



**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE  
PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS**



GABRIEL DALL ORSOLETTA

**APROVEITAMENTO TECNOLÓGICO DA CASCA DE  
AMENDOIM EM PROCESSO DE BIOSSORÇÃO DE CORANTE  
TÊXTIL**

**DISSERTAÇÃO**

Pato Branco, 2017.

GABRIEL DALL ORSOLETTA

APROVEITAMENTO TECNOLÓGICO DA CASCA DE  
AMENDOIM EM PROCESSO DE BIOSSORÇÃO DE CORANTE  
TÊXTIL

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção de grau de Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Professor Orientador: Dr. Mário Antônio Alves da Cunha.  
Co-orientador: Dra. Raquel Dalla Costa da Rocha.

Pato Branco, 2017

O76a Orsoletta, Gabriel Dall.  
Aproveitamento tecnológico da casca de amendoim em processo de biossorção de corante textil / Gabriel Dall Orsoletta. – 2017.  
90 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Mário Antônio Alves da Cunha  
Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra.<sup>a</sup>. Raquel Dalla Costa da Rocha  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná.  
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Pato Branco, PR, 2017.  
Bibliografia: f. 86 – 90.

1. Adsorção. 2. Biomassa. 3. Biotratamento. 4. *Reactive Blue* 203. I. Cunha, Mário Antônio Alves da, orient. II. Rocha, Raquel Dalla Costa da, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. IV. Título.

CDD (22. ed.) 660.281

Ficha Catalográfica elaborada por  
Maria Juçara Silveira CRB-9/1359  
Biblioteca da UTFPR Campus Pato Branco



## TERMO DE APROVAÇÃO Nº 60

### Título da Dissertação

**Aproveitamento tecnológico da casca de amendoim em processo de biossorção de corante têxtil**

### Autor

**Gabriel Dall Orsoletta**

Esta dissertação foi apresentada às 9h do dia 30 de março de 2017, como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS – Linha de pesquisa em biotecnologia – no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. O autor foi arguido pela Banca Examinadora abaixo assinada, a qual, após deliberação, considerou o trabalho aprovado.

---

Prof. Dr. Mario A. A. Cunha – UTFPR/PB  
Presidente

---

Prof. Dr. Ricardo Branco – UTFPR/PB  
Examinador

---

Prof. Dr. Marcio Barreto Rodrigues – UTFPR/PB  
Examinador

---

Prof. Dra. Cristiane Regina Budziak Parabocz –  
UTFPR/PB  
Examinador

**O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do PPGTP**

Visto da Coordenação

**Prof. Dra. Cristiane Regina Budziak Parabocz**  
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em  
Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – PPGTP

*Em especial*

*Dedico este trabalho  
A meu grande amor Michelli Mandelli por estar sempre ao meu lado dando-me as  
forças necessárias para prosseguir diante as dificuldades, sabes que sou  
eternamente grato por tudo.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida, pela sabedoria e por ter guiado meus passos até a conclusão deste trabalho.

Agradeço também:

- Ao meu grande amor Michelli por todo o suporte prestado na realização do ensaios e pelo companheirismo.
- A UTFPR Campus Pato Branco.
- Ao meu orientador Prof. Dr. Mario Antonio Alves da Cunha pelo tempo disponibilizado, paciência e compreensão.
- A minha co-orientadora Profa. Dra. Raquel Dalla Costa da Rocha por todo apoio durante o trabalho.
- A Central de Análises UTFPR Campus Pato Branco.
- A Atlas Eletrodomésticos pela flexibilidade de horários durante a realização das disciplinas.
- A toda minha família por estar presente.

## RESUMO

DALL ORSOLETTA, Gabriel. Aproveitamento tecnológico da casca de amendoim em processo de biossorção de corante têxtil. 2017. 90 f. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2017.

As indústrias têxteis possuem grande potencial poluidor pois geram grandes quantidades de efluentes contendo compostos recalcitrantes, incluindo corantes. Diversos processos tem sido empregados na descontaminação de efluentes industriais e estudos indicam a adsorção empregando resíduos agroindustriais como matrizes adsorventes como processos promissores na remoção de cor. Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a casca de amendoim como adsorvente alternativo no processo de remoção de corante têxtil (*Reactive Blue 203*) em meio sintético e de efluente industrial. Para isso, foram realizadas análises de caracterização do material adsorvente, revelando elevada quantidade de fibras (69,25%), dentre elas os polissacarídeos (glucana e xilana) e de lignina (39,4%). A biomassa apresentou um  $pH_{pcz}$  de 6,9, a microscopia eletrônica de varredura demonstrou que sua superfície é altamente porosa e a análise da superfície específica por BET, indicou uma área superficial de  $0,4431 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  e diâmetro médio de poro de  $20,120 \text{ \AA}$  na biomassa moída com tamanho de partícula de  $0,250 \text{ mm}$ . Um Delineamento Composto Central Rotacional  $2^3$  foi empregado para avaliar e definir as melhores condições de processo, sendo estudadas a influência dos parâmetros pH, temperatura da solução e granulometria do adsorvente sobre a capacidade de remoção de cor de efluente sintético (*Reactive Blue 203*). As variáveis pH e temperatura apresentaram influência significativa no processo de remoção de cor e como melhores condições de processo foram definidos pH de 3,0, temperatura de  $30^\circ \text{ C}$  e granulometria de  $0,250 \text{ mm}$ . O tempo de equilíbrio foi alcançado após 400 minutos de contato. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que melhor descreveu o processo de adsorção. As isotermas de adsorção foram avaliadas a partir dos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich, sendo que o modelo de Langmuir foi o que melhor descreveu o processo. Os parâmetros termodinâmicos indicam que a energia livre de Gibbs apresenta valores positivos indicando que o processo não é espontâneo. Valores negativos da entalpia sugerem uma natureza exotérmica da adsorção e valores negativos da entropia indicaram um aumento no grau de organização do sistema. A energia de ativação do processo de adsorção do corante sobre matriz a estudada, indicam uma adsorção química ativada. A casca de amendoim demonstrou ter potencial de remoção de cor em efluente industrial (66,83%), o que pode ser melhorado empregando condições de processos mais específicas. Por outro lado, a reutilização do material não foi ótima nas condições de dessorção empregadas devendo ser melhor avaliado devido à natureza química da adsorção.

**Palavras Chave:** Adsorção. Biomassa. Biotratamento. *Reactive Blue 203*.

## ABSTRACT

DALL ORSOLETTA, Gabriel. Technological use of peanut hulls in the process of textile dye biosorption. 2017. 90 f. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2017.

The textile industries have great potential for pollutants because they generate large quantities of effluents containing recalcitrant compounds, including dyes. Different processes have been employed in the decontamination of industrial effluents and studies indicate the adsorption using agroindustrial residues as adsorbent matrices as promising processes in the removal of color. In this context, the present work had the objective of evaluating peanut shell biomass as an alternative adsorbent in the process of dye removal (Reactive Blue 203) in synthetic and industrial effluent. For this, characterization analyzes of the adsorbent material were performed, revealing a high amount of fibers (69,25%), among them polysaccharides (glucan and xylan) and lignin (39,4%). The biomass showed a  $\text{pH}_{\text{zcp}}$  of 6,9, the scanning electron microscopy demonstrated that its surface is highly porous and the BET specific surface analysis indicated a surface area of  $0,4431 \text{ mg.g}^{-1}$  and mean pore diameter of  $20,120 \text{ \AA}$  in ground biomass with a particle size of  $0,250 \text{ mm}$ . A  $2^3$  central composite rotational design was used to evaluate and define the best process conditions, studying the influence of the parameters pH, solution temperature and adsorbent granulometry on the color removal capacity of synthetic effluent (Reactive Blue 203). The pH and temperature variables showed a significant influence on the color removal process and, as the best process conditions, pH of 3,0, temperature of  $30^\circ\text{C}$  and particle size of  $0,250 \text{ mm}$  were defined. The equilibration time was reached after 400 minutes of contact. The kinetic model of pseudo-second order was the one which best described the adsorption process. The adsorption isotherms were evaluated from the mathematical models of Langmuir and Freundlich, and the Langmuir model best described the process. The thermodynamic parameters shown that Gibbs free energy presents positive values, indicating that the process is not spontaneous. Negative enthalpy values suggest an exothermic nature of the adsorption and negative entropy values indicate an increase in the degree of organization of the system. The activation energy of the dye adsorption process on the studied matrix indicates an activated chemical adsorption. The peanut hulls showed potential for color removal in industrial effluent (66,83%), which can be improved by employing more specific process conditions. On the other hand, the reutilization of the material was not optimal under the desorption conditions because the chemical nature of adsorption.

**Key words:** Adsorption. Biomass. Biotreatment. Reactive Blue 203.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular do corante sintético Azul Reativo BF 5G (C.I. <i>Reactive Blue 203</i> ). .....	24
Figura 2 – Fluxograma das atividades previstas para o estudo do processo de adsorção do corante <i>Reactive Blue 203</i> em cascas de amendoim. ....	36
Figura 3 – Varredura espectral do corante <i>Reactive Blue 203</i> . ....	49
Figura 4 – Curva de calibração para o corante <i>Reactive Blue 203</i> , $\lambda = 620 \text{ nm}$ .....	50
Figura 5 - Determinação do pH de ponto de carga zero (pcz) na biomassa de casca de amendoim. ....	53
Figura 6 - Micrografias da casca de amendoim antes da adsorção nas amplitudes de 300 X (a) 1000 X (b), após adsorção nas amplitudes de 300 X (c) e 1000 X (d). .....	54
Figura 7 - Curvas TG e DTG da casca de amendoim antes da adsorção .....	55
Figura 8 - Curvas TG e DTG da casca de amendoim após adsorção .....	56
Figura 9 - Gráfico de Pareto para os efeitos estimados em $p= 0,05$ para a resposta porcentagem de remoção do corante <i>Reactive Blue 203</i> . ....	60
Figura 10 - Gráfico de superfície de resposta para a variável resposta porcentagem de remoção do corante <i>Reactive Blue 203</i> em função da temperatura e do pH.....	61
Figura 11 - Gráfico de contorno para a variável resposta porcentagem de remoção do corante <i>Reactive Blue 203</i> em função da temperatura e do pH .....	62
Figura 12 - Gráfico de superfície de resposta para a variável resposta porcentagem de remoção do corante <i>Reactive Blue 203</i> em função da granulometria e do pH.....	63
Figura 13 – Gráfico de contorno para a variável resposta porcentagem de remoção do corante <i>Reactive Blue 203</i> em função da granulometria e do pH.....	63
Figura 14 - Dados cinéticos em função da % remoção no processo de adsorção do corante <i>Reactive Blue 203</i> pela casca de amendoim (100 rpm, pH 3, 30°C, 1440 minutos).....	65
Figura 15 - Dados cinéticos em função da quantidade máxima de adsorção ( $q_t$ ) no processo de adsorção do corante <i>Reactive Blue 203</i> pela casca de amendoim (100 rpm, pH 3, 30°C, 1440 minutos) .....	65
Figura 16 - Cinética de adsorção de pseudo- primeira ordem.....	66
Figura 17 - Cinética de adsorção de pseudo- segunda ordem .....	66

Figura 18 - Dados experimentais da isoterma de adsorção do corante <i>Reactive Blue</i> 203 temperatura 30°C, 0,250 mm, 0,5 g, Co=20-600 mg.L <sup>-1</sup> , pH 3, 100 rpm, 400 min .....	68
Figura 19 - Ajustes dos dados experimentais nas isotermas de Langmuir e Freundlich para o corante <i>Reactive Blue</i> 203.....	68
Figura 20 - Variação da quantidade de corante <i>Reactive Blue</i> 203 adsorvido pela casca de amendoim em função da temperatura.....	70
Figura 21 - Graficos de Van't Hoff <i>Reactive Blue</i> 203 .....	71
Figura 22 - Gráfico de Arrhenius para o corante <i>Reactive Blue</i> 203 .....	73
Figura 23 - Dados cinéticos de dessorção do corante <i>Reactive Blue</i> 203 pela casca de amendoim (100 rpm, pH 12, 30°C, 240 minutos) .....	74
Figura 24 – Varredura espectral de 200 a 700 nm do efluente têxtil industrial.	76
Figura 25 – Aumento de escala da região de 400 a 700 nm .....	77
Figura 26 - FT-IR corante <i>Reactive Blue</i> 203 .....	79
Figura 27 - FT-IR casca de amendoim <i>in natura</i> com granulometria de 0,250 mm .....	81
Figura 28 - FT-IR após a adsorção.....	83
Figura 29 – Interposição dos espectros biomassa pura (1) e biomassa após adsorção (2) .....	84

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –Classificação dos corantes de acordo com a aplicação na indústria têxtil. .....	22
Tabela 2 – Características da casca de amendoim.....	26
Tabela 3 – Descrição dos parâmetros, princípio e importância das análises ...	43
Tabela 4 – Variáveis estudadas no delineamento experimental DCCR 2 <sup>3</sup> .....	45
Tabela 5 –Matriz do delineamento experimental DCCR 2 <sup>3</sup> para o processo de adsorção do corante têxtil sintético em casca de amendoim.....	45
Tabela 6 – Composição Química e proximal da casca de amendoim .....	51
Tabela 7 - Caracterização física da casca de amendoim pelo método BET ....	57
Tabela 8 – Condições experimentais e resultados do delineamento para a resposta porcentagem de remoção do corante <i>Reactive Blue 203</i> .....	58
Tabela 9 - Efeitos, coeficientes de regressão e interações para a resposta porcentagem de remoção do corante <i>Reactive Blue 203</i> .....	59
Tabela 10 - Análise de Variância para a resposta porcentagem de remoção do corante <i>Reactive Blue 203</i> .....	59
Tabela 11 - Dados cinéticos de adsorção para pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.....	67
Tabela 12 - Dados dos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich .....	69
Tabela 13 - Parâmetros Termodinâmicos da adsorção do corante <i>Reactive Blue 203</i> sobre casca de amendoim.....	71
Tabela 14 - Parâmetros para o cálculo da energia de ativação da adsorção do corante <i>Reactive Blue 203</i> sobre casca de amendoim.....	73
Tabela 15 - Ensaio realizados e quantidade máxima de adsorção.....	74
Tabela 16 - Resultados das análises do efluente bruto e após adsorção .....	78
Tabela 17 - Principais bandas de absorção presentes no corante <i>Reactive Blue 203</i> na região do infravermelho .....	79
Tabela 18 - Bandas avaliadas e possíveis constituintes da casca de amendoim	81

## LISTA DE ABREVIATURAS

AOAC	Association of Official Analytical Chemists
BET	Brunauer, Emmet e Teller
CI	<i>Colour Index</i>
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i>
Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier	
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PZC	Ponto de Carga Zero
RPM	Revolução por Minuto
SQ	Soma dos quadrados
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

## LISTA DE SÍMBOLOS

$C_e$	Concentração de corante em equilíbrio (mg.L <sup>-1</sup> )
$C_{ref}$	Concentração inicial de soluto mais alta (mg.L <sup>-1</sup> )
$E$	Energia livre media por molécula adsorvida (kJ.mol <sup>-1</sup> )
$k_1$	Constante da taxa de adsorção do modelo pseudo primeira ordem (min. <sup>-1</sup> )
$k_2$	Constante da taxa de adsorção de pseudo segunda ordem (g.mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )
$k_{ad}$	Constante relacionada com a energia de adsorção (mol <sup>2</sup> .kJ <sup>-2</sup> )
$h$	Constante de velocidade de adsorção inicial
$K_f$	Constante de Freundlich relacionada com a capacidade de adsorção do adsorvente (L.mg <sup>-1</sup> )
$n$	Constante de Freundlich relacionada com a heterogeneidade da energia sistema e do tamanho da molécula adsorvida.
$P$	Massa da amostra utilizada para quantificação de proteína
$q_1$	Quantidade adsorvida de corante no equilíbrio para modelo de pseudo primeira ordem (mg.g <sup>-1</sup> )
$q_2$	Quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio para modelo de pseudo segunda ordem (mg.g <sup>-1</sup> )
$q_e$	Quantidade adsorvida de corante no equilíbrio (mg.g <sup>-1</sup> )
$Q^0$	Constante de Langmuir referente a capacidade máxima de adsorção (mg.g <sup>-1</sup> )
$q_D$	Capacidade de adsorção de D-R (mg.g <sup>-1</sup> )
$R$	Constante dos gases ideais (8,314 J. mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
$R_L$	Fator de separação adimensional assume valores entre 0 e 1
$S_{BET}$	Área superficial especifica
$T$	Temperatura da solução (K)
$V$ :	Volume da solução de corante usada (L)
$\Delta G^\circ$	Variação da Energia livre de Gibbs (kJ. mol <sup>-1</sup> )
$\Delta H^\circ$	Variação de Entalpia (kJ. mol <sup>-1</sup> )

$\Delta S^\circ$	Varição de Entropia (J. mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
$\lambda$	Parâmetro de ajuste para modulação de comprimento de onda (nm)
$\varepsilon$	Potencial de Polanyi (kJ. mol <sup>-1</sup> )

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>19</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	19
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	19
<b>3 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>21</b>
3.1 EFLUENTE TÊXTIL .....	21
3.2 CORANTES TÊXTEIS .....	22
3.2.1 Corantes reativos .....	23
3.2.2 Efeitos de toxicidade dos corantes .....	24
3.3 PROCESSOS DE REMOÇÃO DE CORANTES .....	24
3.4 AMENDOIM .....	25
3.5 ADSORÇÃO .....	26
3.5.1 Tipos de adsorção .....	27
3.5.2 Isotermas de adsorção .....	28
3.5.3 Cinética de Adsorção .....	30
3.5.4 Termodinâmica de Adsorção .....	32
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>35</b>
4.1 OBTENÇÃO E PREPARO DAS AMOSTRAS DE cascaS de amendoim ...	37
4.2 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA ADSORVENTE .....	37
4.2.1 Teor de umidade .....	37
4.2.2 Resíduo mineral fixo .....	37
4.2.3 Lipídeos .....	38
4.2.4 Proteínas .....	38
4.2.5 Fibra bruta .....	39
4.2.6 Determinação de Glucana, Xilana, Arabinosil, Acetil e extrativos .....	39
4.2.7 Atividade de água .....	39
4.2.8 Determinação do pH <sub>pzc</sub> (ponto de carga zero) .....	40
4.2.9 Análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) .....	40
4.2.10 Caraterização da biomassa de cascas de amendoim por microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	41
4.2.11 Análise Termogravimétrica (TG), Termogravimétrica Derivada (DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA) .....	41
4.2.12 Determinação Da Área Superficial Específica .....	41
4.3 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO SINTÉTICA DO CORANTE ESTUDADO .....	42
4.3.1 Máximo de adsorção e curva de calibração .....	42
4.4 DEFINIÇÃO DAS MELHORES CONDIÇÕES DE ADSORÇÃO .....	45
4.5 ESTUDO CINÉTICO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO CORANTE SINTÉTICO .....	46
4.6 CONSTRUÇÃO DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DO CORANTE EM SISTEMA DESCONTÍNUO .....	47
4.7 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS .....	47
4.8 ENSAIOS DE DESSORÇÃO E DE CICLOS DE REUSO DA CASCA DE AMENDOIM .....	48
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>49</b>
5.1 DETERMINAÇÃO DO MÁXIMO DE ABSORÇÃO E CURVA DE CALIBRAÇÃO DO CORANTE <i>REACTIVE BLUE 203</i> .....	49
5.2 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA ADSORVENTE .....	50

5.2.1 Análise Proximal .....	50
5.2.2 Avaliação do pH de ponto de carga zero (pH <sub>pcz</sub> ) .....	52
5.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	53
5.2.4 Análise Termogravimétrica (TG e DTG) .....	55
5.2.5 Determinação da superfície específica .....	56
5.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO .....	57
5.3.1 Influência das variáveis pH, temperatura e granulometria sobre a remoção do corante <i>Reactive Blue 203</i> .....	57
5.3.2 Cinética de adsorção para o corante <i>Reactive Blue 203</i> em casca de amendoim.....	64
5.3.3 Isotermas de adsorção .....	67
5.3.4 Parâmetros Termodinâmicos.....	69
5.4 ENSAIOS DE DESSORÇÃO E CICLOS DE REUSO .....	74
5.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM EFLUENTE TÊXTIL INDUSTRIAL.....	75
5.5.1 Determinação do máximo de absorção .....	75
5.5.2 Testes de adsorção no efluente têxtil industrial.....	77
5.6 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE APÓS A ADSORÇÃO.....	78
5.6.1 Espectroscopia de Infravermelho FT-IR para a casca de amendoim e corante <i>Reactive Blue 203</i> .....	78
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>84</b>
<b>7 PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>86</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>87</b>



## 1 INTRODUÇÃO

O surgimento de novas tecnologias e os avanços do setor industrial trouxeram muitos benefícios à humanidade, incluindo disponibilidade e diversidade de produtos que tornaram a vida mais cômoda. No entanto, o progresso do setor industrial também impôs sérios problemas ambientais, como a geração de grandes volumes de efluentes com elevada carga poluidora.

