

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

CAMILLE BIRON

CAROÇO DE AZEITONA (*Olea europea L.*): PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E
SUA APLICAÇÃO COMO BIORREAGENTE NA REMOÇÃO DO CORANTE VIOLETA
DE METILA DE SOLUÇÃO AQUOSA

Bagé

2016

CAMILLE BIRON

CAROÇO DE AZEITONA (*Olea europea L.*): PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E
SUA APLICAÇÃO COMO BISSORVENTE NA REMOÇÃO DO CORANTE VIOLETA
DE METILA DE SOLUÇÃO AQUOSA

Dissertação de Mestrado apresentado ao curso de Pós-Graduação em Engenharias da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia – Tecnologia de Materiais.

Orientador: Dr. Flávio André Pavan.

Bagé

2016

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais) .

B619c Biron, Camille

CAROÇO DE AZEITONA (Olea europea L.): PREPARAÇÃO,
CARACTERIZAÇÃO E SUA APLICAÇÃO COMO BIOSSORVENTE NA REMOÇÃO DO
CORANTE VIOLETA DE METILA DE SOLUÇÃO AQUOSA / Camille Biron.
102 p.

Dissertação (Mestrado)-- Universidade Federal do Pampa,
MESTRADO EM ENGENHARIAS, 2016.

"Orientação: Flávio André Pavan".

1. Bioissorção. 2. Carozo de azeitona. 3. Violeta de metila.
4. Dessorção. I. Título.

CAMILLE BIRON

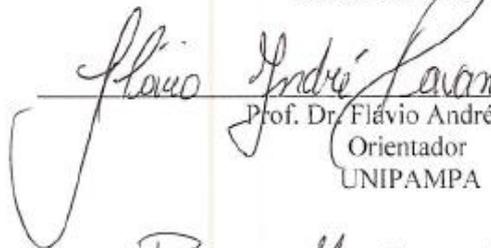
CAROÇO DE AZEITONA (*Olea europea L.*): PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E SUA APLICAÇÃO COMO BIOSORVENTE NA REMOÇÃO DO CORANTE VIOLETA DE METILA DE SOLUÇÃO AQUOSA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação Stricto Sensu em Engenharias da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharias.

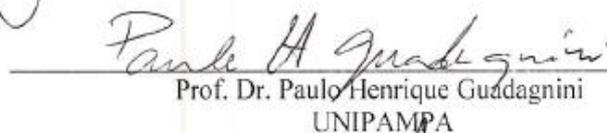
Área de concentração: Tecnologia de Materiais

Dissertação defendida e aprovada em: 21 de dezembro de 2016.

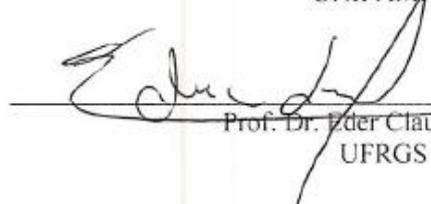
Banca examinadora:



Prof. Dr. Flávio André Pavan
Orientador
UNIPAMPA



Prof. Dr. Paulo Henrique Guadagnini
UNIPAMPA



Prof. Dr. Eder Cláudio Lima
UFRGS

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente ao Senhor Deus, por proporcionar-me a vida e as oportunidades únicas que tive, como este programa de Mestrado.

Agradeço aos meus pais, Jocelino e Jorsete Biron, e minhas irmãs, Beatriz e Pricila, pelo apoio concedido. Agradeço também a minha filha e companheira de todas as horas, Helena Biron Tomm. Ao Fabio Luis Tomm pelo suporte. Agradeço em especial à Vitória Luiz Wagner que esteve presente e me auxiliando pessoalmente.

Agradeço ao Prof. Dr. Flavio André Pavan pela oportunidade única que me proporcionou em ser sua orientada e com isto permitir que eu adquirisse conhecimento e experiência, tanto acadêmica/profissional como pessoal. Obrigada por toda compreensão e por todo o apoio concedido.

Também agradeço à colega Gabriele Elena Scheffler que me deu suporte na realização dos ensaios, assim como o companheirismo nesta trajetória. Agradeço à Prof. Dra. Luciana Machado Rodrigues por me proporcionar estagiar à docência na disciplina de Ciência dos Materiais.

Agradeço ao Ronaldo Vaz de Oliveira, em nome do *Marfrig Group*, por proporcionar experiências consolidadoras quanto ao tratamento de águas e efluentes, assim como permitir a conciliação para conclusão deste trabalho.

Um agradecimento especial à banca examinadora por todas as colocações, sugestões e empenho para aprimorar esta dissertação.

Agradeço ainda o suporte oferecido pela UFRGS na realização de análises complementares a este estudo.

À UNIPAMPA e ao PPEng pela oportunidade ímpar de desenvolver este trabalho, além de todo o aprendizado adquirido durante o decorrer deste curso de pós-graduação.

A todos àqueles que de uma forma ou outra me auxiliaram para a conclusão deste trabalho, muito obrigada!

RESUMO

No presente estudo o pó do caroço de azeitona (CA) foi utilizado *in natura* como biossorvente para a remoção do corante violeta de metila 10B (VM 10B) de solução aquosa. O CA foi preparado e caracterizado através de diferentes técnicas de analíticas. Influência de condições experimentais que afetam a capacidade de adsorção como a quantidade de massa de adsorvente, pH da solução, velocidade de agitação, concentração inicial de corante, tempo de contato e a influência da temperatura foram investigados utilizando o procedimento em batelada. As condições favoráveis de adsorção do VM 10B através do CA foram utilizando 500 mg de adsorvente, velocidade de agitação de 100 rpm, pH 8,0 e tempo de contato de 45 minutos. Os dados cinéticos experimentais foram avaliados através dos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, *Elovich* e Difusão intrapartícula. O modelo adsorção de pseudossegunda ordem foi que melhor representa a cinética de adsorção VM 10B. Os modelos de *Langmuir*, *Freundlich*, *Sips*, *Liu*, *Temkim* e *Redlich-Peterson* foram utilizados para descrever o mecanismo de interação adsorvente-adsorvato. O modelo de *Liu* foi que melhor se ajustou aos dados experimentais. Com base no modelo de *Liu* a capacidade máxima de adsorção do CA foi de 28,6 mg g⁻¹ e 38,3 mg g⁻¹ para as temperaturas de 25°C e 60°C, respectivamente. O CA após uso pode ser regenerado utilizando ácido acético 0,5 mol L⁻¹ como eluente. Os estudos termodinâmicos de adsorção revelam que a adsorção do VM 10B no CA é um processo exotérmico governado por fisiossorção. A aplicação do CA na remoção do VM 10B de efluentes têxteis sintéticos foi satisfatória mostrando que o mesmo pode ser utilizado no tratamento de águas industriais coloridas.

Palavras-chave: biossorvente; caroço de azeitona; violeta de metila 10B; efluentes.

ABSTRACT

In the present study, olive stones powder in natura (CA) was used as a biosorbent for the removal of violet methyl dye 10B (VM 10B) from aqueous solution. The CA was prepared and characterized by different analytical techniques. Influence of experimental conditions affecting adsorption capacity, such as amount of adsorbent mass, solution pH, agitation speed, initial dye concentration, contact time and temperature influence were investigated using the batch procedure. The favorable adsorption conditions of the VM 10B through CA were using 500 mg of adsorbent, agitation speed of 100 rpm, pH 8.0 and contact time of 45 minutes. The experimental kinetic data were evaluated using the pseudo first order, pseudosecond order, Elovich and intraparticle diffusion models. The adsorption model of pseudosecond order was that it better represents the adsorption kinetics VM 10B. The Langmuir, Freundlich, Sips, Liu, Temkim and Redlich-Peterson models were used to describe the mechanism of adsorbent-adsorbate interaction. The Liu model was the one that best fit the experimental data. Based on the Liu model the maximum adsorption capacity of the CA was 28.6 mg g⁻¹ and 38.3 mg g⁻¹ at 25 °C and 60 °C, respectively. After use CA, the same can be regenerated using 0.5 mol L⁻¹ acetic acid as the eluent. Thermodynamic adsorption studies show that adsorption of VM 10B in CA is an exothermic process governed by physisorption. The application of CA in the removal of VM 10B from synthetic textile effluents was satisfactory showing that it can be used in the treatment of colored industrial waters.

Keywords: biosorption; Olive stone; Methyl violet; effluents.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura molecular do corante violeta de metila.	32
Figura 2 - Estruturas do corante VM 10B: (a) pH 1, (b) pH 2, (c) pH 7 e (d) pH 14.	34
Figura 3 - Metodologia de preparo das amostras de caroço de azeitona <i>in natura</i> utilizada nesse estudo.	44
Figura 4 - Amostra resultante do processo de moagem, lavagem e secagem. Em (a) caroços brutos e em (b) caroços de azeitona moídos, lavados e secos.	44
Figura 5 - Distribuição granulométrica de partículas do bioissorvente CA.	56
Figura 6 – Passante e Retida Acumulada de CA <i>in natura</i>	58
Figura 7 - Distribuição de tamanho de poro do CA, obtido pelo método de BJH.	59
Figura 8 – Fotomicrografia eletrônica (MEV) do CA <i>in natura</i> (ampliação 1500x).....	60
Figura 9 – Perfil termogravimétrico (TGA-DTG) do CA <i>in natura</i>	61
Figura 10 - Análise na região do infravermelho do CA <i>in natura</i> antes e após adsorção do corante VM 10B.	64
Figura 11 – Estudo do pH no ponto de carga zero.	66
Figura 12 - Curva analítica do corante VM 10B em solução aquosa.	67
Figura 13 - Influência da quantidade de bioissorvente no processo de adsorção do corante VM 10B ($C_o = 40 \text{ mg L}^{-1}$).	69
Figura 14 - Influência da velocidade de agitação no processo de adsorção do corante VM 10B por CA.	71
Figura 15 - Efeito do pH da solução no percentual de remoção de 40 mg L^{-1} do corante VM 10B por CA.	72
Figura 16 - Influência da concentração inicial de corante VM 10B e do tempo de contato na capacidade de adsorção do CA à temperatura de 25°C	73
Figura 17 - Influência da concentração inicial de corante VM 10B e do tempo de contato na capacidade de adsorção do CA à temperatura de 60°C	74
Figura 18 – Ajuste do modelo cinético de adsorção de Pseudoprimeira ordem e dados experimentais para adsorção do VM 10B por CA: $C_o = 20$ e 40 mg L^{-1} de corante; $T = 25^\circ\text{C}$ e 60°C ; massa de bioissorvente 500 mg ; pH $8,0$	76
Figura 19 - Ajuste do modelo cinético de adsorção de Pseudossegunda ordem e dados experimentais para adsorção do VM 10B por CA: $C_o = 20$ e 40 mg L^{-1} de corante; $T = 25^\circ\text{C}$ e 60°C ; massa de bioissorvente 500 mg ; pH $8,0$	78

Figura 20 - Ajuste do modelo cinético de adsorção de <i>Elovich</i> e dados experimentais para adsorção do VM 10B por CA: $C_o = 20$ e 40 mg L^{-1} de corante; $T = 25^\circ\text{C}$ e 60°C ; massa de biossorvente 500 mg ; $\text{pH } 8,0$	79
Figura 21 - Ajuste do modelo cinético de adsorção de Difusão Intrapartícula e dados experimentais para adsorção do VM 10B por CA: $C_o = 20$ e 40 mg L^{-1} de corante; $T = 25^\circ\text{C}$ e 60°C ; massa de biossorvente 500 mg ; $\text{pH } 8,0$	81
Figura 22 - Ajustes dos modelos de isotermas de adsorção e dados experimentais para a adsorção do VM 10 B por CA em $\text{pH } 8,0$, massa de adsorvente 500 mg , tempo de contato de 45 minutos e temperatura de 25°C	83
Figura 23 - Ajustes dos modelos de isotermas de adsorção e dados experimentais para a adsorção do VM 10 B por CA em $\text{pH } 8,0$, massa de adsorvente 500 mg , tempo de contato de 45 minutos e temperatura de 60°C	85
Figura 24 – Espectro de remoção do corante VM 10B ($C_o = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$) de efluente sintético I por CA a temperatura de 25°C	87
Figura 25 - Espectro de remoção do corante VM 10B ($C_o = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$) em efluente sintético I por CA a temperatura de 60°C	88
Figura 26 – Espectro de remoção do corante VM 10B ($C_o = 10 \text{ mg L}^{-1}$) de efluente sintético II por CA a temperatura de 25°C	89
Figura 27 - Espectro de remoção do corante VM 10B ($C_o = 10 \text{ mg L}^{-1}$) de efluente sintético II por CA a temperatura de 60°C	89

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1 – Características gerais do corante violeta de metila 10B.....	32
Tabela 1- Classificação dos poros, segundo a IUPAC. 25	
Tabela 2 - Toxicologia do corante violeta de metila 10 B.	33
Tabela 3 – Constituição química dos efluentes sintéticos preparados.	54
Tabela 4 – Caracterização do bioissorvente CA.	55
Tabela 5 – Teor de celulose, holocelulose, hemicelulose e lignina no CA.....	56
Tabela 6 – Relação de massa retida e passante acumulada, e diâmetro de <i>Sauter</i> para o CA <i>in natura</i>	58
Tabela 7 - Caracterização do CA pelos modelos matemáticos de BET e BJH.....	60
Tabela 8 – Quantidade de grupos ácidos e básicos pelo método de titulação de <i>Boehm</i>	63
Tabela 9 - Parâmetros cinéticos para o modelo de pseudoprimeira ordem a 25°C.....	77
Tabela 10 - Parâmetros cinéticos para o modelo de pseudoprimeira ordem a 60°C.....	77
Tabela 11 - Parâmetros cinéticos para o modelo de pseudossegunda ordem a 25°C.....	78
Tabela 12 – Parâmetros cinéticos para o modelo de pseudossegunda ordem a 60°C.....	79
Tabela 13 – Parâmetros cinéticos para o modelo de <i>Elovich</i> ordem a 25°C.....	80
Tabela 14 – Parâmetros cinéticos para o modelo de <i>Elovich</i> ordem a 60°C.....	80
Tabela 15 – Parâmetros cinéticos para o modelo de Difusão Intrapartícula a 25°C.....	81
Tabela 16 – Parâmetros cinéticos para o modelo de Difusão Intrapartícula a 60°C.....	82
Tabela 17 - Parâmetros de equilíbrio para adsorção do CA, pH 8, tempo de contato 45 min, massa de adsorvente 500 mg e temperatura de 25°C.....	84
Tabela 18 - Parâmetros de equilíbrio empo de contato 45 min, massa de adsorvente 500 mg e temperatura de 60°C.....	86
Tabela 19 – Estudos Termodinâmicos de adsorção de VM 10B a partir de CA <i>in natura</i>	86
Tabela 20 – Estudo de dessorção.	91

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A – área

FTIR-ATR – Infravermelho por transformada de *Fourier* utilizando refletância total atenuada

ASTM – American Society for Testing and Materials

BET - Método de Brunauer, Emmet e Teller – determinação de área superficial específica

BJH: Método de Barret, Joyner e Halenda – distribuição do volume de poros

CA – caroço de azeitona

CHN – Análise de carbono, hidrogênio e nitrogênio

DBO – Demanda bioquímica de oxigênio

Di – diâmetro da peneira i

D_{i-1} - diâmetro da peneira anterior à peneira i

DQO – Demanda química de oxigênio

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

MEV – Microscópio eletrônico de varredura

micra – micrômetros (10^{-6})

N – número de experimentos

OD – oxigênio dissolvido

p – número de parâmetros

rpm – rotações por minuto

TGA – análise termogravimétrica

VM 10B – violeta de metila 10B

w - percentual de água

ρ - massa específica aparente

LISTA DE SÍMBOLOS

a_R – constante de *Redlich-Peterson* ($L\ mg^{-1}$)

b – constante de calor de adsorção ($kJ\ mol^{-1}$)

C – constante de resistência à difusão ($mg\ g^{-1}$)

C_e - capacidade de adsorção do adsorvente no equilíbrio ($mg\ L^{-1}$)

χ^2 - qui-quadrado estatístico

C_o – concentração inicial ($mg\ L^{-1}$)

D_i – Diâmetro médio de partículas (mm)

d_{ps} – diâmetro médio de *Sauter* (mm)

h_0 – taxa inicial de adsorção ($mg\ g^{-1}\ min^{-1}$)

K – constante de equilíbrio termodinâmico ($L\ mol$)

k_1 - constante de taxa de pseudoprimeira ordem (min^{-1})

k_2 – constante de pseudossegunda ordem ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$)

k_F – indicador da capacidade de adsorção de *Freundlich* ($mg\ g^{-1}\ (L\ mg^{-1})^{1/n}$)

k_{id} – constante de difusão intrapartícula ($mg\ g^{-1}\ min^{-0,5}$)

k_L - constante de *Langmuir* ($L\ mg^{-1}$)

k_l – constante de *Liu* ($L\ mg^{-1}$)

k_R – constante de *Redlich-Peterson* ($L\ mg^{-1}$)

k_S – constante de *Sips* ($L\ mg^{-1}$)

k_T – constante de *Temkim* ($L\ mg^{-1}$)

m - massa da amostra (g)

m_1 – massa de celulose seca (g)

m_2 – massa de holocelulose seca (g)

M_c – massa do recipiente (g)

M_{cds} – massa do recipiente com a amostra seca

M_{cms} – massa do recipiente com a amostra úmida

m_r - massa do resíduo de lignina (g)

n – favorabilidade de adsorção de *Freundlich*

n - ordem de adsorção

N_b - concentração da solução de NaOH

n_1 – expoente de *Liu*

P_a – passante acumulada ou massa de amostra que passa pela peneira (g)

p_f - peso final da amostra (g)

pH_{pcz} - pH do ponto de carga zero

p_i - peso inicial (g)

q_e – concentração do adsorvato na superfície do adsorvente no equilíbrio ($mg\ g^{-1}$)

Q_e - quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio ($mg\ g^{-1}$)

$Q_{m\acute{a}x}$ - quantidade de adsorção de adsorvato pelo adsorvente ($mg\ g^{-1}$)

q_t - concentração da fase sólida em um determinado tempo ($mg\ g^{-1}$)

R – constante dos gases ideias ($8,314\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$)

R^2 - coeficiente de determinação

R^2_{adj} - coeficiente de determinação ajustado

R_a – retida acumulada (g)

R_L – tipo de isoterma

T – temperatura absoluta (K)

V - volume da proveta

V_{al} - volume da alíquota do filtrado para a titulação

V_{am} - volume de solução padrão de NaOH (mL) gasto na titulação da amostra

V_b - volume de solução padrão de NaOH (mL) gasto na titulação do branco

V_T - volume da solução de NaHCO_3 ou Na_2CO_3 ou NaOH ou HCl submetida à agitação

x_i – massa retida na peneira (g)

x_{i-1} – massa retida na peneira anterior a i

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

β – constante de dessorção de Elovich (mg g^{-1})

ΔG – variação da energia de Gibbs

ΔH – variação de entalpia

ΔS – variação de entropia

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 OBJETIVOS	22
2.1 Objetivo geral	22
2.2 Objetivos específicos	22
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1 A adsorção.....	23
3.2 A azeitona.....	27
3.3 Corantes	30
3.3.1 O corante violeta de metila 10B	31
3.4 Modelos Cinéticos de adsorção	34
3.4.1 Modelo cinético de pseudoprimeira ordem.....	35
3.4.2 Modelo cinético de pseudossegunda ordem	36
3.4.3 Modelo de <i>Elovich</i>	37
3.4.6 Modelo da Difusão Intrapartícula	38
3.5 Isotermas de adsorção.....	38
3.5.1 Modelo Isoterma Langmuir	39
3.5.2 Modelo Isoterma de <i>Freundlich</i>	39
3.5.3 Modelo Isoterma de <i>Sips</i>	40
3.5.4 Modelo de Isoterma de <i>Temkim</i>	41
3.5.5 Modelo de isoterma de <i>Liu</i>	41
3.5.6 Modelo de isoterma de <i>Redlich-Peterson</i>	41
3.6 Termodinâmica de Adsorção	42
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
4.1 Consumíveis	43
4.2 Obtenção do adsorvente.....	43
4.3 Preparo do adsorvente	43
4.4 Caracterização do adsorvente	45
4.4.1 Teste de umidade, cinzas, pH e massa específica aparente	45
4.4.2 Teor de lignina.....	46
4.4.3 Teor de Holocelulose	47

4.4.4 Teor de Celulose	47
4.4.5 Teor de Hemicelulose	47
4.4.6 Análise granulométrica	48
4.4.7 Área superficial específica, volume e diâmetro médio de poros	48
4.4.8 Estudo de pH no ponto de carga zero (pH_{pcz})	49
4.4.9 Análise de grupos químicos (FTIR-ATR)	49
4.4.10 Análise morfológica	50
4.4.11 Análise termogravimétrica (TGA)	50
4.4.12 Determinação dos grupos ácidos e básicos presentes no adsorvente	50
4.4.12.1 Determinação de grupos ácidos	51
4.4.12.2 Determinação de grupos básicos	51
4.5 Estudos de adsorção	51
4.5.1 Influência da quantidade de adsorvente	52
4.5.2 Influência do pH da solução	52
4.5.3 Influência da velocidade de agitação	52
4.5.4 Influência do tempo de agitação e concentração inicial do corante na capacidade de adsorção	52
4.5.5 Isoterma de adsorção	53
4.6 Aplicação do adsorvente em efluente sintético	54
4.7 Estudos de dessorção	54
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1 Caracterização do CA	55
5.1.1 Teste de umidade, cinzas, pH e massa específica aparente (<i>bulk</i>)	55
5.1.2 Determinação do teor de lignina, holocelulose, celulose e hemicelulose	56
5.1.3 Análise granulométrica	56
5.1.4 Área superficial, volume e diâmetro médio de poros	59
5.1.5 Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura	60
5.1.6 Análise Termogravimétrica (TGA)	61
5.1.7 Análise de grupos funcionais	62
5.1.8 Ponto de carga zero	65
5.2 Estudo de adsorção	66
5.2.1 Análise quantitativa do violeta de metila 10B	67
5.2.2 Efeito da quantidade de adsorvente	68
5.2.3 Efeito da velocidade de agitação	70

5.2.4 Efeito do pH da solução	71
5.2.5 Efeito do tempo de contato e a concentração inicial de corante	73
5.3 Estudos cinéticos de adsorção	74
5.3.1 Cinética de adsorção	75
5.4 Estudo de equilíbrio	82
5.5 Termodinâmica de Adsorção	86
5.5 Aplicação em efluente sintético	87
5.6 Estudo de dessorção	90
6 CONCLUSÕES	91
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	93
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94

1 INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, a atividade industrial tem se intensificado e com isso produzido maior número de efluentes, com diferentes tipos de contaminantes que proporcionam riscos ambientais, uma vez que essas substâncias apresentam resistência à degradação química, fotoquímica e biológica (MÂCEDO SANTOS, ALMEIDA e SANTOS, 2012).

A disposição de efluentes líquidos de diversas indústrias tais como têxteis, papel, plásticos, couro, alimentos e cosméticos, recebe atenção especial por ambientalistas. Esses efluentes contêm inúmeros contaminantes, como os corantes, que além de possuírem efeitos prejudiciais, este é esteticamente desagradável (BANAT *et al.*, 2006).

Grandes quantidades de corantes são produzidas e aplicadas em diversos setores da indústria. Todavia, pequenas quantidades de corantes, concentração em cerca de 1 mg L^{-1} , podem ser detectados visualmente na água. Assim como a maioria dos corantes em efluentes são estáveis à luz e a oxidação, estes são também resistentes à digestão aeróbia, tornando-se perigosos à vida aquática (HAMIDZADEH, TORABBEIGI e SHAHTAHERI, 2015).

Isto é, a remoção de corantes torna-se ambientalmente necessária, uma vez que são altamente tóxicos para a biota aquática, pois afeta processos simbióticos, reduz a quantidade de oxigênio dissolvido em água, dificulta a passagem de luz solar e, ainda, reduz a atividade fotossintética (MÂCEDO SANTOS, ALMEIDA e SANTOS, 2012). Além disso, a fraca degradabilidade a agentes oxidantes inviabilizam o uso de técnicas tradicionais como digestão aeróbia e anaeróbia (LIU *et al.*, 2015).

Gusmão (2011) ainda afirma que corantes, como os de aplicações têxteis, apresentam altas demandas bioquímicas (DBO) e alta estabilidade no meio, dificultando sua degradação, podendo permanecer na biota terrestre e aquática por cerca de 50 anos, desestabilizando o ecossistema local durante esse período.

Royer (2008) acrescenta que corantes do tipo reativos, isto é, que têm um grupo reativo ou eletrofílico, formam ligações covalentes com grupos hidroxila das fibras celulósicas e ocorre, assim, reação de substituição entre grupo reativo e grupo hidroxila, promovendo alta estabilidade, resistência à luz e a agentes oxidantes moderados, ou seja, um potencial contaminante.

Estima-se que cerca de 8000 corantes sintéticos estejam catalogados. Essa diversidade dá-se pelos diferentes critérios que devem ser analisados na escolha de um corante, tais como características estruturais do corante, classificação e disponibilidade do mesmo para aplicação, propriedades de fixação e custo (ROYER, 2008).

Algumas das dificuldades na remoção biológica de cor e compostos orgânicos dissolvidos estão relacionadas à existência de tensoativos, espessantes e produtos químicos diversos no efluente final, tornando-o complexo, com altos níveis de DBO e DQO e com diferentes características de biodegradação. Assim, demanda-se o desenvolvimento de técnicas capazes de degradar compostos tóxicos e biorrefratários (GUSMÃO, 2011).

Segundo Guaratini e Zanoni (2000) *apud* Bertolini e Fungaro (2011), a indústria têxtil brasileira, por exemplo, utiliza cerca de 20 ton/ano de corante de diversas espécies e, aproximadamente, havendo descarte de 20 a 50% (dependendo do tipo de corante) na forma de efluente, sendo a principal causa associada à fixação incompleta dos corantes às fibras durante o processo de tingimento.

Devido à importância comercial, impacto e toxicidade associada ao uso de corantes, este vem sendo estudado a fim de minimizar riscos e danos à saúde humana, como ao modo de exposição, ingestão oral, sensibilização e das vias respiratórias, assim como os danos causados ao meio ambiente. O violeta de metila 10B, por exemplo, é nocivo por inalação, contato com a pele e pode causar câncer (GUSMÃO, 2011).

A precipitação química é tradicionalmente o método mais comumente aplicado para o tratamento de poluentes, inclusive corantes. Ademais é um tratamento de baixo custo e simples, todavia, apresenta desvantagem em relação aos grandes volumes de lodo gerados no processo de decantação (VÍCTOR-ORTEGA *et al.*, 2015).

Além da técnica de precipitação-coagulação (NIETO *et al.*, 2011) outras metodologias que se destacam são o tratamento por Fenton (SEVERO *et al.*, 2016), nanofiltração (YAO *et al.*, 2015), oxidação fotocatalítica (ALTIN e SÖKMEN, 2014), adsorção com carvão ativado (BRETANHA *et al.*, 2016).

A adsorção, por exemplo, vem sendo estudada e, por consequência, vem se destacando por ser simples e efetiva para a remoção de inúmeros poluentes (LIU *et al.*, 2015).

As vantagens do processo de adsorção são o baixo custo e a não formação de lodo (GUSMÃO, 2011). Além disso, a eficácia do processo de adsorção está intimamente relacionada ao adsorvente utilizado. O alto custo e problemas de dessorção do carvão ativado, por exemplo, têm motivado a pesquisa por adsorventes potenciais e de baixo custo. Alguns exemplos são resíduos fertilizantes, argila, resíduos agroindustriais, entre outros (BANAT *et al.*, 2006).

Concomitantemente, o Brasil possui potencial agrícola elevado que por sua vez acarreta em geração de resíduos, que em sua grande maioria, são descartados de maneira inadequada ocasionando desequilíbrio ambiental (ROYER, 2008).

O impacto atrelado aos resíduos sólidos orgânicos é decorrente do processo de fermentação desses rejeitos, que por sua vez formam ácidos orgânicos, ou também denominados chorume (líquido com elevada DBO, originado pela degradação do material e a lixiviação de substâncias tóxicas), e que acarreta em maus odores e diminuição do oxigênio dissolvido (OD) em águas superficiais (JÚLIO, 2015). Assim, a reutilização desses resíduos fomenta a diminuição do impacto ambiental que outrora seria estabelecido.