Entre as indústrias com grande potencial poluidor há as indústrias têxteis, as quais geram enormes quantidades de efluentes com elevada DBO, DQO e diversos compostos recalcitrantes.

Atualmente diversas abordagens para a remoção de poluentes orgânicos, tais como corantes de águas residuais são baseados em oxidação química, processos físico-químicos e biológicos. Alguns destes processos incluem coagulação e floculação, filtração por membrana, adsorção, processos oxidativos avançados, separação magnética e tratamento biológico (GEORGIN, et al., 2016).

Dentre os processos estudados a adsorção, que consiste na transferência do contaminante presente na fase líquida para um material sólido, vem sendo considerada promissora devido a facilidade de operação, alto poder de remoção e capacidade de regeneração do material adsorvente (GEORGIN, et al., 2016).

O carvão ativado é o material adsorvente mais utilizado nos processos de adsorção, pois apresenta alta eficiência de remoção, área superficial considerada grande, além de resistência mecânica, porém, possui um alto custo de produção e recuperação o que limita seu uso. Diante disto diversos materiais de baixo custo e de fácil regeneração estão sendo investigados (DOTTO, et al., 2015).

A produção agroindustrial gera elevadas quantidade de resíduos sólidos, os quais podem originar problemas ambientais. A utilização de tais resíduos como adsorventes alternativos para a remoção de poluentes é uma alternativa para contornar esta problemática (GUPTA; SUHAS, 2009).

Diferentes matrizes orgânicas de baixo custo são descritas na literatura como adsorventes em processos de remoção de cor como casca de arroz (HAN

et al., 2007), casca de castanha de caju (SENTHIL KUMAR et al., 2010), bagaço de maçã (ROBINSON et al., 2002) e pinha (MAHMOODI et al., 2011).

Neste contexto, o presente trabalho avaliou a casca de amendoim moída como um biomaterial sustentável a ser empregado como adsorvente em processo de remoção de cor de efluente sintético e tratamento de efluentes oriundos da indústria têxtil.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o potencial da casca de amendoim como nova matriz para remoção de corante Azul Reativo BF 5G (*C.I. Reactive Blue 203*) em efluentes sintético e remoção de cor de efluente industrial oriundo de companhia têxtil.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar a biomassa (casca de amendoim) quanto aos parâmetros físico-químicos umidade, atividade de água, conteúdo de lipídeos, resíduo mineral fixo, fibra bruta, celulose, hemicelulose, lignina, e pH de ponto de carga zero.
- Caracterizar a biomassa por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e análise termogravimétrica (DTA, TGA e DTG).
- Avaliar as características morfológicas da biomassa através de microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- Determinar o comprimento de onda de maior absorção pelo corante Azul Reativo BF-5G (*C.I. Reactive Blue 203*) por espectroscopia UV-VIS e construir curva de calibração do corante.
- Determinar as melhores condições de adsorção do corante pela biomassa estudada, através de metodologia de planejamento experimental (variáveis de estudo: pH da solução, temperatura da solução e granulometria do adsorvente).
- Obter as curvas da cinética de adsorção do corante Azul Reativo BF-5G (*C.I. Reactive Blue 203*) e do efluente industrial.

- Ajustar os dados experimentais da adsorção do corante em modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem;
- Representar os dados do equilíbrio experimental obtido para o adsorvente utilizando os modelos das isothermas de adsorção.
- Determinar os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção.
- Realizar ensaios de dessorção e ciclos de reuso da biomassa.
- Avaliar o potencial da casca de amendoim na remoção de cor de efluente industrial em sistema descontínuo.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 EFLUENTE TÊXTIL

A indústria têxtil é uma das maiores consumidoras de água no processo produtivo, sendo assim, uma das principais geradoras de águas residuais industriais. Diversos produtos químicos são utilizados nas diferentes etapas do processo, como no pré-tratamento, tingimento, impressão e acabamento, o que leva a geração de um efluente com diversas substâncias químicas tóxicas as quais, se não tratadas adequadamente, causam enormes danos ambientais (HASANBEIGI; PRICE, 2015).

Hoje em dia, corantes naturais estão sendo substituídos por corantes químicos sintéticos, por serem mais econômicos, terem cores mais brilhantes, boa capacidade de retenção e facilidade de aplicação. Há mais de 100.000 corantes comerciais e seu consumo total na indústria têxtil mundial é de mais de 10.000 toneladas/ano e isso, por sua vez, é responsável pela descarga de mais de 100 toneladas/ano de corantes em efluentes industriais (KAJEKAR, et al., 2015).

O lançamento destes efluentes nos corpos d'água promove uma redução da penetração da luz solar, reduzindo a atividade fotossintética e o conteúdo de oxigênio dissolvido, levando a eutrofização das águas e tornando o meio nocivo para os seres vivos. Além de tais efeitos sobre os corpos d'água, muitos dos corantes são considerados tóxicos, carcinogênicos e mutagênicos (ASGHER, et al., 2009).

A poluição dos leitos de água causado pelos lançamentos de efluentes industriais tratados de forma inadequada tornou-se um fenômeno preocupante devido ao seu impacto na saúde e segurança ambiental. As indústrias têxteis contribuem para a deterioração das águas de superfície e estão classificadas entre as indústrias mais poluentes (ODJEGBA; BAMGBOSE, 2012)

### 3.2 CORANTES TÊXTEIS

Corantes são substâncias químicas orgânicas complexas que podem fixar-se a superfícies ou tecidos e conferir cor (YAGUB et al., 2014).

Diversas formas são adotadas para a classificação dos corantes comerciais, sendo classificados pela estrutura, pela cor e pelos métodos de aplicação. Como a nomenclatura baseada na cor e na estrutura química é muitas vezes complexa, a classificação em função da aplicação é mais favorável (YAGUB et al., 2014).

A classificação dos corantes de acordo com a aplicação na indústria têxtil dada segundo Yagub et al. (2014) está apresentada na Tabela 1.

**Tabela 1 –Classificação dos corantes de acordo com a aplicação na indústria têxtil.**

<b>Classe</b>	<b>Substrato aplicado</b>	<b>Tipos Químicos</b>
Ácidos	Lã, nylon, seda, tintas, couro e papel.	Antraquinona, xanteno, azo (incluindo, nitroso, pré metalizado), nitro, e trifenilmetano.
Básicos	Tintas, papel, poliacrilonitrilo, nylon tratado, e poliéster.	Azo, cianina, diazahemicianina, azida de difenilmetano, xanteno, triarilmetano, acridina, antraquinona e oxazina.
Diretos	Nylon, rayon, papel, couro e algodão.	Azo, oxazina, e estilbeno.
Dispersos	Poliamida, poliéster, acrílico, acetato e plásticos.	Benzofuranona, azo, antraquinona, nitro, e estirilo.
Reativos	Lã, algodão, seda e nylon.	Antraquinona, formazano, ftalocianina, azo, oxazina e básicos.
Sulfurosos	Rayon e algodão.	Estruturas indeterminadas.
Vat	Lã e algodão.	Indigos e antraquinona.

**Fonte: Adaptado de Yagub et al. (2014)**

A nomenclatura dos corantes se fundamenta em um índice de cores, o *Colour Index*, C.I., que é editado pela Society of Dyers and Colorist. Este índice indica um nome genérico C.I., o qual descreve informações técnicas sobre a aplicação, firmeza e outros aspectos importantes do corante. Em alguns casos, este índice de cor, indica ainda o nome comercial e o nome de acordo com a

estrutura química, assim como possíveis métodos de preparação (CONTRERAS, 2011).

O sistema *Colour Index* possui mais de 34.500 produtos individuais com mais de 11.570 C.I. genéricos (Society of Dyers and Colourists, 2014).

De acordo com Cervellin (2010) de 20 a 30% de todos os corantes utilizados são classificados como reativos.

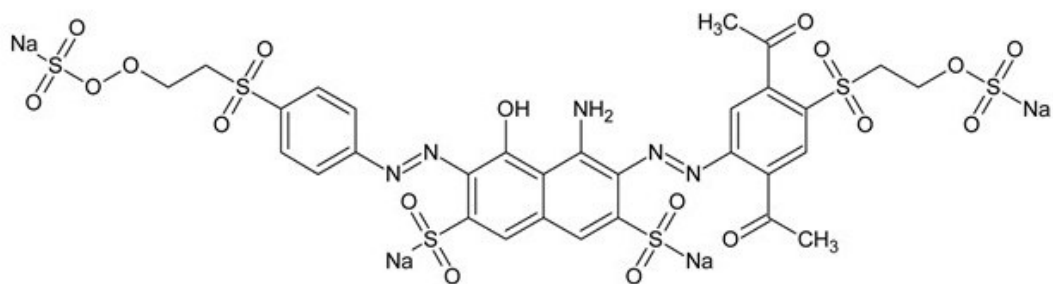
### 3.2.1 Corantes reativos

Uma das melhores soluções para colorir fibras celulósicas e de algodão são os corantes reativos. Este tipo de corante se une as fibras celulósicas através de ligações covalentes que confere uma resistência a lavagem (CONTRERAS, 2011).

A principal característica dos corantes reativos é o fato de terem pelo menos um grupo cromóforo e um grupo reativo, sendo o cromóforo responsável pela cor e o grupo reativo é o responsável pela ligação do corante à fibra (CERVELLIN, 2010).

Os principais tipos de corantes reativos contêm as funções azo e antraquinona como grupos cromóforos e grupos clorotriazinila e sulfatoetilsilfonila como grupos reativos (GUARATINI; ZANONI, 2000).

No presente estudo será utilizado o corante sintético Azul Reativo BF 5G (*C.I. Reactive Blue 203*), estando representado na Figura 1 sua estrutura molecular e sendo possível verificar o grupo cromóforo azo  $-N=N-$ , e o grupo reativo vinilsulfona.



**Figura 1 – Estrutura molecular do corante sintético Azul Reativo BF 5G (C.I. *Reactive Blue 203*).**

Fonte: Adaptado de Alborno 2015.

### 3.2.2 Efeitos de toxicidade dos corantes

Basicamente os corantes possuem alta intensidade de cor e são muito visíveis mesmo em pequenas concentrações. Além de prejudicarem a atividade fotossintética no meio aquático pela diminuição da penetração da luz solar, os corantes reativos podem ser tóxicos para a vida aquática devido à presença de metais, compostos aromáticos, além de apresentarem atividades cancerígenas, mutagênicas ou teratogênicas em várias espécies microbiológicas e de peixes. Nos seres humanos podem causar danos no fígado, cérebro, sistema reprodutivo e sistema nervoso central (YAGUB et al., 2014).

De acordo com a Resolução 430/2011 do Conama, em qualquer tipo de água a presença de corantes deve ser virtualmente ausente, ou seja, não pode interferir na coloração do corpo receptor (BRASIL, 2011).

Corantes do tipo azo são tóxicos devido a presença de amins tóxicas e corantes a base de antraquinonas são mais resistentes e permanecem no efluente por mais tempo e ambos são encontrados em corantes reativos (YAGUB et al., 2014).

### 3.3 PROCESSOS DE REMOÇÃO DE CORANTES



A indústria têxtil é uma grande consumidora de água e corantes. Estudos revelam que cerca de 100.000 Kg de corante são perdidos por ano durante o processo de tingimento da fibra, sendo lançados como efluentes (MAHMOODI et al., 2011).

Vários métodos de remoção são utilizados tais como membrana de osmose reversa (YANG et al., 2015), métodos eletroquímicos (HAQUE et al., 2015), degradação microbiana (MA et al., 2014), coagulação/flotação (HARRELKAS et al., 2009) e adsorção (ZHAO et al., 2014).

A adsorção é considerada relativamente superior a outras técnicas devido a sua simplicidade de operação, baixo custo e possibilidade de tratar corantes em formas mais concentradas. Diversos estudos se concentram principalmente na utilização de materiais agrícolas de baixo custo e adsorventes disponíveis (MAHMOODI et al., 2011).

### 3.4 AMENDOIM

A produção mundial do amendoim em casca gira em torno de 20 milhões de toneladas. Os maiores produtores são Índia, China e Estados Unidos da América (SILVA, 2012).

De acordo com dados da Conab 2015, o Brasil produziu 288,4 mil toneladas na safra de 2014/2015, sendo o maior produtor brasileiro a região sudeste, produzindo 263,7 mil toneladas. O Paraná é responsável pela produção de 5,7 mil toneladas de amendoim, distribuídos em uma área de 2,2 mil hectares, o que corresponde a aproximadamente 0,011% da área total do estado (CONAB, 2015).

Dependendo da variedade do amendoim, cerca de 30% do seu peso corresponde a casca, sendo que na maioria das vezes a casca é utilizada como fonte energética ou como alimento para o gado (GATANI et al., 2013). Outra potencial forma de utilização deste resíduo é a adsorção de poluentes em águas residuais (ZHU et al., 2009).

Os resultados obtidos da caracterização das cascas de amendoim nos estudos de Brown et al., (2000) estão descritos na Tabela 2.

**Tabela 2 – Características da casca de amendoim**

Parâmetros	Composição média	Parâmetros	Composição média
Umidade	8-10%	Lignina	27-33%
Proteína	6-7%	Cinzas	2-4%
Lipídeos	1%	pH	6,68
Fibras	60-70%	Porosidade	61,70%
Celulose	34-45%		

Fonte: Adaptado de Brown et al., 2000.

Devido ao fato de conter materiais que aumentam o potencial de adsorção, as cascas de amendoim vem sendo estudadas no processo de remoção de cor de efluentes têxteis. Sadaf e Bhatti (2014) realizaram o estudo de adsorção do corante Amarelo Indosol BG utilizando cascas de amendoim em sistema batelada (descontínuo) e em sistema contínuo (colunas), descrevendo uma quantidade máxima de adsorção de  $79,7 \text{ mg.g}^{-1}$  em sistema descontínuo. Ozer et al., (2007) realizaram estudos de remoção do corante Azul de Metileno utilizando cascas de amendoim desidratados, sendo verificada uma quantidade máxima de adsorção de  $161,3 \text{ mg.g}^{-1}$  a  $50^{\circ}\text{C}$ . Song et al., (2011) também conduziram estudos de remoção do corante Azul de Metileno, porém, avaliando sistemas descontínuos e contínuos, sendo verificada uma quantidade máxima de remoção de  $72,13 \text{ mg.g}^{-1}$  em sistema descontínuo.

### 3.5 ADSORÇÃO

O termo adsorção refere-se à acumulação de uma substância na interface de duas fases, podendo ser interface líquido-sólido ou gás-sólido. A substância acumulada na interface é chamada de adsorbato e o sólido é chamado de adsorvente (YAGUB et al., 2014).

### 3.5.1 Tipos de adsorção

A adsorção pode ser classificada em dois tipos: adsorção química e adsorção física. Suas diferenças estão no tipo de ligação entre o adsorbato e o adsorvente, que podem ocorrer por interações de van der Waals ou por fortes associações iônicas das moléculas do adsorbato na interface do adsorvente (YAGUB et al., 2014).

#### 3.5.1.1 Adsorção física

A adsorção física ou fisissorção é caracterizada pela ocorrência de interação de van der Waals, interação de dispersão ou dipolo-dipolo, entre o adsorbato e o adsorvente. As interações de van der Waals são de longo alcance, porém fracas e, portanto reversíveis na maioria das vezes. A entalpia da adsorção física está na faixa de  $20 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , ou seja, uma pequena variação que não é suficiente para romper as ligações químicas, mantendo assim a identidade da molécula adsorvida (ATKINS; DE PAULA, 2012).

#### 3.5.1.1 Adsorção química

Na adsorção química, conhecida como quimissorção as moléculas se unem ao adsorvente através de ligações químicas e estas ligações são na grande maioria ligações covalentes, tornando a adsorção irreversível. A entalpia de adsorção química está na faixa de  $200 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , outro fato interessante é que a distância entre a superfície do adsorvente e o átomo mais próximo do adsorbato é menor do que na adsorção física. Uma molécula adsorvida quimicamente pode ser decomposta, diferentemente do que na adsorção física (ATKINS; DE PAULA, 2012).

### 3.5.2 Isotermas de adsorção

De forma geral, uma isoterma de adsorção é uma curva que descreve o fenômeno de retenção/libertação ou mobilidade de uma substância do meio aquoso para o meio poroso ou de um ambiente aquoso para uma fase sólida, a uma temperatura e pH constante (FOO; HAMEED 2010).

O grande desafio dos processos de adsorção é identificar as interações que ocorrem na interface adsorvente/adsorbato. Uma forma de descrever estas interações assim como as propriedades da adsorção e os dados de equilíbrio é através das isotermas de adsorção, que são capazes de descrever o comportamento dos contaminantes com os materiais adsorventes (GIMBERT et al., 2008).

Avaliar a isoterma da capacidade de adsorção é fundamental para a determinação da capacidade máxima de adsorção. Ela também fornece um panorama do curso tomado pelo sistema em estudo de forma sucinta, indicando a eficácia do adsorvente e permitindo uma estimativa da viabilidade econômica da aplicação do adsorvente para o soluto especificado (KUMAR et al., 2010).

A fim de descrever o comportamento do sistema de adsorção, diversos modelos de isotermas têm sido formuladas como os de Langmuir e Freundlich (KUMAR et al., 2010).