Para aliar a necessidade de redução de custos com adsorventes comerciais e o impacto ambiental gerado por esses resíduos, a utilização desses como biossorvente pode ser empregada para a remoção de corantes de efluentes industriais (ROYER, 2008).

Nos últimos anos, a caracterização e aplicação de diferentes resíduos agroindustriais derivados dos cultivares da oliveira têm sido estudadas para utilizá-los como biossorvente. Os resultados têm apresentado que esses materiais possuem propriedades biossorventes e eles são eficientes para a remoção de poluentes provenientes de soluções aquosas (RONDA *et al.*, 2015b).

No Rio Grande do Sul a cultura da oliveira tem ganhado espaço, principalmente com a implantação do projeto Olivais do Pampa que abrange 10 cidades da metade Sul do Estado (SECRETARIA DA AGRICULTURA DO RS, 2013).

Por se tratar de uma cultura explorada há muitos anos na Europa, principalmente Portugal e Espanha, diversos estudos foram realizados utilizando bagaço (BANAT *et al.*, 2006) ou caroço de azeitona *in natura* (NIETO *et al.*, 2010) e, ainda, com modificações químicas para a remoção de metais pesados e pesticidas (BAKOURI *et al.* 2009; HODAIFA *et al.* 2013, HODAIFA *et al.*, 2014; BLÁZQUEZ *et al.*, 2013; RONDA *et al.*, 2015b). Todavia, o processo

de adsorção de corantes têxteis utilizando esses subprodutos ainda são pouco explorados, e considera-se necessário e útil, haja vista a implicação ambiental que esse estudo poderia proporcionar.

Assim, a proposta do presente trabalho é utilizar o resíduo do fruto da azeitona (*Olea europea L.*), o caroço como biossorvente alternativo para a remoção corante catiônico violeta de metila 10B de solução aquosa.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O presente estudo tem como objetivo geral:

Avaliar a eficiência de adsorção do corante catiônico, violeta de metila 10B, utilizando como biossorvente caroço de azeitona (*Olea europea L.*) *in natura* através de procedimento de adsorção em batelada.

2.2 Objetivos específicos

O presente estudo tem como objetivos específicos:

- Caracterizar o caroço de azeitona através das técnicas analíticas de distribuição granulométrica, análise de grupos funcionais (FTIR-ATR e titulação de *Boehm*), análise morfológica (MEV), análise termogravimétrica (TGA) e pH do ponto de carga zero.
- Estudar os parâmetros de adsorção como: Efeito do pH da solução, velocidade de agitação, quantidade de massa, concentração inicial do corante, tempo de contato e efeito da temperatura no processo de adsorção;
- Realizar estudos cinéticos de adsorção do corante violeta de metila 10B, ajustando os modelos teóricos tradicionais aos dados experimentais;
- Aplicar modelos de isotermas de adsorção aos dados experimentais obtidos;
- Realizar estudos termodinâmicos do processo adsorptivo;
- Avaliar a capacidade de dessorção do adsorvente.
- Estudar a remoção do corante violeta de metila 10B em efluentes sintéticos utilizando o CA com adsorvente.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A adsorção

O fenômeno da adsorção é conhecido desde o século XVIII, quando se observou que certa espécie de carvão retinha em seus poros grandes quantidades de vapor d'água, o qual era liberado quando submetido ao aquecimento (SCHNEIDER, 2008).

De acordo com Foust *et al.* (1982), a adsorção envolve a transferência de moléculas presentes em um fluido para a superfície de uma fase sólida, isto é, regida pelo mecanismo de transferência de massa. Na adsorção, as espécies químicas que se unem à interface denominam-se adsorvatos e o material que adsorve essas espécies químicas são denominados adsorventes (BUTT, 2003).

Segundo Clark (2010), a adsorção pode ocorrer em uma única camada de moléculas acima da superfície sólida (unimolecular ou monomolecular), ou também pode ocorrer em várias camadas (multimolecular) na qual existe a interação entre a molécula adsorvida e a que está no meio fluido. O processo de adsorção é, muitas vezes, reversível, de modo que a modificação de temperatura, pressão e/ou pH pode provocar a fácil remoção do soluto adsorvido no sólido.

O processo de adsorção inicia com a acumulação de uma molécula de soluto, presente em uma solução, na superfície de um sólido qualquer, e isto, devido à ação de forças de superfícies não balanceadas. O sólido é denominado adsorvente e a solução que começa a ser adsorvida é o adsorvato. A capacidade de adsorção está relacionada com a área superficial do adsorvente, pois quanto maior é a superfície, maior será a intensidade das forças atuando na adsorção (RAMALHO, 1977 *apud* MOREIRA, 2010).

Existem duas formas de adsorção: a química e a física. Na adsorção química, o processo de união entre moléculas e superfície do adsorvente é dado por ligações químicas e há a acomodação dessas partículas em sítios que propiciam o número máximo de coordenação com o substrato. Na quimissorção as forças de interação de adsorvente e adsorvato são superiores às de fisissorção. Outrossim, na quimissorção as moléculas são atraídas pelo centro ativo, em vez de todos os pontos de superfície presentes no adsorvente. Este tipo de adsorção se dá em uma única camada, todavia, podendo haver a formação de mais camadas, porém sob o processo de fisissorção (BAZZO, 2015).

Na adsorção física as forças de interação entre adsorvato e adsorvente são do tipo Van der Waals (ATKINS, 1994 *apud* MOREIRA, 2010). As forças de Van der Waals são fracas (cerca de 20 kJ mol^{-1}) e de curto alcance, e proporcionam a agregação do sistema à medida que há aproximação entre superfícies (JAFELLCCI JUNIOR e VARANDA, 1999). No processo de fisiossorção há a sobreposição de camadas e de acordo com o aumento do número de monocamadas as forças de adsorção diminuem (BAZZO, 2015).

Todavia, a adsorção pode ser afetada por inúmeras variáveis, tais como a estrutura molecular ou a natureza do adsorvente, a solubilidade do soluto, o pH da solução e a temperatura. O ordenamento do grau de adsorção é influenciado pela estrutura molecular e a natureza do solvente, assim como o tipo e a localização de grupos funcionais responsáveis pela adsorção. Além disso, quanto menor o diâmetro das partículas, maior a facilidade de difusão para o interior de um sólido e maior será a quantidade adsorvida (VAGHETTI, 2009 *apud* MOREIRA, 2010).

Um dos parâmetros para mensurar a velocidade com qual moléculas de adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente é denominado cinética de adsorção, que depende das características físico-químicas do adsorvato, do adsorvente e da solução (SCHNEIDER, 2008).

A cinética de sorção, expressada em termos da razão da remoção de soluto, que controla o tempo de residência do sorbato na interface sólido-solução é um dos aspectos mais importantes na definição da eficiência da operação. É de vital importância o ponto padrão de tratamento para predizer a taxa em que o poluente é removido de soluções aquosas. Diversos modelos cinéticos tem descrito a ordem da reação em sistemas de adsorção, e tradicionalmente, a equação de primeira ordem vinha sendo descrita como a cinética ideal. Entretanto, com o passar dos anos, um modelo cinético de pseudosegunda ordem têm sido considerado o mais apropriado (BLÁZQUEZ *et al.*, 2004).

Nunes (2009) salienta que a capacidade de um material adsorver um soluto é dada pelo equilíbrio de fases que está ligado a concentração do soluto na fase líquida e da quantidade de substância adsorvida. A partir disto, são geradas curvas, chamadas isotermas. Estas quantificam a eficiência da adsorção, podendo prever a quantidade de adsorvente necessário para a retirada total ou parcial de adsorvato de um meio. O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido, como explica Fernandes (2008).

De acordo com Moreira (2010), a estrutura básica de um adsorvente apresenta alta porosidade e elevada massa superficial, sendo os materiais comumente utilizados em processos industriais o carvão ativado, zeólitas, sílica gel e a alumina ativada. Schneider e Rubio (2003) salientam que para aplicações tecnológicas, a área superficial desejável para um adsorvente deve ser igual ou superior a 1000 m²/g.

Todavia, além de desejável área superficial específica, outro parâmetro que influencia na eficiência do processo de adsorção é a porosidade total do adsorvente, pois através dela pode-se distinguir se a adsorção é somente na superfície do adsorvente ou se ocorre difusão intrapartícula. A porosidade pode ser classificada através do tamanho dos poros (Tabela 1) e cabe salientar que a eficiência na remoção de um poluente é dependente do tamanho da molécula de adsorvato com que se trabalha. Moléculas pequenas de adsorvato são eficientemente removidas por microporos, enquanto que grandes moléculas de adsorvato, como os corantes, são facilmente adsorvidas por mesoporos (BAZZO, 2015).

Tabela 1- Classificação dos poros, segundo a IUPAC.

Tipo de poro	Diâmetro médio (D)	Função principal
Microporos	$D \leq 2 \text{ nm}$	Auxiliam no tamanho de área superficial proporcionando alta capacidade de adsorção com moléculas de pequenas dimensões, como gases e solventes comuns.
Mesoporos	$2 \text{ nm} \leq D \leq 50 \text{ nm}$	Auxiliam na adsorção de grandes moléculas, como corantes, e constituem a maior parte da área superficial de carvões impregnados com reagentes.
Macroporos	$D \geq 50 \text{ nm}$	Auxiliam no mecanismo de transporte de moléculas líquidas ou dissolvidas em líquidos.

Fonte: Bazzo, 2015.

Assim, além de um material apresentar porosidade e área superficial favorável ao processo de adsorção, a capacidade de adsorção ainda pode ser afetada, segundo Gadd (2009) *apud* Moreira (2010), por fatores como o tempo de contato, o pH do meio, a massa de adsorvente, e ainda, a concentração inicial do soluto.

O tempo de contato pode ser otimizado através de processos de agitação. Tem-se a máxima adsorção no momento em que a concentração de adsorvato permanece constante, ou seja, atingiu o equilíbrio. O pH do meio pode ativar ou desativar sítios presentes, modificando a forma com que um adsorvente apresenta-se diante de um poluente. No caso de íons metálicos, com a elevação do pH do meio existe a possibilidade de formação de hidróxidos insolúveis que não reagem com o adsorvente (JÚLIO, 2015).

Além disso, a quantidade mássica de adsorvente utilizada tem relação direta com a quantidade de sítios ativos presentes, porém o excesso de material adsorvente em solução propicia a aglomeração das partículas de adsorvente promovendo redução do número de pontos de adsorção disponíveis. Enquanto que, a diferença da concentração inicial de íons e a concentração nas superfícies do adsorvente geram força motriz de difusão, o que auxilia na condução desses íons até os sítios de adsorção. (JÚLIO, 2015).

Outrossim, a escolha de um adsorvente deve estar relacionada ao número de sítios ativos disponíveis para interações. Esses sítios são pontos de adsorção, constituídos por um ou inúmeros grupos funcionais que se encontram na superfície do adsorvente. Ainda existe a possibilidade de realizar modificações químicas nessas superfícies, a fim de aumentar a quantidade de sítios presentes e, conseqüentemente, aumentar a capacidade de adsorção (DERMIBAS, 2008 *apud* MOREIRA, 2010).

Resíduos e subprodutos de origem agroindustrial tornam-se interessantes para o uso como adsorventes, devido ao baixo custo, abundância e poucos requisitos de processamento. Em geral, esses materiais, tais como folhas, fibras, cascas de frutas e sementes, contêm compostos orgânicos, como lignina, celulose e hemicelulose, com grupos polifenólicos que podem ser úteis no processo de adsorção de corantes (GUSMÃO, 2011).

A acumulação e concentração de corantes, por exemplo, proveniente de efluentes líquidos com a utilização de matéria biológica são denominadas bioadsorção, isto é, biomassa (morta ou viva) é utilizada como material adsorvente para a remoção de corantes. A bioadsorção ou bioadsorção é competitiva, eficaz e de baixo custo (GUSMÃO, 2011).

A biossorção vem sendo amplamente utilizada, pois são de fontes naturais e renováveis, têm baixo custo e a manipulação destes materiais, em geral, não envolve riscos. São seletivos para cada aplicação ou finalidade e são facilmente eliminados. Além disso, oferecem vantagens como baixos custos operacionais e diminuição do volume de resíduos químicos e biológicos, bem como diminuição na contaminação de efluentes, assim como uma técnica alternativa para remoção de metais pesados de soluções aquosas (BLÁZQUEZ *et al.*, 2004).

Materiais potenciais para o processo de biossorção ou bioadsorção compreendem os resíduos sólidos agroindustriais, tais como bagaços, tortas, restos de frutas e hortaliças, provenientes de indústria como a sucroalcooleira (bagaço de cana), indústrias de processamento cárneo (carcaças), hortifrutigranjeiros (bagaços, tortas, refugos), indústria de celulose e papel (resíduos de madeira, lodo de processo). A produção desses materiais, no entanto, é sazonal, condicionada à maturidade dos cultivares ou oferta de matéria prima (JÚLIO, 2015).

Um dos materiais, subproduto de processo agroindustrial, é o caroço de azeitona, proveniente dos cultivares da oliveira, e que vem sendo estudado para aplicações como biossorvente (NIETO *et al.*, 2011).

3.2 A azeitona

A oliveira (*Olea europaea L.*) é uma angiospérmica dicotiledônea, proveniente da família das Oleáceas, semelhantemente ao freixo, ligustro e o lilás. A oliveira utilizada na produção do azeite de oliva é propriamente a *O. europaea L. var. europaea*, podendo ocorrer frequentemente como *O. europaea L. var. sylvestris Brot.*, também denominado zambujeiro (OLISSUL, 2015).

O fruto da oliveira é uma drupa ovoide ou subovoide com caroço, ou endocarpo, duro estriado e sua forma característica é de acordo com a variedade, mesocarpo carnudo e succulento, e a pele varia segundo a maturação do fruto (OLISSUL, 2015).

A azeitona é considerada imprópria para consumo *in natura*, pois apresenta um componente responsável pelo seu sabor amargo, a oleuropeína, um glicosídeo presente naturalmente nas azeitonas (CAPPATO, FERREIRA e ROSENTHAL, 2015 *apud* ARROYO-LÓPEZ *et al.*, 2010).

Características como tamanho da drupa da azeitona variam de acordo com a variedade da oliveira, todavia em frutos ditos totalmente desenvolvidos, a polpa pode apresentar cerca de 70 a 90% do peso total, 9 a 27% de caroço e 2 a 3% relativo à semente (OLIVEIRA e ABRAHÃO, 2006). Em termos de comparação de peso dos componentes da azeitona, Naghmouchi, Mutjé e Boufi (2014) obtiveram peso de epicarpo de azeitona 2 a 2,5%, mesocarpo (polpa) de 71 a 80%, endocarpo (caroço) de 17 a 23% e a semente de 2 a 6%.

Dentre os componentes principais inerentes ao fruto estão a água e o azeite, sendo cerca de 50 a 60% de água e entre 20 a 30% de azeite. Em se tratando de sementes o percentual de água representa 30% e o azeite 20% do peso total (OLIVEIRA e ABRAHÃO, 2006).

Acredita-se que a origem da Oliveira deu-se na Ásia Menor, e existia cultura da árvore no Egito, cerca de 4000 anos atrás. Através de invasões e trocas comerciais, a árvore foi difundida da região mediterrânica, e posteriormente, chegou à América, África do Sul, Japão e Austrália (OLISSUL, 2015).

O cultivo da azeitona (*Olea europaea*) pode ser encontrado em diversas partes do mundo. Particularmente, na região do Mediterrâneo essa cultura tem papel importante na economia rural, patrimônio local e proteção ambiental. As maiores produções encontram-se no Oriente médio com um total de 98% da área cultivada com oliveiras, e 99% da produção de azeitonas no Mediterrâneo. Na Espanha, um dos principais produtores mundiais, existem mais de 1700 indústrias processadoras de azeite de oliva, que extraíram mais de 1,54 milhões de ton de azeite de oliva no ano de 2010 (HODAIFA *et al.*, 2013).

A produção mundial de azeitonas e azeite de oliva no ano de 2010 foi da ordem de 20,8 e 3,27 milhões de ton, respectivamente. Porém, assim como cresce o cultivo e a extração, a quantidade de resíduos desse fruto aumenta, ano após ano. Estima-se que a quantidade de resíduo gerado por um empresa de porte médio de extração de azeite de oliva seja de 10 a 15 m³ por dia (HODAIFA *et al.*, 2013).

Em se tratando de Brasil, o cultivo de oliveiras obteve êxito nas regiões Sudeste, especificamente em Minas Gerais e São Paulo, e também no Sul do Brasil, compreendendo os estados de Santa Catarina e o Rio Grande do Sul (ZIBETTI *et al.*, 2013).

A zona preferencial para a olivicultura encontra-se entre os paralelos 30 e 45 Sul, e por este motivo, existe produção de azeitonas na Serra da Mantiqueira (MG e SP), na Serra Catarinense, região Central e Campanha (RS). A olivicultura no estado do Rio Grande do Sul compreende 1200 ha plantados em 100 propriedades rurais. Todavia, o Brasil importa 70000 ton/ano e produz menos de 1% (DESTAQUE RURAL, 2015).

De acordo com a Revista Destaque Rural (2015) uma oliveira produz cerca de 25 kg de grãos, e a partir desses grãos são produzidos cerca de 5 kg de azeite ou 5 L/oliveira. Em 1 ha são plantados, aproximadamente, 280 árvores, o que implica 1400 L/ha.

No Rio Grande do Sul, propriamente, o cultivo de oliveiras foi oficialmente implantado em 1948, através do surgimento do serviço oleícola da Secretaria da Agricultura do Estado do Rio Grande do Sul, que tinha como objetivo estimular o desenvolvimento da cultura, acompanhado de fomento à pesquisa. Todavia, sem antecedentes como base técnica, aliado ao

oferecimento de prêmios e isenção de impostos territoriais para as áreas cultivadas, surgiram olivais de baixíssima qualidade (EMBRAPA CLIMA TEMPERADO, 2009).

Em 1970, foram adquiridas espécies de oliveiras da Argentina que em nada perdiam para as italianas e reiniciou-se o trabalho de plantio dos olivais, iniciando por Uruguaiana, e que percorreu inúmeras cidades do estado (EMBRAPA CLIMA TEMPERADO, 2009).

No Rio Grande do Sul, os cultivares mais promissores para o azeite são: Arbequina, Koroneiki, Arbosana e Picual; para a azeitona de mesa: Manzanilla, Cordovil de Sêrpa e Carolea; e o cultivar Galega com dupla finalidade. Também há a produção de azeite de oliva virgem extra monovarietais com os inúmeros cultivares, citado anteriormente, inclusive com análises sensoriais indicando atributos como frutado verde, amargo e picante (TERAMOTO, BERTONCINI, PANTANO, 2010).

Entretanto, independente do cultivar escolhido, na produção de azeite de oliva são gerados dois diferentes tipos de efluentes, um resíduo sólido (bagaço) e um líquido. O bagaço é o subproduto gerado a partir da extração por compressão dos frutos. O óleo ainda presente é submetido à nova extração, porém, desta vez com o uso de vapor e solventes. Este bagaço, normalmente, é utilizado em solos agrícolas. (BANAT *et al.*, 2006).

Além disso, durante o processamento de azeite de oliva são gerados diferentes resíduos e subprodutos, a saber, folhas e galhos da oliveira, bolo, bagaço, amêndoas e efluente contendo azeite residual (ROSELLÓ-SOTO *et al.*, 2015).

Aplicações dos resíduos sólidos provenientes da produção de azeite de oliva compreendem o uso como ração animal e adubo, ou compostagem, extração de componentes orgânicos (pectina, antioxidantes e enzimas), e participação no processamento de outros produtos, como alcoóis, biossurfactantes, biopolímeros, carvão ativado, além de ser empregado na obtenção de energia (JULIO, 2015).

De acordo com Hodaifa *et al.* (2013), baixo pH, alta concentração de sólidos suspensos e dissolvidos, assim como alta carga orgânica são características do resíduo proveniente da extração do azeite de oliva. Além disso, existe grande concentração de fenóis e taninos, presentes nesse tipo de efluente, conferindo propriedades fitotóxicas e baixa degradabilidade. O tratamento desse tipo de resíduo apresenta custos elevados, o que torna inviável para indústrias de pequeno porte.

Através de análises elementares, Hodaifa *et al.* (2014), descrevem que os caroços de azeitona possuem em sua composição, principalmente, carbono, oxigênio e uma pequena porcentagem de hidrogênio (aproximadamente 7%). Além disso, pequenas quantidades de nitrogênio e enxofre (< 1%) foram detectadas. O caroço de azeitona é um material

lignocelulósico, contendo hemicelulose, celulose e lignina como seus principais componentes, reiterado por Roselló-Soto *et al.* (2015).

Segundo Hodaifa *et al.* (2014), o comportamento de adsorção do caroço de azeitona pode ser influenciado pela presença do oxigênio, que é constituinte de inúmeros grupos funcionais orgânicos. Grupos carboxílicos na superfície dessa biomassa conferem propriedade de troca catiônica, além de permitirem a permuta aniônica haja vista que à exposição da atmosfera, tem-se uma superfície básica de óxidos. Em contrapartida, a concentração de sítios básicos na superfície é pequena (cerca de $0,5 \text{ meq g}^{-1}$), considerando que permutas catiônicas possam ocorrer.

De acordo com Blázquez *et al.* (2013), o caroço de azeitona tem se mostrado um biossorvente eficaz na remoção de metais pesados, como o cádmio, cromo, cobre e chumbo, em soluções aquosas, todavia um pré-tratamento ácido ou alcalino poderia melhorar a capacidade de adsorção natural da biomassa. Ácidos fortes como H_2SO_4 ou HNO_3 podem protonar os grupos funcionais indisponíveis na estrutura do biossorvente, podendo também transformar grupos funcionais, principalmente, grupos carboxílicos por oxidação. Por conseguinte, com o tratamento básico tem-se a formação de carboxilatos a partir de ésteres, com a utilização de NaOH.

Nieto *et al.* (2010) reiteram que o uso do caroço de azeitona, subproduto das indústrias de azeite de oliva, vêm sendo utilizado como combustível para queima e como matéria prima para a produção de carvão ativado. Entretanto, essas aplicações geram impactos ambientais como a poluição do ar. Uma alternativa econômica e ambientalmente interessante que vem sendo desenvolvida é a utilização dessa biomassa para eliminação de poluentes como fenóis, metais pesados, como cádmio (Cd II), chumbo (Pb II) e níquel (Ni II) ou corantes.

3.3 Corantes

Os corantes são compostos orgânicos que absorvem luz visível devido à presença de grupos cromóforos como nitro, nitroso, azo e carbonila. A cor desses compostos pode ser intensificada ou modificada através de grupos auxocromos, tais como etila, nitro, amino, sulfônico, hidroxila, metóxi, etóxi, cloro e bromo. Pode-se afirmar ainda que a estabilidade de um corante está diretamente relacionada à força de ligação química dos átomos componentes de grupos cromóforos e auxocromos (CARVALHO, 2010).

A classificação dos corantes dá-se pela estrutura química, a saber, antraquinona, azo, diazo, ou ainda, pelo mecanismo de fixação da molécula na fibra, a saber, reativo, direto, azoico, ácido, básico, dispersivo, à cuba, de enxofre, pré-metalizado e branqueadores ópticos (UEDA, 2006).

Corantes reativos contêm um grupo eletrofílico (reativo) que forma ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras proteicas e também grupos amino das poliamidas. Os principais corantes reativos possuem a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinílica e sulfatoetilsulfonílica como grupos reativos (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Corantes ácidos ou aniônicos apresentam grupos sulfônicos em sua estrutura. Esses grupos tornam o corante solúvel em água e são amplamente utilizados no tingimento de fibras proteicas e de poliamida (BAZZO, 2015).

Corantes dispersos ou dispersivos são ditos insolúveis em água e são aplicados a fibras de celulose a outras fibras hidrofóbicas através de suspensão (1 a 4 micra). Possuem agente dispersante ao longo da cadeia que estabilizam a suspensão do corante, facilitando o contato entre corante e fibra hidrofóbica. Esta classe é utilizada principalmente para a tintura de fibras sintéticas, como o acetato celulose, nylon, polyester e poliacrilonitrila (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Corantes azoicos são insolúveis em água, sendo sintetizados sobre a fibra durante o tingimento (CARVALHO, 2010). A adição de um sal de diazônio provoca a reação de acoplamento já fixado na fibra e produz um corante insolúvel em água. A adição de um agente de acoplamento, como o naftol, impregna a fibra, promovendo a afinidade com a celulose (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Corantes diretos são corantes aniônicos solúveis em água. Formam ligações de Van der Waals no tingimento (BAZZO, 2015).

Corantes básicos ou catiônicos ligam-se através de ligação iônica, com carga oposta às fibras. São corantes hidrossolúveis, tal como o azul de metileno e o corante violeta de metila 10B (BAZZO, 2015).

3.3.1 O corante violeta de metila 10B

Os corantes básicos, também denominados catiônicos, são solúveis em água e podem colorir lã, acrílico, seda e algodão. Esses corantes fornecem cátions coloridos, normalmente sal de amina ou grupo imino ionizado. Essa classe é constituída por corantes azo, antraquinona, triarilmetano, triazin, oxima, entre outros (GUSMÃO, 2011).

De acordo com Mori e Cassella (2009), os corantes catiônicos têm ampla aplicação em processo de tingimento de couros, papel e fibras acrílicas, pois esses materiais possuem grupos com características aniônicas. Entretanto, além dessa aplicação, o violeta cristal, ou violeta genciana, vem sendo utilizado na área médica, pois atua na identificação de bactérias, além de possuir atividades antissépticas e antimicóticas, sendo empregado em desinfetantes com intensidade moderada. Igualmente, pode ser utilizado no tratamento de queimaduras, lesões de pele e gengivas, assim como na demarcação de peles, no caso de cirurgias plásticas, carnes, no caso de matadouros. E ainda, pode ser utilizado como corante alimentício, como em aguardentes de mandioca.

Violeta básico 3, violeta genciana ou violeta cristal são denominações que também podem ser utilizadas para o corante catiônico, violeta de metila 10B. Este corante pertence ao grupo dos triarilmetanos e pode ser usado como indicador de pH. Em larga escala, aplicado à indústria têxtil, tingem algodão e seda (BERTOLINI e FUNGARO, 2011).

O corante violeta de metila 10B é de origem sintética, básico e catiônico, sendo utilizado para diversas finalidades, como agente dermatológico, aditivo em alimentos de aves para a inibição e propagação de fungos e parasitas intestinais, e amplamente utilizados na indústria têxtil. Todavia, o violeta de metila 10B apresenta mutagenicidade, devido a sua toxicidade, e é comprovadamente um potente carcinogênico (GUSMÃO, 2011).

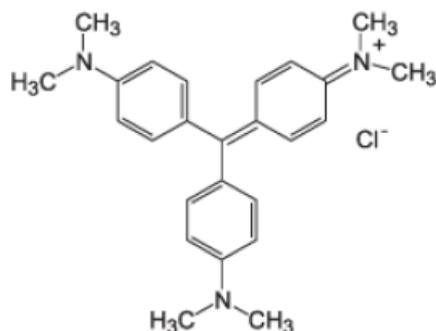
As características do violeta de metila 10B podem ser visualizadas no Quadro 1 e sua estrutura química, na Figura 1.

Quadro 1 – Características gerais do corante violeta de metila 10B.

Nome genérico	CI 42555
Cromóforo	-C=C-; -C=N-; anel quinoide
Absorbância – λ máx. (nm)	590
Massa Molecular (g mol ⁻¹)	408
Fórmula química	C ₂₅ H ₃₀ Cl
Classe química	Básico

Fonte: Bertolini e Fungaro, 2011.

Figura 1 - Estrutura molecular do corante violeta de metila.



Fonte: Bertolini e Fungaro, 2011.

A Tabela 2 apresenta algumas propriedades relativas ao corante violeta de metila 10B e que também pode ser aplicada a diferentes corantes catiônicos, tais como azul de metileno, verde básico 5, rodamina 6G (TAN *et al.*, 2015).

Tabela 2 - Toxicologia do corante violeta de metila 10 B.