#### 3.5.2.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de adsorção de Langmuir teórica baseia-se no pressuposto de que a máxima adsorção ocorre quando uma monocamada saturada de moléculas de soluto está presente na superfície do adsorvente. A equação de Langmuir é válida para processos de adsorção que ocorrem em monocamada sobre uma superfície com um número finito de sítios idênticos. Esta equação é

usada para superfícies homogêneas e está expressa no modelo matemático 1 (AKSU 2005; KUMAR et al., 2010).

$$q_e = \frac{Q^0 b C_e}{1 + C_e} \quad (1)$$

Sendo  $Q^0$ , a constante de Langmuir que representa a capacidade máxima de adsorção para o carregamento da fase sólida e  $b$  é a constante de Langmuir da energia relacionada com o calor de adsorção. Estas constantes podem ser determinadas a partir do gráfico linear de  $C_e/q_e$  versus  $C_e$  (AKSU 2005; KUMAR et al., 2010), onde  $C_e$  é a concentração no equilíbrio e  $q_e$  é a quantidade máxima de adsorção encontrada no equilíbrio.

Outro parâmetro importante,  $R_L$  conhecido como fator de separação, pode ser obtido a partir da Equação 2.

$$R_L = \frac{1}{1 + Q^0 C_{Ref}} \quad (2)$$

Sendo  $C_{Ref}$ , qualquer concentração de equilíbrio da fase líquida de soluto. Este parâmetro é importante para definir o tipo de adsorção, seguindo os seguintes parâmetros: i) para  $0 < R_L < 1$  tem-se que o processo é favorável, ii) para  $R_L > 1$  tem-se que o processo é desfavorável, iii) para  $R_L = 1$  tem-se que a adsorção é linear, iv) para  $R_L = 0$  tem-se um processo de adsorção irreversível (CALISKAN et al., 2011).

### 3.5.2.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica que descreve a adsorção em superfícies heterogêneas com interação entre as moléculas adsorvidas. Esta isoterma também sugere que a energia de adsorção diminui exponencialmente nos centros de sorção de um adsorvente, sendo que a

adsorção ocorre em cada um dos diferentes níveis de energia. A equação de Freundlich está descrita na Equação 3 (KUMAR et al., 2010; DE LUNA et al., 2013).

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

Sendo  $k_f$  a constante de Freundlich que está relacionada com a energia de ligação e pode ser definida como o coeficiente de adsorção e distribuição. Esta constante representa a quantidade de corante adsorvida sobre o adsorvente por unidade de concentração de equilíbrio. A constante  $n$  pode ser definida como o fator de linearidade da adsorção e é interpretada da seguinte forma: se possuir valor igual a zero (0) indica uma adsorção linear, valores superiores a um (1) indicam que a adsorção é física e favorável e valores inferiores a zero indicam uma adsorção química. Estas constantes podem ser definidas por linealização, a partir de logaritmos, da Equação 3 e plotagem do gráfico de  $\log q_e$  versus  $\log K_f$  (KUMAR et al., 2010).

### 3.5.3 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção é extremamente importante para o entendimento do processo, uma vez que determina a taxa de adsorção do material adsorvente, além disso o estudo cinético ajuda a examinar o mecanismo que controla a adsorção do adsorvente e determina o passo limitante da velocidade de adsorção (DE LUNA et al., 2013).

Diversos modelos podem ser empregados para expressar o mecanismo de adsorção de soluto a um dado adsorvente. Uma forma rápida e eficaz de projetar um modelo é avaliar os ensaios em relação a taxa de adsorção. Para avaliação dos mecanismos de controle do processo de adsorção, tais como reação química, controle da difusão e a transferência de massa e vários modelos cinéticos são empregados nos ensaios experimentais (MAHMOODI et al., 2011).

### 3.5.3.1 Equação de pseudo-primeira ordem

A equação de pseudo-primeira ordem, descrita com base na capacidade de adsorção do sólido, é a equação de velocidade mais utilizada para designar a taxa de adsorção de um adsorbato a partir de uma fase líquida. Esta equação é conhecida como a equação de velocidade de Lagergren (MAKHOUKHI et al., 2015).

A equação de velocidade de pseudo-primeira ordem está descrita na Equação 4.

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_1 - q_t) \quad (4)$$

Sendo  $q_t$ , a quantidade de adsorbato adsorvida no tempo ( $t$ ),  $q_1$ , capacidade de adsorção no equilíbrio,  $k_1$ , constante de velocidade do modelo de pseudo-primeira ordem e  $t$  é o tempo.

Aplicando as seguintes condições de contorno ( $q_t = 0$  até  $q_t = q_1$  e  $t = 0$  até  $t = t$ ) na Equação 4 e integrando, temos o modelo linear que está descrito na Equação 5.

$$\log(q_1 - q_t) = \log q_1 - k_1 \frac{t}{2,303} \quad (5)$$

A equação linear é utilizada para construir o gráfico de  $\log(q_1 - q_t)$  versus  $t$  para obtenção da cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem.

### 3.5.3.2 Equação de pseudo-segunda ordem

A equação de pseudo-segunda ordem assume que no processo de adsorção existe formação de forças de valência através de trocas ou partilhas de elétrons entre moléculas do adsorvente e do adsorbato (DE LUNA et al., 2013).

O modelo matemático da equação de pseudo-segunda ordem está descrito na Equação 6.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_2 - q_t)^2 \quad (6)$$

Sendo  $k_2$ , a constante de velocidade para o modelo de pseudo-segunda ordem. Aplicando as seguintes condições de contorno ( $q_t = 0$  até  $q_t = q_t$  e  $t = 0$  até  $t = t$ ) na Equação 6 e integrando tem-se a equação linear que está expressa na Equação 7.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \left(\frac{t}{q_2}\right) \quad (7)$$

A constante de velocidade de adsorção inicial,  $h$  em  $t=0$  é definida pela Equação 8.

$$h = k_2 q_2^2 \quad (8)$$

Para obtenção da cinética, os dados são plotados e o gráfico de  $t/q_t$  versus  $t$  dará uma relação linear, sendo possível encontrar os valores da constante de velocidade.

### 3.5.4 Termodinâmica de Adsorção

Os parâmetros termodinâmicos são de grande importância para explicar o comportamento do processo de adsorção, espontaneidade, natureza endotérmica ou exotérmica e a aleatoriedade na interface do



adsorvente/adsorbato. São expressas em relação a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ), variação da entalpia ( $\Delta H^0$ ) e variação da entropia ( $\Delta S^0$ ) (KHAN et al., 2015).

Para o cálculo da constante termodinâmica do processo de adsorção pode ser utilizada a Equação 9.

$$k_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (9)$$

Para cálculo da variação da energia livre de Gibbs  $\Delta G^0$  pode ser empregada a Equação 10.

$$\Delta G^0 = -RT \ln k_d \quad (10)$$

E por fim, é calculada a variação da entropia e a variação da entalpia com o auxílio da Equação 11, plotando o gráfico de  $\ln k_d$  versus  $1/T$ , utilizando a interseção da reta e a inclinação (MORADI et al., 2015).

$$\ln k_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (11)$$

Sendo:  $k_d$  a constante de equilíbrio;  $T$  é a temperatura da solução (K);  $R$  é a constante real dos gases ( $8,3145 \text{ KJ.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ).

A energia de ativação pode ser pensada como a energia cinética mínima necessária para que ocorra uma reação particular, sendo assim, ela fornece uma medida de barreira energética que os íons do sorbato devem superar para se fixarem nos sítios do adsorvente (TASAR et al., 2014).

A energia de ativação pode ser obtida através da equação de Arrhenius descrita pela Equação 12 (TASAR et al., 2014).

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{R.T} \quad (12)$$

Sendo:  $k$ , a Constante de velocidade do processo de adsorção;  $A$  a Constante de Arrhenius;  $E_a$  a Energia de ativação ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ );  $T$  a Temperatura da solução (K) e  $R$  a Constante dos gases ideais ( $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ )

A partir do gráfico de  $\ln k$  versus  $\frac{1}{T}$  da equação de Arrhenius é possível obter a energia de ativação da reação de adsorção.

#### 4 MATERIAL E MÉTODOS

As etapas de avaliação do processo de adsorção do corante *Reactive Blue 203* em cascas de amendoim estão simplificadas no fluxograma apresentado na Figura 2.

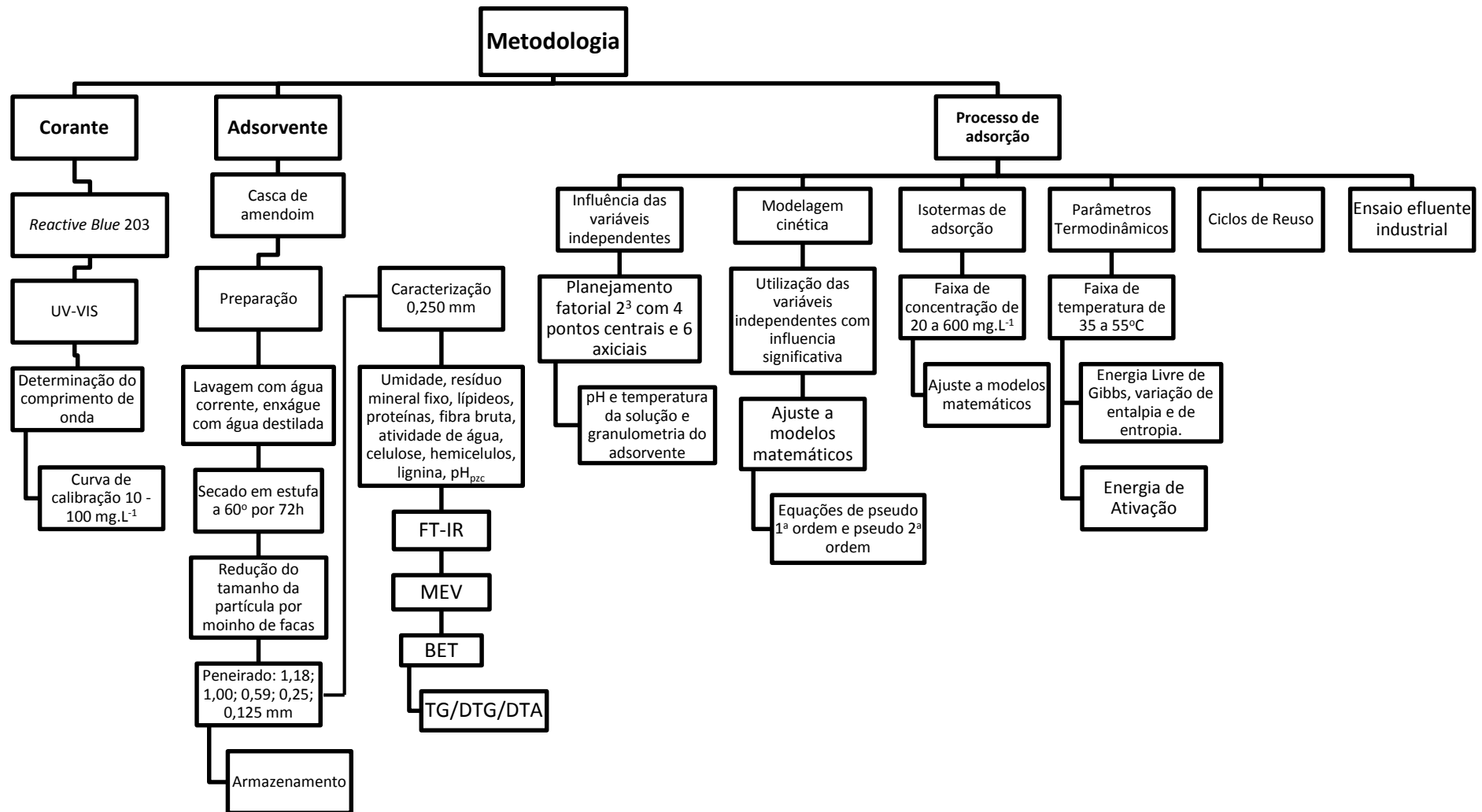


Figura 2 – Fluxograma das atividades previstas para o estudo do processo de adsorção do corante *Reactive Blue 203* em cascas de amendoim.

#### 4.1 OBTENÇÃO E PREPARO DAS AMOSTRAS DE CASCAS DE AMENDOIM

As cascas de amendoim foram adquiridas de uma propriedade rural localizada no município de Bom Sucesso do Sul, Paraná.

As cascas foram selecionadas, sendo as impurezas e então as cascas desidratadas em estufa com recirculação de ar a 60° C até atingir conteúdo de umidade entre 7% e 10%. Após secagem, foram moídas em moinho de facas modelo TE - 650 (Tecnal) e separadas granulometricamente com auxílio de peneira mecânica modelo BERTEL 0010 durante 10 minutos e distribuídas nos tamanhos de partícula utilizadas no planejamento experimental.

#### 4.2 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA ADSORVENTE

Na etapa de caracterização da biomassa adsorvente foram determinados os parâmetros físico-químicos: umidade, resíduo mineral fixo, conteúdo de lipídeos, proteínas, fibra bruta, atividade de água ( $A_w$ ) e pH de ponto de carga zero. Também foram realizadas análises por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise térmica e determinação da superfície específica (BET).

##### 4.2.1 Teor de umidade

A determinação do teor de umidade foi realizada pelo método gravimétrico (AOAC, 2007). Foram pesadas 5 g da amostra e submetida à secagem em estufa com circulação de ar a 105°C até massa constante.

##### 4.2.2 Resíduo mineral fixo

A determinação do conteúdo de resíduo mineral fixo foi realizada de acordo com o protocolo gravimétrico após incineração das amostras em forno mufla a 550 °C (AOAC, 2007).

#### 4.2.3 Lipídeos

O conteúdo de lipídeos foi determinado pelo método Soxlet, através de extração da fração lipídica com solvente extrator éter etílico em equipamento do tipo Soxlet (extração por refluxo). Após extração o solvente foi evaporado em chapa aquecedora e dessecador até massa constante da fração lipídica. O teor de lipídeos foi obtido pela relação da massa da fração lipídica seca com a massa inicial da amostra (AOAC, 2007).

#### 4.2.4 Proteínas

O teor de proteínas foi determinado pelo método Kjeldahl modificado, o qual consiste na determinação do teor de nitrogênio total e posterior conversão para proteínas (fator de conversão 6,25). A análise foi realizada em três etapas consecutivas: digestão, destilação e titulação. A digestão foi realizada em bloco digestor (450 °C) usando 0,2 g de amostra, 25 mL de ácido sulfúrico concentrado (P.A) e 6,0 g do catalisador (mistura catalítica: dióxido de titânio anidro, sulfato de cobre anidro e sulfato de potássio anidro, na proporção 0,3:0,3:6). Na etapa de destilação, foram adicionados 20 mL de solução de hidróxido de sódio (40% m/v) e, com ação do aquecimento do destilador, a amônia foi destilada sobre 10 mL de uma solução de ácido bórico (3% m/v) na presença de indicador, formando borato de amônia. Na etapa de titulação, o borato de amônia formado foi titulado com uma solução padronizada de ácido sulfúrico (0,05 mol.L<sup>-1</sup>) e o teor de proteínas determinado pela Equação 13 (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

$$\begin{aligned} \text{Proteína total (\%)} & & (13) \\ & = \frac{V \times 0,14 \times 6,25}{P} \end{aligned}$$

Em que:

V = volume gasto de ácido sulfúrico 0,05 mol.L<sup>-1</sup>

0,14 = equivalente-grama do nitrogênio

6,25 = fator de conversão de nitrogênio em proteína

P = massa da amostra

#### 4.2.5 Fibra bruta

Para a determinação do conteúdo de fibra bruta, as amostras foram submetidas a digestão ácida e alcalina, e após filtragem em cadinho de Gocch. As frações de fibra bruta foram determinadas por gravimetria (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

#### 4.2.6 Determinação de glucana, xilana, arabinosil, acetil e extrativos

Para determinação dos teores de glucana, xilose, arabinosil, acetil e extrativos foi empregada metodologia adaptada de Masarin et al., (2011).

#### 4.2.7 Atividade de água

Para determinação de atividade de água, as amostras brutas foram colocadas no suporte de amostra e submetidas à análise no aparelho analisador

de atividade de água Novasina, modelo LabMaster (Reino Unido), previamente calibrado.

#### 4.2.8 Determinação do $\text{pH}_{\text{pzc}}$ (ponto de carga zero)

A determinação do  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  foi conduzido seguindo a metodologia proposta por González-Navarro et al. (2014). Cem mililitros de três soluções de cloreto de sódio (NaCl) 0,1 mol/L com diferentes valores de pH (3, 7 e 10) foram preparadas. Os valores de pH foram ajustados com soluções de hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl) 0,1 mol/L.

Quantidades de 0,15, 0,30, 0,45 ou 0,60 g de biomassa moída foram colocados em frascos Erlenmeyer contendo 50 mL de solução de cloreto de sódio (NaCl) pH 3, 7 ou 12. Os frascos foram fechados e após 48 horas as soluções foram filtradas, sendo desprezados os primeiros 5 mL e o pH do filtrado foi medido utilizando pHmetro digital Digimed (modelo DM-2P).

#### 4.2.9 Análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros de infravermelho da matriz foram obtidos pelo método de discos de KBr em espectrofotômetro PerkinElmer (modelo Frontier) na região de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$  e 32 acumulações. Na etapa de preparo do KBr, o mesmo foi seco em mufla a 550°C por aproximadamente 1 hora e 30 minutos. Na sequência foi macerado em grau de ágata, desidratado em estufa a 100°C por 24 horas e posteriormente mantido em dessecador até realização de protocolo analítico. Para a análise foi utilizado a proporção amostra:KBr de 1:100. Os discos foram preparados por prensagem (oito toneladas) e estes submetidos a análise em espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier. As análises foram realizadas nas amostras de casca de amendoim antes e depois do processo de adsorção.



#### 4.2.10 Caracterização da biomassa de cascas de amendoim por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Foram obtidas micrografias em microscópio eletrônico de varredura de bancada, HITACH (modelo TM-3000, Califórnia, EUA), da biomassa utilizada para os ensaios buscando avaliar o aspecto da morfologia superficial da biomassa como sulcos, fendas, cavidades, porosidade, etc. Também foram obtidas imagens da biomassa adsorvente após o processo de adsorção.

Foram obtidas imagens com amplitude de 300 vezes e 1000 vezes.

#### 4.2.11 Análise Termogravimétrica (TG), Termogravimétrica Derivada (DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

Análise Termogravimétrica (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG), foram realizadas em equipamento SDT Q600 (TA Instruments USA). A perda de massa foi acompanhada entre 26 °C e 500 °C com taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup> e ar sintético com fluxo de 100 mL/minuto e massa da amostra de 10 mg.(BRAZ; CRNKOVIC 2012).

#### 4.2.12 Determinação Da Área Superficial Específica

Os parâmetros de área superficial, volume de poros e diâmetro dos poros da casca de amendoim com granulometria de 0,25mm foram determinadas por adsorção/dessorção física de N<sub>2</sub> a 77 K. Os dados de adsorção de N<sub>2</sub> foram medidos por meio do analisador de adsorção volumétrica (Modelo: *Nova Station A da Quantachrome Instruments*). Os valores foram obtidos usando o software do equipamento *Quantachrome NovaWin* versão 11.02, assim o valor da área

superficial específica foi determinada pela técnica de multipontos BET (Brunauer, Emmet e Teller), e os valores de volume e diâmetro usando o método de BJH (Barret, Joyner e Halenda).

### 4.3 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO SINTÉTICA DO CORANTE ESTUDADO

O corante utilizado neste estudo foi o Azul Reativo BF-5G nome comercial fornecido pela indústria têxtil Texpal. Sendo este catalogado no *Colour Index* como *C.I. Reactive Blue 203*.

Os reagentes empregados nos ensaios experimentais foram de grau analítico e obtidos de fornecedores especializados.

Uma solução aquosa do corante foi preparada na concentração de 1000 mg.L<sup>-1</sup> (solução padrão). Demais soluções do corante utilizadas no decorrer do trabalho foram preparadas a partir da solução padrão.

#### 4.3.1 Máximo de adsorção e curva de calibração

Foi determinado o comprimento de onda de máxima adsorção do corante em estudo através de varredura ao longo da faixa espectral de 200-700 nm utilizando espectrofotômetro UV-Visível Modelo 60S (Thermo scientific Evolution) e solução do corante na concentração de 100 mg.L<sup>-1</sup>.

Curva de calibração do corante com concentrações compreendidas entre 10 e 100 mg.L<sup>-1</sup> foi construída empregando o comprimento de onda de maior absorção.

Na Tabela 3, estão descritos os parâmetros avaliados assim como o princípio da análise e a importância para o estudo de adsorção.

**Tabela 3 – Descrição dos parâmetros, princípio e importância das análises**

<b>Parâmetro</b>	<b>Método</b>	<b>Princípio</b>	<b>Importância</b>
Umidade	Secagem direta em estufa 105°C	Perda por dessecação	Permite predizer o conteúdo de água.
Atividade de água (aw)	Método Instrumental		Quantifica a atividade de água presente na amostra
Resíduo mineral fixo	Aquecimento 550°C	Incineração	Indica a quantidade de minerais fixos presentes no resíduo
Fibra Bruta	Henneberg e Stohman	Digestões ácida H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1,25%) e básica NaOH (1,25%)	Permite confirmar a presença de celulose e lignina insolúvel.
Conteúdo de Lipídeos	Soxhlet	Extração direta com Éter.	Permite quantificar o conteúdo de lipídeos nas cascas de amendoim.
pH ponto de carga zero	González-Navarro et al. (2014)		Indica o ponto de pH no qual a carga total da superfície é neutra.
FT-IR	Método de Espectroscopia	Frequências de vibração correspondentes aos níveis de energia da molécula.	Determinação dos grupos funcionais presentes nas cascas de amendoim.
TG/DTG	Método Instrumental	Aquecimento controlado até sua completa degradação e análise da massa em função da temperatura.	Obter de forma semi-quantitativa o teor de hemicelulose, celulose e lignina da casca de amendoim.
DTA	Método Instrumental	Aquecimento controlado e análise da variação de temperatura da amostra e um material de referência.	Obter de forma semi-quantitativa a energia envolvida no processo, os tipos de evento e caracterizar as cascas de amendoim.

<b>Parâmetro</b>	<b>Método</b>	<b>Princípio</b>	<b>Importância</b>
MEV	Método Instrumental	Emissão de feixes de elétrons por filamento capilar de tungstênio.	Permite uma caracterização morfológica da estrutura da superfície das cascas de amendoim.
Adsorção Física de N <sub>2</sub>	Método de multipontos BET (Brunauer, Emmet e Teller), Método BJH (Barret, Joyner e Halenda)	Modelo Cinético	Parâmetros texturais tais como área superficial, porosidade e volume de poros.

#### 4.4 DEFINIÇÃO DAS MELHORES CONDIÇÕES DE ADSORÇÃO

A capacidade de adsorção do corante sintético pela biomassa de casca de amendoim foi estudada empregando-se a metodologia de planejamento experimental. Foram avaliados os parâmetros: granulometria da biomassa, temperatura da solução do corante e pH da solução do corante através de um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)  $2^3$  com 6 pontos axiais e 4 réplicas no ponto central, totalizando 18 ensaios. Como variável resposta foi considerada a quantidade de corante removida da solução. Foram avaliados também as superfícies de respostas, o *software* utilizado para geração das superfícies de resposta e para tratamento dos dados foi o *Statistica 8.0*.

Na Tabela 4 estão demonstrados os valores codificados e reais das variáveis estudadas e na Tabela 5 está descrito o delineamento (DCCR)  $2^3$  com os níveis codificados das variáveis estudadas.

**Tabela 4 – Variáveis estudadas no delineamento experimental DCCR  $2^3$ .**

Fatores	Níveis de estudo				
	-1,68	-1	0	+1	+1,68
(1) pH	2,64	4,00	6,00	8,00	9,36
(2) Temperatura (°C)	20	24	30	36	40
(3) Granulometria (mm)	0,125	0,25	0,59	0,86	1,18

**Tabela 5 –Matriz do delineamento experimental DCCR  $2^3$  para o processo de adsorção do corante têxtil sintético em casca de amendoim.**

Ensaio	pH (1)	Temperatura (°C)	Granulometria (mm)
		(2)	(3)
1	-1,00	-1,00	-1,00
2	-1,00	-1,00	1,00
3	-1,00	1,00	-1,00
4	-1,00	1,00	1,00
5	1,00	-1,00	-1,00
6	1,00	-1,00	1,00
7	1,00	1,00	-1,00

<b>8</b>	1,00	1,00	1,00
<b>9</b>	-1,68	0,00	0,00
<b>10</b>	1,68	0,00	0,00
<b>11</b>	0,00	-1,68	0,00
<b>12</b>	0,00	1,68	0,00
<b>13</b>	0,00	0,00	-1,68
<b>14</b>	0,00	0,00	1,68
<b>15(C)</b>	0,00	0,00	0,00
<b>16(C)</b>	0,00	0,00	0,00
<b>17(C)</b>	0,00	0,00	0,00
<b>18(C)</b>	0,00	0,00	0,00

Para determinação da quantidade de corante adsorvido, foram realizados ensaios em sistema descontínuo em frascos Erlenmeyer de 250 mL contendo 50 mL de corante sintético ( $100 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e 0,5 g da biomassa casca de amendoim moída e com granulometria descrita no delineamento experimental (Tabela 4). O pH da solução foi ajustada com soluções de HCl  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  ou NaOH  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  e os ensaios foram conduzidos em incubadora orbital (Shaker) com agitação de 100 rpm, tempo de contato de 24 horas e temperatura preconizada no delineamento experimental. Posteriormente as soluções foram centrifugadas a 3000 rpm ( $3500 \times g$ ) por 30 minutos em centrífuga (Modelo: *Hermile Z200A*) e leituras no comprimento de onda de 620 nm foram realizadas na solução em espectro UV-VIS.

#### 4.5 ESTUDO CINÉTICO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO CORANTE SINTÉTICO

Após determinação das melhores condições de adsorção do corante pela biomassa estudada (Item 4.4) foram conduzidos ensaios de estudo cinético para avaliar a capacidade de adsorção do corante.

Os ensaios experimentais para avaliação da cinética de adsorção da biomassa de casca de amendoim foram conduzidos em frascos Erlenmeyers de

250 mL contendo 50 mL de solução de corante sintético (pH ajustado em 3,0 de acordo com resultados do DCCR 2<sup>3</sup>) e 0,5 g de biomassa seca, em incubadora orbital de bancada sob agitação de 100 rpm e temperatura de 30 °C. Foi avaliada a cinética de remoção do corante pelo adsorvente em duas diferentes condições experimentais, sendo empregadas duas concentrações de corante reativo sintético (20 e 80 mg.L<sup>-1</sup>). Foram coletadas amostras em diferentes intervalos de tempo, totalizando 20 amostras num período de tempo de 24 horas.

As alíquotas foram centrifugadas a 3590 x g por 30 minutos em centrífuga (Modelo: *Hermile* Z200A), em seguida realizada leitura em espectro UV-Vis para a análise da concentração remanescente (residual).

A cinética de adsorção do corante em estudo foi modelada utilizando equações de pseudo 1<sup>a</sup> ordem e de pseudo 2<sup>a</sup> ordem, com o intuito de melhor entender o processo de adsorção.

#### 4.6 CONSTRUÇÃO DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DO CORANTE EM SISTEMA DESCONTÍNUO

As isotermas de adsorção foram obtidas através de ensaios conduzidos em frascos Erlenmeyers de 250 mL em sistema descontínuo (batelada). Foi empregado um volume de 50 mL do efluente sintético nas concentrações de 20, 40, 60, 80, 100, 200, 300 400 500 e 600 mg.L<sup>-1</sup> e 0,5 g de biomassa com granulometria pré-estabelecidas no ensaio descrito no item 4.4. Os frascos ficaram sob agitação constante de 100 rpm durante um período de tempo de 400 minutos. Após este intervalo de tempo as amostras foram centrifugadas a 3500 x g por 30 minutos em centrífuga (Modelo: *Hermile* Z200A), em seguida realizadas as leituras em espectrofotômetro UV-VIS. Os dados experimentais foram ajustados a modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich.

#### 4.7 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

Foram determinados os parâmetros termodinâmicos da adsorção através de ensaios em sistema descontínuo (batelada) conduzidos em frascos Erlenmeyers de 250 mL contendo 0,5 g do material adsorvente (granulometria pré-estabelecida no ensaio 4). Foi empregado volume de solução do corante de 50 mL nas concentrações de 60, 100, 150, 300 e 600 mg.L<sup>-1</sup> e os ensaios realizados em incubadora orbital Shaker sob agitação constante de 100 rpm e temperaturas de 30, 35, 40, 45 e 50°C.

Os parâmetros determinados foram a Energia Livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), Entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) e Entropia ( $\Delta S^\circ$ ), determinados a partir de valores experimentais da constante  $K^\circ_c$  calculados pelas isotermas de adsorção. Depois de determinados os valores de  $K^\circ_c$  foram determinados os valores de  $\Delta G^\circ$ .

Após determinados os valores de  $\Delta G^\circ$  foi plotado o gráfico de  $\ln K^\circ_c$  versus  $1/T$  e com os valores da equação da reta foram determinados os valores de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$ .

#### 4.8 ENSAIOS DE DESSORÇÃO E DE CICLOS DE REUSO DA CASCA DE AMENDOIM

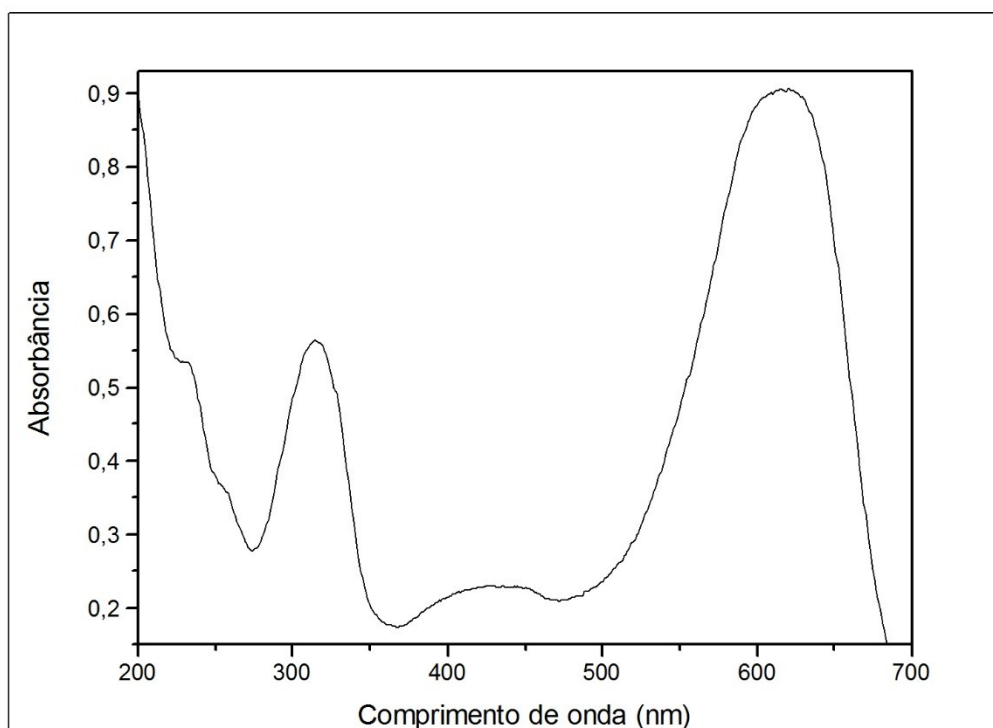
Para realização dos ensaios de dessorção, avaliando a possibilidade de reuso desta biomassa, foi seguido a metodologia descrita por Vasques (2008), onde o adsorvente foi primeiramente saturado com corante reativo em uma solução aquosa concentrada contendo 300 mg.L<sup>-1</sup> de corante. Após estar saturado (equilíbrio de adsorção atingido), o adsorvente foi filtrado, lavado com água destilada e conduzido à estufa para secagem a 105 °C até massa constante. O ensaio de dessorção foi conduzido em frascos Erlenmeyer de 250 mL em incubadora orbital Shaker sob agitação constante de 100 rpm, temperatura de 25°C. Foi adicionado 1 g do adsorvente saturado seco em 100 mL de água destilada em pH 12 até concentração residual constante.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 DETERMINAÇÃO DO MÁXIMO DE ABSORÇÃO E CURVA DE CALIBRAÇÃO DO CORANTE *REACTIVE BLUE 203*

A Figura 3 apresenta o espectro de varredura UV-VIS do corante *Reactive Blue 203* na faixa de leitura entre 200 nm e 700 nm.



**Figura 3 – Varredura espectral do corante *Reactive Blue 203*.**

A partir do espectro de varredura UV-VIS da amostra (Figura 3) foi verificado que o pico de máxima absorção para o corante *Reactive Blue 203* ocorreu em 620 nm e observa-se também uma banda de transferência de carga na região de 200 nm.

Após a determinação do comprimento de onda de maior absorção pelo corante estudado, uma curva de calibração correlacionando absorção da

amostra em 620 nm e concentração do corante foi obtida conforme demonstrada na Figura 4.

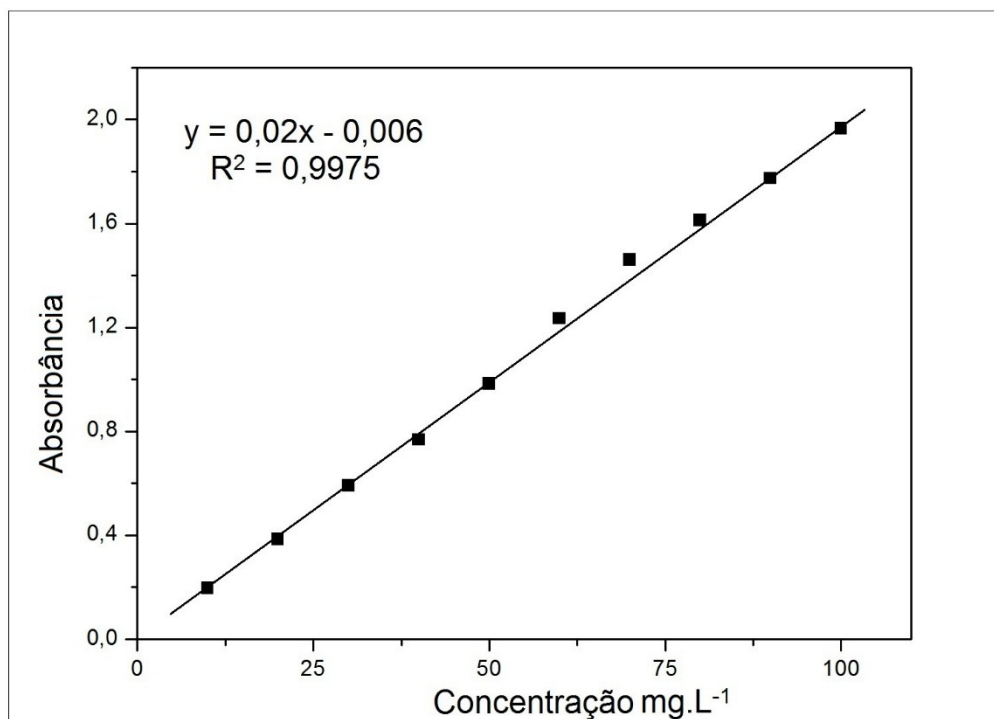


Figura 4 – Curva de calibração para o corante *Reactive Blue 203*,  $\lambda = 620$  nm

Como pode ser verificado na Figura 4, a curva obtida apresentou boa linearidade entre as leituras de absorbância e as respectivas concentrações do corante, considerando o ajuste do modelo linear demonstrado pelo coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,9975.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA ADSORVENTE

### 5.2.1 Análise Proximal

Os resultados referentes as análises de composição química e proximal da casca de amendoim estão demonstrados na Tabela 6.

**Tabela 6 – Composição Química e proximal da casca de amendoim**

<b>Parâmetros avaliados</b>	<b>Valores observados*</b>
Teor de umidade (g/100g)	6,92 ± 0,03
Atividade de água (Aw)	0,599 ± 0,03
Resíduo mineral fixo (g/100g)	6,2 ± 0,4
Lipídeos	1,98 ± 0,14
Proteínas	15,51 ± 0,62
Fibra Bruta	69,25 ± 1,95
Lignina Total	39,4 ± 1,0
Glucana	20,9 ± 0,4
Xilana	8,9 ± 0,3
Arabinosil	0,7 ± 0,1
Acetil	0,1
Extrativos	16,6 ± 0,8

\*valores médios de triplicatas ± desvio padrão.

A análise proximal e de composição química possibilitou a obtenção de informações uteis sobre a biomassa estudada, contribuindo para melhor compreensão das respostas do processo de adsorção.

As cascas de amendoim apresentaram conteúdo de umidade bastante baixo (6,92 ± 0,03 g/100g), bem como baixa atividade de água (0,599). Braz e Crnkovic (2014) também descreveram baixos valores de umidade em cascas de amendoim, sendo descritos valores próximos aos encontrados neste estudo (7,98%)

O conteúdo médio encontrado de resíduo mineral fixo nas cascas de amendoim foi de 6,2 ± 0,4 g/100g, similar ao encontrado por Tasar et al., (2014) os quais verificaram conteúdo de 5,49% de resíduo mineral em cascas de amendoim comercializado em Adana (Turquia). Bharthare et al. (2014) descreveram valores médios de cinzas em cascas de amendoim entre 1,9 e 4,6%.

Embora o amendoim seja um alimento rico em lipídeos, suas cascas contem baixo conteúdo de material lipídico. As cascas avaliadas no presente estudo apresentam conteúdo de 1,98 ± 0,14 g/100g de lipídeos. Não foram encontrados valores reportados de lipídeos em cascas de amendoim por outros

autores, tendo em vista que este fator não é de grande importância para o processo de adsorção.

Com relação as concentrações de proteínas presentes nas cascas, foram verificados conteúdos relativamente baixos ( $5,51 \pm 0,62\%$  mg/100g). Bharthare et al., 2014 descrevem conteúdos de proteínas variando de 4,8 % e 7,5% em tal biomassa.

As fibras brutas correspondem a frações de lignina e celulose presentes nas cascas e a biomassa estudada apresentou elevados teores de fibras ( $69,25 \pm 1,95$  g/100g). Elevados conteúdos de fibras na matriz adsorvente é de grande importância, tendo em vista que o corante utilizado nos ensaios é classificado como reativo, podendo então unir-se as fibras celulósicas do tecido. Assim grandes quantidades de fibras podem indicar um grande potencial de remoção de cor.

O conteúdo de carboidrato presente em maior quantidade nas cascas analisadas corresponde a glucana (20,9 g/100g), ou seja a celulose, seguido pela xilana (8,9 g/100g), a qual é constituída por unidades de xilose, que juntamente com unidades de arabinose, galactose, manose e ramnose constituem a fração hemicelulósica da biomassa.