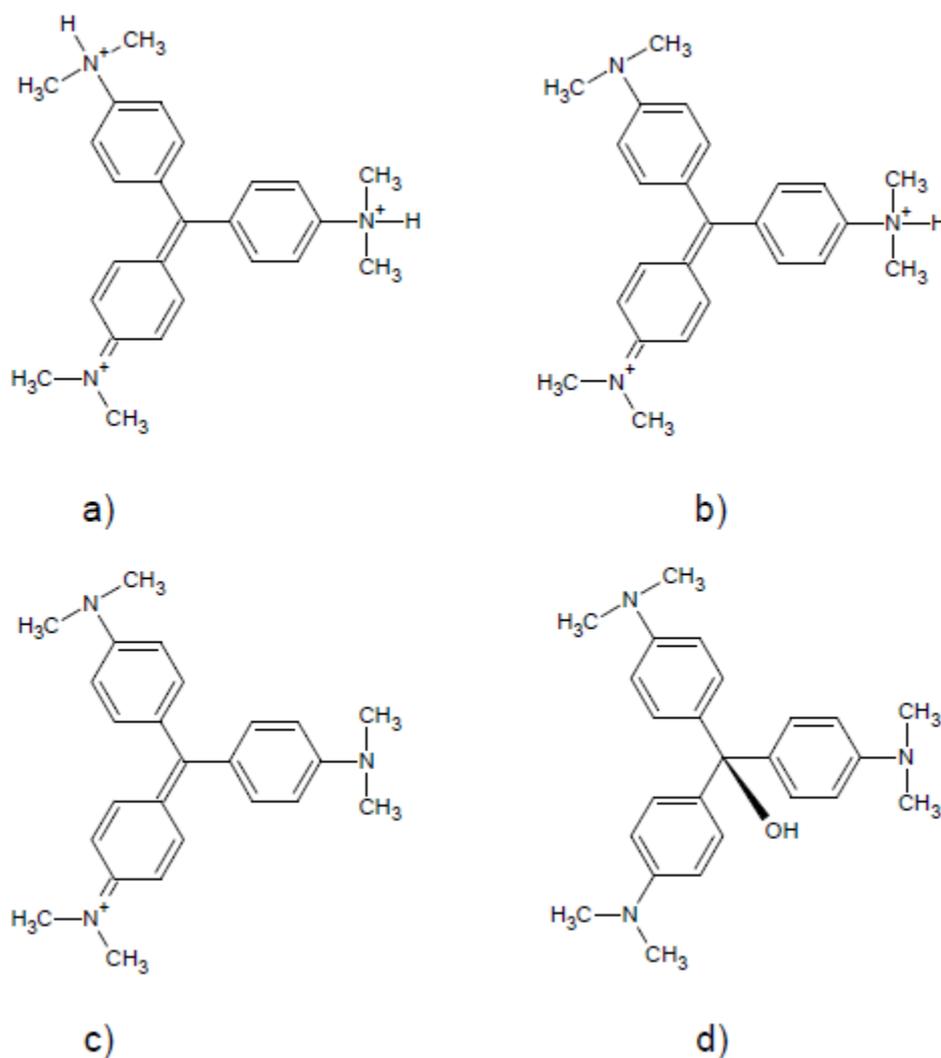
Classificação	Propriedades	Aplicação	Toxicidade
Catiônico	Solúvel em água, libera cátions em solução	Papel, poliacrilonitrila, nylons e poliéster modificados, medicina: antissépticos	Carcinogênico: tumores benignos e malignos

Fonte: Tan *et al.*, 2015.

Góes (2013) salienta que o violeta de metila 10B apresenta inúmeros equilíbrios de protonação, sendo que em pH menores que 1 adquire coloração verde, com pKa da ordem de 1,15 e absorvância máxima de 620 nm, assim os três átomos de nitrogênio presentes estão carregados positivamente, e dois desses na forma protonada. Já para pH 2 e pKa 1,8, apenas dois nitrogênios aparecem com carga positiva, e o corante apresentará coloração azulada e absorvância máxima de 595 nm. Enquanto que para valores de pH próximos de 7, todos os átomos de nitrogênio aparecem desprotonados e o corante passa a ter carga positiva, coloração violeta e absorvância máxima de 589 nm. Por fim, com o pH próximo a 14, ocorre um ataque

nucleofílico ao carbono central com a formação de trifenilmetanol, originando a forma incolor para o corante. As representações do corante em suas respectivas faixas de pH, podem ser visualizadas na Figura 2.

Figura 2 - Estruturas do corante VM 10B: (a) pH 1, (b) pH 2, (c) pH 7 e (d) pH 14.



Fonte: Góes, 2013.

3.4 Modelos Cinéticos de adsorção

Durante a escolha de um material adsorvente, além da capacidade de adsorção, a taxa com a qual o poluente é removido é outro parâmetro importante na adsorção (GUSMÃO, 2011).

A cinética de adsorção representa a taxa de adsorção do adsorvente pelo tempo de residência na interface sólido-líquido, determinando a eficiência de sorção (MOUBARIK, GRIMI, 2014). Dentre os modelos cinéticos clássicos mais utilizados pode-se citar o de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem, *Elovich* e Difusão intrapartícula.

3.4.1 Modelo cinético de pseudoprimeira ordem

O processo de adsorção precedido por difusão através de filme, em geral, obedece ao modelo cinético de pseudoprimeira ordem (GUSMÃO, 2011) e é considerado adequado para baixas concentrações (TOALDO, 2015). A Equação da taxa de adsorção é a apresentada na Equação 1.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

em que q_e (mg g^{-1}) é a concentração do adsorvato na superfície do biossorvente no equilíbrio, q_t (mg g^{-1}) é a quantidade adsorvida em determinado tempo, t (min) é o tempo de contato e k_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade de pseudoprimeira ordem.

Integrando a Equação 1 e utilizando as condições de contorno: $q_t = 0$ em $t = 0$ e $q_t = q_t$ em $t=t$, tem-se a Equação 2 linearizada.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

Assim, com os dados se ajustando ao modelo de pseudoprimeira ordem, ao traçar o gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t , o coeficiente angular dessa reta fornecerá o valor de k_1 e o coeficiente linear será utilizado para obtenção do valor de $\ln q_e$.

Todavia, alguns dados experimentais se adéquam a forma não linearizada, sendo expressa pela Equação 3.

$$q_t = q_e[1 - \exp(-k_1 t)] \quad (3)$$

Para utilizar a Equação 2, o valor de q_e deve ser conhecido, entretanto, para o processo de adsorção, a quantidade adsorvida tende a ser significativamente menor que a quantidade de equilíbrio, pois o processo é lento. Por isto, utiliza-se o método de tentativa e erro ou se extrapola os dados com t tendendo ao infinito. Em geral, o modelo cinético de pseudoprimeira

ordem ajusta-se para adsorção que ocorre entre 20 a 30 min (MÂCEDO SANTOS, ALMEIDA e SANTOS, 2012).

3.4.2 Modelo cinético de pseudossegunda ordem

O modelo de pseudossegunda ordem está relacionado ao processo de adsorção química e de taxa controlada. Atribui-se que a eficiência de adsorção é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no bioissorvente (BAZZO, 2015). A Equação 4 descreve a taxa de adsorção de pseudossegunda ordem.

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

em que k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante de pseudossegunda ordem.

Integrando a Equação 4, obtém-se a Equação 5 na forma linearizada.

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

Se o modelo cinético de pseudossegunda ordem puder ser aplicado para determinado ensaio, o gráfico (t/q_t) versus t gera um coeficiente angular $(1/q_e)$ e um coeficiente linear $(1/(k_2 q_e^2))$, e, o valor da constante k_2 , é justamente, obtido através do valor dado pelo coeficiente linear da reta.

A forma não linearizada do modelo de pseudossegunda ordem, Equação 6, pode ser obtida ao integrar a Equação 4 e aplicar as condições de contorno $q_t = 0$ em $t = 0$ e $q_t = q_t$ em $t = t$.

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (6)$$

Quando t tende a zero, a taxa inicial de adsorção, h_0 ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) pode ser determinada pela Equação 7.

$$h_0 = k_2 q_e^2 \quad (7)$$

O modelo de pseudossegunda ordem inclui as diferentes fases do processo de sorção, como difusão externa, difusão intrapartícula e a sorção propriamente (MOUBARIK, GRIMI, 2014).

3.4.3 Modelo de *Elovich*

O modelo cinético de *Elovich* é baseado no mecanismo de quimiossorção, no qual a equação que descreve o mecanismo de ação é para sistemas com superfície do biossorvente heterogênea. A equação diferencial, descrita pela Equação 8, descreve a capacidade de adsorção em função do tempo para o modelo de *Elovich*.

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{(-\beta q_t)} \quad (8)$$

A forma não linear da equação diferencial de *Elovich* é dada pela Equação 9 (BLÁZQUEZ *et al.*, 2014).

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (9)$$

em que α é a taxa de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) e β é a constante de dessorção (mg g^{-1}).

Aplicando as condições de contorno previstas para as equações de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem, obtém-se a forma linear do modelo de *Elovich*, de acordo com Blázquez *et al.* (2014), como se segue na Equação 10.

$$q = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (10)$$

3.4.6 Modelo da Difusão Intrapartícula

Em processos de adsorção sólido-líquido o mecanismo de transferência de soluto pode ser regido por difusão intrapartícula ou transferência de massa externa ou ambos. De acordo com Craesmeyer (2013), a dinâmica de adsorção ocorre em 3 etapas, a saber:

- 1) Transporte de soluto presente em solução através de filmes líquidos para a superfície externa de um adsorvente;
- 2) Difusão do soluto no interior do poro do adsorvente;
- 3) Adsorção do soluto nas partes internas dos poros, assim como nos espaços capilares do adsorvente.

De acordo com Bazzo (2015) ainda pode haver uma quarta etapa que corresponde à ligação do soluto aos sítios ativos do adsorvente.

O mecanismo de difusão intrapartícula pode ser etapa limitante da cinética de reação, isto é, da velocidade com que ocorre a adsorção. O modelo cinético de difusão intrapartícula pode ser descrito pela Equação 11.

$$q_t = k_{id} \sqrt{t} + C \quad (11)$$

em que k_{id} é a constante de taxa de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$) e C é a constante que relaciona a resistência à difusão ou ainda, à espessura da camada da difusão.

3.5 Isotermas de adsorção

O equilíbrio de biossorção permite estabelecer através das isotermas qual a melhor correlação para os dados experimentais obtidos (ANIRUDHAN, RAMACHANDRAN, 2015). Além disso, permite descrever o processo de interação entre biossorvente e adsorvato, proporcionando a otimização dos dados obtidos e aplicá-los em processos de adsorção real: tecnológicos e industriais (TOALDO, 2015).

Ademais, através das isotermas é possível calcular parâmetros de equilíbrio relativos a afinidade do adsorvente, o mecanismo de adsorção e propriedades de superfície do adsorvente (Bazzo, 2015).

Isotermas podem ser modelos teóricos, empíricos ou ambos. Entre elas, aqueles que vêm sendo utilizadas em estudos de biossorção e são objeto deste estudo: *Langmuir*, *Freundlich*, *Sips*, *Liu*, *Temkim* e *Redlich-Peterson*.

3.5.1 Modelo Isoterma Langmuir

Quando se utiliza a isoterma de *Langmuir*, assume-se cobertura em monocamada do adsorvato sobre um adsorvente de superfície homogênea (LANGMUIR, 1918). A formação dessa monocamada depende de forças intermoleculares diminuindo suas ações com a distância, proporcionando uma única camada de soluto adsorvido. Sob condições de equilíbrio, taxas correspondentes aos processos de adsorção e dessorção devem ser iguais (VÍCTOR-ORTEGA *et al.*, 2015).

Algumas hipóteses são associadas ao modelo de *Langmuir*, como sítios de adsorção energeticamente uniformes, cobertura em monocamada, ausência de interação lateral entre moléculas adsorvidas (ELMOUBARKI *et al.*, 2015).

O modelo de *Langmuir* é dado pela Equação 12.

$$q_e = \frac{Q_{m\acute{a}x} k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (12)$$

em que $Q_{m\acute{a}x}$ é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg g^{-1}), q_e (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção do adsorvente no equilíbrio, k_L é a constante de *Langmuir* (L mg^{-1}), e C_e (mg L^{-1}) é a concentração de adsorvato na fase líquida em equilíbrio.

Linearizando a Equação 8, obtém-se a Equação 13.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_{m\acute{a}x} k_L} + \frac{C_e}{Q_{m\acute{a}x}} \quad (13)$$

Através do gráfico C_e/q_e versus C_e é possível obter os valores de $Q_{m\acute{a}x}$ e k_L .

3.5.2 Modelo Isoterma de *Freundlich*

Diferentemente da isoterma de *Langmuir*, a isoterma de *Freundlich* não está associada apenas a monocamadas, além disso, é aplicável a superfícies heterogêneas. Isto é, assume que a adsorção ocorre em locais com diferentes energias de adsorção. A energia de adsorção varia em função de uma cobertura de superfície (ELMOUBARKI *et al.*, 2015).

O modelo de *Freundlich* é uma relação empírica que descreve a troca iônica de solutos da fase líquida para a fase sólido, comumente utilizado para descrever características de adsorção para superfícies heterogêneas de troca iônica (FREUNDLICH, 1906 *apud* VÍCTOR-ORTEGA *et al.*, 2015).

Além de ser conhecido como um modelo empírico, a isoterma de *Freundlich* é apontada por falta de base termodinâmica (HO *et al.*, 2002) e é comum o ajuste dos dados de equilíbrio serem feitos para uma faixa exígua de concentração de adsorvato (WEBER, 1972).

O modelo matemático que expressa a isoterma de *Freundlich* é representado pela Equação 14.

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (14)$$

em que k_F ($\text{mg g}^{-1} (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$) é um indicador de capacidade de adsorção e n reflete a intensidade de adsorção segundo a teoria de *Freundlich*, indicando o quão favorável é a adsorção. Se $0 < 1/n < 1$, tem-se que a adsorção é favorável.

Para determinar os valores de k_F e n é necessário traçar o gráfico $\ln q_e$ versus $\ln C_e$, segundo a linearização representada Equação 15.

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (15)$$

3.5.3 Modelo Isoterma de *Sips*

O modelo de *Sips*, também conhecido como “*Langmuir-Freundlich*”, associa ambos modelos, isto é, o fator de heterogeneidade está associado à superfície do catalisador. Quando o fator estiver entre 0 e 1 tem-se uma superfície heterogênea (predominantemente *Freundlich*), enquanto que um fator igual a 1 corresponde a uma superfície homogênea, como descreve o modelo de *Langmuir* (GÓES, 2013). A Equação 16 descreve o modelo de *Sips*.

$$q_e = \frac{Q_{\text{máx}} k_S C_e^{1/n}}{1 + k_S C_e^{1/n}} \quad (16)$$

em que k_S descreve a constante de *Sips*.

3.5.4 Modelo de Isoterma de *Temkim*

O modelo de *Temkim* pressupõe as interações indiretas entre adsorvato e adsorvente durante o processo de adsorção. Inicialmente, *Temkim* observou que os calores de adsorção tendem a diminuir com o aumento da adsorção na superfície de um sólido. Assim, o modelo partiu da proposição de que o calor de adsorção de todas as moléculas na camada diminui linearmente com a cobertura da superfície do adsorvente, conforme Equação 17.

$$q_e = B \ln(k_T C_e) \quad (17)$$

em que k_T ($L \text{ mg}^{-1}$) é a constante de *Temkim*, B corresponde a fração $\frac{RT}{b}$, que por sua vez, R ($J \text{ K}^{-1}$) é a constante dos gases ideais, T (K) a temperatura absoluta e b a entalpia de adsorção (kJ mol^{-1}).

A forma linearizada da Equação 17 é apresentada a seguir na Equação 18.

$$q_e = B \ln(k_T) + B \ln(C_e) \quad (18)$$

3.5.5 Modelo de isoterma de *Liu*

O modelo de equilíbrio de *Liu* (LIU *et al.*, 2003) propõe uma combinação dos modelos de *Langmuir*, *Freundlich* e *Hill*. A Equação 19 representa o modelo.

$$q_e = \frac{Q_{\text{máx}} (k_l C_e)^{n_l}}{(1 + (k_l C_e)^{n_l})} \quad (19)$$

em que k_l é a constante de equilíbrio de *Liu* ($L \text{ mg}^{-1}$), n_l o expoente de *Liu* (adimensional). Para o modelo de *Liu* não existe restrição quanto ao valor de n_l .

3.5.6 Modelo de isoterma de *Redlich-Peterson*

A isoterma de *Redlich-Peterson* pode ser utilizada quando se tem uma grande variação de concentrações tanto para sistemas homogêneos quanto heterogêneos (DOTTO *et al.*, 2011), sendo representada pela Equação 20.

$$q_e = \frac{k_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta} \quad (20)$$

em que k_R e a_R representam constantes de *Redlich-Peterson* ($L \text{ mg}^{-1}$) e β o expoente que varia entre 0 e 1.

3.6 Termodinâmica de Adsorção

Isotermas de adsorção são úteis para calcular propriedades termodinâmicas, assim como parâmetros como entalpia e entropia diferenciais e integrais fundamentais para a análise de exigência energética (KAYA, KAHYAOGLU, 2006 *apud* ASCHERI *et al.*, 2009).

A energia livre de superfície pode ser estimada através da diferença entre potencial de superfície dos sítios livres de adsorção e as moléculas adsorvidas (STAMM, 1964 *apud* ASCHERI *et al.*, 2009).

Com o objetivo de determinar os possíveis mecanismos de adsorção, e relacionando a variação de entropia (ΔS°), entalpia (ΔH°) e a energia de *Gibbs* (ΔG°), tem-se, inicialmente, que a energia de *Gibbs* é a diferença entre a variação da entalpia e a variação de entropia a uma temperatura e pressão constantes, conforme descreve a Equação 21.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (21)$$

em que T é a temperatura absoluta (Kelvin).

Todavia, a energia de *Gibbs* também pode ser dada pela relação de igualdade da Equação 22.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K) \quad (22)$$

em que K é a constante de equilíbrio termodinâmico ($L \text{ mol}^{-1}$). Esta constante pode ser obtida a partir de q_e/C_e versus q_e , extrapolando q_e a zero.

Igualando as Equação 21 e 22, chega-se na relação linear (Equação 23) para determinar os parâmetros termodinâmicos.

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (23)$$

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta etapa do estudo serão abordadas as metodologias e materiais empregados na realização do estudo de adsorção do corante VM 10B em solução aquosa utilizando o CA *in natura* como bioissorvente. Também serão descritas as metodologias de aplicação de modelos cinéticos e de equilíbrio, assim como a aplicação em efluente sintético e avaliação de dessorção do bioissorvente.

4.1 Consumíveis

O corante catiônico, violeta de metila 10B (*hexamethylpararosaniline chloride*; Violeta básico 10 VB 10; fórmula molecular: $C_{25}H_{30}N_3Cl$; peso molecular: $407.99 \text{ g mol}^{-1}$) foi fornecido pela *Synth* (Brasil), com alto grau de pureza. O hidróxido de sódio (NaOH) e o ácido clorídrico (HCl) utilizados foram provenientes da *Merck* Ltda., Brasil.

Uma solução estoque de 500 mg L^{-1} foi preparada para maior conservação, dissolvendo o corante em 1,0 L de água destilada. O pH da solução foi ajustado com soluções 0,1 M de NaOH e HCl utilizando o medidor de pH (Digimed, DM 20, Brasil) para a medição.

4.2 Obtenção do adsorvente

A matéria prima, azeitona, foi obtida em estabelecimento comercial situado na cidade de Bagé, RS e posteriormente encaminhadas ao Laboratório de Química da Unipampa para serem preparadas.

4.3 Preparo do adsorvente

O procedimento de preparação do adsorvente seguiu as metodologias de Blázquez *et al.* (2004) e Nieto *et al.* (2010) conforme ilustrado no Fluxograma da Figura 3. Inicialmente, os caroços de azeitona foram submetidos à moagem em moinho analítico até que o material resultasse em um pó homogêneo, para posterior lavagem com água destilada à temperatura ambiente. O processo de lavagem foi realizado por três vezes, utilizando cerca de 500 mL por

lavagem. Por conseguinte, o material foi submetido à filtração com auxílio de papel filtro e em seguida, posto à secagem em estufa a 60 °C por 24 h.

Figura 3 - Metodologia de preparo das amostras de caroço de azeitona *in natura* utilizada nesse estudo.



Fonte: autor, 2015.

Ao final desse processo obteve-se um pó de coloração bege (Figura 4(b)) que foi denominado de CA e usado como biossorvente na remoção do corante violeta de metila 10B.

Figura 4 - Amostra resultante do processo de moagem, lavagem e secagem. Em (a) caroços brutos e em (b) caroços de azeitona moídos, lavados e secos.



Fonte: autor, 2015.

4.4 Caracterização do adsorvente

O processo de caracterização do CA compreendeu: Determinação de umidade, teor de cinzas (%), pH, massa específica aparente, determinação do teor de celulose, holocelulose, hemicelulose e lignina, análise granulométrica, área superficial específica (B.E.T) volume e diâmetro médio de poros (B.J.H), determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz}), determinação de grupos básicos e ácidos (titulação de *Boehm*), determinação de grupos químicos (FTIR-ATR), análise morfológica (MEV) e termogravimétrica (TGA).

4.4.1 Teste de umidade, cinzas, pH e massa específica aparente

O método para determinar o teor de umidade contida em uma matéria, tais como solos, rochas e materiais semelhantes deve-se à redução de massa por secagem, isto é, devido à perda de água. A análise de umidade seguiu a norma ASTM D2216, assim, adicionou-se 1 g de biossorvente a um cadinho de alumínio (em triplicata) e a secagem em estufa ocorreu a $110 \pm 5^\circ\text{C}$, por 24 h.

Para quantificar o percentual de umidade, utilizou-se a Equação 24.

$$w = \frac{(M_{cms} - M_{cds})}{(M_{cds} - M_c)} \times 100 \quad (24)$$

em que w é o percentual de água contida (%), M_{cms} é a massa do recipiente com a amostra úmida (g), M_{cds} é a massa do recipiente com a amostra seca (g) e M_c é a massa do recipiente.

Da mesma forma que o teste de umidade, o teor de cinzas seguiu a norma ASTM para o teor de cinzas de materiais orgânicos, que consiste em pesar cerca de 1,5 e 2,5 g de material em cadinho de porcelana, e em seguida, introduzir em mufla a $760 \pm 20^\circ\text{C}$ por 1h30min. Posteriormente, remover e adicionar a um dessecador até que a amostra esteja resfriada, para então pesá-la novamente. A quantidade de cinzas é dada pela Equação 25.

$$\% \text{cinzas} = \frac{P_f}{P_i} \times 100 \quad (25)$$

em que $\% \text{cinzas}$ é o percentual de cinzas (amostral) presente no material, P_f é o peso final da amostra e P_i o peso inicial.

Em seguida, foi realizado o teste de pH, na qual partiu-se da pesagem de 1 g de amostra em um béquer e em seguida foram adicionados 50 mL de água destilada. A mistura permaneceu em contato por 1 h e, posteriormente, o pH foi verificado com auxílio de medidor de pH, devidamente calibrado.

O teste de massa específica aparente baseou-se em Oliveira (2010) com modificações, na qual em uma proveta de 50 mL foi acrescida amostra do biossorvente, e posteriormente, pesada em balança analítica. A massa específica aparente pode então ser obtida através da Equação 26.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (26)$$

em que ρ é a massa específica aparente, m a massa da amostra e V o volume da proveta.

Os testes de teor de lignina, celulose e hemicelulose, de igual modo, seguiram Oliveira (2010) e para a preparação da amostra pesou-se 1 g (para o teste de lignina) e 2 g (para o teste de holocelulose) de CA em cartuchos extratores de celulose e extraiu-se em *soxhlet* com álcool:tolueno (1:2) durante 6 h. Posteriormente, removeu-se a solução de álcool e tolueno e foi adicionado álcool 96° e novamente extraiu-se em *soxhlet* por cerca de 6 h. Posteriormente, retirou-se o cartucho extrator e foi utilizada água quente como solvente e o procedimento de extração foi de 1 h, por três vezes. Por fim, a amostra contida no cartucho foi submetida à secagem a temperatura ambiente.

4.4.2 Teor de lignina

Ao sólido da amostra anterior foram adicionados 15 mL de H₂SO₄ 72% a temperatura ambiente por 2 h, com homogeneização periódica. Em seguida, transferiu-se a amostra para um béquer de 1L ao qual foram adicionados 560 mL de água destilada e submetendo a solução à ebulição por 4 h, mantendo o volume de água constante. Após ocorrer a sedimentação total da lignina (cerca de 4 h), a solução foi filtrada e submetida à secagem em estufa a $103 \pm 2^\circ\text{C}$ por 24 h, posteriormente, a amostra resultante foi resfriada a temperatura ambiente (em dessecador) e por fim, pesou-se. O teor de lignina pode ser determinada através da Equação 27.

$$\% \text{Lignina} = \frac{m_r}{1000} \times 100 \quad (27)$$

em que m_r é a massa do resíduo de lignina (diferença da peso do cadinho e a massa total).

4.4.3 Teor de Holocelulose

Transferiu-se toda a amostra após a extração (2 g) para um erlenmeyer de 250 mL e foi adicionada 55 mL de água destilada, 3 mL de solução de clorito de sódio 20 % (NaClO_2 20 %) e 2 mL de ácido acético (1:5). A solução foi submetida a banho termoeestático a 70 °C e a cada 45 min adicionaram-se mais 3 mL de NaClO_2 e 2 mL de ácido acético, totalizando cinco adições. Após o último tratamento, filtrou-se a amostra e efetuou-se uma lavagem com 250 mL de água destilada. A amostra resultante foi submetida à secagem em estufa, e resfriada em dessecador para posterior pesagem. O teor de holocelulose pode ser determinado através da Equação 28.

$$\% \text{Holocelulose} = \frac{m_R}{2000} \times 100 \quad (28)$$

sendo m_R a massa do resíduo de holocelulose.

4.4.4 Teor de Celulose

Pesou-se 1 g de amostra resultante do teste de holocelulose e adicionou-se 15 mL de KOH 24%, que permaneceram sob agitação por 15 h, para então ser filtrada a solução e acondicionada em cadinho, previamente tarado, lavando o precipitado com água destilada até a neutralidade. Posteriormente, efetuou-se uma lavagem com CH_3COOH 1% e após com etanol em excesso. A amostra resultante foi seca em estufa a $103 \pm 2^\circ\text{C}$ por 24 h, e após, resfriada a temperatura ambiente utilizando dessecador. O teor de celulose pode ser obtido através da Equação 29.

$$\% \text{Celulose} = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (29)$$

em que m_1 é a massa de celulose seca e m_2 a massa de holocelulose seca.

4.4.5 Teor de Hemicelulose

A determinação do teor de hemicelulose é meramente calculada, uma vez que a holocelulose é equivalente ao teor de celulose e hemicelulose, pode-se utilizar a Equação 30 para determinar o percentual de hemicelulose.

$$\% \text{Hemicelulose} = \% \text{Holocelulose} - \% \text{Celulose} \quad (30)$$

4.4.6 Análise granulométrica

A análise ou distribuição granulométrica baseia-se na passagem de material através de peneiras progressivas menores ou *tylers* crescentes (diâmetros de malhas). Assim, para este estudo, o caroço de azeitona devidamente moído, lavado e seco foi submetido ao processo de peneiramento com utilização dos *tylers* 20, 35, 60, 80, 100 e 150, por 10 min e avaliada a peneira com maior retenção de partículas em termos de massa. O tamanho de partícula foi determinado através do diâmetro médio, descrito pela Equação 31.

$$D = \frac{D_i + D_{i-1}}{2} \quad (31)$$

em que D corresponde ao diâmetro médio de partículas, D_i o diâmetro da peneira i e D_{i-1} o diâmetro da peneira anterior à peneira i .

Também foram avaliadas a passante e a retida acumulada de acordo com as Equações 32 e 33, respectivamente. A passante acumulada diz respeito à quantidade, em massa, que passa em cada peneira, em relação ao peso seco da amostra. Já, a retida acumulada é a quantidade, em massa, retida em cada peneira, em relação ao peso seco da amostra.

$$P_a = 100\% - R_a \quad (32)$$

em que P_a corresponde à passante acumulada e R_a , a massa retida acumulada.

$$R_a = x_i - x_{i-1} \quad (33)$$

em que x_i corresponde a massa retida na peneira i , e x_{i-1} a massa retida na peneira anterior a i .