Elevado conteúdo de lignina (39,4 g/100g) também foi encontrado na amostra. Valores similares foram descritos por Gurevich Messina et al., (2015), os quais reportaram valores de 30,9% de lignina em amostras de cascas de amendoim comercializados em Buenos Aires (Argentina).

### 5.2.2 Avaliação do pH de ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ )

O resultado obtido para o parâmetro pH de ponto de carga zero da casca de amendoim está descrito na Figura 5. O gráfico mostra o valor de pH em função da fração mássica de casca de amendoim em solução.

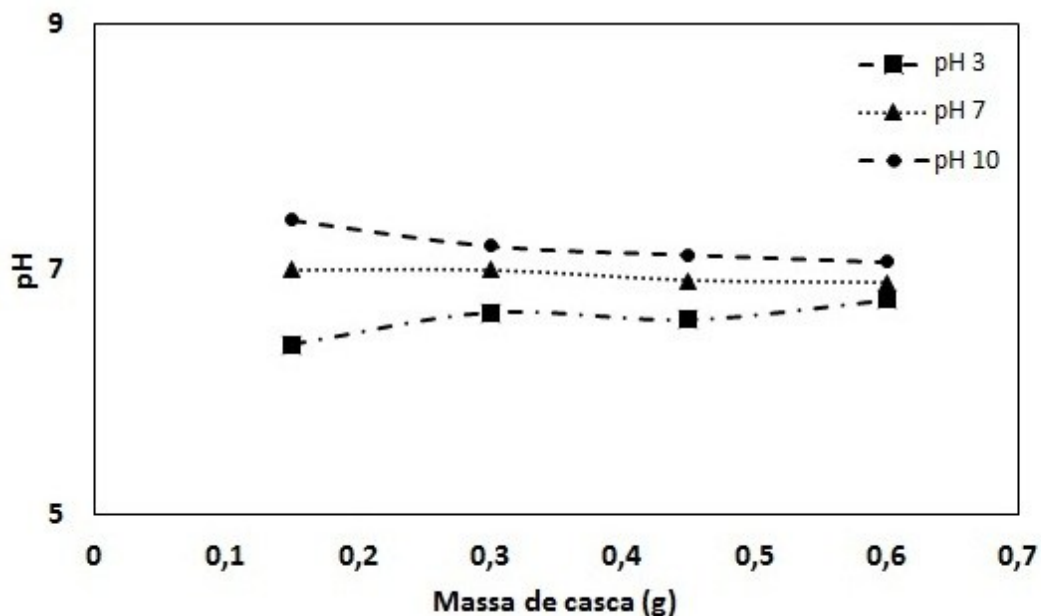


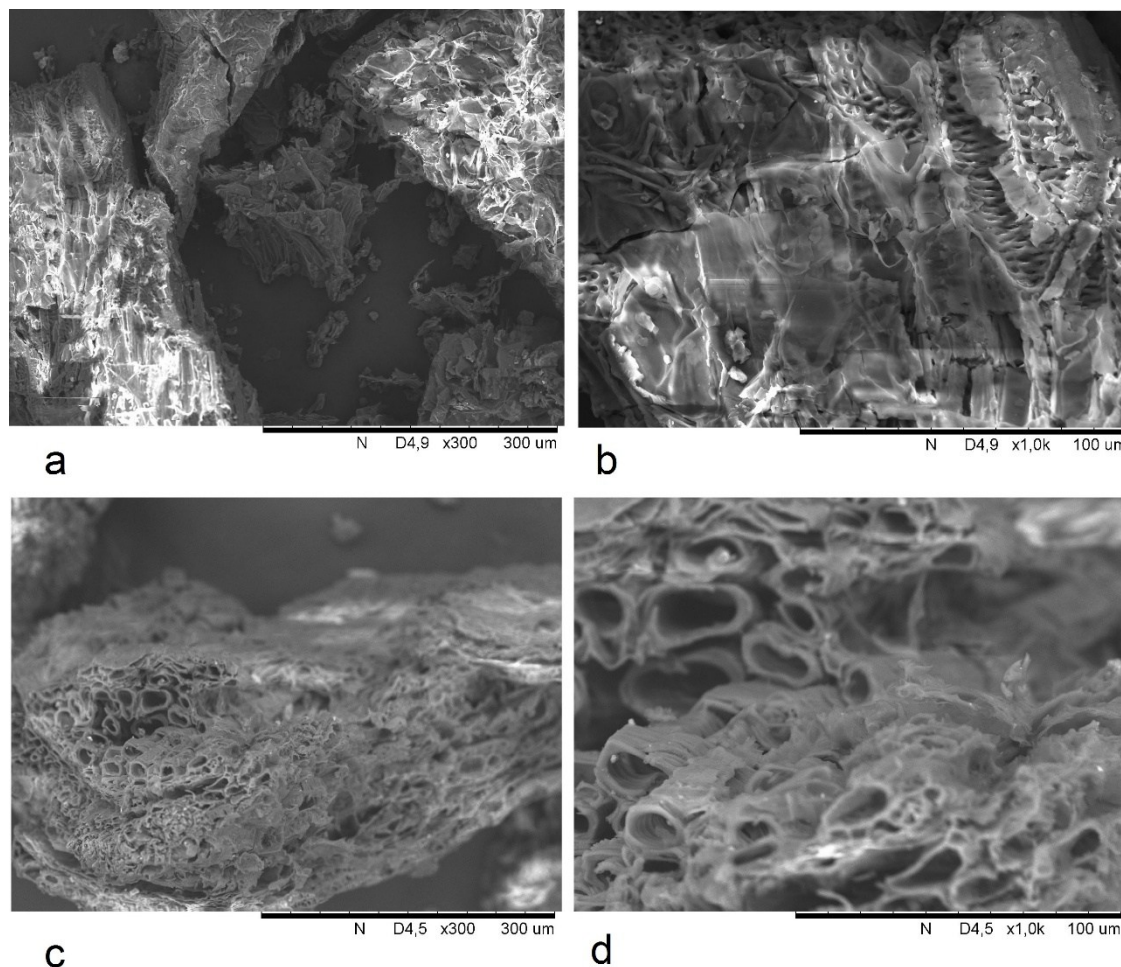
Figura 5 - Determinação do pH de ponto de carga zero (pcz) na biomassa de casca de amendoim.

O ponto de carga zero foi calculado a partir do valor médio dos três valores de pH mais próximos, sendo o valor encontrado de  $6,9 \pm 0,15$ . Neste valor de pH, a carga total da superfície da casca de amendoim equivale a zero e a superfície do adsorvente se torna parcialmente negativa ou positiva em função do pH. Valores de pH menores ao pH (PCZ) 6,9 indicam que a carga superficial da biomassa da casca de amendoim será positiva e valores de pH maiores do que o pH (PCZ) 6,9 indicam que a carga superficial da biomassa da casca de amendoim será negativa.

Esta informação é de grande importância para as melhores condições de pH da solução para o processo de biossorção possam ser identificadas.

### 5.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 6 estão apresentadas as micrografias de varredura das amostras de casca de amendoim bruta e após etapa de adsorção.



**Figura 6 - Micrografias da casca de amendoim antes da adsorção nas amplitudes de 300 X (a) 1000 X (b), após adsorção nas amplitudes de 300 X (c) e 1000 X (d).**

Pode-se observar nas Figuras 6 a e 6 b, que as cascas de amendoim apresentam uma estrutura rígida com superfície bastante irregular e apresentando estruturas similares a fibras. É verificado também (Figuras 6 a e 6 b) a presença de poros ao longo da superfície, similarmente ao descrito por Ilyas, Ahmad e Azaeed (2013). Elevada porosidade em uma matriz adsorvente pode contribuir para uma melhor adsorção, pois estes sítios são responsáveis pela difusão das moléculas de corante.

Após o processo de adsorção foi constatado mudanças na estrutura da biomassa. A superfície da amostra continua bastante irregular, mas é possível observar estruturas tipo túbulos com dimensões irregulares, as quais não são observadas na matriz antes da adsorção. Tais estruturas são verificadas na matriz após adsorção, possivelmente devido a provável entumescimento da biomassa por hidratação ao longo do processo de adsorção. É possível observar

na micrografia da Figura 6 d, com amplitude de 1000 X, pequenas partículas distribuídas ao longo das estruturas tipo túbulus, sendo provavelmente micropartículas do corante adsorvidas na matriz.

#### 5.2.4 Análise Termogravimétrica (TG e DTG)

As Figuras 7 e 8 mostram as curvas termogravimétrica TG e DTG.

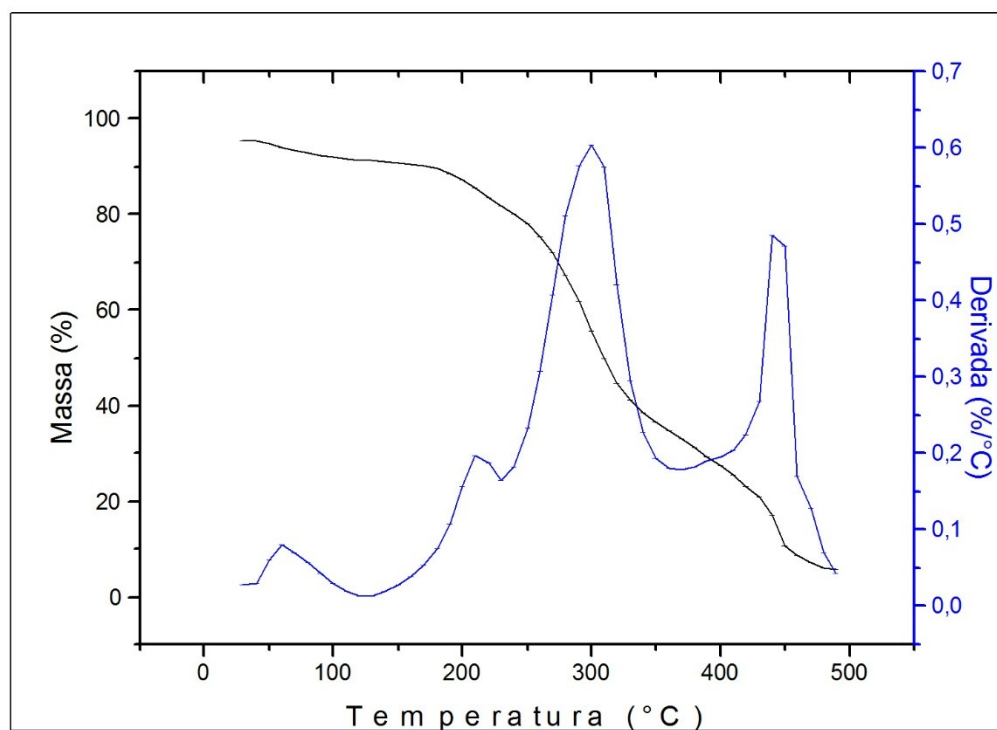
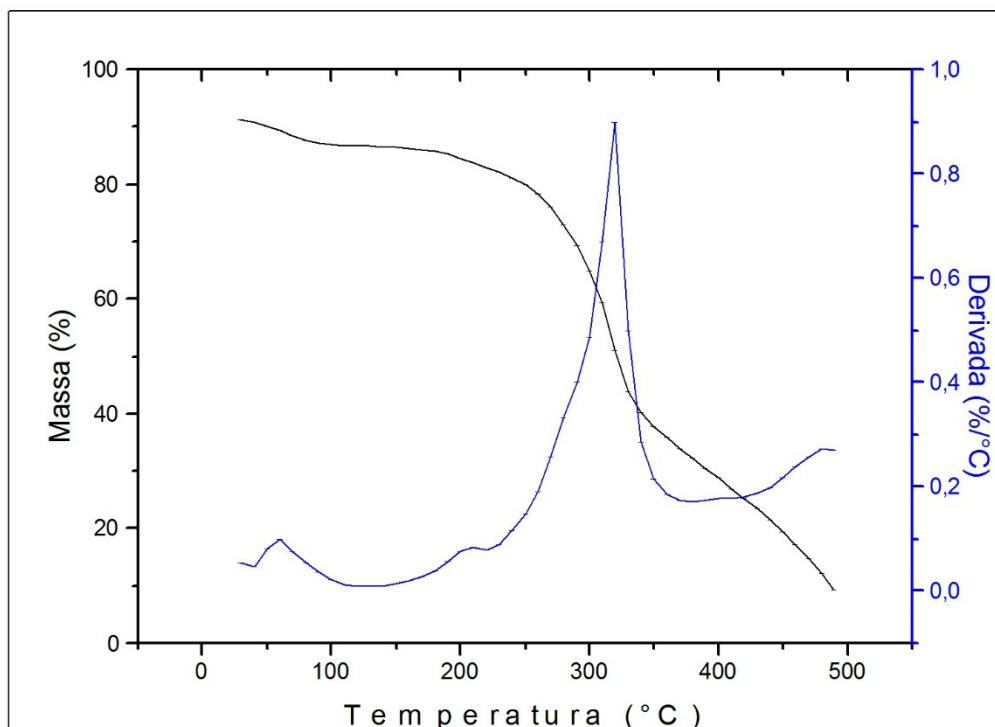


Figura 7 - Curvas TG e DTG da casca de amendoim antes da adsorção



**Figura 8 - Curvas TG e DTG da casca de amendoim após adsorção.**

Conforme pode ser observado na Figura 7 e 8, o perfil das curvas TG e DTA das amostras de biomassa bruta e após etapa de adsorção são similares. É verificado um estágio de perda de massa até 100° C, seguido de uma segunda etapa acentuada de perda de massa a partir de 150° C até próximo a 320° C. Um terceiro estágio de perda de massa é verificado entre 350° C e 500° C. O primeiro evento de perda de massa pode ser atribuído a perda de água (desidratação) e o segundo evento pode ser atribuído a decomposição da matéria orgânica. Por fim, o terceiro evento pode ser associado a degradação da amostra.

Observa-se na curva DTG que antes da adsorção haviam dois picos, um em 300°C e outro a 445°C e após a adsorção tem-se apenas um pico em 325°C, demonstrando que a reação de decomposição ocorre em uma única etapa após a adsorção.

### 5.2.5 Determinação da superfície específica



A área superficial específica  $S_{BET}$  determinada pelo método BET para as amostras de casca de amendoim bruta está apresentado na Tabela 7.

**Tabela 7 - Caracterização física da casca de amendoim pelo método BET**

Amostra (mm)	Área superficial específica BET ( $m^2.g^{-1}$ )	Volume total de poro ( $cm^3.g^{-1}$ )	Diâmetro médio de poro Å
0,250	0,4431	$7,120 \times 10^{-4}$	20,120

A amostra de casca bruta apresentou uma área superficial de  $0,4431 m^2.g^{-1}$ , volume total de poro de  $7,12 \times 10^{-4} cm^3.g^{-1}$  e diâmetro médio de poro de 20,12 Å. Tais resultados diferem dos descritos por Min et al., (2013) em amostras de casca de amendoim da região de Jinan (China). Tais autores encontraram uma área superficial de  $1,645 m^2.g^{-1}$  de área superficial, volume total de poro de  $0,003 cm^3.g^{-1}$  e diâmetro médio de poro de 74,2 Å. Os valores diferem devido a diferença no tamanho de partícula produzida a partir da biomassa original. Neste sentido, Min et al., (2013) produziu amostras da matriz adsorvente com diâmetro médio inferior a 1 mm e no presente trabalho foi utilizado material particulado de tamanho médio de 0,250 mm.

Taşar et al., (2014) descreveram valores menores para todos os respectivos parâmetros, sendo verificada a área superficial de  $0,844 m^2.g^{-1}$ , volume total de poro de  $0,000471 cm^3.g^{-1}$  e o diâmetro médio do poro de 20,72 Å.

### 5.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

#### 5.3.1 Influência das variáveis pH, temperatura e granulometria sobre a remoção do corante *Reactive Blue 203*

Na Tabela 8 encontra-se a matriz do planejamento incluindo as variáveis reais e codificadas e a resposta porcentagem de remoção de cor verificada em cada ensaio.

**Tabela 8 – Condições experimentais e resultados do delineamento para a resposta porcentagem de remoção do corante *Reactive Blue 203***

Ensaio	Variáveis codificadas			Variáveis reais			Resposta
	pH (1)	T (°C) (2)	Gran. (mm) (3)	pH (1)	T (°C) (2)	Gran. (mm) (3)	% Remoção
1	-1,00	-1,00	-1,00	4,00	24	0,250	50,050
2	-1,00	-1,00	1,00	4,00	24	0,850	43,670
3	-1,00	1,00	-1,00	4,00	36	0,250	48,750
4	-1,00	1,00	1,00	4,00	36	0,850	49,280
5	1,00	-1,00	-1,00	8,00	24	0,250	27,970
6	1,00	-1,00	1,00	8,00	24	0,850	34,000
7	1,00	1,00	-1,00	8,00	36	0,250	21,170
8	1,00	1,00	1,00	8,00	36	0,850	17,280
9	-1,68	0,00	0,00	2,64	30	0,590	99,400
10	1,68	0,00	0,00	9,36	30	0,590	5,350
11	0,00	-1,68	0,00	6,00	20	0,590	18,610
12	0,00	1,68	0,00	6,00	40	0,590	26,050
13	0,00	0,00	-1,68	6,00	30	0,125	54,990
14	0,00	0,00	1,68	6,00	30	1,000	41,870
15(C)	0,00	0,00	0,00	6,00	30	0,590	69,192
16(C)	0,00	0,00	0,00	6,00	30	0,590	60,917
17(C)	0,00	0,00	0,00	6,00	30	0,590	74,875
18(C)	0,00	0,00	0,00	6,00	30	0,590	51,944

Observa-se que a porcentagem de remoção variou entre 5,35% (ensaio 10) a 99,4% (ensaio 9). Pode ser constatado que a menor eficiência na remoção ocorreu em pH 9,36 e a maior remoção em pH 2,64.

A matriz de adsorção estudada demonstrou ser eficiente na remoção de cor, sendo verificada remoções superiores a 50 % em 38,89% dos ensaios e em diferentes condições experimentais. Tais resultados indicam que o material

possui boa afinidade com o corante. A variação encontrada entre os pontos centrais foi pequena, indicando uma boa reprodutibilidade dos ensaios.

Com base nos resultados expressos na tabela acima, foram realizados cálculos estatísticos avaliando a estimativa dos efeitos dos fatores escolhidos no processo de remoção de corante, suas interações, erros padrão, valor de  $t_{\text{calc}}$ , p-valor para a porcentagem de remoção, variável dependente. Os fatores foram avaliados em um intervalo de confiança de 95% ( $p < 0,05$ ) e os valores significativos no processo para este intervalo encontram-se destacados em negrito na Tabela 9.