Para avaliar o diâmetro da partícula cuja relação de superfície e volume é a mesma para todas as partículas, calculou-se o diâmetro médio de *Sauter* (d_{ps}), conforme Equação 34.

$$d_{ps} = \frac{1}{\sum \left(\frac{x_i}{D_i} \right)} \quad (34)$$

4.4.7 Área superficial específica, volume e diâmetro médio de poros

Inicialmente, o adsorvente (CA) *in natura* foi submetido a análises para a determinação da área superficial específica e porosidade. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Superfície Sólida, do Instituto de Química da UFRGS, utilizando um analisador volumétrico

de adsorção, Analisador de Superfície (*Micrometrics Instrument Tristar II Kr 3020 USA*), à temperatura de $-196,0\text{ }^{\circ}\text{C}$. As amostras foram pré-aquecidas a $120,0 \pm 1,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 h, sob atmosfera de nitrogênio para eliminar a umidade presente no material. Em seguida, as amostras foram submetidas a $100,0 \pm 1,0^{\circ}\text{C}$ sob vácuo. Os resultados de área superficial específica, volume de poros e diâmetro médio de poros foram obtidos através dos modelos matemáticos de B.E.T (*Brunauer, Emmet e Teller*) e B.J.H (*Barret, Joyner e Halenda*), respectivamente. Para maior confiabilidade nos resultados, as análises foram realizadas em triplicata.

4.4.8 Estudo de pH no ponto de carga zero (pH_{pcz})

Para a determinação do pH do ponto de carga zero (pH_{pcz}) foram preparadas inicialmente soluções de NaCl $0,05\text{ mol L}^{-1}$, NaOH $0,1\text{ mol L}^{-1}$ e HCl $0,1\text{ mol L}^{-1}$. Posteriormente, foi adicionado a 9 *Erlenmeyers* a quantidade de 100 mg de CA e 50 mL de solução de NaCl $0,05\text{ mol L}^{-1}$, e, utilizando as soluções de NaOH e HCl, ajustou-se cada frasco para um pH distinto, na faixa de 2 a 10 (pH_i). Em seguida, os *Erlenmeyers* permaneceram sob agitação, em incubadora agitadora de convecção forçada (GFL, 3031) a 100 rpm, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e por 48 h, até que o equilíbrio pudesse ser atingido.

Após, amostras dos 9 *Erlenmeyers* foram centrifugadas a uma velocidade de 3000 rpm por 20 min, utilizando centrífuga (Quimis, Q225M), e aferidos os valores de pH finais (pH_f).

4.4.9 Análise de grupos químicos (FTIR-ATR)

A identificação dos principais grupos químicos presentes na superfície do CA deu-se através da técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de *Fourier (Spectrum Two Perkin Elmer)* usando-se um acessório de refletância total atenuada horizontal (FTIR-ATR). Para tal, o adsorvente foi espalhado sobre a superfície do cristal de ATR, em seguida, foram obtidos os espectros, todos em duplicata, na faixa de $500\text{ a }4000\text{ cm}^{-1}$, com resolução de 4 cm^{-1} e 16 varreduras a temperatura de $25 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para estudos comparativos obteve-se espectros do adsorvente antes da adsorção e posterior adsorção com o corante.

4.4.10 Análise morfológica

Análise morfológica CA *in natura* deu-se através da técnica de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio eletrônico de varredura (JEOL, modelo JSM-6060). As fotomicrografias eletrônicas foram obtidas com ampliação de 1500 vezes.

4.4.11 Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica do CA foi investigada através da análise termogravimétrica utilizando-se um equipamento *TA Instruments*, modelo SDTQ600 nas seguintes condições: 5 mg de amostra; taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹; temperatura inicial de aquecimento de 30°C; temperatura final de aquecimento de 800°C, em atmosfera de nitrogênio e vazão do gás de 100 mL min⁻¹.

4.4.12 Determinação dos grupos ácidos e básicos presentes no adsorvente

O método de titulação de *Boehm* é uma técnica que permite identificar e quantificar grupos funcionais ácidos na superfície de um material, como ácidos carboxílicos (-COOH), fenólicos (-OH) e lactonas (-COOR), e consiste em promover o contato entre adsorvente e um base para posteriormente ser titulada com ácido clorídrico (Lopes, 2012).

O mecanismo para a quantificação está fundamentado na neutralização dos grupos carboxílicos, lactonas e fenólicos pelo hidróxido de sódio (NaOH), enquanto que o carbonato de sódio (Na₂CO₃) neutraliza grupos carboxílicos e lactonas, e por fim, o bicarbonato de sódio (NaHCO₃) neutraliza apenas os grupos carboxílicos (Lopes, 2012).

A determinação dos grupos funcionais da superfície do adsorvente baseou-se no método de titulação de *Boehm*, descrito por Kyzaz (2012). Soluções de NaHCO₃ (0,1 mol L⁻¹), Na₂CO₃ (0,05 mol/L), NaOH (0,1 mol L⁻¹) e HCl (0,1 mol L⁻¹) foram preparadas inicialmente, e, 50 mL de cada solução foi adicionada a 1 g de CA, em triplicata. As amostras permaneceram sob agitação (100 rpm), a 25°C por 24 h. Em seguida, foi filtrada e o sobrenadante foi utilizado para a quantificação dos grupos ácidos e básicos que segue a Equação 35.

$$m_{eq} = \frac{V_T N_b (V_b - V_{am})}{V_{al}} \quad (35)$$

em que m_{eq} fornece a quantidade de grupos (mmol g⁻¹), V_T é o volume (mL) da solução de NaHCO₃ ou Na₂CO₃ ou NaOH ou HCl submetida à agitação, N_b a concentração da solução de NaOH (mol/L), V_b e V_{am} os volumes de soluções padrões de NaOH (mL) gastos nas titulações

do branco e da amostra, respectivamente e V_{al} é o volume da alíquota do filtrado (mL) para a titulação.

Para prosseguir os testes do método de titulação de *Boehm*, a técnica é dividida em duas partes: determinação de grupos ácidos e determinação de grupos básicos.

4.4.12.1 Determinação de grupos ácidos

Partindo do sobrenadante obtido anteriormente das soluções de NaOH, Na_2CO_3 e $NaHCO_3$, quatro alíquotas de 10 mL do filtrado de cada solução foi titulada com excesso de HCl padrão ($0,0925 \text{ mol L}^{-1}$) utilizando fenolftaleína como indicador, sendo em seguida aquecida e resfriada a temperatura ambiente. Após, a solução foi novamente titulada, utilizando NaOH padrão ($0,0960 \text{ mol L}^{-1}$). Concomitantemente, o branco analítico de cada solução básica foi preparado e titulado da mesma maneira que os demais.

A determinação dos grupos carboxílicos resulta do experimento com o bicarbonato de sódio, enquanto que a quantidade de grupos lactônicos resulta da diferença dos valores encontrados nos experimentos com carbonato de sódio e bicarbonato de sódio. E, por fim, a quantidade de grupos fenólicos resulta da diferença dos valores encontrados nos experimentos com hidróxido de sódio e carbonato de sódio.

4.4.12.2 Determinação de grupos básicos

A partir do sobrenadante da solução de HCl, quatro alíquotas de 10 mL do filtrado foi titulada com solução padrão de NaOH ($0,0960 \text{ mol L}^{-1}$) utilizando fenolftaleína como indicador. O branco analítico da solução padrão de HCl (sem adição de biossorvente) também foi titulada com NaOH da mesma maneira que os demais. A quantidade de grupos básicos segue a Equação 37.

4.5 Estudos de adsorção

Nesta etapa do trabalho foram estudados parâmetros importantes que influenciam na capacidade de adsorção como o efeito da quantidade de massa de biossorvente a ser utilizada no processo de adsorção, a influência do pH da solução, a velocidade de agitação da mistura adsorvente -solução de VM 10B, a concentração inicial do corante VM 10B e o tempo até a obtenção do equilíbrio do processo adsorptivo. Com base nos resultados ótimos encontrados, os mesmos puderam ser aplicados conjuntamente para a determinação do modelo de isoterma aos

quais os dados experimentais mais se adéquam, e assim constatar os mecanismos de ação que regem a adsorção do estudo proposto.

Como base para os testes a seguir, a Equação 36 serve como base para a determinação da capacidade de adsorção no equilíbrio, q_e , e no tempo, q_t .

$$q = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \quad (36)$$

4.5.1 Influência da quantidade de adsorvente

A fim de determinar a quantidade ideal de CA a ser utilizada na remoção do corante violeta de metila 10B realizou-se o ensaio de massa no qual foram utilizadas quantidades de 50 a 1000 mg de CA e solução de 50 mL de corante (VM) 40 mg L⁻¹, em pH natural ácido (proveniente da mistura corante e adsorvente). Após 1 h de agitação e a temperatura de 25°C, foi retirado o sobrenadante e centrifugado a 3000 rpm por 10 min e, posteriormente, analisado em um Espectrômetro UV-visível (Varian, Cary) no comprimento de máxima absorção do MV (590 nm).

4.5.2 Influência do pH da solução

A influência do pH no processo de adsorção foi determinada através da utilização de 500 mg de CA e 50 mL de solução de VM 40 mg L⁻¹, e ajustes de pH foram realizados na faixa de 2 a 10, com posterior agitação (60 min) centrifugação e análise.

4.5.3 Influência da velocidade de agitação

Para o estudo do efeito da velocidade de agitação utilizou-se 500 mg de CA, 50 mL de solução de VM (40 mg L⁻¹), com ajuste de pH 8,0 e submetido a agitação por 45 min e temperatura de 25°C. As velocidades de agitação estudadas foram de 0, 30, 50, 80, 100, 150 e 200 rpm.

4.5.4 Influência do tempo de agitação e concentração inicial do corante na capacidade de adsorção

O tempo de agitação é uma variável importante no processo de adsorção, pois o tempo ideal de agitação consiste no tempo mínimo necessário para que se estabeleça o equilíbrio na interface sólido-líquido. Uma vez que o tempo de agitação for insuficiente para estabelecer o

equilíbrio, a eficiência de adsorção diminui, em contrapartida, se o tempo for além do necessário, pode ocorrer a degradabilidade do adsorvente além de tornar o processo moroso.

Uma das variáveis que influencia no tempo de agitação é a concentração inicial de corante em solução, e essa influência dá-se pela transferência de massa da solução de corante para o biossorvente, o que está relacionado também com a porosidade do material.

Para realizarmos o estudo de tempo de contato, as condições ótimas, determinadas nos testes anteriores, foram utilizadas, isto é, pH 8,0 e 500 mg de biossorvente. Também foram estudadas as concentrações de corante de 40 mg L⁻¹ e 20 mg L⁻¹, nas temperaturas de 25°C e 60°C. Os tempos de agitação estudados variaram entre 5 e 240 min.

4.5.5 Isoterma de adsorção

O estudo da isoterma de adsorção partiu de uma solução estoque de 500 mg L⁻¹ de corante violeta de metila 10B, do qual foram preparadas soluções diluídas variando entre 5 mg L⁻¹ a 400 mg L⁻¹. Em seguida, 50 mL de solução de VM (com suas respectivas concentrações) foram adicionados a 500 mg de CA e o pH da mistura foi ajustado para 8,0, para que posteriormente fosse submetido a agitação de 100 rpm por um tempo de contato de 45 min nas temperaturas de 25°C e 60°C. Após a obtenção do equilíbrio, a solução aquosa remanescente das amostras foram submetidas à centrifugação por 10 min a 3000 rpm, e o sobrenadante posteriormente, analisado em espectrômetro UV-vísivel para determinação da concentração final do corante em solução. De acordo com a Equação 37 é possível obter a capacidade de adsorção pelo adsorvente no equilíbrio, e a partir da Equação 38 pode-se calcular o percentual de remoção de corante após a obtenção do equilíbrio.

$$q_e = \frac{C_o - C_f}{m} V \quad (37)$$

em que C_o indica a concentração inicial.

$$\%R = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100 \quad (38)$$

em que $\%R$ representa o percentual de remoção de corante presente em solução e C_f a concentração final de VM 10B em solução.

4.6 Aplicação do adsorvente em efluente sintético

Após determinar as condições ótimas em que ocorre o processo de adsorção do corante VM 10B utilizando o CA como biossorvente, foi preparado dois efluentes sintéticos constituído por Na_2SO_4 (25 mg L^{-1}), NaCl (25 mg L^{-1}), Na_2CO_3 (20 mg L^{-1}), CH_3COONa (50 mg L^{-1}) em pH 8, normalmente encontrado em efluentes de origem têxteis, acrescido de três corantes distintos, a saber, violeta de metila 10B, verde malaquita e vermelho reativo. A diferença do preparo de um efluente sintético para o outro está na concentração dos corantes que os compõe, descrito na Tabela 3.

Tabela 3 – Constituição química dos efluentes sintéticos preparados.

Corantes	λ (nm)	Concentração	
		Efluente sintético I	Efluente sintético II
Violeta de metila 10B	589	10 mg L^{-1}	20 mg L^{-1}
Vermelho Reativo 120	534	2 mg L^{-1}	4 mg L^{-1}
Verde Malaquita	623	2 mg L^{-1}	4 mg L^{-1}
Na_2SO_4	-	25 mg L^{-1}	25 mg L^{-1}
NaCl	-	25 mg L^{-1}	25 mg L^{-1}
Na_2CO_3	-	20 mg L^{-1}	20 mg L^{-1}
CH_3COONa	-	50 mg L^{-1}	50 mg L^{-1}

Fonte: Autor, 2016.

4.7 Estudos de dessorção

A capacidade de dessorção de um adsorvente é extremamente importante, uma vez que acarreta na viabilidade e custos envolvidos para que um biossorvente possa ser utilizado em grande escala. Partindo deste princípio, foi proposta a avaliação da capacidade regenerativa do CA *in natura*, utilizando diferentes eluentes em diferentes concentrações, a fim de quantificar o percentual de remoção do corante VM 10B contido no CA.

Após o processo de adsorção, utilizando as condições que propiciam maiores rendimentos em termos de percentual de remoção e capacidade de adsorção, o CA foi retido em papel filtro, após filtração por gravidade, e em seguida posto à secagem em estufa por 24 h, a 60°C . O CA então foi adicionado a uma solução de 50 mL de cada um dos seguintes eluentes: ácido acético (0,1; 0,25; 0,5 mol L^{-1}), hidróxido de sódio (0,1 mol L^{-1}), ácido clorídrico (0,05;

0,1; 0,25; 0,5 mol L⁻¹), cloreto de sódio (0,1; 0,25; 0,5 mol L⁻¹), além de utilizar como eluente a água a 70 °C.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta parte do estudo destina-se à exposição dos resultados obtidos a partir das metodologias propostas para o estudo de adsorção de VM 10B utilizando CA *in natura* como adsorvente.

5.1 Caracterização do CA

A caracterização de um material útil à adsorção permite compreender os mecanismos pelos quais há interação entre adsorvente e adsorvato, e identificar condições que tornam o processo adsorptivo favorável. Para a caracterização do adsorvente foi utilizado metodologias descritas anteriormente, que permitiu quantificar e prever o comportamento do CA no processo de adsorção do corante VM 10B. A seguir, os resultados obtidos são apresentados.

5.1.1 Teste de umidade, cinzas, pH e massa específica aparente (*bulk*)

Inicialmente, testes de caracterização CA, como umidade, cinzas, pH e massa específica aparente foram realizados e os resultados estão contidos na Tabela 4.

Tabela 4 – Caracterização do CA.

Parâmetro	
Umidade (%)	7,40 ± 0,36
Cinzas (%)	0,92 ± 0,12
pH	3,86 ± 0,05
Massa específica aparente (g cm ⁻³)	0,61 ± 0,03

Fonte: Autor, 2016.

A partir da Tabela 4 pode-se verificar que ainda há um percentual de umidade de 7,40 contido na amostra após o processo de moagem, lavagem e secagem. O teor de cinzas em base úmida para o CA está próximo ao encontrado por Ferreira (2015) que obteve teor de cinzas menor que 1%, enquanto Ronda *et al.* (2015c), obtiveram 0,32%. O valor de pH encontra-se na

faixa de pH ácido, o que era esperado, uma vez que a amostra inicial estava sob conserva em ácido acético. Por fim, a massa específica aparente foi de $0,615 \text{ g cm}^{-3}$. A massa específica real considera os sítios vazios entre partículas, enquanto que a massa específica *bulk* ou aparente não os considera.

5.1.2 Determinação do teor de lignina, holocelulose, celulose e hemicelulose

Os teores de lignina, holocelulose, celulose e hemicelulose foram analisados e quantificados, uma vez que esses componentes competem pelos sítios de adsorção, isto é, a existência de materiais lignocelulósicos efetuam bloqueios dos poros do material adsorvente (Blázquez *et al.*, 2013).

A Tabela 5 apresenta as quantidades em massa encontradas para lignina, holocelulose, celulose e hemicelulose para o caroço de azeitona *in natura*.

Tabela 5 – Teor de celulose, holocelulose, hemicelulose e lignina no CA.

Composição química	Quantidade (g)	%
Celulose	0,87	21,69
Holocelulose	1,68	41,89
Hemicelulose	0,81	20,19
Lignina	0,65	16,23

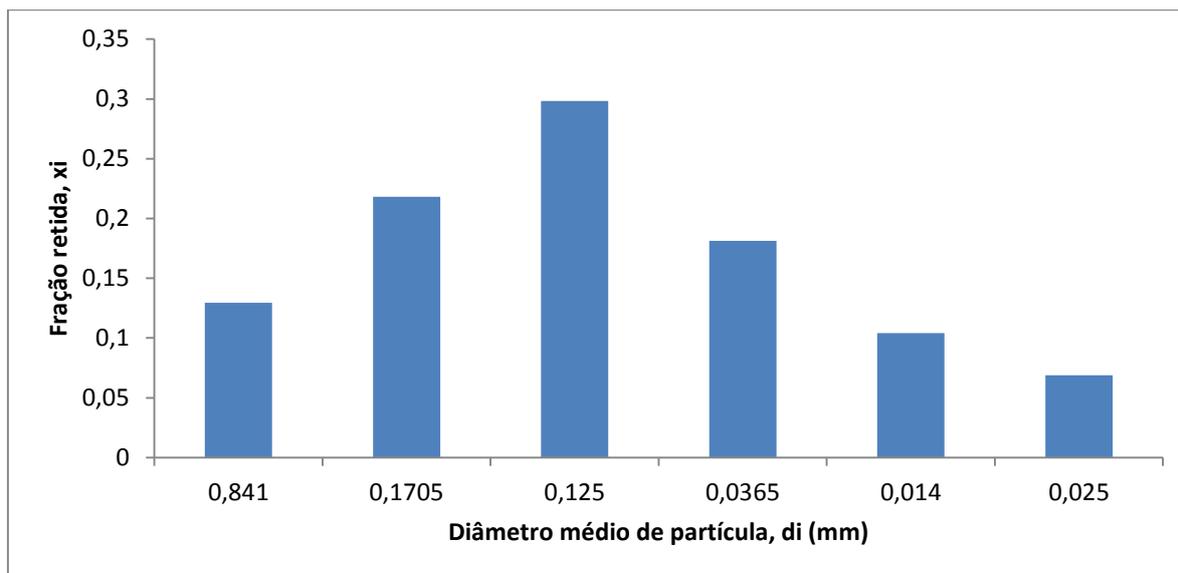
Fonte: Autor, 2016.

O teor em percentual encontrado neste estudo, corrobora a existência de lignina e celulose no CA.

5.1.3 Análise granulométrica

De acordo com a metodologia descrita em 4.4.6, foi realizada distribuição granulométrica do pó obtido dos CA *in natura* para determinar a faixa de tamanho de partículas a serem utilizadas no estudo. A Figura 5 representa a distribuição granulométrica das partículas de caroço de azeitona obtidos no processo de moagem e peneiramento.

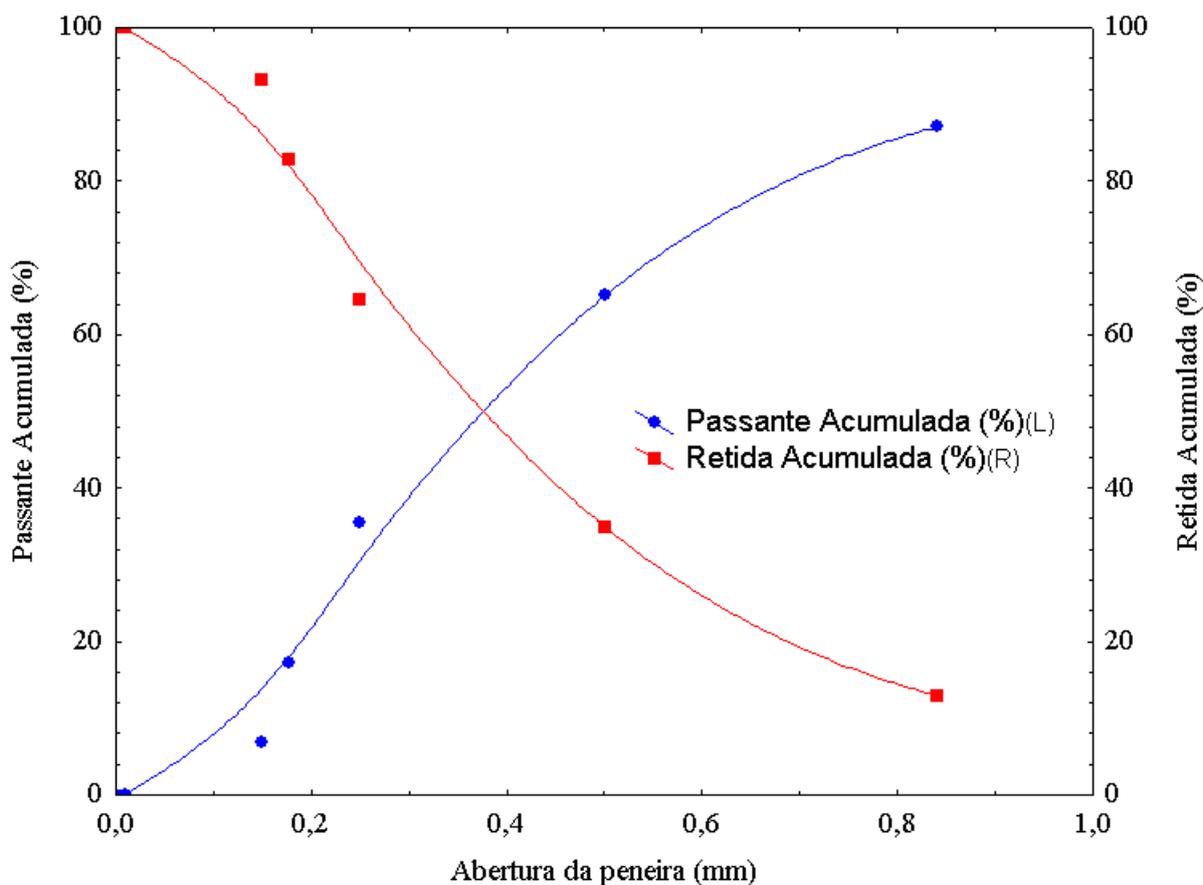
Figura 5 - Distribuição granulométrica de partículas do biossorvente CA.



Fonte: Autor, 2016.

A partir do ensaio de distribuição granulométrica, representado pela Figura 5, a peneira que reteve a maior quantidade em massa de partículas de CA foi 60 *mesh*, ou seja, o diâmetro predominante das partículas é da ordem de 0,125 mm. Entretanto, sabe-se que as peneiras com diâmetros menores de partículas (80, 100 *mesh* e 150 *mesh*) apresentam área superficial maior, sendo assim, úteis nos ensaios de adsorção. E, uma vez que essas peneiras também retiveram quantidades consideráveis de partículas de adsorvente, para os ensaios de adsorção foram utilizadas amostras de caroços de azeitona com diâmetros iguais e menores que 0,125 mm.

Também foi avaliada a relação de massa retida acumulada e passante acumulada, o qual pode ser visualizado na Figura 6 e os valores pertinentes ao estudo das massas retidas e acumuladas, assim como a relação superfície-volume de partícula, diâmetro de *Sauter*, são apresentadas na Tabela 6.

Figura 6 – Passante e Retida Acumulada de CA *in natura*.

Fonte: Autor, 2016.

Tabela 6 – Relação de massa retida e passante acumulada, e diâmetro de *Sauter* para o CA *in natura*.

Peneira (<i>Mesh</i>)	Abertura (mm)	Massa retida (g)	Fração retida (x_i)	Retida Acumulada	Passante Acumulada	Diâmetro de <i>Sauter</i> (mm)
20	0,841	19,80	0,1295	0,1295	0,8705	0,057
35	0,500	33,34	0,2181	0,3476	0,6524	
60	0,250	45,60	0,2983	0,6459	0,3541	
80	0,177	27,70	0,1812	0,8271	0,1729	
100	0,149	15,90	0,1040	0,9311	0,0689	
150	0,099	10,50	0,0687	0,9998	0,0002	
Fundo	--	0	0	0,9998	0,0002	

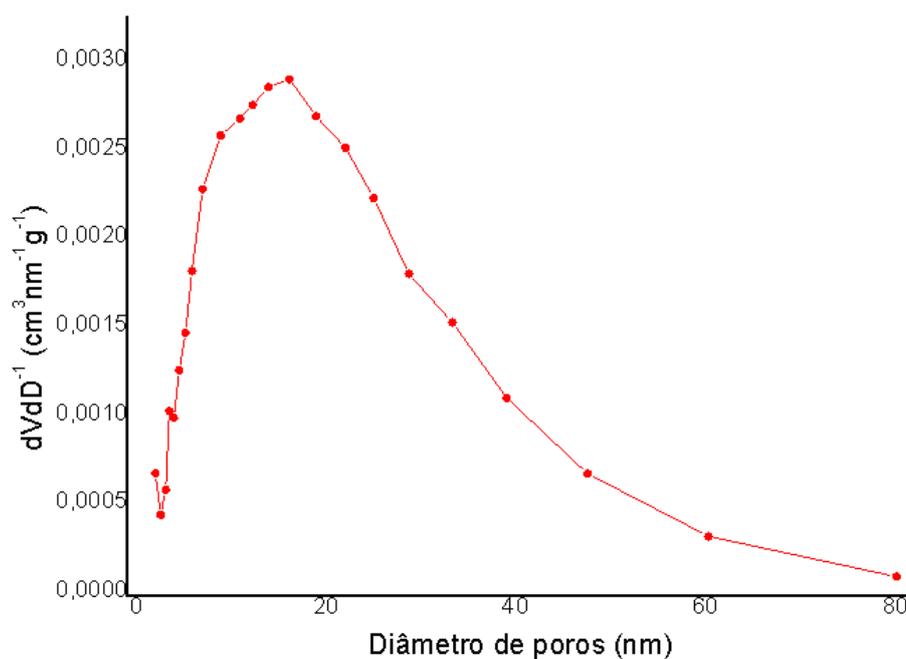
Fonte: Autor, 2016.

A partir da Figura 6 observa-se que a passante e a retida acumulada propõem uma granulação uniforme das partículas, porém com graduação não contínua. O diâmetro de *Sauter* obtido para o ensaio de distribuição granulométrica do CA *in natura* foi de 0,057 mm (Tabela 6). O diâmetro de *Sauter* fornece a relação na qual a superfície-volume é a mesma para todas as partículas.

5.1.4 Área superficial, volume e diâmetro médio de poros

Através da curva de adsorção e dessorção de nitrogênio determinou-se a área superficial específica (BET) e dados relativos à porosidade do material bioissorvente (BJH). A distribuição de tamanho de poro pode ser visualizada na Figura 7, e os valores obtidos estão representados no Quadro 2.

Figura 7 - Distribuição de tamanho de poro do CA, obtido pelo método de BJH.



Fonte: Autor, 2016.

Ao analisar a Figura 7, é possível verificar que o diâmetro médio de poros significativo está contido na faixa de 2 a 50 nm. Complementar à Figura 7, a Tabela 7 apresenta dados relativos à área superficial específica do bioissorvente e demais dados de porosidade.

Tabela 7 - Caracterização do CA pelos modelos matemáticos de BET e BJH.

Parâmetro	Resultado
Área superficial específica	0,3335 m ² g ⁻¹
Volume do poro	5,42x10 ⁻⁴ cm ³ g ⁻¹
Diâmetro de poro (4v/A)	10,0073 nm
Tamanho de poro	2,11-50 nm

Fonte: Autor, 2016.