**Tabela 9 - Efeitos, coeficientes de regressão e interações para a resposta porcentagem de remoção do corante *Reactive Blue 203***

Fatores	Efeito	Erro padrão	$t_{\text{calc}}$	p-valor	Coeficientes	Erro padrão coeficiente
<b>Média</b>	<b>64,3857</b>	<b>6,566268</b>	<b>9,80552</b>	<b>0,000010</b>	<b>64,3857</b>	<b>6,566268</b>
<b>pH (L)</b>	<b>-36,5464</b>	<b>7,121640</b>	<b>-5,13174</b>	<b>0,000894</b>	<b>-18,2732</b>	<b>3,560820</b>
pH (Q)	-9,7351	7,407542	-1,31421	0,225203	-4,8675	3,703771
Temp.(L)	-0,9836	7,121640	-0,13812	0,893559	-0,4918	3,560820
<b>Temp.(Q)</b>	<b>-31,0255</b>	<b>7,407542</b>	<b>-4,18836</b>	<b>0,003045</b>	<b>-15,5127</b>	<b>3,703771</b>
Gran.(L)	-3,7746	7,121640	-0,53001	0,610493	-1,8873	3,560820
Gran.(Q)	-12,5306	7,407542	-1,69160	0,129185	-6,2653	3,703771
pH(L) x Temp.(L)	-6,9575	9,300764	-0,74806	0,475839	-3,4788	4,650382
pH(L) x Gran.(L)	1,9975	9,300764	0,21477	0,835322	0,9987	4,650382
Temp.(L) x Gran.(L)	-0,7525	9,300764	-0,08091	0,937503	-0,3763	4,650382

Os fatores significativos no processo de remoção do corante *Reactive Blue 203* pela matriz avaliada foram pH e temperatura da solução. Observa-se que o pH (L) teve influência na remoção de corante com efeito linear e a temperatura (Q) com efeito quadrático. Por outro lado, a variável granulometria não influenciou significativamente a resposta.

Para melhor avaliar o ajuste do modelo proposto, foi realizado a Análise de Variância (ANOVA) que está apresentada na Tabela 10.

**Tabela 10 - Análise de Variância para a resposta porcentagem de remoção do corante *Reactive Blue 203***

Fonte de variação	SQ	GL	QM	$F_{\text{calc}}$	p-valor
-------------------	----	----	----	-------------------	---------

<b>pH (L)</b>	<b>4556,127</b>	<b>1</b>	<b>4556,127</b>	<b>26,33471</b>	<b>0,000894</b>
pH (Q)	298,812	1	298,812	1,72715	0,225203
Temp.(L)	3,301	1	3,301	0,01908	0,893559
<b>Temp.(Q)</b>	<b>3034,980</b>	<b>1</b>	<b>3034,980</b>	<b>17,54238</b>	<b>0,003045</b>
Gran.(L)	48,601	1	48,601	0,28091	0,610493
Gran.(Q)	495,064	1	495,064	2,86150	0,129185
pH(L) x Temp.(L)	96,814	1	96,814	0,55959	0,475839
pH(L) x Gran.(L)	7,980	1	7,980	0,04612	0,835322
Temp.(L) x Gran.(L)	1,133	1	1,133	0,00655	0,937503
Resíduo	1384,067	8	173,008		
Total	9271,054	17			

$R^2 = 0,85071$ ;  $F_{\text{tab}, 9;8;0,05} = 3,39$

O modelo apresentado para remoção de corante *Reactive Blue 203* foi significativo ( $p < 0,033$ ), sendo verificado um coeficiente de correlação  $R^2$  de 0,85071, ou seja, 85,07% da variabilidade dos dados pode ser explicada pelo modelo. O teste  $F$  indicou que o modelo é preditivo, uma vez que o valor de  $F$  calculado foi superior ao valor de  $F$  tabelado ( $F_{\text{tab}} 3,39$ ).

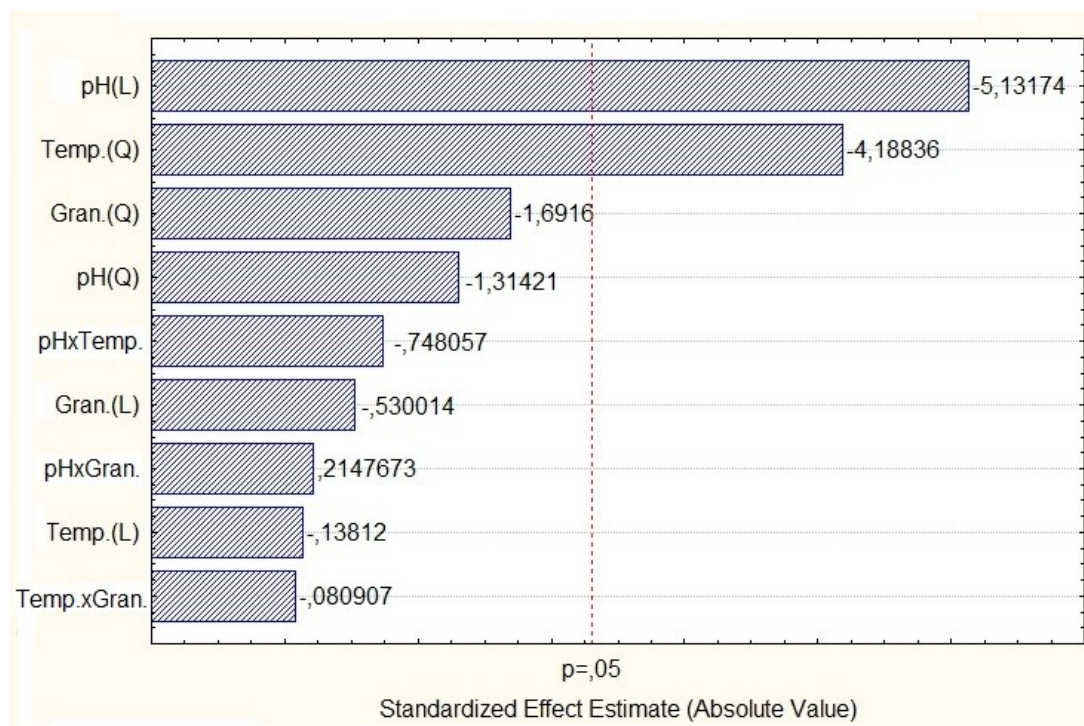


Figura 9 - Gráfico de Pareto para os efeitos estimados em  $p = 0,05$  para a resposta percentagem de remoção do corante *Reactive Blue 203*

De acordo com o gráfico de Pareto (Figura 9), é possível observar que as variáveis significativas apresentaram efeitos negativos, ou seja, com valores mais baixos de pH a remoção é maior, de forma linear. Similarmente, menores valores de temperatura tentem a contribuir para maior remoção com efeito mais intenso (quadrático).

A Figura 10 apresenta o gráfico de contorno e a Figura 11 o gráfico de superfície de resposta para a porcentagem de remoção de corante *Reactive Blue* 203 em função das variáveis pH e temperatura.

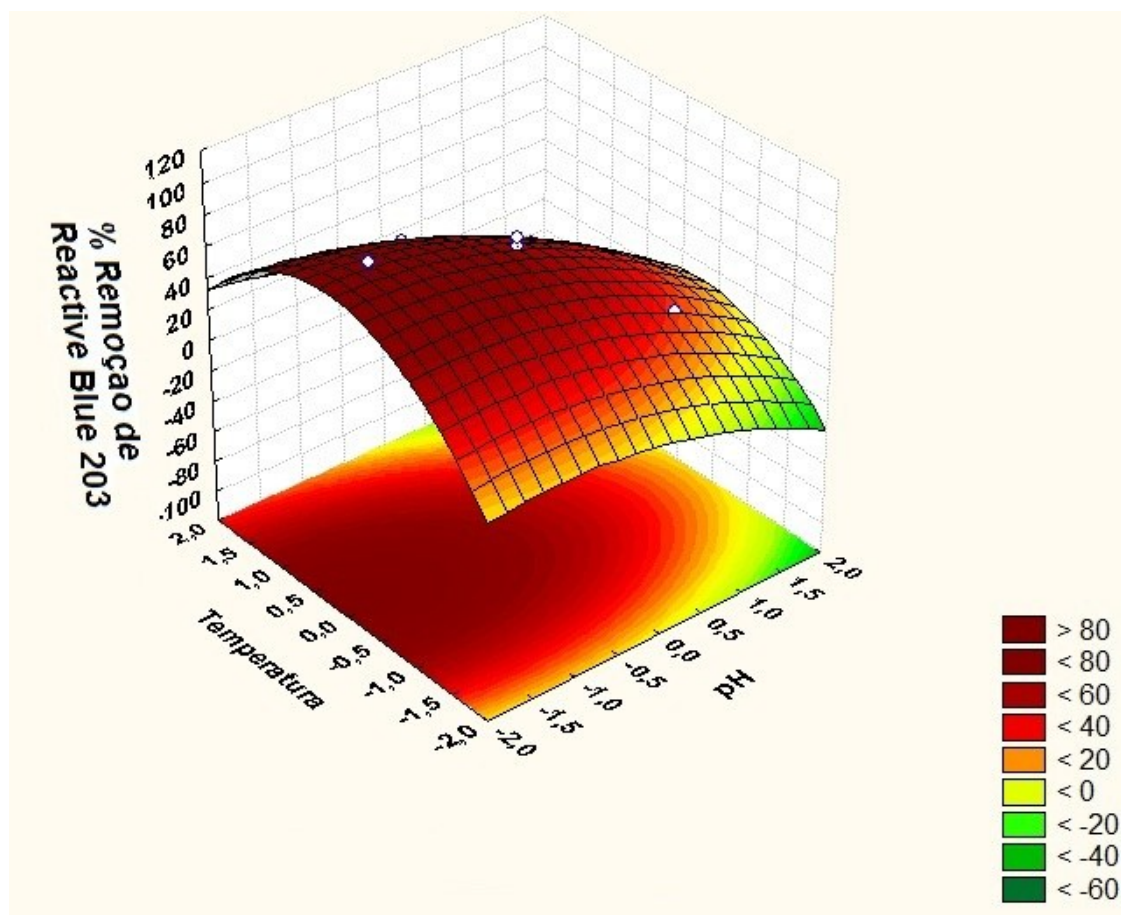
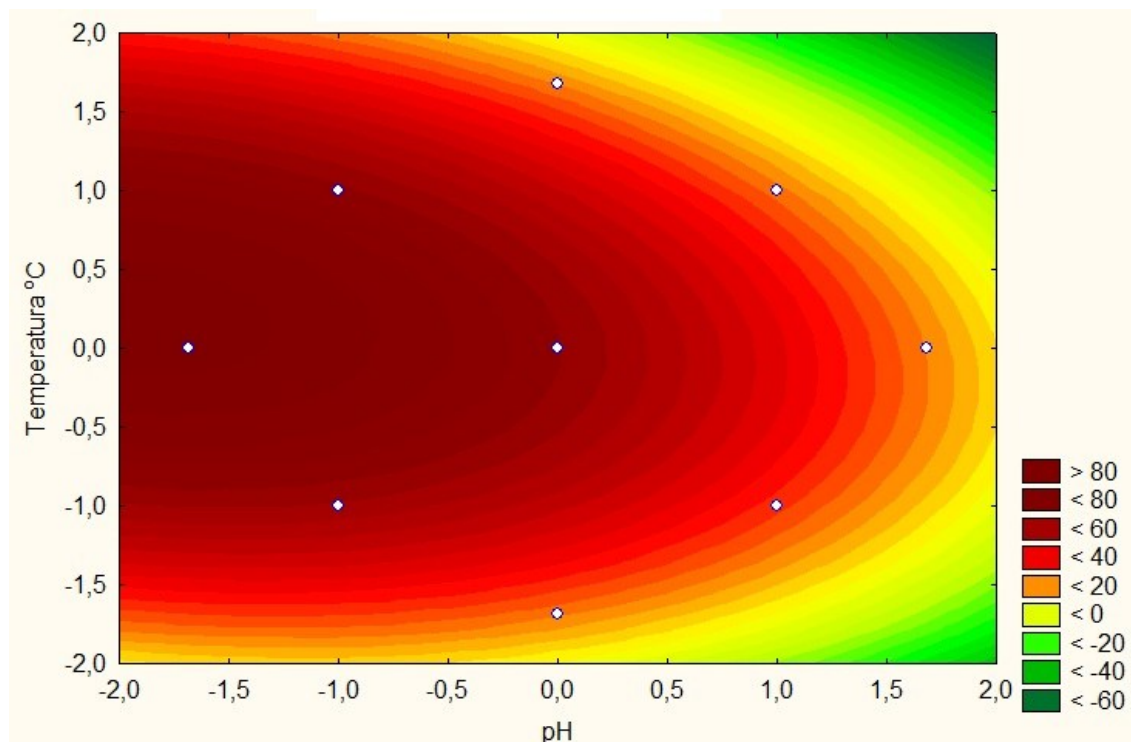


Figura 10 - Gráfico de superfície de resposta para a variável resposta porcentagem de remoção do corante *Reactive Blue* 203 em função da temperatura e do pH



**Figura 11 - Gráfico de contorno para a variável resposta percentagem de remoção do corante *Reactive Blue 203* em função da temperatura e do pH**

De acordo com a Figura 10 e Figura 11 é possível observar que a melhor remoção do corante *Reactive Blue 203* se dá com os em valores inferiores de pH e na faixa de temperatura próxima ao ponto central do experimento. De acordo com a superfície de resposta obtida no delineamento foi considerada como melhores condições experimentais para maior remoção de cor a temperatura de 30° C e valores de pH ácido.

A Equação 14 corresponde a equação do modelo matemático obtido em função das variáveis temperatura e pH para a variável dependente percentagem de remoção.

$$\%Remo\c{c}ao = 64,386 - 18,273x - 4,868x^2 - 0,492y - 15,513y^2 - 3,479xy \quad (14)$$

Onde  $x$  corresponde ao pH e  $y$  corresponde a temperatura.

A Figura 12 e 13 também foram utilizadas para definir os melhores parâmetros no processo de remoção de corante *Reactive Blue 203*.

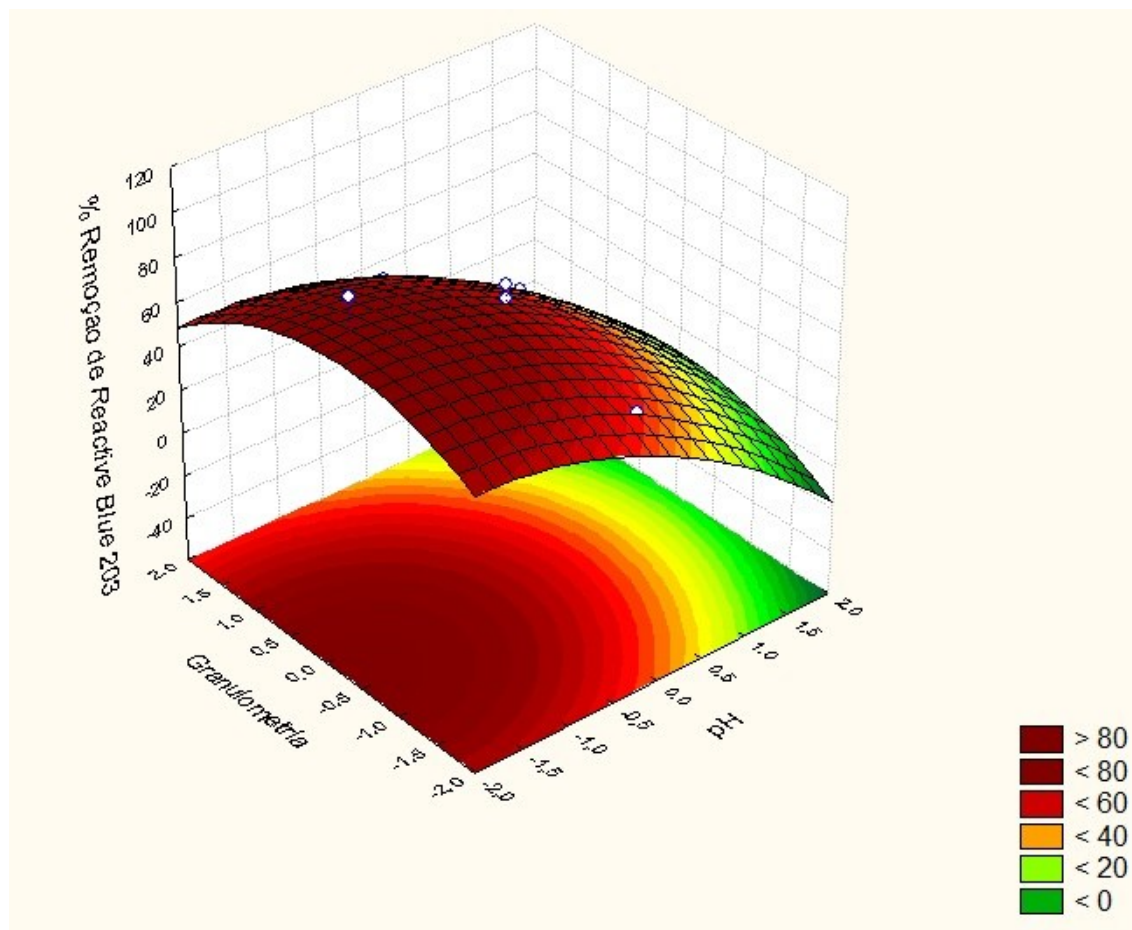


Figura 12 - Gráfico de superfície de resposta para a variável resposta porcentagem de remoção do corante *Reactive Blue 203* em função da granulometria e do pH

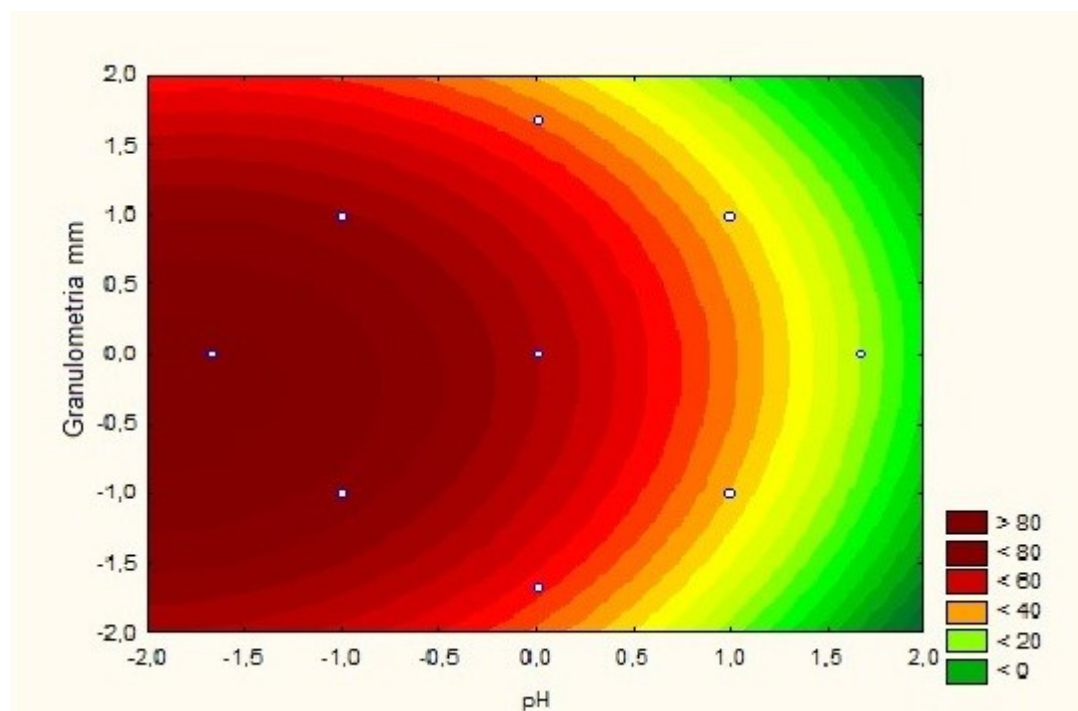


Figura 13 – Gráfico de contorno para a variável resposta porcentagem de remoção do corante *Reactive Blue 203* em função da granulometria e do pH

A granulometria de 0,250 mm foi assumida como mais adequada, pois a maior quantidade de biomassa estava disponível nesta granulometria, isto não comprometeria o processo de remoção, tendo em vista que no ensaio o fator granulometria não foi estatisticamente significativo para o intervalo estudado.