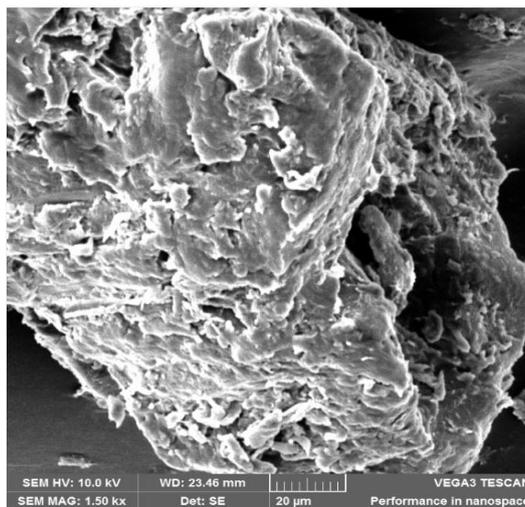
De acordo com a Tabela 7 pode-se verificar uma baixa área superficial específica, entretanto, condizente com Blázquez *et al.* (2013) que encontraram área superficial específica para o CA *in natura* de 0,16 m² g⁻¹ e volume de poros de 1,84x10⁻³ cm³ g⁻¹. Todavia, o tamanho de partícula utilizado foi ≤1 mm, enquanto nesse estudo foi ≤0,2135 mm. Segundo Nieto *et al.* (2010), os caroços de azeitona brutos (com partículas de 4,8 mm) não apresentam uma estrutura muito porosa, mas uma superfície rugosa com a presença de mesoporos e estes são da ordem 13,8 nm. O que também é apresentado por Bazzo (2015), e, que, segundo a classificação da IUPAC, diâmetro de poros compreendidos na faixa de 2 a 50 nm enquadram-se como mesoporos e estes auxiliam na adsorção de grandes moléculas, como corantes, em especial o corante VM 10B, que possui comprimento máximo longitudinal de 1,33 nm.

5.1.5 Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura

O caroço de azeitona *in natura* foi analisado morfológicamente através da técnica de Microscopia eletrônica de varredura, conforme ilustra a Figura 8.

A estrutura morfológica do CA *in natura* apresenta características fibrosas, com forma irregular e com visíveis protuberâncias e cavidades, característico de materiais lignocelulósicos, os quais podem auxiliar no processo de adsorção de corantes, como o VM 10B.

Figura 8 – Fotomicrografia eletrônica (MEV) do CA *in natura* (ampliação 1500x)

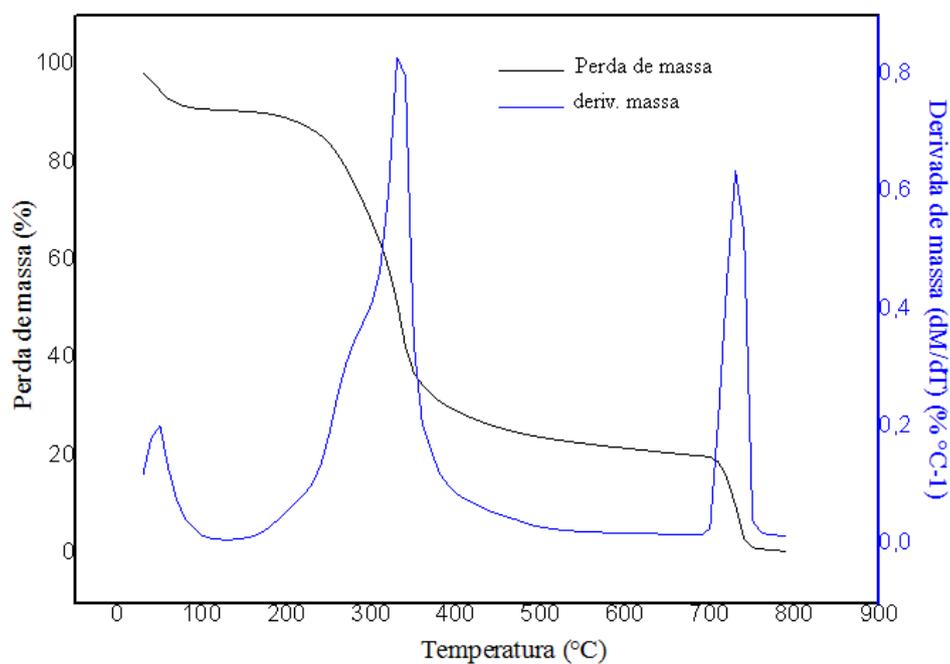


Fonte: Autor, 2016.

5.1.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica do CA *in natura* foi estudada a partir da técnica de análise gravimétrica (Figura 9), permitindo identificar os possíveis componentes do CA utilizado para este estudo, degradados mediante pirólise.

Figura 9 – Perfil termogravimétrico (TGA-DTG) do CA *in natura*.



Fonte: Autor, 2016.

De acordo com a Figura 9 pode-se observar o perfil termogravimétrico, isto é, a decomposição em massa do CA *in natura*, na faixa de temperatura de 0 a 800°C. A perda de massa deu-se a partir de 30°C, chegando-se em um residual mássico final de 0,6% ao atingir 800°C. Podem ser constatados 3 picos de decomposição, a saber, nas temperaturas de 70°C, 320°C e 730°C.

A perda de massa inicial, de 7,32%, até 100°C, pode estar associada à água contida na amostra, assim como podem estar relacionadas à degradação de compostos fenólicos, também detectada em análise de grupos funcionais (titulação de *Boehm*), neste estudo.

Na faixa de 250°C a 350°C ocorre a maior perda de massa, com 46,93%, atribuído à pirólise de lignina e celulose, também detectados em análise complementar neste estudo (5.1.2). Na sequência, observa-se contínua perda, 350°C a 700°C, com 35,68% em massa, também associada aos componentes lignocelulósicos.

E ainda, verifica-se, nova degradação na faixa de 700°C a 750°C, todavia, com menor perda de massa, isto é, apresentando maior estabilidade térmica, sendo registrada perda de 18,5%. A partir da temperatura de 750°C ainda há uma pequena perda de massa, 0,75%, correspondente às frações mais duras da lignina.

5.1.7 Análise de grupos funcionais

As análises de grupos funcionais foram realizadas através das técnicas de titulação de *Boehm* e FTIR-ATR a fim de determinar qualitativamente e quantitativamente os grupos funcionais que possuem influência no processo de adsorção do corante VM 10B utilizando o CA como biossorvente.

A caracterização dos grupos de superfície no CA pôde ser determinada através do método de titulação de *Boehm*. Esses valores permitem identificar quais são os grupos funcionais que realmente influenciam no processo de adsorção. A Tabela 8 apresenta a relação de valores encontrados para acidez total e basicidade total.

Tabela 8 – Quantidade de grupos ácidos e básicos pelo método de titulação de *Boehm*.

Grupos ácidos	
Carboxílicos (-COOH)	0,16±0,01 mmol g ⁻¹
Fenólicos (-AR-OH)	0,08±0,005 mmol g ⁻¹
Lactonas (-COOR)	0,864±0,01 mmol g ⁻¹
Total de grupos ácidos	1,104±0,03 mmol g ⁻¹
Grupos básicos	
Total de grupos básicos (-OH)	0,24±0,01 mmol g ⁻¹

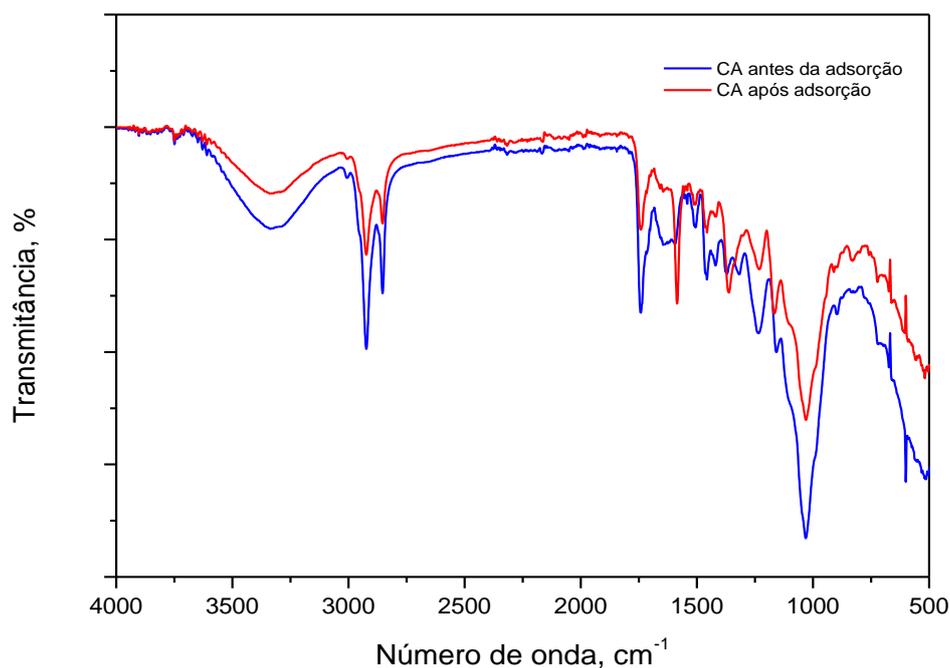
Fonte: Autor, 2016.

Segundo a Tabela 8, que representa os resultados do teste de titulação de *Boehm* para determinar o quantitativo de grupos funcionais ácidos e básicos da superfície foi possível detectar a predominância de grupos lactonas (0,864 mmol g⁻¹) frente aos ácidos carboxílicos e fenólicos, no que tange os grupos ácidos. Os grupos básicos em comparação ao montante de grupos ácidos estão presentes em menor quantidade, isto é, os mecanismos de adsorção estão diretamente ligados à presença dos grupos ácidos na superfície do CA.

De acordo com Lopes (2012) *apud* Villacañas *et al.* (2006) a presença de grupos funcionais com elevado teor de oxigênio, tais como grupos carboxílicos, anidridos carboxílicos, fenóis e lactonas, são responsáveis por conferir um caráter de superfície ácido ao material, o que confirma o valor encontrado para pH e pH_{pcz} do CA. Postai (2013) afirma que a presença de grupos lactônicos favorece o processo de adsorção de corantes catiônicos, tal como o VM 10B, objeto desse estudo.

A técnica de espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR-ATR) permite identificar, qualitativamente, os grupos funcionais presentes no adsovente. Ademais, permite identificar quais as mudanças nesses grupos químicos do biossorvente ocorreram, além de possíveis formações de componentes, e que podem auxiliar positivamente no processo de adsorção. Assim, o caroço de azeitona foi submetido à análise por FTIR-ATR antes e após a adsorção e o espectro obtido pode ser visualizado na Figura 10.

Figura 10 - Análise na região do infravermelho do CA *in natura* antes e após adsorção do corante VM 10B.



Fonte: Autor, 2016.

Através da Figura 10 pode-se verificar que após o processo de adsorção há diminuição de algumas bandas vibracionais, além do surgimento de uma nova banda vibracional em 1505 cm^{-1} . A banda de vibração no comprimento de onda de 1031 cm^{-1} é correspondente a uma região relacionada à celulose (Sousa Neto, 2012) ou ainda à lignina, sendo possível a presença de grupos OH na estrutura, predominando na camada de adsorção (Carvalho, 2013), grupos funcionais também comprovada existência no biossorbente, através do método de titulação de *Boehm*. Na frequência de 1234 cm^{-1} pode-se associar o grupo C=O do anel siringil derivado do álcool sinapílico, molécula precursora da lignina (Souza *et al.*, 2013) ou ainda da ligação C-O de éteres aromáticos e vinílicos.

Uma banda vibracional menor é detectada em 1505 cm^{-1} que pode estar relacionada à ligação N-H, caracterizada por aminas e amidas secundárias, sendo a ligação $=\text{NH}_2^+$ característica da estrutura molecular do corante violeta de metila 10B; já Souza *et al.* (2013) associa a banda de 1506 cm^{-1} ao esqueleto aromático referente à lignina.

A banda vibracional correspondente a 1741 cm^{-1} está na faixa de 1730 e 1746 cm^{-1} , que segundo Mendes da Silva (2012) podem ser atribuídas à vibração de estiramento da ligação

C=O, devido a grupos carboxílicos (-COOH, COOCH₃) e pode ser atribuído aos ácidos carboxílicos ou seus ésteres, reafirmada por Góes (2013), Souza *et al.* (2013) e Ramos (2006).

De acordo com Góes (2013), a banda apresentada em 2853 cm⁻¹ corresponde a grupos C-H. Carvalho (2013) também afirma que a faixa de comprimento de onda de 2925 a 2850 cm⁻¹ pode estar relacionada à retirada de óleo residual e corresponde a estiramentos simétricos e assimétricos de grupos CH₂ e CH₃. Santos (2011) delimita essa faixa salientando que em 2851 cm⁻¹ tem-se deformação assimétrica de grupos CH₂. Bazzo (2015) reafirma as proposições anteriores, na qual a faixa de 2852 a 2856 cm⁻¹ está relacionada a estiramentos assimétricos e simétricos da ligação C-H do grupo CH₂, podendo ser atribuídos a componentes lipídicos presentes no CA.

Outra banda vibracional mais pronunciada no comprimento de onda de 2923 cm⁻¹ também pode estar associado a estiramento C-H do grupo CH₂, apresentado por Toaldo (2015), Bazzo (2015) e Góes (2013). Santos (2011) relata o comprimento de onda em 2921 cm⁻¹ como uma deformação axial de CH₂-N- (C-N).

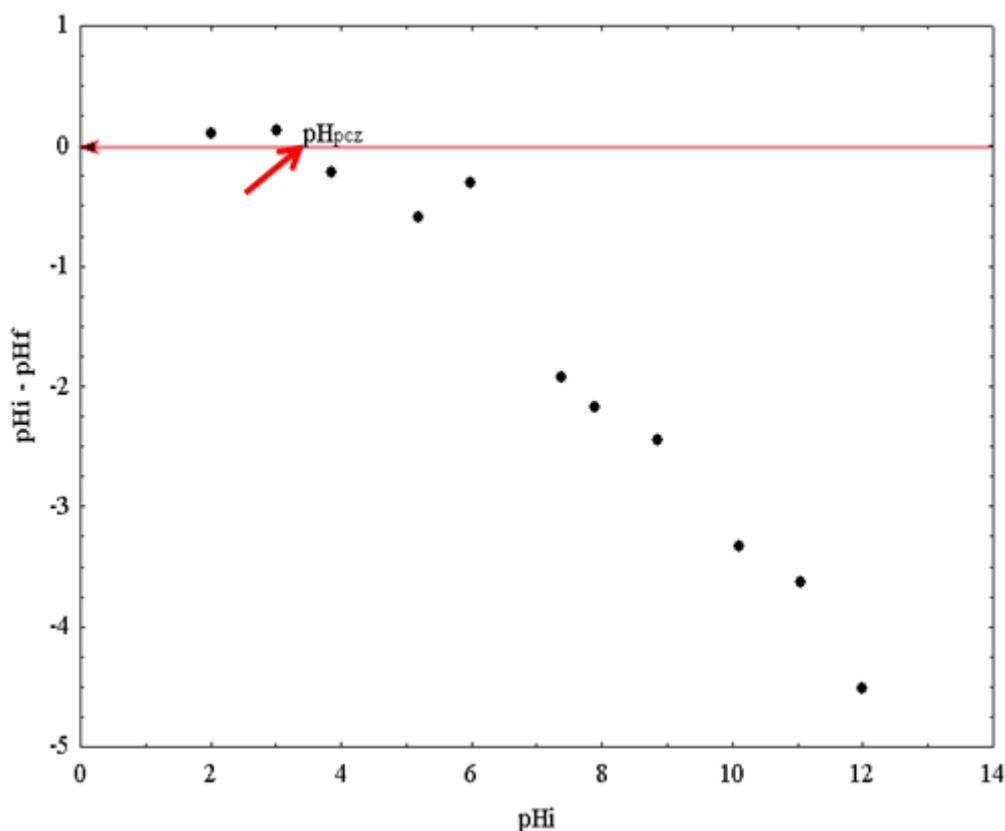
Por fim, tem-se uma banda menos intensa em 3336 cm⁻¹, que de acordo com Goés (2013) é relativo ao grupo OH, reafirmada por Santos (2011) que salienta ser proveniente de alcoóis, enquanto Carvalho (2013) afirma serem grupamentos OH típicos de materiais lignocelulósicos. A análise no infravermelho mostra que o CA apresenta na sua composição grupos químicos como OH, COOH, C=O e C-O grupos estes responsáveis pela interação entre CA e as moléculas do corante em solução.

5.1.8 Ponto de carga zero

O teste de ponto de carga zero ou pH no ponto de carga zero permite identificar o valor de pH no qual a adsorção será favorecida, a partir das características do material biossorvente. Basicamente, tem-se que em valores de pH menores que o pH_{pcz} a superfície do CA possui carga líquida positiva, enquanto que em valores de pH maiores que o pH_{pcz} a carga líquida é negativa, propiciando a adsorção para corantes catiônicos, de carga positiva, como ocorre com o violeta de metila 10B (BAZZO, 2015).

Após seguir a metodologia descrita em 4.4.8, foi possível desenvolver o perfil do pH no ponto de carga zero, e este é ilustrado na Figura 11.

Figura 11 – Estudo do pH no ponto de carga zero.



Fonte: Autor, 2016.

Através da Figura 11 foi possível constatar que o pH no ponto de carga zero corresponde a 3,45 para o CA. Em pH menores que o pH_{pcz} identificado a adsorção seria desfavorecida, uma vez que haveria a repulsão de cargas eletrostáticas entre corante e a superfície do material. Contrariamente, valores de pH acima de 3,45 favorecem o processo de adsorção. O valor de pH_{pcz} encontrado para o CA nesse estudo está coerente com os resultados obtidos com caroço de azeitona por Moubarik e Grimi (2014).

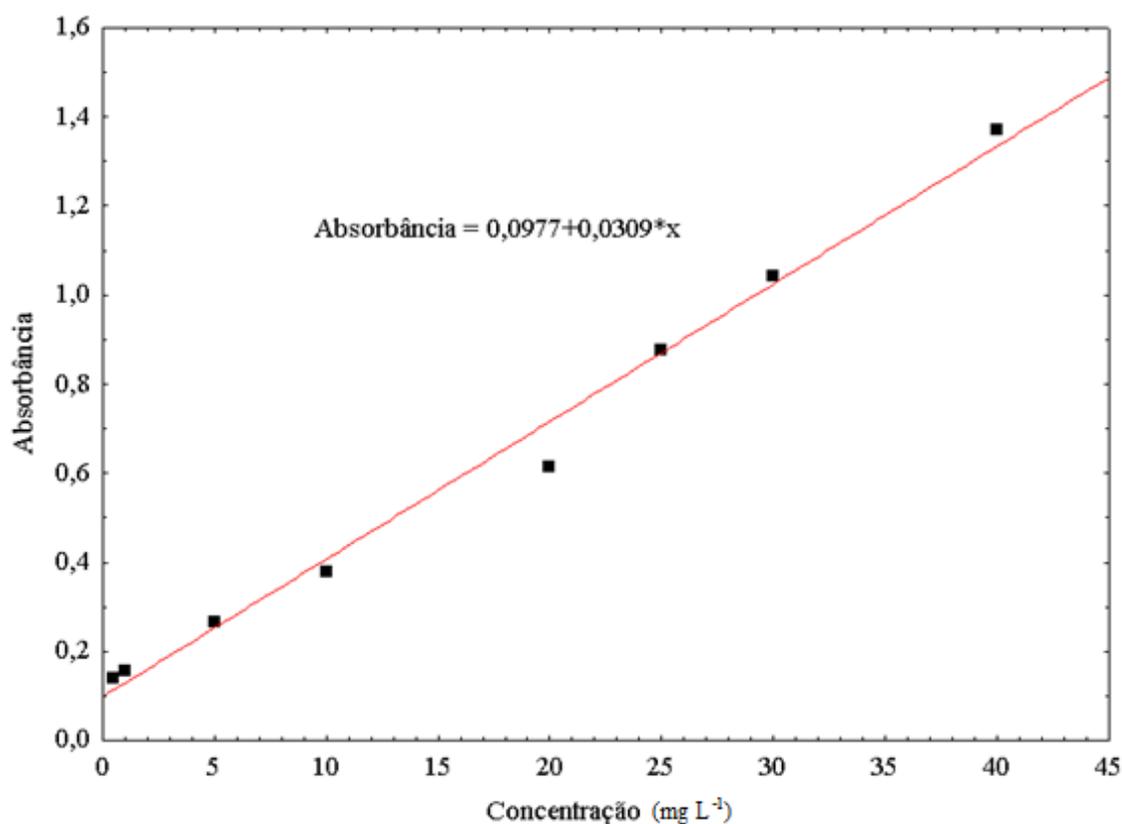
5.2 Estudo de adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados em duplicata, para o qual foram avaliados os efeitos da massa de CA, velocidade de agitação, pH da solução, concentração inicial de corante tempo de contato e temperatura, todos descritos a seguir.

5.2.1 Análise quantitativa do violeta de metila 10B

A análise quantitativa do corante violeta de metila 10B em solução aquosa foi realizada mediante a confecção de uma curva analítica (calibração) com soluções padrões do corante em diferentes concentrações (mg L^{-1}). As quantidades de violeta de metila 10B em solução foram determinadas através da espectroscopia de absorção na região do visível considerado o comprimento de onda de máxima absorção do corante (590 nm). A curva de analítica obtida pode ser visualizada na Figura 12.

Figura 12 - Curva analítica do corante VM 10B em solução aquosa.



Fonte: Autor, 2016.

A curva analítica (Figura 12) apresenta um coeficiente de determinação linear, R^2 , de 0,9900. Com base na curva analítica estimou-se o limite de detecção (LD) que representa a menor concentração do analito e que pode ser detectado. O limite de detecção encontrado foi $2,13 \text{ mg L}^{-1}$ obtido a partir da Equação 39.

$$LD = 3,3 * \frac{s}{S} \quad (39)$$

em que s é o desvio padrão de 20 leituras do branco analítico; enquanto que S é a inclinação ou “*slope*” ou coeficiente angular da curva analítica.

Para obter o desvio padrão utiliza-se a Equação 40.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad (40)$$

em que x_i é o valor do branco obtido para cada amostra i , \bar{x} é a média dos valores de branco obtidos e N o número de amostras.

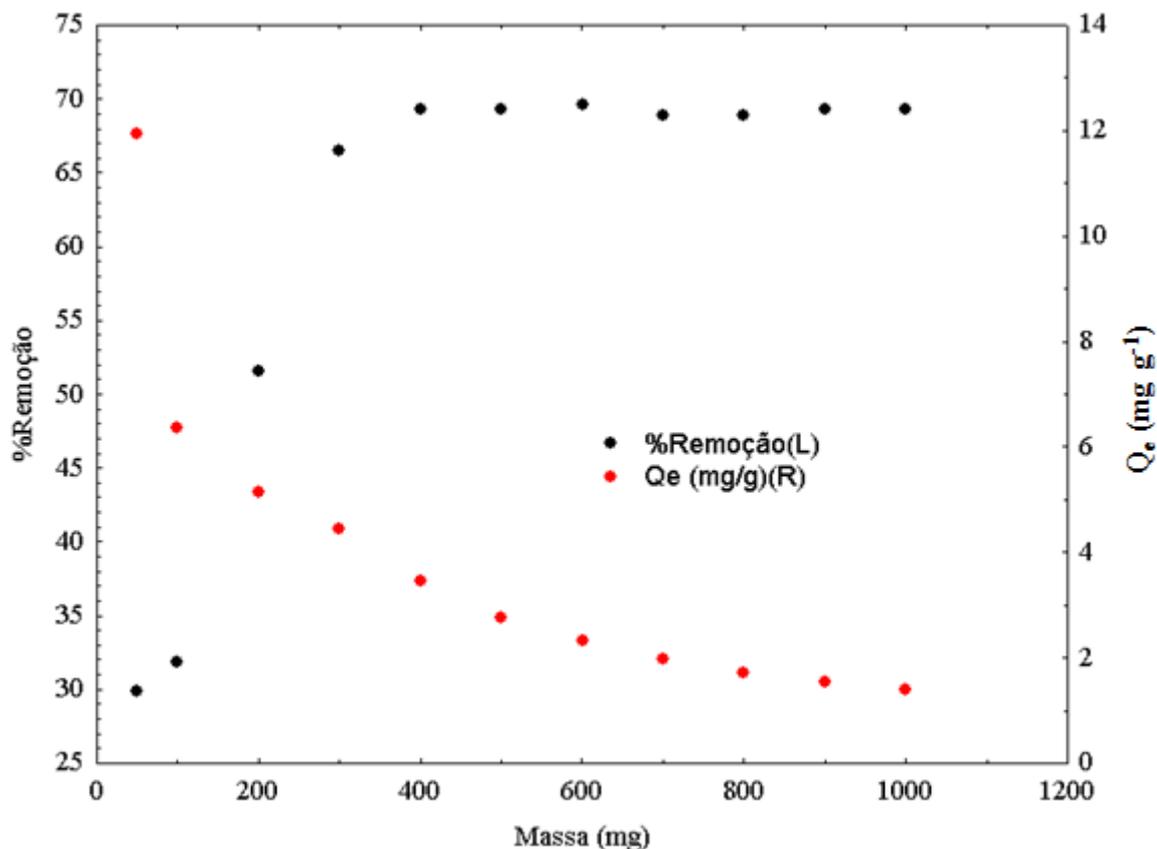
O limite de quantificação (LQ), a menor concentração de uma substância que pode ser quantificada com valores aceitáveis para precisão e exatidão pelo método empregado, obtido com base na curva analítica foi de 6,47 mg L⁻¹. Os critérios utilizados para o LD podem ser aplicados para o LQ, utilizando a relação 10:1, ou conforme a Equação 41.

$$LQ = 10 * \frac{s}{S} \quad (41)$$

5.2.2 Efeito da quantidade de adsorvente

A quantidade de CA a ser utilizada nos ensaios de adsorção foi determinada através da metodologia descrita anteriormente, e o percentual de remoção e quantidade adsorvida da solução de corante violeta de metila 10B sob influência da massa pode ser visualizada na Figura 13.

Figura 13 - Influência da quantidade de CA no processo de adsorção do corante VM 10B ($C_o=40 \text{ mg L}^{-1}$).



Fonte: Autor, 2016.

Através da Figura 13 pode-se constatar num primeiro momento que o aumento da quantidade de massa utilizada proporciona um maior percentual de remoção do corante, entretanto, observa-se também que a um certo estágio quanto maior a massa utilizada, menor é a quantidade de corante adsorvida por grama de CA. Isto também foi constatado por Toaldo (2015), que salienta que esta diminuição de Q_e pode estar relacionada à sobreposição ou agregação de sítios disponíveis na adsorção, isto é, há uma diminuição da área superficial total disponível e aumento do percurso para a difusão.

Nieto *et al.* (2010) em estudos de adsorção de íons metálicos utilizando caroços de azeitona como biossorvente também apresenta algumas hipóteses, como (i) os locais de adsorção permanecem insaturados durante a reação de adsorção, (ii) a aglomeração de partículas de biomassa em altas concentrações reduz a área superficial externa disponível, (iii)

em altas concentrações de biomassa, a interação de partículas pode causar dessorção dos íons metálicos na área superficial.

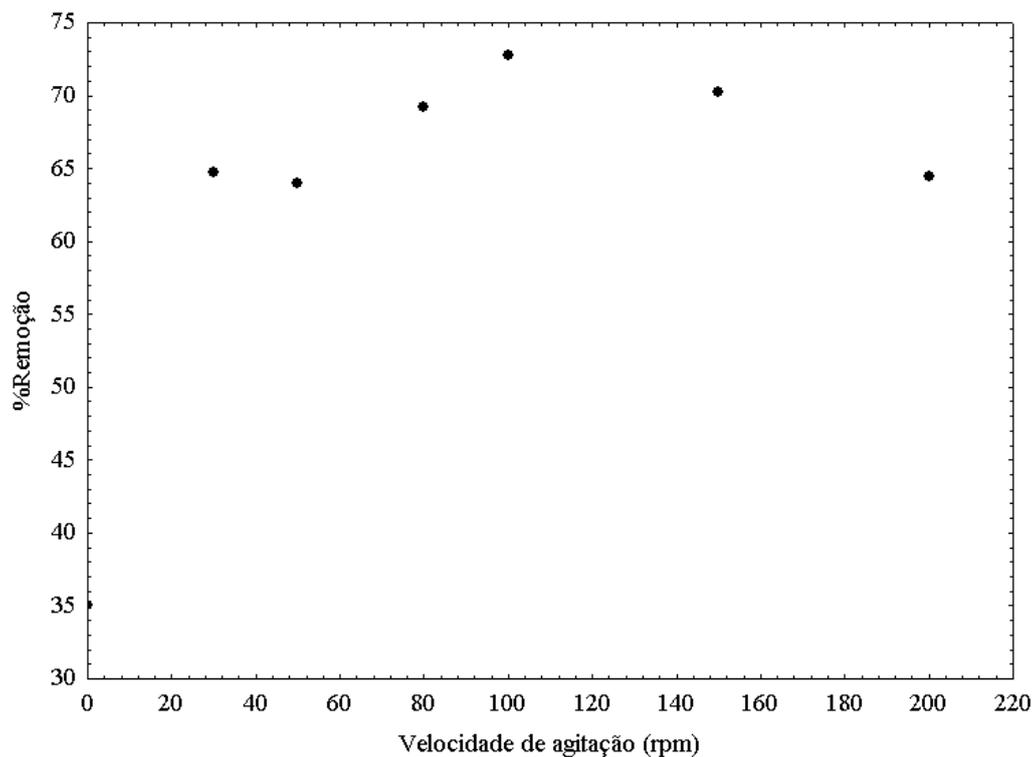
Assim, o valor adotado para os ensaios de adsorção subsequentes foi de 500 mg de massa de CA, uma vez que os valores posteriores apresentam variação percentual de remoção na faixa de 1%, não justificando uso de maiores quantidades. O que também foi constatado por Errais *et al.* (2011) *apud* Carvalho (2013), que explicam que a utilização de maiores quantidades de massa posteriores a valores constantes de remoção apenas geraria um excesso de sítios livres, não auxiliando significativamente no processo de adsorção.