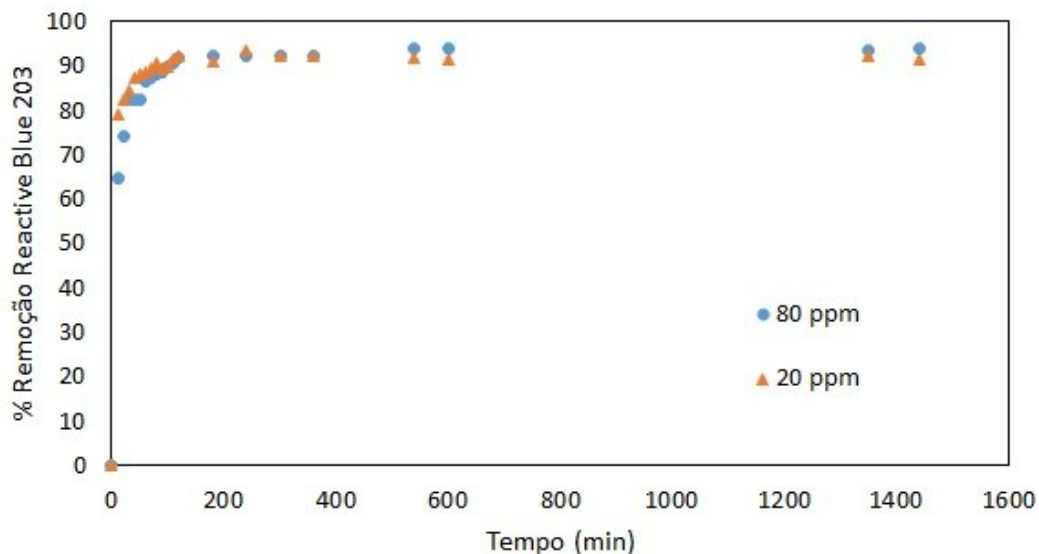
A maior percentagem (99,4%) de remoção de cor aconteceu no ensaio 9 (pH 2,64), porém a definição do pH da solução foi fixado em 3,0, visto que o  $pH_{pcz}$  da biomassa foi definido em 7,0, sendo assim, valores de pH ácido apresentariam boa resposta no processo de remoção, sendo também o valor 3,0 de melhor ajuste da solução.

### 5.3.2 Cinética de adsorção para o corante *Reactive Blue 203* em casca de amendoim

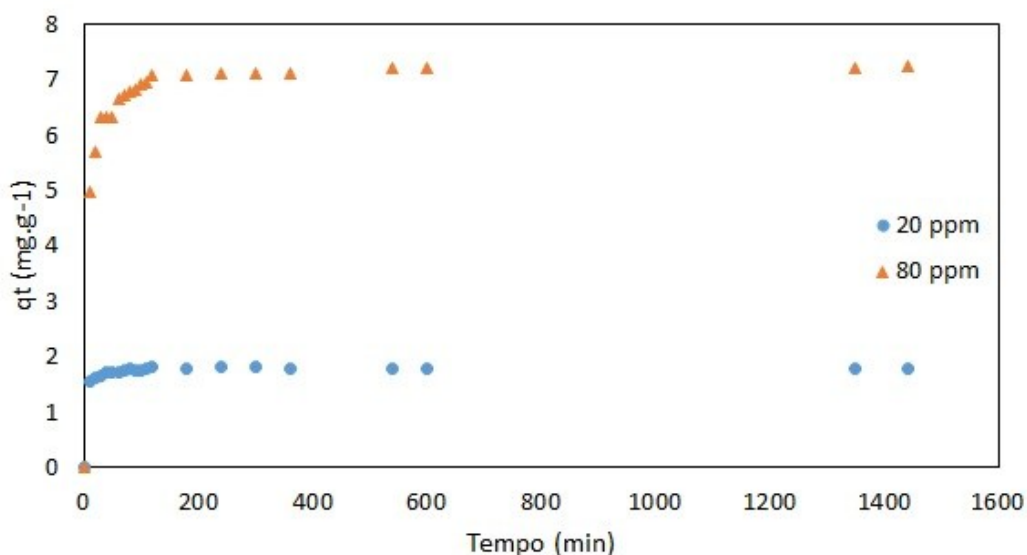
Utilizando as melhores condições definidas pelo planejamento experimental foram conduzidos os ensaios de cinética de adsorção do corante *Reactive blue 203* em cascas de amendoim com pH da solução fixado em 3,0, granulometria do material adsorvente fixado em 0,250 e temperatura de 30 °C.

O tempo de equilíbrio determinado para o processo de adsorção do corante *Reactive Blue 203* está representado na Figura 14 em função da percentagem de remoção e na Figura 15 em função da quantidade máxima de adsorção ( $q_t$ ).





**Figura 14 - Dados cinéticos em função da % remoção no processo de adsorção do corante *Reactive Blue 203* pela casca de amendoim (100 rpm, pH 3, 30°C, 1440 minutos)**



**Figura 15 - Dados cinéticos em função da quantidade máxima de adsorção ( $q_t$ ) no processo de adsorção do corante *Reactive Blue 203* pela casca de amendoim (100 rpm, pH 3, 30°C, 1440 minutos)**

Conforme pode ser verificado na Figura 14, o processo de remoção do corante *Reactive Blue 203* ocorre de forma rápida e seu equilíbrio é alcançado em um pequeno intervalo de tempo (350 min).

O tempo de equilíbrio foi estabelecido em 400 minutos para as duas concentrações, representando uma porcentagem de remoção de 92,07% e uma capacidade de remoção de 1,80 mg.g<sup>-1</sup> e 7,11 mg.g<sup>-1</sup> respectivamente.

Os valores obtidos foram ajustados a modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem, conforme as equações descritas no subitem 5.5.3 e estão dispostas na Figura 16 e Figura 17 respectivamente.

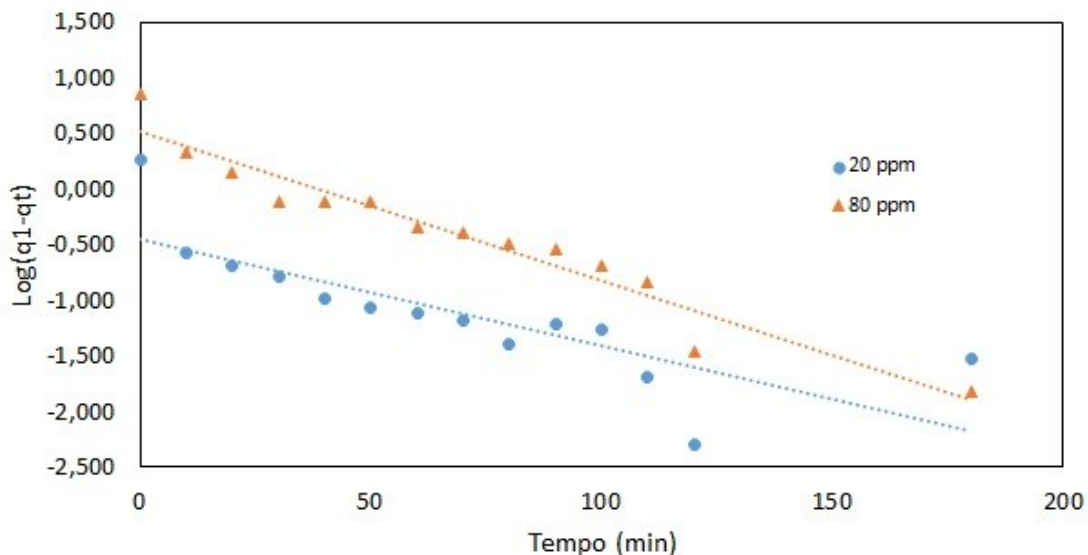


Figura 16 - Cinética de adsorção de pseudo- primeira ordem

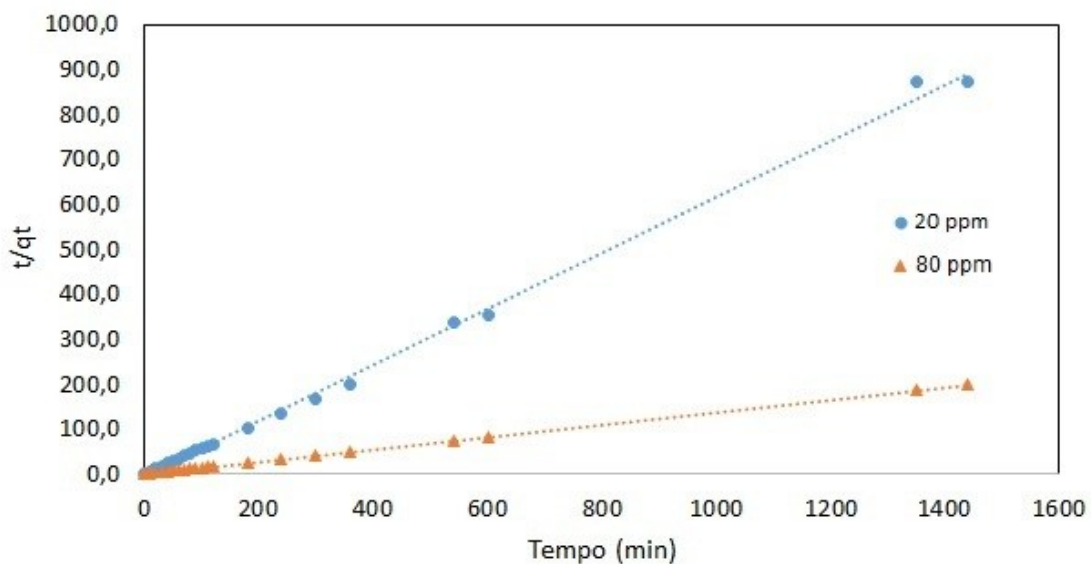


Figura 17 - Cinética de adsorção de pseudo- segunda ordem

Na Tabela 11 estão os demonstrados os parâmetros cinéticos cálculos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem.

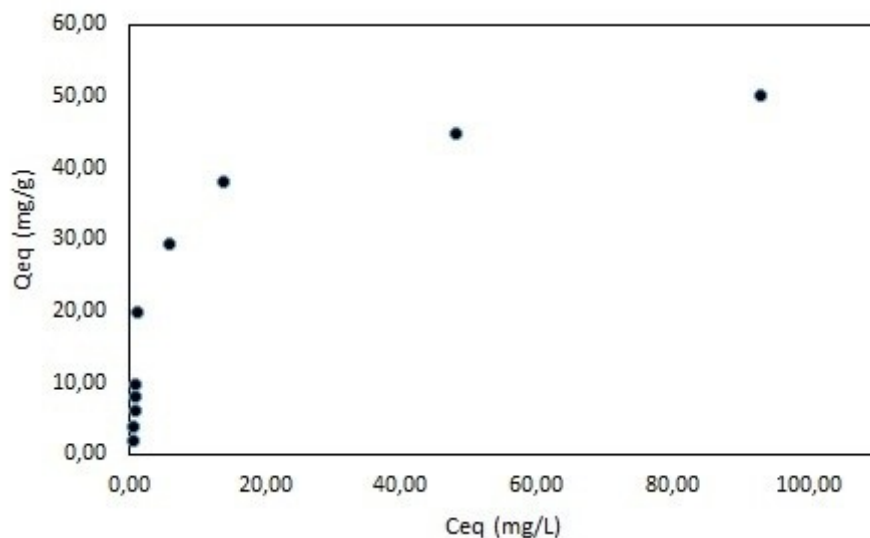
**Tabela 11 - Dados cinéticos de adsorção para pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem**

Co (mg.L <sup>-1</sup> )	Pseudo-primeira ordem				Pseudo-segunda ordem		
	q <sub>e,exp</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	q <sub>e,cal</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	k1 (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	q <sub>e,cal</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	k2 (g.mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
20	1,81	0,35	-0,0221	0,6487	1,60	-0,0611	0,9978
80	7,11	3,32	-0,0309	0,9368	7,25	0,0292	1

De acordo com os dados da Tabela 11, pode ser observado que os dados cinéticos possuem melhor correlação com o modelo de pseudo-segunda ordem, verificado pelo valor de R<sup>2</sup> (1). Outro parâmetro importante nesta análise, são os valores do q<sub>exp</sub> (quantidade máxima de adsorção experimental) e do q<sub>e</sub> calculado (quantidade máxima de adsorção teórica). A diferença entre estes valores no modelo de pseudo-segunda ordem foi muito pequeno, demonstrando que o modelo que melhor descreve a velocidade de adsorção de corante *Reactive Blue* 203 em cascas de amendoim é o modelo de pseudo-segunda ordem.

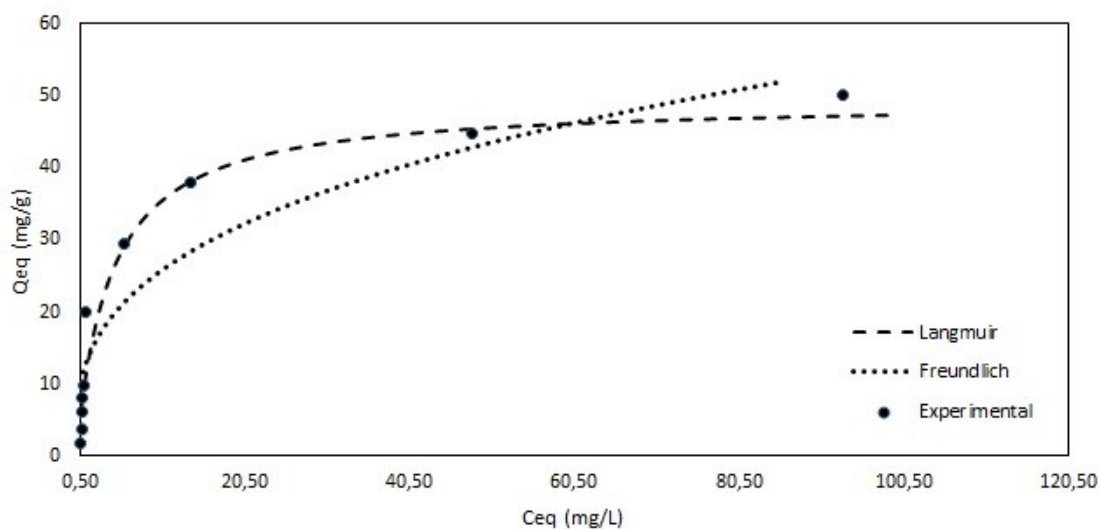
### 5.3.3 Isotermas de adsorção

A avaliação da relação entre a quantidade de corante adsorvida por unidade de massa de material adsorvente foi explicada através de modelos matemáticos (isotermas). A Figura 18 apresenta os dados de equilíbrio experimental para a remoção do corante *Reactive Blue* 203 utilizando casca de amendoim.



**Figura 18 - Dados experimentais da isoterma de adsorção do corante *Reactive Blue 203* temperatura 30°C, 0,250 mm, 0,5 g, Co=20-600 mg.L<sup>-1</sup>, pH 3, 100 rpm, 400 min**

Os dados experimentais demonstram que no processo de adsorção ocorre um aumento da quantidade máxima de adsorção conforme ocorre o aumento da concentração do corante. Para uma melhor explicação do processo de adsorção os resultados experimentais foram comparados com os modelos matemáticos propostos por Langmuir e Freundlich e podem ser visualizados na Figura 19.



**Figura 19 - Ajustes dos dados experimentais nas isotermas de Langmuir e Freundlich para o corante *Reactive Blue 203***

Na Tabela 12 estão apresentados os valores dos parâmetros encontrados para equilíbrio assim como o coeficiente de determinação  $R^2$  para os modelos

de Langmuir e Freundlich na temperatura de 30 °C para o corante *Reactive Blue* 203.

**Tabela 12 - Dados dos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich**

<b>Modelos de Isotermas</b>	
<b>Langmuir</b>	
$q_{\max}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	49,2956
$K_L$ (mg.L <sup>-1</sup> )	0,2474
$R^2_{\text{adj}}$	0,9751
$R_L$	0,0028
<b>Freundlich</b>	
$K_F$ (L.mg <sup>-1</sup> )	11,7386
$n$	2,9932
$R^2_{\text{adj}}$	0,9416

$q_{\max}$ : quantidade máxima de adsorção;  $K_L$ : Constante de Langmuir;  $R^2$ : coeficiente de determinação;  $R_L$ : fator de separação;  $K_F$ : Constante de Freundlich;  $n$ : fator de linearidade da adsorção.

Nota-se a partir do valor de  $R^2$  que o processo de adsorção melhor se ajusta ao modelo proposto por Langmuir, atingindo uma capacidade máxima de adsorção de 49,2956 mg.g<sup>-1</sup>. Outro dado importante para melhor compreensão do processo de adsorção é o cálculo do valor  $R_L$ , o qual apresentou valor 0,0028 e indica que o processo de adsorção em estudo é favorável.

A isoterma de Langmuir foi aplicada em muitos processos de adsorção com sucesso e vem sendo grandemente utilizado para descrever processos de adsorção de um soluto a partir de uma solução líquida (MUNAGAPATI; KIM, 2016).

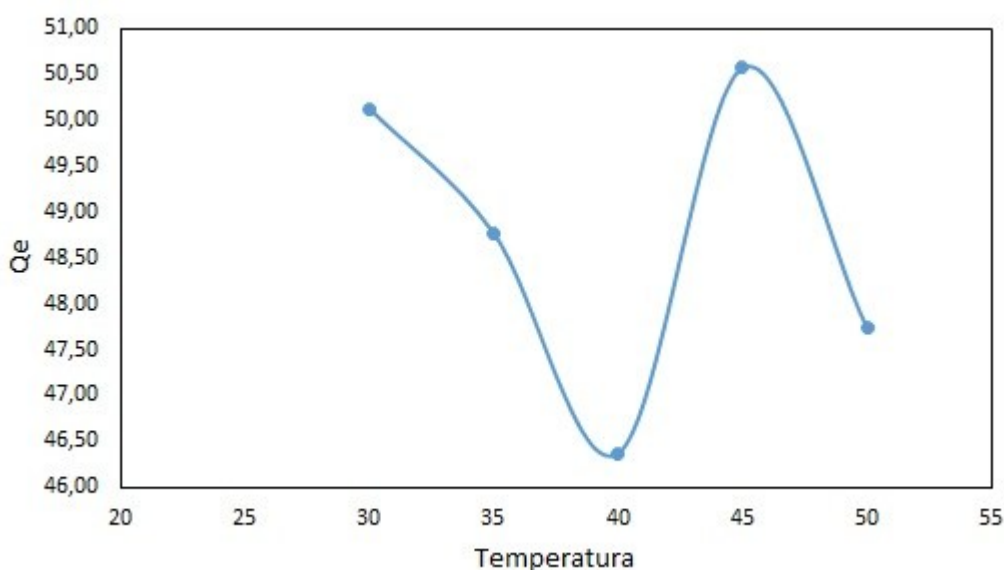
Uma básica descrição da teoria de Langmuir é que a adsorção ocorre em locais específicos e homogêneos na superfície do adsorvente, sendo assim, presume-se que quando uma molécula de sorbato ocupa um local este local não pode ser ocupado por outra molécula (MUNAGAPATI; KIM, 2016).