5.2.3 Efeito da velocidade de agitação

Sabe-se que a velocidade de agitação pode influenciar no processo de adsorção, e, segundo Toaldo (2015) está ligada a distribuição de soluto na solução e formação de camada limite externa. O aumento do percentual de remoção aumenta com o aumento da velocidade de agitação, pois diminui a resistência à camada limite, aumentando a mobilidade em solução e reduz o processo de transferência de massa externo. Todavia, existem limítrofes à velocidade de agitação, pois no decorrer do processo de adsorção ocorrem interações físicas entre corante e biossorvente, e, altas velocidades de agitação podem dificultar essas interações físicas intermoleculares e reduzir a capacidade adsortiva. O comportamento do processo de adsorção sob influência de diferentes velocidades de agitação pode ser visualizado na Figura 14.

Com base na Figura 14, observa-se que há um aumento de aproximadamente 40% no percentual de remoção do corante violeta de metila 10B em solução quando a velocidade de agitação passa de 0 a 100 rpm, e posteriormente, ocorre diminuição desse percentual, e isto pode estar ligado à diminuição das interações físicas nas moléculas de corante-adsorvente. Para tanto, foi tomado como velocidade de agitação ideal para a adsorção de VM 10 B, 100 rpm.

Figura 14 - Influência da velocidade de agitação no processo de adsorção do corante VM 10B por CA.

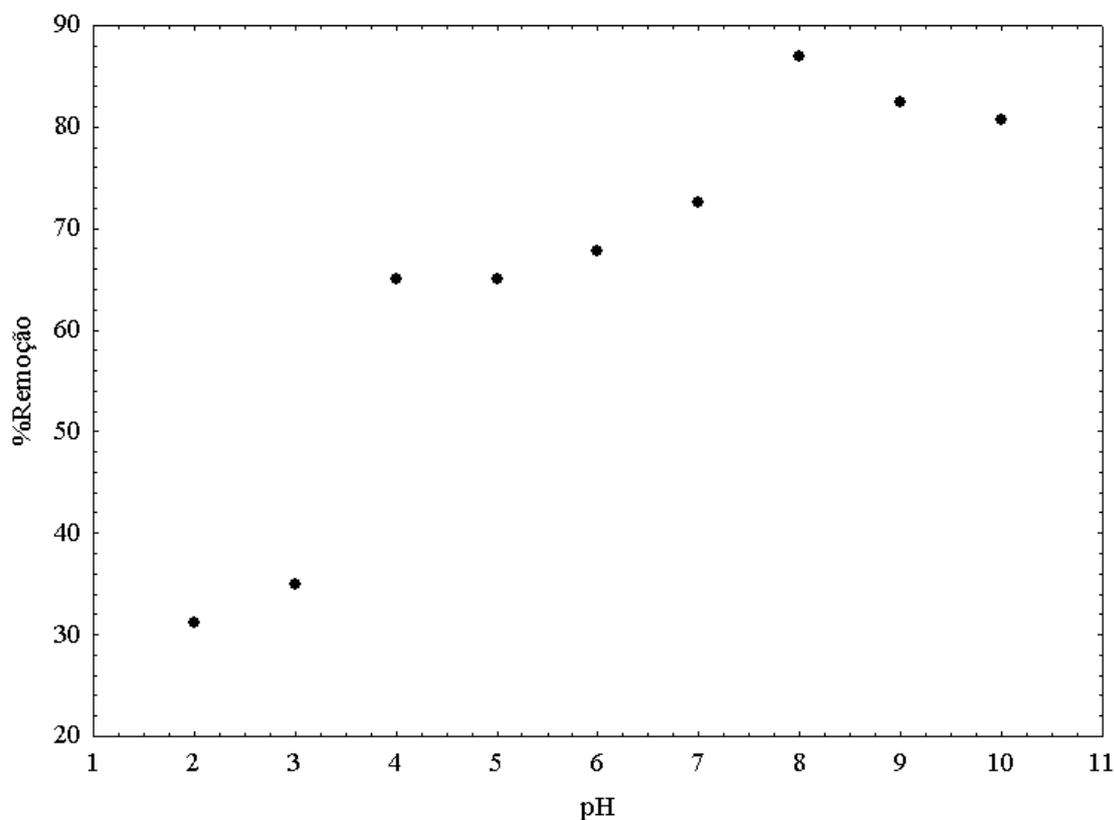


Fonte: Autor, 2016.

5.2.4 Efeito do pH da solução

O pH exerce um papel fundamental no processo de adsorção e está intimamente ligado às propriedades de superfície e ao grau de protonação do bioissorvente, modificando o grau de ionização do bioissorvente em solução e a carga superficial e dissociação de grupos funcionais, assim como dos sítios atômicos presentes (TOALDO, 2015). Em vistas a analisar o efeito do pH no processo adsortivo, avaliou-se diferentes valores de pH e o percentual de remoção obtido para cada ensaio. A influência do pH na adsorção de corante violeta de metila 10B com a utilização CA como adsorvente é apresentada na Figura 15.

Figura 15 - Efeito do pH da solução no percentual de remoção de 40 mg L⁻¹ do corante VM 10B por CA.



Fonte: Autor, 2016.

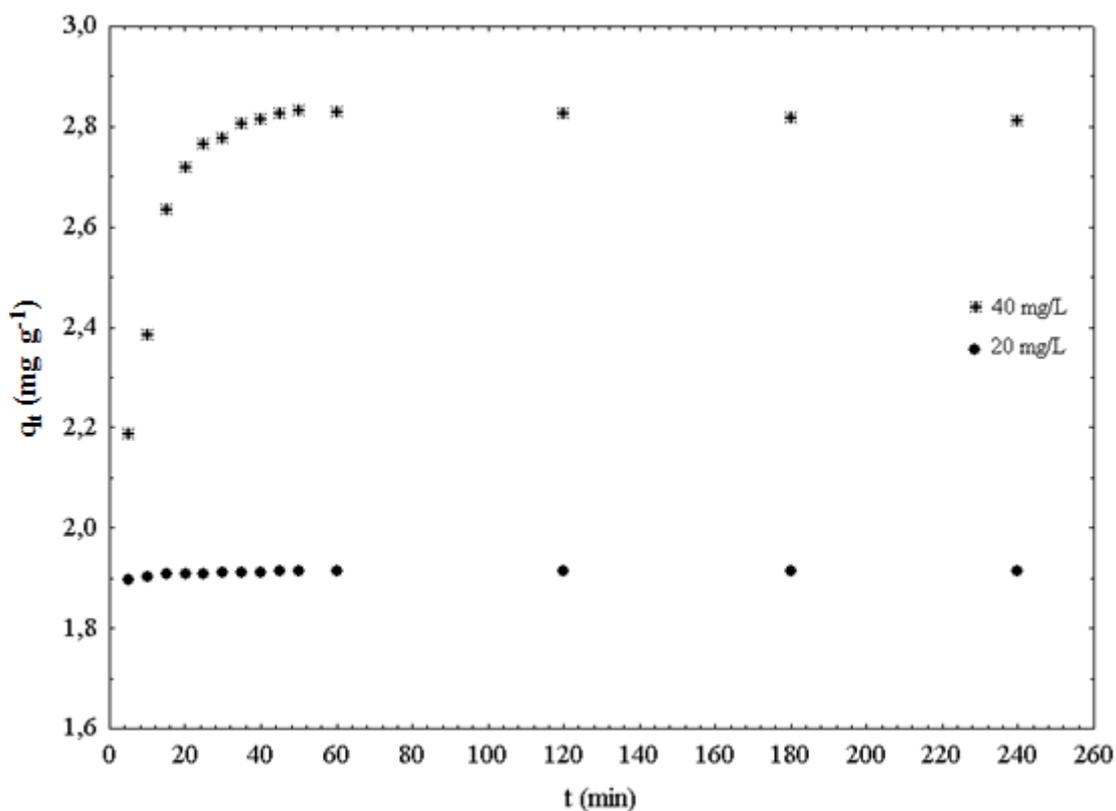
Inicialmente, poderia se prever que a influência do pH na remoção do corante VM 10B se daria a partir de 3,45, que é o pH_{pcz} , o que é reafirmado através da Figura 13, onde observa-se um percentual de remoção da ordem de 35% para o pH 3,0 (baixo percentual de remoção) e aproximadamente 30% para o pH 2,0. Isto ocorre devido à competição dos íons H^+ e moléculas do corante VM 10B por sítios ativos. Entretanto, quando a adsorção ocorreu em pH 4,0, há um salto considerável na remoção para 65%, atingindo seu máximo poder de remoção (87%) no pH 8,0 (valor adotado para os estudos de adsorção).

Este estudo foi realizado nos pHs da faixa de 2 a 10, pois em valores abaixo ou acima desta faixa ocorre mudança de cor: coloração azul para $pH < 2,0$ e descoloração para $pH > 10,0$, tornando o corante instável (TOALDO, 2015).

5.2.5 Efeito do tempo de contato e a concentração inicial de corante

A partir da definição dos parâmetros ideais e essenciais para a adsorção do corante VM 10B no CA, foi avaliada a capacidade de remoção do corante nas concentrações de 20 mg L⁻¹ e 40 mg L⁻¹ em função do tempo e nas temperaturas de 25°C e 60°C. As Figuras 16 e 17 apresentam o comportamento de remoção.

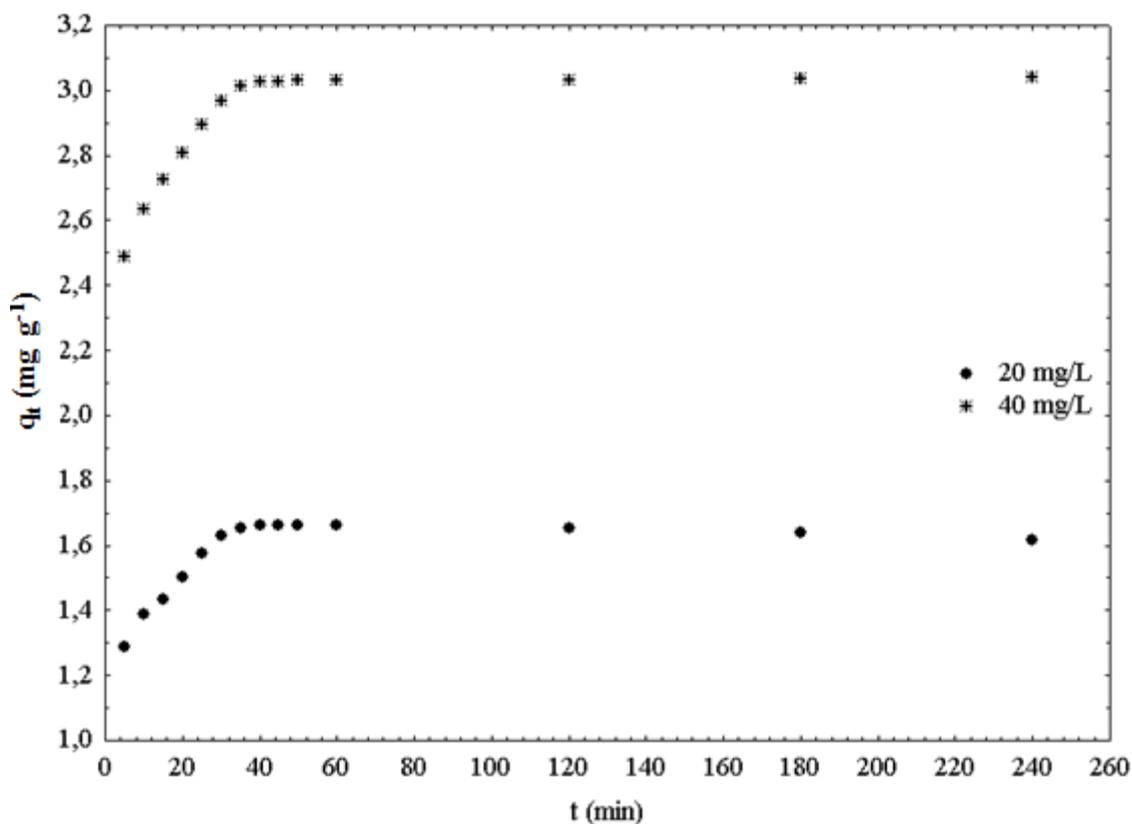
Figura 16 - Influência da concentração inicial de corante VM 10B e do tempo de contato na capacidade de adsorção do CA à temperatura de 25°C.



Fonte: Autor, 2016.

A Figura 16 ilustra o perfil obtido no processo de remoção de VM 10B, na qual se pode observar que na concentração de 20 mg L⁻¹ a capacidade de remoção não obteve grandes variações ao longo do tempo, enquanto que para a concentração inicial de 40 mg L⁻¹, o tempo de equilíbrio, onde se obteve maior capacidade de remoção foi em 45 min.

Figura 17 - Influência da concentração inicial de corante VM 10B e do tempo de contato na capacidade de adsorção do CA à temperatura de 60°C.



Fonte: Autor, 2016.

A Figura 17 permite reiterar que o tempo de equilíbrio tanto para a concentração inicial de 20 mg L⁻¹ quanto 40 mg L⁻¹ foi alcançado em 45 min. Assim, o tempo de contato mínimo a ser estabelecido para a solução aquosa de VM 10B e o biossorvente CA foi de 45 min.

5.3 Estudos cinéticos de adsorção

O estudo de cinética de adsorção avaliou a capacidade com que o CA *in natura* realizou o processo de remoção do corante VM 10B em função do tempo. Os dados cinéticos levaram em consideração as concentrações de 20 mg L⁻¹ e 40 mg L⁻¹, assim como as temperaturas de 25°C e 60 °C.

Para este estudo foram considerados os modelos cinéticos não lineares, pseudoprimeira ordem e pseudossegrunda ordem, *Elovich* e Difusão intrapartícula, em vistas dos erros experimentais associados que não permitiram linearização, pois se linearizados, comprometeriam a manipulação dos dados obtidos.

Os métodos de comparação entre os modelos cinéticos empregados a fim de determinar em qual modelo os dados experimentais melhor se ajustam foi o coeficiente de determinação ajustado, R^2_{adj} (Equação 42), e o qui-quadrado estatístico, χ^2 .

$$R^2_{adj} = 1 - (1 - R^2) \left(\frac{N-1}{N-p-1} \right) \quad (42)$$

em que N é o número de experimentos e p o número de parâmetros do modelo utilizado.

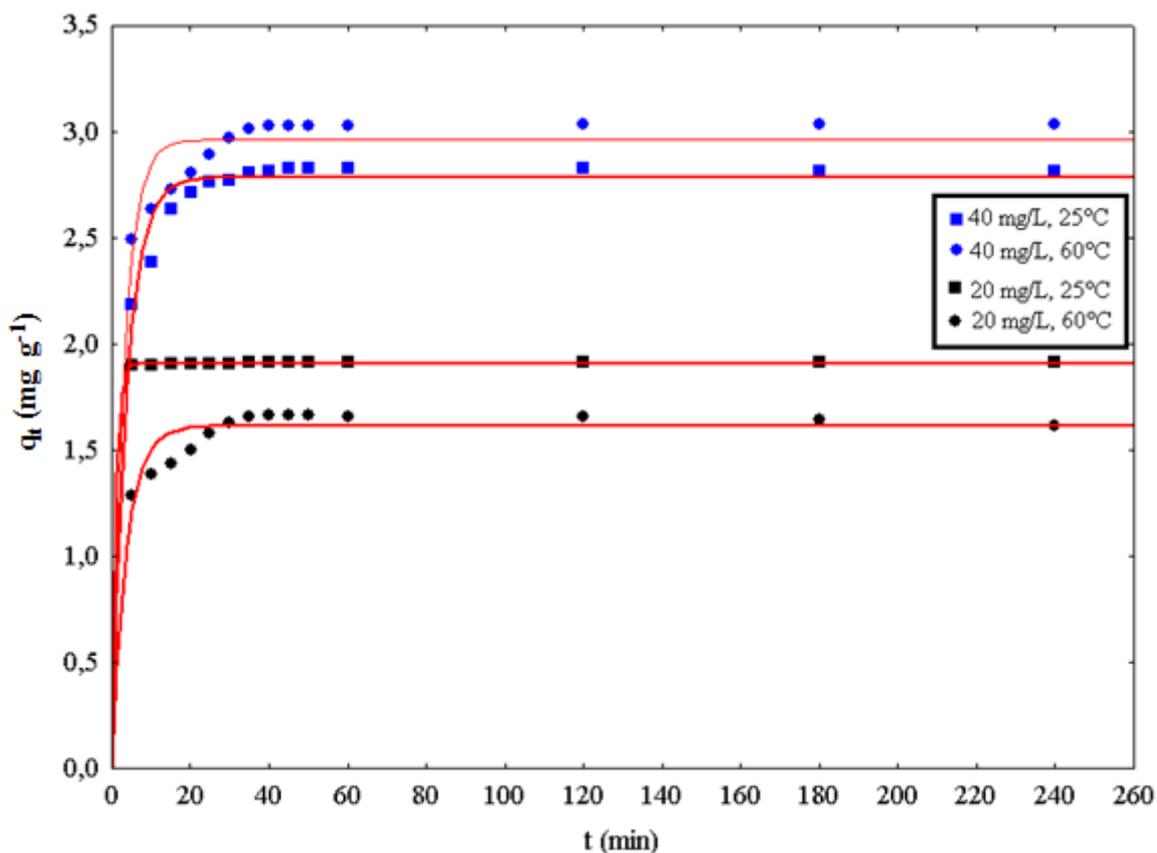
O χ^2 permite comparar ponto a ponto diferenças experimentais e o modelo cinético adotado. Quanto menor o valor de χ^2 obtido, mais adequado torna-se o modelo. Enquanto que, através do coeficiente de determinação, R^2 , tem-se que quanto mais próximo de 1,0, maior será a adequação dos dados experimentais ao modelo cinético.

Foi utilizado o programa *Statistica 7.0* para a obtenção dos coeficientes de determinação e qui-quadrado estatístico, partindo-se de iterações pelos métodos de *Quasi-Newton* e *Simplex*, através dos valores observado e predito.

5.3.1 Cinética de adsorção

Os dados experimentais de adsorção com concentrações de 20 mg L⁻¹ e 40 mg L⁻¹ em função do tempo (5 a 240 min) foram ajustados ao modelo de cinética de pseudoprimeira ordem, conforme descreve a Equação 3. A Figura 18 apresenta o ajuste desses dados experimentais ao modelo cinético de pseudoprimeira ordem.

Figura 18 – Ajuste do modelo cinético de adsorção de Pseudoprimeira ordem e dados experimentais para adsorção do VM 10B por CA: $C_o = 20$ e 40 mg L^{-1} de corante; $T = 25^\circ\text{C}$ e 60°C ; massa de biossorvente 500 mg ; $\text{pH } 8,0$.



Fonte: Autor, 2016.

Concomitantemente, foi possível obter através da aplicação do modelo cinético de pseudoprimeira ordem nas temperaturas de 25°C e 60°C , os parâmetros Q_e exp (quantidade de corante adsorvida no equilíbrio experimental), k_1 (constante de tempo de primeira ordem), coeficiente de determinação, R^2 e qui-quadrado estatístico, Chi^2 , que por sua vez, são apresentados nas Tabelas 9 e 10.

Tabela 9 - Parâmetros cinéticos para o modelo de pseudoprimeira ordem a 25°C.

	20 mg L ⁻¹	40 mg L ⁻¹
Q _e exp (mg g ⁻¹)	1,91	2,78
Q _e calculado (mg g ⁻¹)	1,91	2,82
k ₁ (min ⁻¹)	0,99	0,267
R ²	0,727	0,908
Chi ²	0,728x10 ⁻⁴	0,0342

Fonte: Autor, 2016.

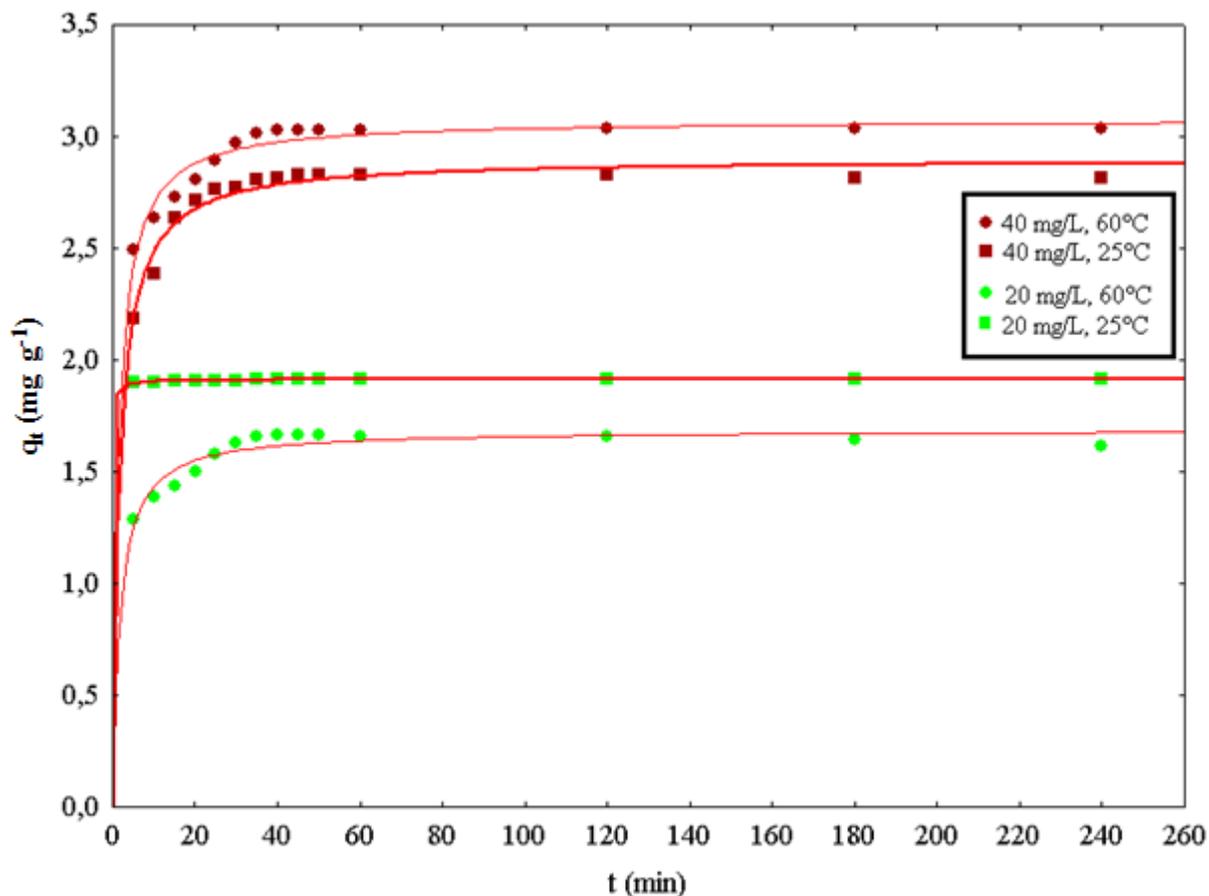
Tabela 10 - Parâmetros cinéticos para o modelo de pseudoprimeira ordem a 60°C.

	20 mg L ⁻¹	40 mg L ⁻¹
Q _e exp (mg g ⁻¹)	1,61	2,96
Q _e calculado (mg g ⁻¹)	1,66	3,02
k ₁	0,267	0,323
R ²	0,797	0,774
Chi ²	0,0465	0,0578

Fonte: Autor, 2016.

Semelhantemente, os dados experimentais de adsorção do corante violeta de metila 10 B nas concentrações de 20 mg L⁻¹ e 40 mg L⁻¹ ao longo do tempo (5 a 240 min) foram ajustados ao modelo cinético de pseudossegunda ordem, no qual obteve-se as curvas das Figuras 19, referentes à adsorção em 25°C e 60°C.

Figura 19 - Ajuste do modelo cinético de adsorção de Pseudossegunda ordem e dados experimentais para adsorção do VM 10B por CA: $C_o = 20$ e 40 mg L^{-1} de corante; $T = 25^\circ\text{C}$ e 60°C ; massa de biossorvente 500 mg ; $\text{pH } 8,0$.



Fonte: Autor, 2016.

Paralelamente, foi possível determinar os parâmetros $Q_e \text{ exp}$, k_1 , R^2 e Chi^2 , apresentados na Tabela 11 e 12, referentes ao modelo cinético de pseudossegunda ordem.

Tabela 11 - Parâmetros cinéticos para o modelo de pseudossegunda ordem a 25°C .

	20 mg L^{-1}	40 mg L^{-1}
$Q_e \text{ exp (mg g}^{-1}\text{)}$	1,91	2,89
$Q_e \text{ calculado (mg g}^{-1}\text{)}$	1,91	2,82
k_1	11,1	0,209
R^2	0,966	0,971
Chi^2	$0,103 \times 10^{-4}$	0,0106

Fonte: próprio autor, 2016.

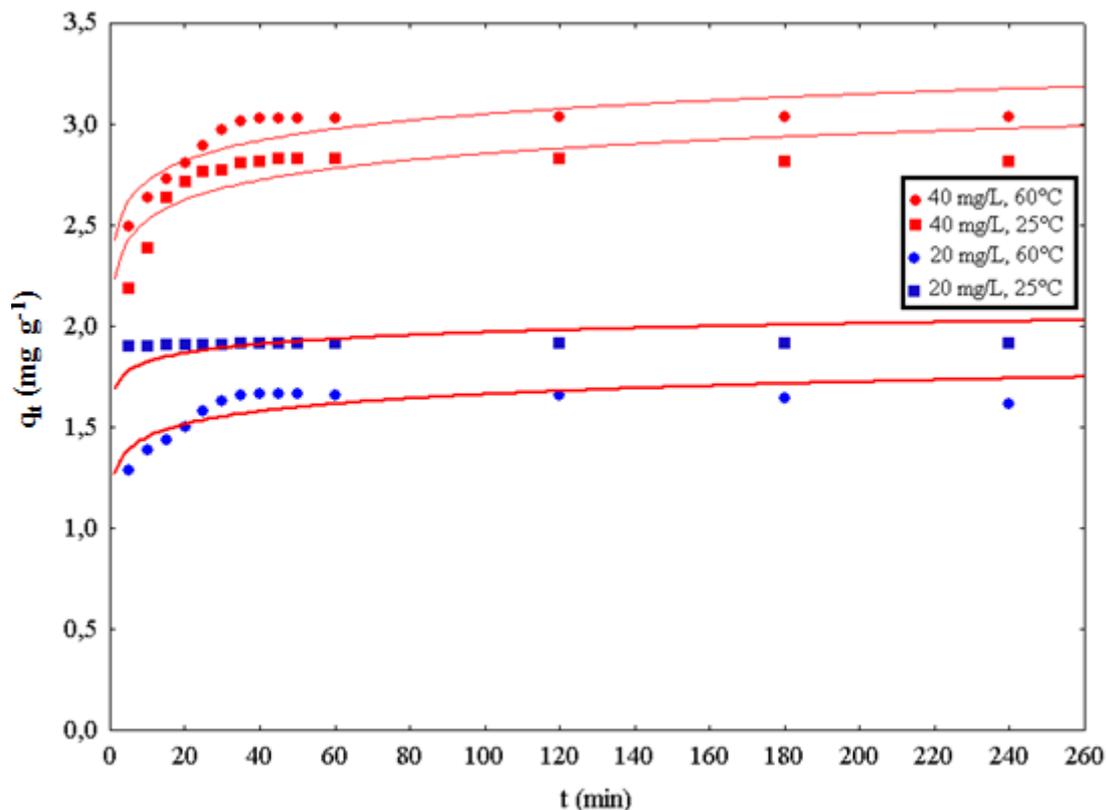
Tabela 12 – Parâmetros cinéticos para o modelo de pseudossegunda ordem a 60°C.

	20 mg L ⁻¹	40 mg L ⁻¹
Q _e exp (mg g ⁻¹)	1,68	3,08
Q _e calculado (mg g ⁻¹)	1,66	3,03
k ₂	0,335	0,236
R ²	0,933	0,956
Chi ²	0,0159	0,0126

Fonte: próprio autor, 2016.

Outro modelo aplicado foi o de *Elovich* (Figura 20), também para as concentrações de 20 mg L⁻¹ e 40 mg L⁻¹, nas temperaturas de 25°C e 60°C.

Figura 20 - Ajuste do modelo cinético de adsorção de *Elovich* e dados experimentais para adsorção do VM 10B por CA: C_o = 20 e 40 mg L⁻¹ de corante; T= 25°C e 60°C; massa de biossorvente 500 mg; pH 8,0.



Fonte: Autor, 2016.

Aplicando o modelo de *Elovich* foi possível obter a taxa inicial de adsorção, α , e a constante de dessorção, β , assim como R^2 e Chi^2 (Tabelas 13 e 14).

Tabela 13 – Parâmetros cinéticos para o modelo de *Elovich* ordem a 25°C.

	20 mg L ⁻¹	40 mg L ⁻¹
α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	2,33x10 ¹⁰	7,06x10 ⁵
β (mg g ⁻¹)	15,8	7,01
R^2	--	0,780
Chi^2	0,0270	0,0710

Fonte: Autor, 2016.

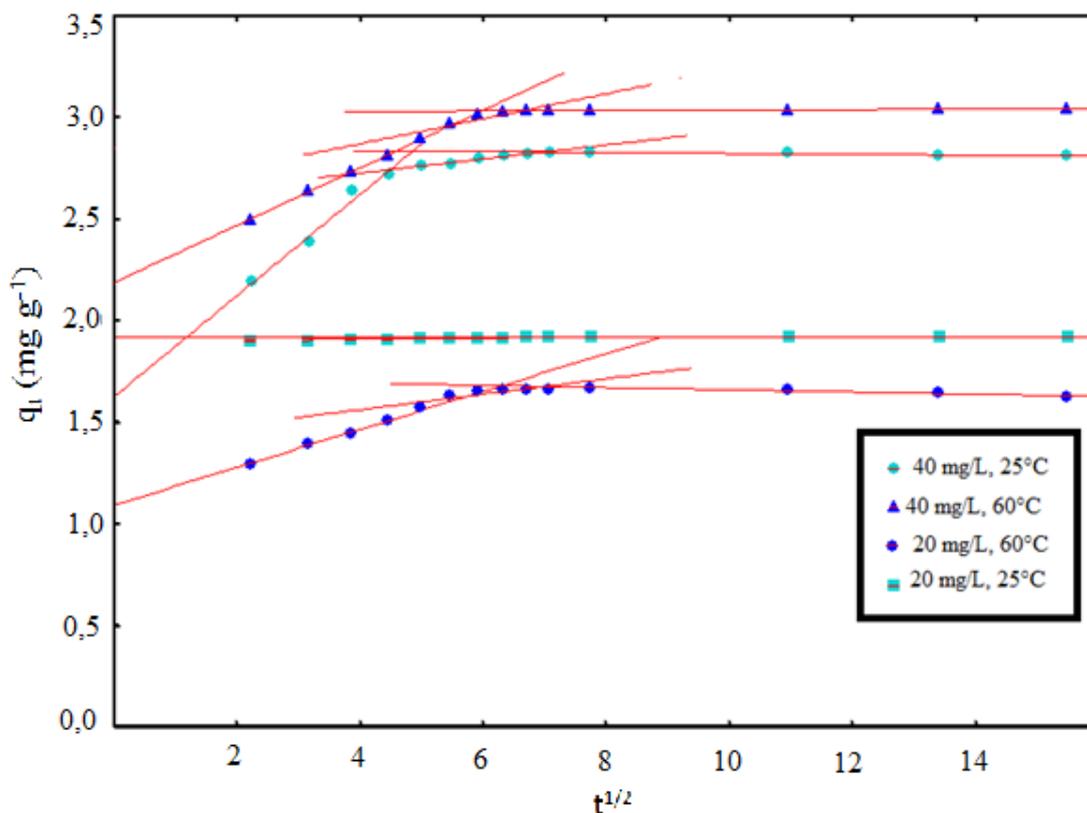
Tabela 14 – Parâmetros cinéticos para o modelo de *Elovich* ordem a 60°C.

	20 mg L ⁻¹	40 mg L ⁻¹
α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	9,39x10 ⁴	2,64x10 ⁶
β (mg g ⁻¹)	11,1	6,99
R^2	0,789	0,857
Chi^2	0,0460	0,0370

Fonte: Autor, 2016.

Por fim, aplicou-se o modelo de difusão intrapartícula, para identificar a influência da difusão no processo cinético de adsorção. A Figura 21 apresenta o comportamento obtido a partir dos dados experimentais aplicados ao modelo cinético de Difusão intrapartícula.

Figura 21 - Ajuste do modelo cinético de adsorção de Difusão Intrapartícula e dados experimentais para adsorção do VM 10B por CA: $C_o = 20$ e 40 mg L^{-1} de corante; $T = 25^\circ\text{C}$ e 60°C ; massa de biossorvente 500 mg ; $\text{pH } 8,0$.



Fonte: Autor, 2016.

Paralelamente, foi obtido com base na Figura 21 a constante cinética de difusão intrapartícula, k_{id} , e a constante C , que representa a resistência à difusão, apresentadas nas Tabelas 15 e 16, para as temperaturas de 25°C e 60°C , respectivamente.

Tabela 15 – Parâmetros cinéticos para o modelo de Difusão Intrapartícula a 25°C .

	20 mg L^{-1}	40 mg L^{-1}
$k_{id} (\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5})$	0,0022	0,0931
C	1,899	2,355
R^2	0,9611	0,9822
Chi^2	$2,3 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-5}$

Fonte: Autor, 2016.

Tabela 16 – Parâmetros cinéticos para o modelo de Difusão Intrapartícula a 60°C.

	20 mg L ⁻¹	40 mg L ⁻¹
k _{id} (mg g ⁻¹ min ^{-0,5})	0,0421	0,0680
C	1,399	2,606
R ²	0,931	0,958
Chi ²	0,102	0,103

Fonte: Autor, 2016.

A partir das Figuras 18, 19, 20 e 21, verificou-se que o modelo cinético de pseudoprimeira ordem representou mais precisamente o comportamento quanto à velocidade de adsorção na concentração de 40 mg L⁻¹, a 25°C, com um coeficiente de determinação, R², de 0,9763. Neste caso, aplica-se o fundamento do referido modelo, que diz que a ocupação dos sítios ativos é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no biossorvente. Diferentemente, para a concentração de 40 mg L⁻¹ a 60°C e para a concentração de 20 mg L⁻¹, tanto na temperatura de 25°C quanto 60°C, o modelo que representou de melhor maneira a velocidade de adsorção foi pseudossegunda ordem. O princípio do modelo de pseudossegunda ordem se baseia na quimiossorção, em que há influência de forças de valência, troca de elétrons ou ainda formação de ligações químicas.

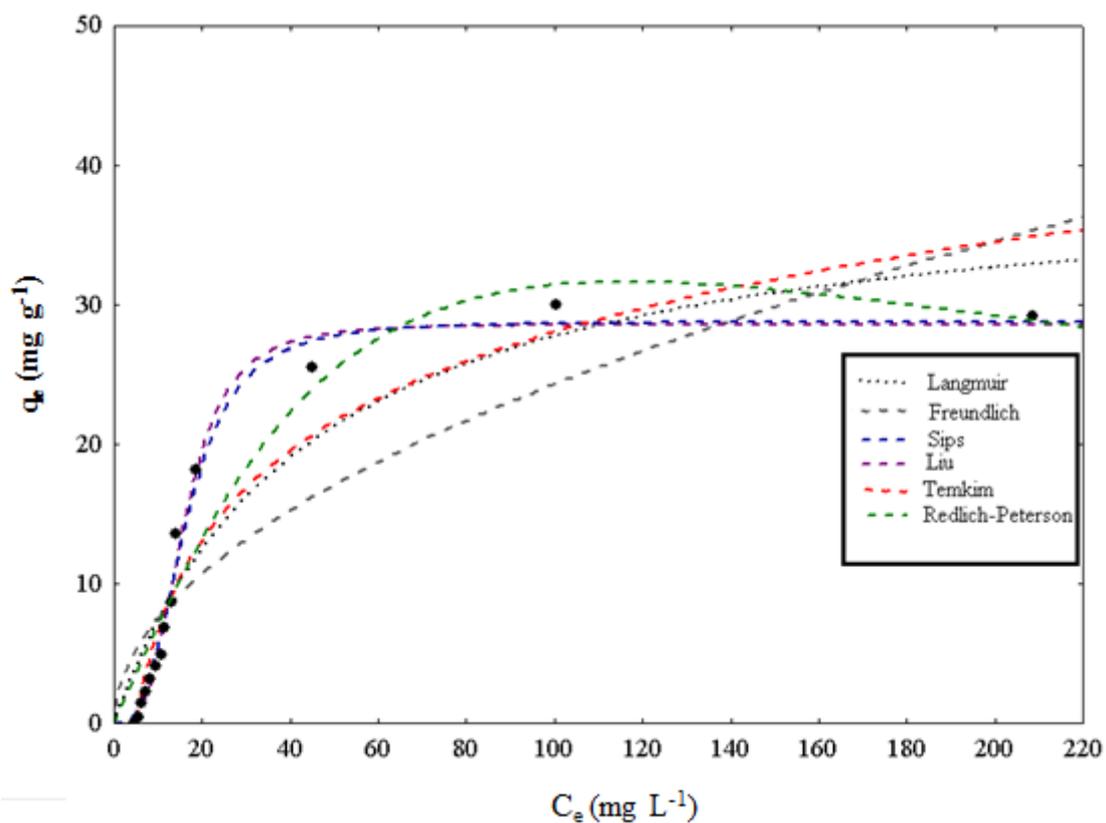
Além de possuir concentrações diferentes, essa divergência nos modelos representativos da cinética de sorção tem influência da temperatura. Variações na temperatura proporcionam mudanças na velocidade de difusão de moléculas de soluto, uma vez que há diminuição da viscosidade da solução. Isto é, um aumento de temperatura propõe aumento na difusão de adsorbato sobre a superfície externa e poros de um biossorvente; podendo, por fim, influenciar na capacidade de adsorção de um material (Silva, 2005).

5.4 Estudo de equilíbrio

O estudo de equilíbrio permite quantificar a quantidade de adsorbato retida no CA, q_e, em função da concentração de adsorbato remanescente em solução após a obtenção do equilíbrio, C_e, propriamente. A partir dos modelos de equilíbrio, é possível obter parâmetros que informam sobre o mecanismo de adsorção, a afinidade existente entre adsorbato e adsorbente, assim como as propriedades de superfície do CA em contato com o adsorbato. Para avaliar a capacidade de adsorção do VM 10B utilizando CA foram utilizados os modelos de

Langmuir, Freundlich, Sips, Liu, Temkim e Redlich-Peterson. A Figura 22 apresenta os modelos aplicados aos dados experimentais, na temperatura de 25°C.

Figura 22 - Ajustes dos modelos de isotermas de adsorção e dados experimentais para a adsorção do VM 10 B por CA em pH 8,0, massa de adsorvente 500 mg, tempo de contato de 45 minutos e temperatura de 25 °C.



Fonte: Autor, 2016.

A Tabela 17 apresenta os valores dos parâmetros obtidos ao serem aplicados os modelos de isotermas de *Langmuir, Freundlich, Sips, Liu, Temkim e Redlich-Peterson* para a temperatura de adsorção em 25 °C.

Tabela 17 - Parâmetros de equilíbrio para adsorção do CA, pH 8, tempo de contato 45 min, massa de adsorvente 500 mg e temperatura de 25°C.

Parâmetro	<i>Langmuir</i>	<i>Freundlich</i>	<i>Sips</i>	<i>Liu</i>	<i>Temkim</i>	<i>Redlich-Peterson</i>
$Q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹)	39,7716	-	28,805	28,612	-	-
k	0,02314	2,3486	0,0002	0,0631	0,2061	0,7284
n	-	1,9697	0,3361	3,3296	-	-
B	-	-	-	-	267,13	-
a _R	-	-	-	-	-	0,0008
β						1,5975
R ²	0,93714	0,8731	0,9942	0,9947	0,9585	0,9614
R ² _{adj}	0,90923	0,8167	0,9905	0,9913	0,9400	0,9372
Chi ²	23,0326	36,4990	2,4271	1,9095	9,7863	17,781

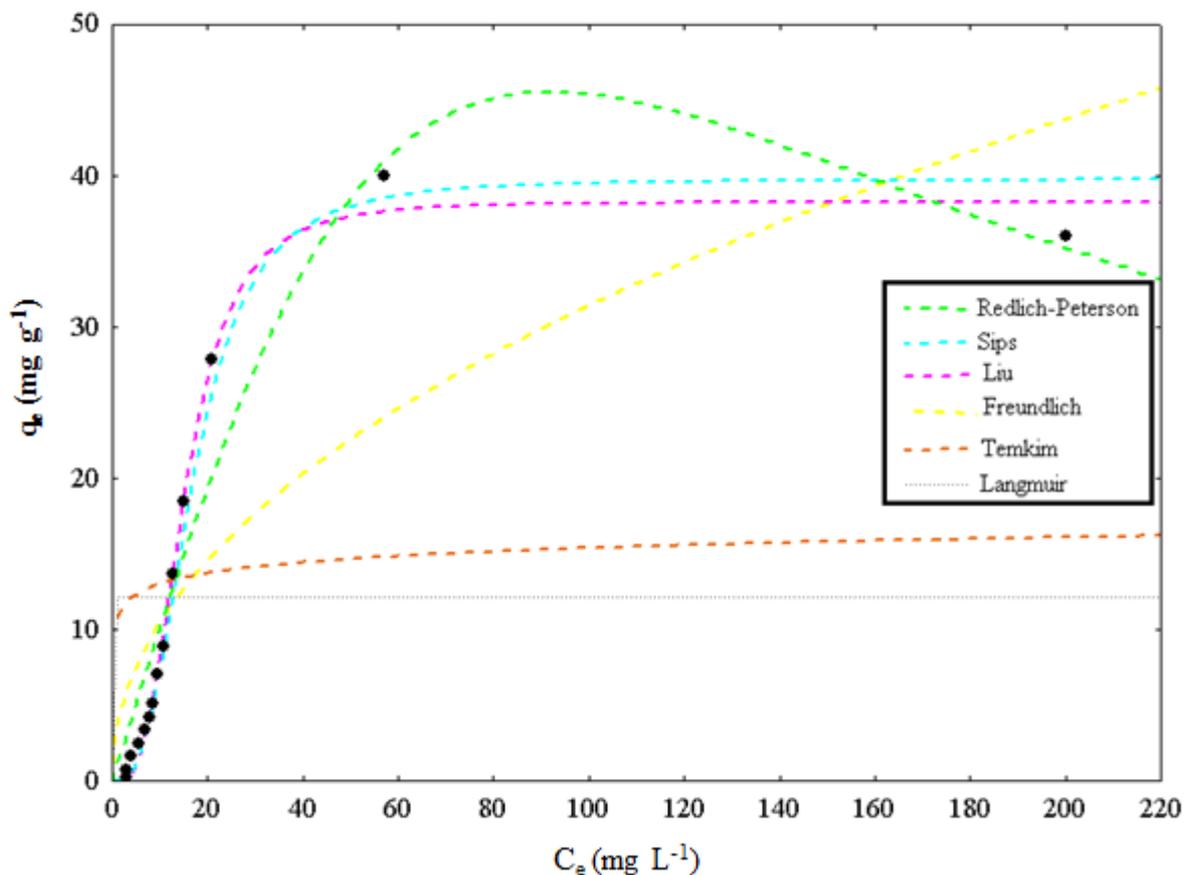
Fonte: Autor, 2016.

Através da Tabela 17 é possível identificar que o modelo que mais se adéqua aos dados experimentais deste estudo é o modelo de *Liu*, uma vez que o coeficiente de determinação, R²_{adj} 0,9913, é maior frente aos demais, assim como o Chi² é menor que para os demais, 1,9095.

Além disso, com base no valor de n, que é inferior a 1,0, aplica-se o conceito de adsorção favorável para toda a faixa de concentração de VM 10B utilizada, indicando também que a adsorção é do tipo heterogênea, em que os sítios de maior energia são ocupados anteriormente aos de baixa energia.

Por conseguinte, foi realizado o estudo de equilíbrio de adsorção para a temperatura de 60 °C, no qual se obteve a Figura 23, que representa o ajuste dos modelos de *Langmuir*, *Freundlich*, *Sips*, *Liu*, *Temkim* e *Redlich-Peterson* aos dados experimentais obtidos.

Figura 23 - Ajustes dos modelos de isotermas de adsorção e dados experimentais para a adsorção do VM 10 B por CA em pH 8,0, massa de adsorvente 500 mg, tempo de contato de 45 minutos e temperatura de 60°C.



Fonte: Autor, 2016.

A Tabela 18 apresenta os valores dos parâmetros pertinentes a cada modelo e que auxiliam na identificação do melhor modelo de equilíbrio em relação aos dados experimentais.

Acerca da Figura 23 e da Tabela 18, pode-se constatar que o modelo de *Sips* apresenta uma capacidade máxima de adsorção de cerca de 40 mg de corante por g de CA, sendo superior ao modelo de *Liu*. Todavia, o coeficiente de determinação do modelo de *Liu*, apresenta valor superior aos demais modelos de equilíbrio, 0,9946, inferindo que este modelo se representa melhor aos dados experimentais obtidos para a temperatura de adsorção de 60 °C.

Tabela 18 - Parâmetros de equilíbrio empo de contato 45 min, massa de adsorvente 500 mg e temperatura de 60°C.

Parâmetro	Langmuir	Freundlich	Sips	Liu	Temkim	Redlich-Peterson
$Q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹)	12,125	-	39,784	38,289	-	-
k	-	0,4767	0,0003	0,0650	34171,8	1,0211
n	-	1,9697	0,3515	3,1182	-	-
B	-	-	-	-	2706,82	-
a _R	-	-	-	-	-	0,0001
β	-	-	-	-	-	1,9408
R ²	--	0,8344	0,9935	0,9967	0,3853	0,9673
R ² _{adj}	--	0,7608	0,9894	0,9946	0,1097	0,9468
Chi ²	193,00	53,272	3,9302	3,962	143,84	17,31

Fonte: Autor, 2016.

5.5 Termodinâmica de Adsorção

O estudo termodinâmico permitiu obter a variação da energia livre de Gibbs (ΔG°) que representa a espontaneidade do processo adsorptivo. Assim como, permitiu obter a variação da entropia (ΔS°), responsável pela aleatoriedade do sistema durante a adsorção, e ainda, permitiu obter a variação de entalpia (ΔH°) que indica se o processo absorve ou libera calor, isto é, se é endotérmico ou exotérmico. Foram avaliadas as temperaturas de 25°C e 60°C, e a Tabela 19 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 19 – Estudos Termodinâmicos de adsorção de VM 10B a partir de CA *in natura*.

	T = 25°C	T = 60°C
ΔG° (kJ mol ⁻¹)	-9827,98	-10982,39
ΔH° (kJ mol ⁻¹)		-0,05543
ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)		32,98

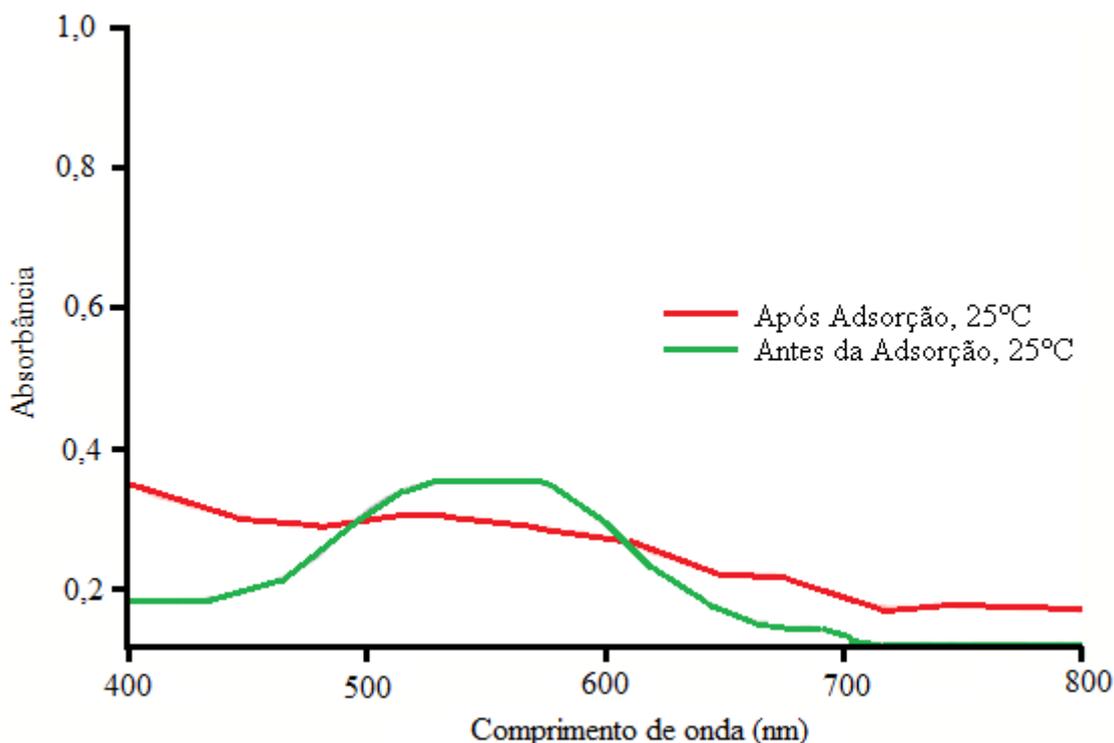
Fonte: Autor, 2016.

A Tabela 19 apresenta valores negativos para ΔG° , o que permite inferir que o sistema de adsorção é espontâneo e favorável para ambas as temperaturas. Ademais, o processo de adsorção pode ser definido como exotérmico, uma vez que a entalpia apresenta valor negativo. Outrossim, também com base na entalpia, incorre-se que o mecanismo de adsorção é físico, isto é, fisissorção, haja vista que o valor de entalpia é inferior a 20 kJ mol^{-1} . Já o valor positivo de ΔS° representa um aumento na aleatoriedade na interface sólido-líquido.

5.5 Aplicação em efluente sintético

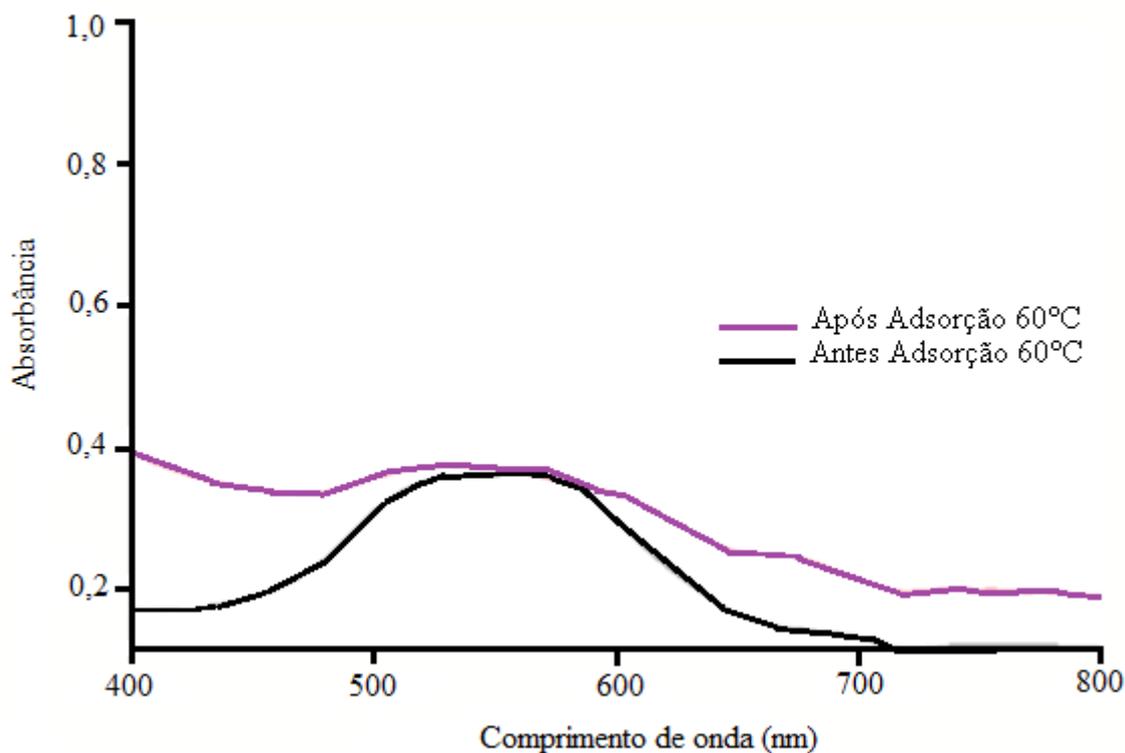
Em vistas a dar aplicabilidade a situações reais de efluentes têxteis, foram produzidos dois efluentes sintéticos com diferentes concentrações de corantes, em que o CA foi aplicado como biossorvente. Foi avaliada a capacidade de remoção do corante violeta de metila 10B frente a outros compostos, e também outros corantes em faixas de absorvância distintas ao VM 10B. Ademais, foi avaliada a influência da temperatura no processo de adsorção do corante, utilizando as temperaturas de 25°C e 60°C . As Figuras 24, 25, 26 e 27 ilustram o comportamento do efluente sintético antes e após o processo de adsorção.

Figura 24 – Espectro de remoção do corante VM 10B ($C_o = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$) de efluente sintético I por CA a temperatura de 25°C .



Fonte: Autor, 2016.

Figura 25 - Espectro de remoção do corante VM 10B ($C_o = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$) em efluente sintético I por CA a temperatura de 60°C .

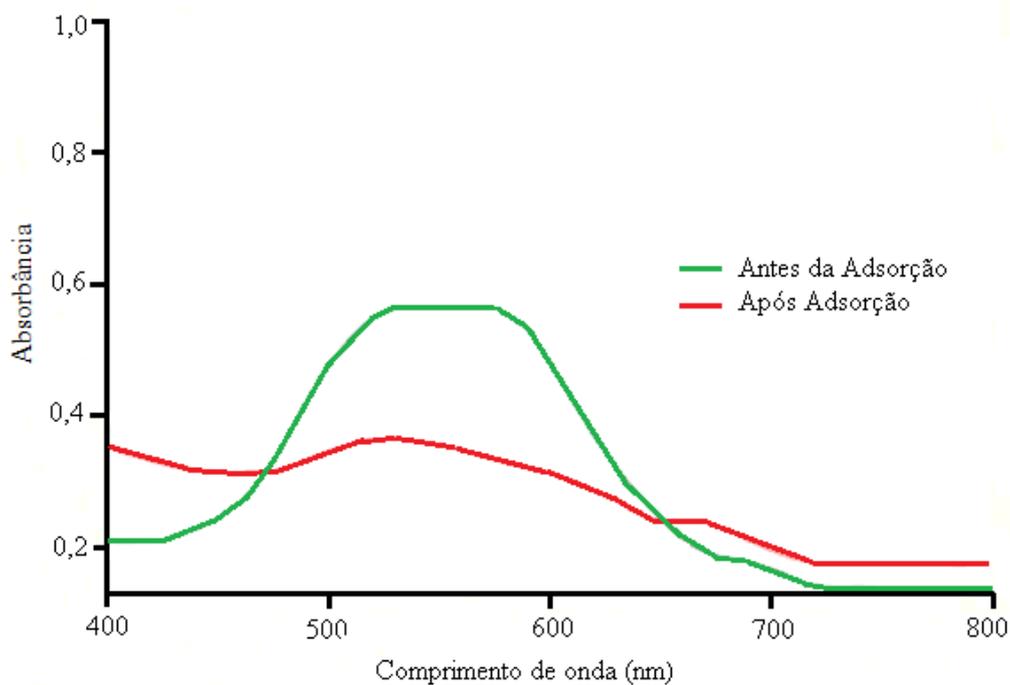


Fonte: Autor, 2016.

A partir das Figuras 24 e 25 que consideram o processo de adsorção nas temperaturas de 25°C e 60°C , respectivamente, e com 10 mg L^{-1} de VM 10B, pode-se observar que a adsorção do efluente sintético a 25°C permite uma diminuição nos valores de absorvância após o processo de adsorção, isto é, nesta temperatura o procedimento aplicado é favorável à remoção de VM 10B mesmo com a presença de outros compostos e corantes. Em contrapartida, na temperatura de 60°C não se observou considerável diminuição da faixa de absorvância, ou seja, o processo de adsorção do efluente sintético não foi favorecido para esta temperatura.

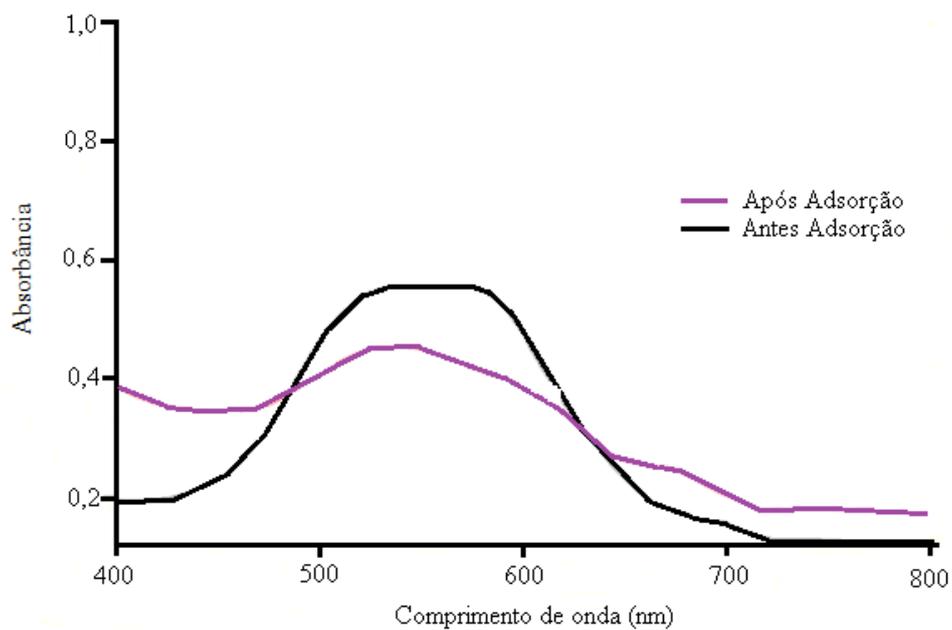
Por conseguinte, estudou-se a adsorção do corante VM 10B na concentração de 20 mg L^{-1} , e sob influência das temperaturas 25°C e 60°C . As Figuras 26 e 27 apresentam o resultado obtido.

Figura 26 – Espectro de remoção do corante VM 10B ($C_o= 10 \text{ mg L}^{-1}$) de efluente sintético II por CA a temperatura de 25 °C.



Fonte: Autor, 2016.

Figura 27 - Espectro de remoção do corante VM 10B ($C_o= 10 \text{ mg L}^{-1}$) de efluente sintético II por CA a temperatura de 60 °C.



Fonte: Autor, 2016.

Ao analisar as Figuras 26 e 27, constatou-se que na temperatura de 25 °C o processo de adsorção foi favorecido, e em proporção para a solução de 20 mg L⁻¹ obteve-se maior poder de remoção em relação a de 10 mg L⁻¹. Isto pode ser concluído a partir das absorvâncias iniciais e finais, além de considerar a absorvância do próprio VM 10B que se dá em aproximadamente 590 nm. Ainda para a temperatura de 60°C, diferentemente que para a solução de 10 mg L⁻¹, na Figura 27 (20 mg L⁻¹ de VM 10B) é possível de concluir que houve remoção do corante frente aos demais compostos, e que a adsorção nas condições propostas pode ser efetuada.

5.6 Estudo de dessorção

O estudo de dessorção partiu da utilização de eluentes de baixo custo e fácil obtenção, assim como baixas concentrações, a fim de minimizar quaisquer impactos ambientais recorrentes do processo de dessorção.

Pode-se prever que a adição de ácido acético ao CA no processo de dessorção potencializa os sítios ainda existentes. Em contrapartida, outro ácido empregado, o ácido clorídrico, mesmo que em mesma concentração, permaneceu com um poder de remoção inferior, assim como o cloreto de sódio. A Tabela 20 apresenta os reagentes utilizados, bem como o percentual de dessorção obtido.

Com base na Tabela 20 foi possível constatar que o eluente que se mostrou com maior poder de remoção de corante adsorvido pelo CA foi o ácido acético 0,5 mol L⁻¹ com aproximadamente 92% de remoção. Esta eficiência de remoção pode estar associada aos grupos carboxila presente no ácido acético, que de acordo com análise dos grupos funcionais do caroço de azeitona neste estudo, possuem influência direta no processo de adsorção. Além disso, o processo de dessorção se mostrou eficiente, uma vez que o mecanismo regido é de fisiossorção.

Com o emprego do hidróxido de sódio para dessorção do bioissorvente, observou-se coloração amarela da solução final, em vez de violeta, como esperado. Isto é, apesar de ter apresentado 42,5% de remoção, este pode não estar associado à remoção do corante, propriamente, mas sim de outros componentes. Os demais eluentes estudados não apresentaram resultados satisfatórios, diante do valor apresentado pelo ácido acético 0,5 mol L⁻¹.

Tabela 20 – Estudo de dessorção.

Eluente	% Remoção
Água (70°C)	0
CH ₃ COOH (0,1 mol L ⁻¹)	12,25
CH ₃ COOH (0,25 mol L ⁻¹)	48,75
CH ₃ COOH (0,5 mol L ⁻¹)	92,50
NaOH (0,1 mol L ⁻¹)	42,50
HCl (0,05 mol L ⁻¹)	6,25
HCl (0,1 mol L ⁻¹)	11,25
HCl (0,25 mol L ⁻¹)	14,07
HCl (0,5 mol L ⁻¹)	3,75
NaCl (0,1 mol L ⁻¹)	2,25
NaCl (0,25 mol L ⁻¹)	2,50
NaCl (0,5 mol L ⁻¹)	3,25

Fonte: Autor, 2016.

6 CONCLUSÕES

O caroço de azeitona (CA) subproduto abundante dos cultivares da oliveira e da extração do azeite de oliva, que em muitos casos é descartado no meio ambiente, foi utilizado no presente estudo como biossorvente para a remoção do corante metil violeta 10B de solução aquosa.

A análise de morfológica obtida através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) revela que o CA apresenta superfície rugosa, heterogênea e com cavidades, úteis no processo de adsorção.

A análise qualitativa obtida através da espectroscopia na região do infravermelho (FTIR-ATR) mostra que o CA apresenta na composição grupos funcionais como OH, C-O, COOH e C=O que são responsáveis pela interação adsorvente-adsorvato. Estes resultados corroboram com os resultados obtidos pela titulação de *Boehm* (análise quantitativa). O CA é um material mesoporoso e apresenta baixa área superficial específica característico de material lignocelulósico. O pH_{pcz} do CA encontrado foi de 3,45.

A cinética de adsorção do VM 10B no CA é melhor explicada pelo modelo de pseudossegunda ordem. O modelo de adsorção de *Liu* foi o que melhor representa a interação adsorvente-adsorvato considerando os dados experimentais obtidos. A capacidade máxima de adsorção do CA através do modelo de *Liu* foi de 28,6 mg g^{-1} e 38,3 mg g^{-1} para as temperaturas de 25°C e 60°C, respectivamente.

Estudos de dessorção mostram que após o uso o CA pode ser regenerado usando ácido acético 0,5 mol L^{-1} como eluente.

Aplicando o CA para remoção do corante VM 10B frente a efluentes sintéticos, o mesmo mostrou-se eficiente.

Estudos termodinâmicos mostram que a adsorção do VM 10B no CA é um processo exotérmico, regido por fisiossorção.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar estudos de tratamento para os resíduos gerados;
- Realizar estudos de biossorção em leito fixo com corantes catiônicos e aniônicos;
- Realizar estudos de modificação química da superfície do CA visando potencializar sua aplicabilidade como biossorvente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ATKINS, P. W. Physical Chemistry. 5 ed. Oxford: Oxford University Press: 1994. 493p.
- ALTIN, I.; SÖKMEN, M. Preparation of TiO₂-polystyrene photocatalyst from waste material and its usability for removal of various pollutants, *Applied Catalysis*, v.144, p. 694-701, 2014.
- ANIRUDHAN, T.S.; RAMACHANDRAN, M. Adsorptive removal os basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite Clay (organoclay): Kinetic and competitive adsorption isotherm. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 95, p. 215-225, 2015.
- BAKOURI, Hicham El; USERO, José, MORILLO, José; OUASSINI, Abdelhamid. Adsorptive features of acid-treated olive stones for drin pesticides: Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies. **Bioresource Technology**, Seville, v. 100, p. 4147-4155, mar./mai. 2009.
- BANAT, F.; AL-ASHEH, S.; AL-AHMAD, R.; BNI-KHALID, F. Bench-scale and packed bed sorption of methylene blue using treated olive pomace and charcoal. *Bioresource Technology*, v.98, p.3017-3025, jun./dez. 2006.
- BAZZO, Alexandre. **Aplicação e caracterização do caroço de abacate (*Persea americana mill*) como adsorvente na remoção de violeta cristal**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.
- BERTOLINI, T. C. R.; FUNGARO, D. A. Estudos de Equilíbrio e Modelagem Cinética da Adsorção do Corante Cristal Violeta sobre Zeólitas de Cinzas Leve e Pesada de Carvão. 3º International Workshop Advances in Cleaner Production, São Paulo, 2011. Disponível em: <<https://www.ipen.br/biblioteca/2011/eventos/17543.pdf>>. Acesso em 5 jan. 2016.
- BLÁZQUEZ, G.; HERNÁINZ, F.; CALERO, M.; RUIZ-NÚÑEZ, L. F. Removal of cadmium íons with olive Stones: the effect of some parameters. **Process Biochemistry**, Spain, v.32, n 9592, p. 2649-2654, jun./nov. 2004.
- _____.; CALERO, M.; RONDA, A.; TENORIO, G. MARTÍN-LARA, M. A. Study of kinetics in the biosorption of lead onto native and chemically treated olive stones. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. Granada, v. 20, p. 2754-2760, mar./nov. 2013.
- BRETANHA, Marilice S.; ROCHEFORT, Mariene C.; DOTTO, Guilherme L.; LIMA, Eder C.; DIAS, Silvio L. P.; PAVAN, Flávio André. *Punica granatum* husk (PGH), a powdered

biowaste material adsorption of methylene blue dye from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, v.57, p. 3194-3204, 2016.

BUTT, H., GRAF, K., KAPPL, M., **Physics and Chemistry of Interfaces**, 2 Ed., Wiley, VCH Verlag & Co, 2003.

CAPPATO, Leandro Pereira; FERREIRA, Elisa Helena da Rocha; ROSENTHAL, Amauri. Table olives in Brazil: market, technology and legal aspects. **Ciência Rural**, v. 45, n. 7, p. 1327-1335, jul. 2015.

CARVALHO, Terezinha Elizabeth Mendes de. Adsorção de Corantes Aniônicos de solução aquosa em Cinza Leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão. São Paulo: Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, 2010.

CARVALHO, Mohana Zorkot. **Aproveitamento do Resíduo Sólido de Mamona proveniente da Cadeia Produtiva do Biodiesel como Adsorvente Alternativo**. Lavras: Universidade Federal de Lavras, 2013.

CLARK, H. L. M. **Remoção de Fenilamina por Adsorvente produzido a partir de Torta prensada de grãos defeituosos de café**. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2010.

COUTINHO, Enilton Fick; RIBEIRO, Fabrício Carlotto; CAPPELLARO, Thaís Helena. Sistemas de Produção: Cultivo de Oliveira (*Olea europaea* L.). In: Embrapa Clima Temperado, Pelotas, 2009. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/783494/1/sistema16.pdf>. Acesso em 10 fev. 2016.

CRAESMEYER, Gabriel Ramos. Tratamento de efluente contendo urânio com zeólita magnética. Dissertação de Mestrado. 108p. Autarquia Associada à Universidade de São Paulo: São Paulo, 2013.

DERMIBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 157, n. 2/3, p. 220-228, 2008.

DOTTO, Guilherme Luiz; VIEIRA, Luiza Garcia; GONÇALVES, Janaína Oliveira; PINTO, Luiz Antônio de Almeida. Remoção dos corantes Azul brilhante, Amarelo Crepúsculo e

Amarelo Tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1193-1199, 2011.

ELMOUBARKI, R.; MAHJOUBI, F.Z.; TOUNSADI, H.; MOUSTADRAF, J.; ABDENNOURI, M.; ZOUHRI, A.; EL ALBANI, A.; BARKA, N. Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamic. *Water Resources and Industry*, v.9, p. 16-29, 2015.

ERRAIS, Emna; DUPLAY, Joelle; DARRAGI, Fadila; M'RABET, Inès; AUBERT, Amélie; HUBER, Fabienne; MORVAN, Giles. Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: kinetic study and thermodynamic parameters. **Desalination**, Amsterdam, v. 275, n. 1/3, p. 74-81, 2011.

FERNANDES, F. L. **Carvão de Endocarpo de Coco da baía ativado quimicamente com ZnCl₂ e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto**. João Pessoa: Universidade Federal da Paraíba, 2008.

FERREIRA, Bruno Christiano Silva. **Desenvolvimento de novos materiais lignocelulósicos e quitinosos com potencial aplicação em química ambiental**. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2015.

FOUST, A. S., WENZEL, L. A., CLUMP, C. W., MAUS, L., ANDERSEN, L. B. **Princípios das Operações Unitárias**. Rio de Janeiro: LTC, 1982.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **Journal Physical Chemistry**, v.57, p.385-471, 1906.

GADD, G. F. Bioaccumulation and biosorption efficacy of Trichoderma isolate SP2F1 in removing copper (Cu(II)) from aqueous solutions. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v.84, p.13, 2009.

GÓES, Mauro Cosme de Carvalho. **Palha da carnaúba (Copernicia cerifera) como removedor dos corantes azul de metileno e cristal violeta**. São Luis: Universidade Federal do Maranhão, 2013.

GUARATINI, Cláudia C. I.; ZANONI, Maria Valnice. Corantes Têxteis. *Quím. Nova*, v. 23, n.1, São Paulo, jan/fev 2000.

GURGEL, L. V. A.; GIL, L. F. Adsorption of Cu (II), Cd (II), and Pb (II) from aqueous single metal solutions by succinylated mercerized cellulose modified with triethylenetetramine. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 142-148, 2009.

GUSMÃO, Karla Aparecida Guimarães. **Estudo de Adsorção em Solução Aquoso de Dois Corantes Catiônicos e de uma Eteramina Usando Bagaços de Cana Modificados Quimicamente**. Minas Gerais: Universidade Federal de Ouro Preto, 2011.

HAMIDZADEH, Soheila; TORABBEIGI, Marzieh; SHAHTAHERI, Seyed Jamaledin. Removal of crystal Violet from water by magnetically modified activated carbon and nanomagnetic iron oxide. **Journal of Environmental Health Science and engineering**, p.13:8, jul./jan. 2014/2015.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Application of kinetic models to the sorption of copper (II) on to peat. *Ads. Sci. Technol.*, v.20, n.8, p. 797-815, 2002.

HODAIFA, Gassan; O.CHANDO-PULIDO, J.M.; ALAMI, Saloua Ben Driss; RODRIGUEZ-VIVES, S.; MARTINEZ-FEREZ, A. Kinetic and thermodynamic parameters of iron adsorption onto olive Stones. **Industrial Crops and Products**, Seville, v. 49, p. 526-534, fev./mar. 2013.

_____.; ALAMI, Saloua Bem Driss; OCHANDO-PULIDO, J. M.; VÍCTOR-ORTEGA, M.D. Iron removal from liquid effluents by olive Stones on adsorption column: breakthrough curves. **Ecological Engineering**, Seville, v. 73, p. 270-275, ago./set. 2014.

In: Destaque Rural. Azeite de oliva: maior produção nacional é gaúcha. Disponível em: <http://www.destaquerrural.com.br/noticias/2015/1/5/azeite-de-oliva-maior-produo-nacional-gacha>>. Acesso em 5 jul. 2015.

In: Olissul – Associação dos Olivicultores do Sul do Brasil. Ficha da Oliveira. Disponível em: <http://www.olivicultura-rs.com.br/conhec_oliveira.html>. Acesso em 5 jul. 2015.

In: Standard Test Methods for Laboratory Determination of Water (Moisture) Content of Soil and Rock by Mass. Disponível em: <http://compass.astm.org/EDIT/html_annot.cgi?D2216+10#s00049>. Acesso 30 out. 2015.

In: Teor de Cinzas. Disponível em: <www.bendix.com.au/sites/default/files/b8e1-22.pdf>. Acesso em 30 de out. 2015.

JAFELLCCI JUNIOR, Miguel; VARANDA, Laudenir Carlos. O mundo dos Colóides. **Química Nova na Escola**, nº 9, p.9-13, 1999.

JULIO, Luciana Resende Cardoso. Tratamento, caracterização química e estudo in vivo do bagaço de azeitona resultante da extração do azeite de oliva. Lavras: Universidade Federal de Lavras, 2015.

KYZAS, George Z. A Decolorization Technique with Spent “Greek Coffee” Grounds as Zero-Cost Adsorbents for Industrial Textile Wastewaters. **Journal Materials**, v.5, p.2069-2087, 2012.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substance, **Kung. Sven. Vetenskap. Hand.**, v. 241, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of American Chemical Society**, v.40, n.8, p.1361-1403, 1918.

LIU, Yuanyuan; ZENG, Guangming; TANG, Lin; CAI, Ye; PANG, Ya; ZHANG, Yi; YANG, Guide; ZHOU, Yaoyu; HE, Xiaoxiao; HE, Yan. Highly effective adsorption of cationic and anionic dyes on magnetic Fe/Ni nanoparticles doped bimodal mesoporous carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.448, p.451-459, out./fev. 2014/2015.

LOPES, Anna Sylmara da Costa. **Modificação da Superfície de Carvão Ativado Comercial (CAG) para a aplicação na adsorção de Benzeno e Tolueno**. Belém: Universidade Federal do Pará, 2012.

MACÊDO SANTOS, John Anderson; ALMEIDA, Cláudia Laís Araújo; SANTOS, Cláudia Patrícia F. dos. **Estudo da retenção do corante violeta cristal em quitosana**. Pernambuco: Universidade Federal de Campina Grande, 2012.

MENDES DA SILVA, Luciene. **ESTUDO DA POTENCIALIDADE DOS RESÍDUOS DO UMBU, MANGA E GOIABA COMO BIOADSORVENTES**. Itapetinga: Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, 2012.

MOREIRA, Danna Rodrigues. Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia. Porto Alegre: Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2010.

MORI, Mariana; CASSELLA, Ricardo J. Estudo da Sorção do Corante Catiônico Violeta Cristal em Meio Aquoso contendo Dodecilsulfato de Sódio. **Química Nova**, vol. 32, n. 8, p. 2039-2045, ago./abr. 2008/2009.

MOUBARIK, Amine; GRIMI, Nabil. Valorization of olive Stone and sugar cane bagasse by-products as biosorbents for the removal of cadmium from aqueous solution. **Food Research International**, v.73, p.169-175, mai./ago. 2014.

NAGHMOUCHI, Ilhem; MUTJÉ, Peré; BOUFI, Sami. Olive Stones flour as reinforcement in polypropylene composites: A step forward in the valorization of the solid waste from the olive oil industry. **Industrial Crops and Products**, v. 72, p.183-191, set./nov. 2014.

NIETO, L.M.; HODAIFA, G.; VIVES, S.R.; CASARES, J.A.; ORCHANDO, J. Degradation of organic matter in olive-oil Mill wastewater through homogeneous Fenton-like reaction. *Journal Chemical Engineering*, v. 173, p.503-510, 2011.

NIETO, Leopoldo Martinez; ALAMI, Saloua Ben Driss; HODAIFA, Gassan; FAUR, Catherine; RODRIGUEZ, Salvador; GIMENEZ, Jose A.; OCHANDO, Javier. Adsorption of iron on crude olive Stones. **Industrial Crops and Products**, v. 32, p. 467-471, mar./jun. 2010.

NUNES, D. L. **Preparação de Carvão Ativado a partir da torta prensada *Raphanus sativus* L. e utilização para clarificação de soluções**. Belo Horizonte; Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.

OLIVEIRA, Adelson Francisco de; ABRAHÃO, Enilson. Azeitona e azeite de olive: tecnologias de produção. **Informe Agropecuário EPAMIG**, v. 27, n. 231, mar./abr. 2006.

OLIVEIRA, Adriana Ferla de. **Avaliação de desempenho de fibras lignocelulósicos na sorção de óleo diesel e biodiesel**. Botucatu: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), 2010.

Plantio da Oliveira. In: Secretaria da Agricultura, Pecuária e Irrigação do Estado do Rio Grande do Sul. Disponível em: <http://www.agricultura.rs.gov.br/conteudo/4934/?Plantio_de_oliveira_expande_produ%C3%A7%C3%A3o_de_azeite_no_Pampa_ga%C3%BAcho>. Acesso em 01 jan. 2016.

POSTAI, Debora Luiza. **Adsorção de corantes com os resíduos das sementes de *Aulerites moluccana* L. willd (Euphorbiaceae)**. Itajaí: Universidade do Vale do Itajaí, 2013.

RAMALHO, R. S. **Introduction to wastewater treatment process**. 1 ed. New York: Academic Press, Inc (London) LTD: 1997. 705p.

RAMOS, Joanna Maria Teixeira de Azeredo. **Estudo espectroscópico vibracional de complexos de Ni(II) com os aminoácidos serina, glicina e ácido guanidoacético**. Niterói: Universidade Federal Fluminense, 2006.

RONDA, A.; MARTÍN-LARA, M. A.; CALERO, M.; BLÁZQUEZ, G. Complete use of an agricultural waste: Application of untreated and chemically treated olive Stones as biosorbent of lead ions and reuse as fuel. **Chemical Engineering Research and Design**, Granada, v. 104, p. 740-751, jan./out. 2015.

_____.; CALERO, M.; BLÁZQUEZ, G.; PÉREZ, A.; MARTÍN-LARA, M.A. Optimization of the use of a biosorbent to remove heavy metals: Regeneration and reuse of exhausted biosorbent. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 51, p. 109-118, set.fev. 2014/2015.

_____.; MARTÍN-LARA, M.A., ALMENDROS, A. I., PÉREZ, A.; BLÁZQUEZ, G. Comparison of two models for the biosorption of Pb(II) using untreated and chemically treated olive Stones: Experimental design methodology and adaptive neural fuzzy inference system (ANFIS). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v.54, p.45-56, dez./mar. 2014/2015.

ROSELLÓ-SOTO, Elena; KOUBAA, Mohamed; MOUBARIK, Amine; LOPES, Rita P.; SARAIVA, Jorge, A.; BOUSSETTA, Nadia; GRIMI, Nabil; BARBA, Francisco J. Emerging opportunities for the effective valorization of wastes and by-products generated during olive oil production process: Non-conventional methods for the recovery of high-added value compounds. **Trends in Food Science and Technology**, v. 45, p.296-310, mar./jul. 2015.

ROYER, Betina. Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de *Araucaria angustifolia* como bioissorvente. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.

SANTOS, Elisângela Teles. **Inserção de Nanopartículas metálicas em resina epoxi: estudos espectroscópicos**. São Cristóvão: Universidade Federal de Sergipe, 2011.

SCHNEIDER, EDUARDO L. **Adsorção de Compostos Fenólicos sobre Carvão Ativado**. Toledo: Unioeste, 2008.

SCHNEIDER, I. A. H.; RUBIO, J. Plantas aquáticas: Adsorventes Naturais para a Melhoria da Qualidade das Águas. In: XIX Prêmio Jovem Cientista – água: fonte de vida. 2003.

SEVERO, E. D. C.; ANCHIETA, C.G.; FOLETTO, V.S.; KUHN, R.C.; COLLAZZO, G.C.; MAZUTTI, M.A.; FOLETTO, E.L. Degradation of Amaranth azo dye in water by heterogeneous photo-Fenton process using $FeWO_4$ catalyst prepared by microwave irradiation, *Water Science and Technology*, London, v. 73, p. 88-94, 2016.

SILVA, Ariane Torquato. Influência da temperatura na adsorção do corante azul de metileno utilizando serragem de *Pinus elliottii* como um adsorvente alternativo: um modelo para o tratamento de efluentes têxteis. Trabalho de conclusão de curso, 45p., Universidade Federal de Santa Catarina: Florianópolis, 2005.

SOUZA, Nágila Freitas; PINHEIRO, José Aurélio; BRÍGIDA, Ana Iraydi Santa; MORAIS, João Paulo Saraiva de; SOUZA FILHO, Mén de Sá Moreira de; ALEXANDRE, Lílian Chain; ROSA, Morsyleide de Freitas. NANOCELULOSE E LIGNINA OBTIDAS DE FIBRAS DO MESOCARPO DO DENDÊ. In: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros (12ºCBPol), 2013. Disponível em: <<http://www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/bitstream/doc/976825/1/2013179.pdf>>. Acesso em 31 jan. 2016.

TAN, Kok Bing; VAKILI, Mohammadtaghi; HORRI, Bahman Amini; POH, Phaik Eong; ABDULLAH, Ahmad Zuhairi; SALAMATINIA, Babak. Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms. *Separation and Purification Technology*, v. 150, p. 229-242, 2015.

TERAMOTO, J.R.S; BERTONCINI, E.I.; PRELA-PANTANO **Histórico da introdução da cultura da oliveira no Brasil**. 2010. Artigo em Hypertexto. Disponível em: <http://www.infobibos.com/Artigos/2010_4/HistoricoOliveira/index.htm>. Acesso em: 19/8/2015

TOALDO, Luciane Torezan. **Microesferas magnéticas de quitosana para remoção do corante violeta de metila 2B em meio aquoso**. Caxias do Sul: Universidade de Caxias do Sul, 2015.

UEDA, Ana Cláudia. **Aplicação de Micelas Reversas na Remoção de Corantes Têxteis Catiônicos**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

VAGHETTI, J. C. P. **Utilização de Biossorventes para Remediação de Efluentes Contaminados por Íons Metálicos**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

VÍCTOR-ORTEGA, M. D.; ORCHANDO-PULIDO, J. M.; MARTÍNEZ-FEREZ, A. Thermodynamic and kinetic studies on iron removal by means of a novel strong-acid cation Exchange resin for olive Mill effluent reclamation. **Ecological Engineering**, v.86, p.53-59, jun./nov. 2015.

VILLACANAS, F.; PEREIRA, M. F. R.; ORFAO, J. J. M.; FIGUEIREDO, J. L. Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons. *Journal Colloid Interface Science*, v. 293, p. 128-136, 2006.

YAO, Tong; GUO, Song; ZENG, Changfeng; WANG, Chongqing; ZHANG, Lixiong. Investigation on efficient adsorption of cationic dyes on porous magnetic polyacrylamide microspheres, **Journal of Hazardous Materials**, v.292, p. 90-97, 2015.

ZIBETTI, V. K.; JAHNKE, D. S.; SCHUBERT, R. N.; MOREIRA, M. S.; SCHIEDECK, G. Uso de Torta de Azeitona para Produção de Insumos Orgânicos através da Minhocultura. Workshop Insumos para Agricultura Sustentável. Pelotas, 2013.

WEBER, W. J. *Physicochemical process for water quality control*. New York, NY.: Wiley-Interscience, 1972.