#### 5.3.4 Parâmetros Termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos determinados foram, energia livre de Gibbs  $\Delta G$ , a variação de entalpia  $\Delta H^\circ$  e de entropia  $\Delta S^\circ$ , sendo os mesmos de grande importância para o processo de adsorção.

A variação de entalpia  $\Delta H$  e a variação de entropia  $\Delta S$  foram calculadas a partir do gráfico de  $\ln K_b \times 1/T$ .

Na Figura 20 podemos verificar a quantidade de material adsorvido em relação a temperatura para o corante *Reactive Blue 203*.



**Figura 20 - Variação da quantidade de corante *Reactive Blue 203* adsorvido pela casca de amendoim em função da temperatura**

Pode ser observado que com o aumento da temperatura (entre 30 e 40°C) ocorre uma queda significativa da quantidade adsorvida, seguido por aumento na adsorção entre 40 e 45°C e redução na capacidade de adsorção entre 45 e 50°C. Tais resultados indicam que o aumento da temperatura não é favorável para o processo de adsorção, pois a quantidade máxima de adsorção em 30°C foi de 50,13 mg.g<sup>-1</sup> e para a temperatura de 45°C foi de 50,57 mg.g<sup>-1</sup>, uma diferença muito pequena se comparado ao grande aumento de temperatura para alcançar este resultado.

A partir da avaliação do comportamento da adsorção em relação ao aumento da temperatura foram determinados os parâmetros termodinâmicos para a faixa de 30, 35 e 40 °C. A Figura 21 apresenta o gráfico de Vann't Hoff e

a Tabela 13 apresenta os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção do corante *Reactive Blue 203* em casca de amendoim.

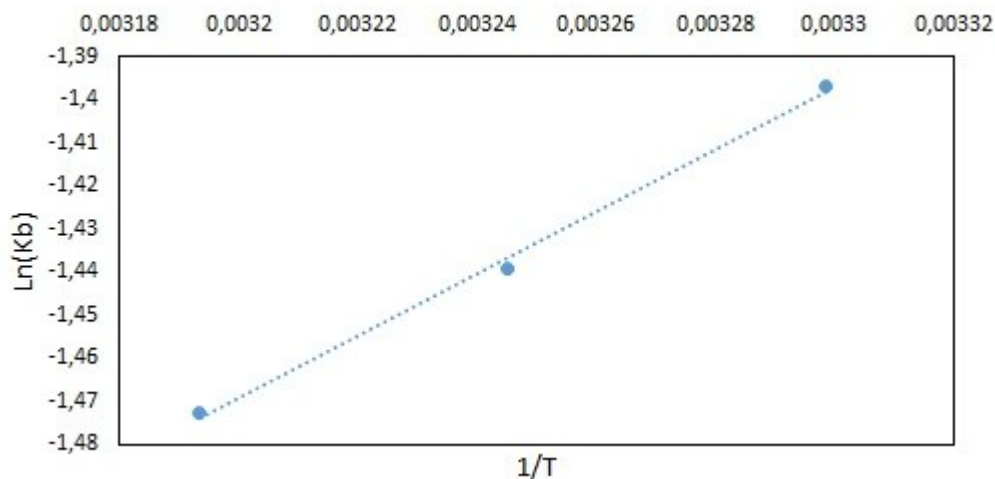


Figura 21 - Gráficos de Van't Hoff *Reactive Blue 203*

Tabela 13 - Parâmetros Termodinâmicos da adsorção do corante *Reactive Blue 203* sobre casca de amendoim

Temperatura (K)	$Kb$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J.mol <sup>-1</sup> )
303	0,247381	3,529636		
308	0,237102	3,686261	-5,97214	-31,3249
313	0,229364	9,811257		

A partir dos dados da Tabela 13 observa-se que a energia livre de Gibbs apresenta valores positivos o que indica que a reação inversa é positiva, demonstra também que o processo é não espontâneo e pode ser reversível, podendo portanto a casca de amendoim ser recuperada para reutilização (CHINOUNE *et al*, 2016).

Os valores negativos da entalpia sugerem uma natureza exotérmica da adsorção e esta vem acompanhada de uma liberação de energia. Valores negativos da entropia indicam um aumento no grau de organização do sistema, associado a acomodação do corante na superfície da biomassa, indicando também que não ocorre o aumento da mobilidade e não ocorre dissociação das partículas de corante na superfície da biomassa.

Valores negativos de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  foram encontrados por Sadaf; Bhatti (2014) na adsorção de corante utilizando casca de amendoim.

A natureza exotérmica da adsorção do corante *Reactive Blue 203* em casca de amendoim favorece a adsorção em temperaturas mais baixas.

O valor de  $\Delta H$  dá uma indicação do tipo de adsorção que ocorre, sendo os dois principais tipos a adsorção física, fisissorção e a adsorção química quimissorção. Em fisissorção o calor de adsorção varia entre 2,09 – 20,9 kJ.mol<sup>-1</sup> e na quimissorção o calor de adsorção varia entre 20,9 – 418,4 KJ.mol<sup>-1</sup> (DENG et al, 2007). O valor de  $\Delta H$  para a adsorção do corante *Reactive Blue 203* indica que o processo de adsorção é de natureza química.

A magnitude da energia de ativação pode dar uma ideia sobre o tipo de adsorção que ocorre, sendo que existem dois principais tipos, a adsorção física e adsorção química. Na fisissorção, geralmente o equilíbrio é alcançado rapidamente e é facilmente reversível, por que a energia necessária é pequena. A energia de ativação na fisissorção geralmente não ultrapassa valores de 4,2 kJ.mol<sup>-1</sup>, pois as forças envolvidas são fracas. Na quimissorção as forças envolvidas são muito mais fortes que na fisissorção, sendo que sua energia de ativação está na mesma magnitude das reações químicas. Existem dois tipos de quimissorção, ativada e não ativada, sendo que na ativada a taxa varia com a temperatura com valores finitos compreendidos entre 8,4 e 83,7 kJ.mol<sup>-1</sup>, já a não ativada ocorre muito rapidamente, o que sugere que a energia de ativação é próxima de zero (AKSAKAL; UCUN, 2010).

A energia de ativação foi determinada utilizando a equação de Arrhenius e a Figura 22 apresenta o gráfico de Arrhenius de  $\ln k \times 1/T$ .



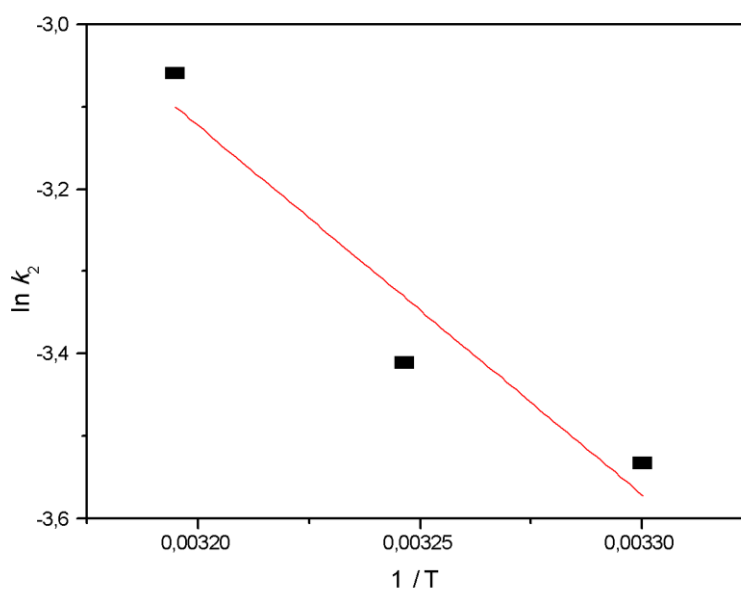


Figura 22 - Gráfico de Arrhenius para o corante *Reactive Blue 203*

Utilizando a equação da reta obtida a partir da Figura 18, foi calculado o valor da energia de ativação para a adsorção do corante *Reactive Blue 203* sobre as cascas de amendoim, sendo obtido o valor de 37,264 kJ.mol<sup>-1</sup>. Este valor de acordo com o proposto por Aksakal e Uzun (2010) indica um processo de quimissorção ativada.

A Tabela 14 apresenta as constantes de velocidade de pseudo-segunda ordem em diferentes temperaturas e o valor da energia de ativação para a adsorção do corante *Reactive Blue 203* em casca de amendoim.

Tabela 14 - Parâmetros para o cálculo da energia de ativação da adsorção do corante *Reactive Blue 203* sobre casca de amendoim

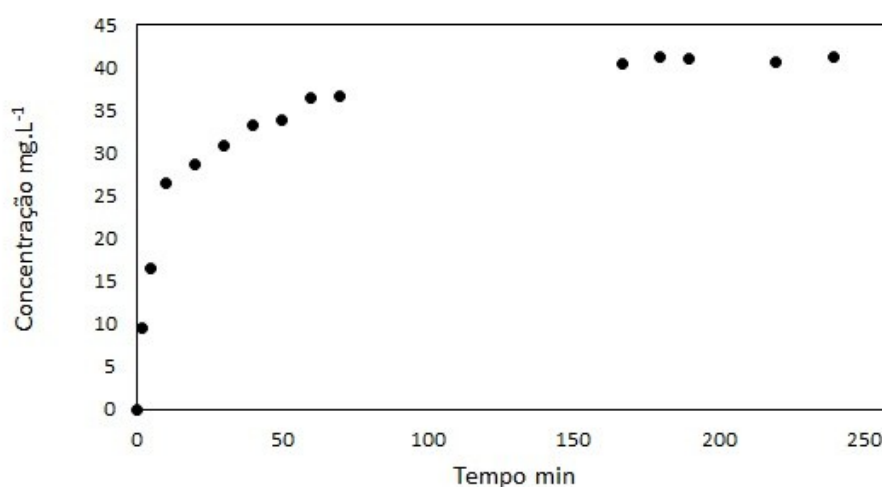
Temperatura K	$K_2$ (g.mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	Ln $K_2$	$E_a$ (kJmol <sup>-1</sup> )
303	2,92 x10 <sup>-2</sup>	-3,53359	37,264
308	3,30 x10 <sup>-2</sup>	-3,41125	
313	4,69 x10 <sup>-2</sup>	-3,05974	

Observa-se na Tabela 14 que as constantes de velocidade de pseudo-segunda ordem aumentam de acordo com o aumento da temperatura.

#### 5.4 ENSAIOS DE DESSORÇÃO E CICLOS DE REUSO

Para avaliar o potencial de reutilização da biomassa, foram conduzidos ensaios de dessorção e ciclos de reuso de acordo com o método descrito no item 4.8.

A Figura 23 representa a curva cinética para a dessorção do corante em água.



**Figura 23 - Dados cinéticos de dessorção do corante *Reactive Blue 203* pela casca de amendoim (100 rpm, pH 12, 30°C, 240 minutos)**

Observa-se na Figura 23 que o equilíbrio ocorreu aos 180 minutos, atingindo uma concentração de material dessorvido na solução de aproximadamente 41,0 mg.L<sup>-1</sup>.

Após realizada a dessorção, a biomassa foi filtrada e lavada com água destilada e secada em estufa a 105 °C até massa constante, em seguida novos ensaios de adsorção foram conduzidos utilizando a biomassa seca e os resultados da capacidade de remoção da biomassa estão descritos na Tabela 15.

**Tabela 15 - Ensaios realizados e quantidade máxima de adsorção**

Ensaio	$q_t$ (mg.g <sup>-1</sup> )
1	17,97

2

1,86

---

qt: quantidade máxima de adsorção

De acordo com os ensaios realizados, pode-se verificar que na segunda reutilização da casca a quantidade máxima removida foi praticamente 10 vezes menor do que com a casca virgem. Assim, a metodologia aplicada no processo de dessorção não foi satisfatória, sendo interessante que novas metodologias sejam futuramente testadas buscando melhores resultados.

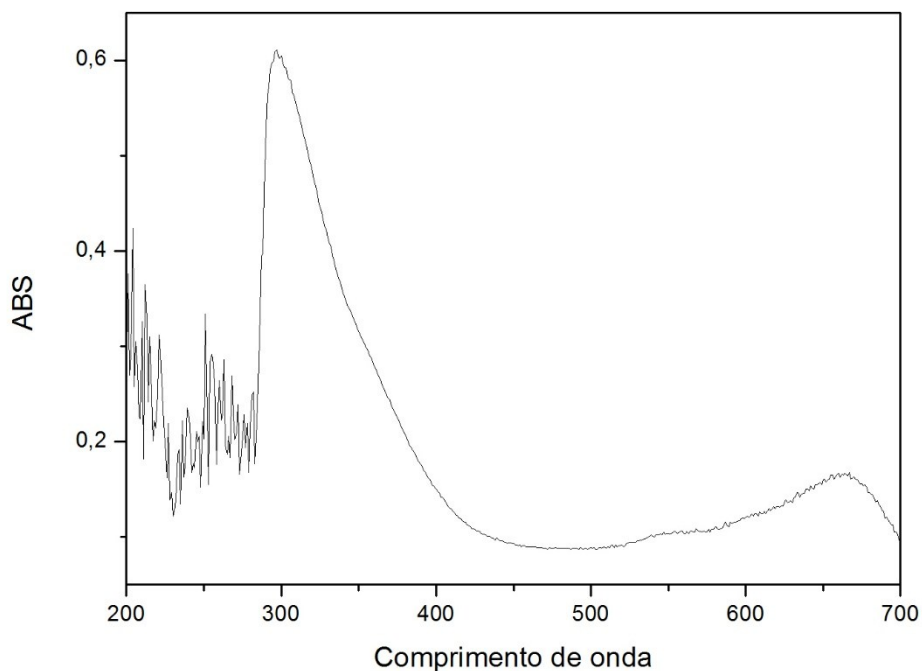
## 5.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM EFLUENTE TÊXTIL INDUSTRIAL

O efluente foi coletado em uma indústria têxtil na região sudoeste do Paraná, sendo que a mesma utiliza em seu processo o corante Azul reativo BF-5G para processamento de suas malhas.

Após realização dos ensaios em solução sintética, foi realizado ensaio de adsorção em efluente têxtil industrial, para avaliação da biomassa frente a outros contaminantes. Para isto, foi realizada uma varredura de 200 – 700 nm com o efluente bruto (industrial) e após realizado o ensaio de adsorção foi feita análise de DBO e DQO como comparativo com o efluente bruto e como indicativo de remoção de cor.

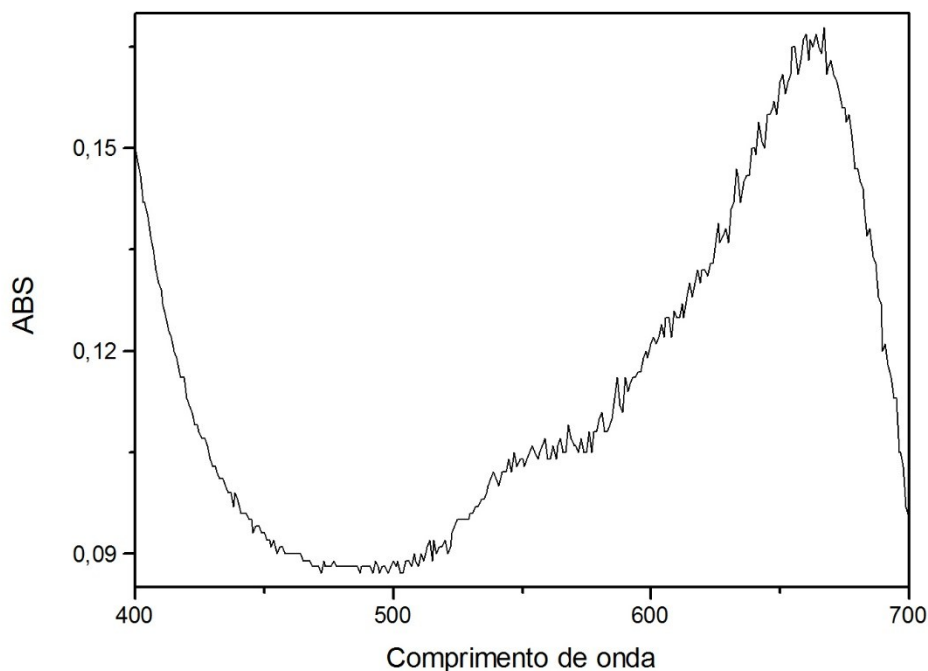
### 5.5.1 Determinação do máximo de absorção

Para a definição do comprimento de onda de máxima absorção molecular para o efluente industrial foi realizado varredura na faixa de 200 – 700 nm. A Figura 24 apresenta o gráfico obtido para o efluente em questão.



**Figura 24 – Varredura espectral de 200 a 700 nm do efluente têxtil industrial.**

Na Figura 24 encontra-se o espectro de UV do efluente onde observa-se uma banda de transferência de carga na região de 300 nm. Considerando que é uma região que apresenta uma banda muito intensa, a mesma não foi utilizada para avaliação do processo, sendo considerada a varredura realizada entre 400 e 700 nm (Figura 25) onde observa-se uma melhor separação e visualização das bandas.



**Figura 25 – Aumento de escala da região de 400 a 700 nm**

Pode-se verificar a partir do gráfico que o pico de máxima absorção para o efluente têxtil ocorreu em 660 nm. Sendo portanto, verificado valor um pouco diferente do observado com o corante puro, o qual apresentou seu máximo de absorção em 620 nm. Neste sentido, cabe salientar que o efluente industrial possui uma mistura de corantes utilizados no processo e outras moléculas que podem interferir no deslocamento da banda, o que pode justificar tal mudança.

Para o cálculo da concentração foi utilizada a equação obtida a partir de curva de calibração relativa ao corante sintético em 620 nm. Da mesma forma, para o efluente têxtil as leituras foram conduzidas em 620 nm.

### 5.5.2 Testes de adsorção no efluente têxtil industrial

Os ensaios com o efluente têxtil para avaliação da biomassa de casca de amendoim foram conduzidos em frascos Erlenmeyers de 250 mL contendo 50 mL de solução e 0,5 g de biomassa seca com granulometria de 0,25 mm, em

incubadora orbital de bancada sob agitação (100 rpm) e temperatura de 30 °C e pH natural do efluente de 5,3.

As amostras foram mantidas em contato com a biomassa até o tempo de equilíbrio, o qual foi de 60 min, bem inferior ao tempo de equilíbrio verificado pelo estudo cinético com o corante sintético. Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 16.

**Tabela 16 - Resultados das análises do efluente bruto e após adsorção**

Ensaio	Resultado
% Remoção	66,83 ± 1,45%
DBO (bruto)	198,81 ± 1,12 mg.L <sup>-1</sup> O <sub>2</sub>
DQO (bruto)	313,0 ± 1,42 mg.L <sup>-1</sup> O <sub>2</sub>
DBO (tratado)	69,0 ± 0,51 mg.L <sup>-1</sup> O <sub>2</sub>
DQO (tratado)	81,0 ± 0,43 mg.L <sup>-1</sup> O <sub>2</sub>

DBO: Demanda bioquímica de oxigênio; DQO: Demanda química de oxigênio.

Pode ser verificado que a biomassa teve boa interação com o efluente têxtil avaliado, tendo em vista que promoveu mais de 65% de remoção de cor, além de uma redução considerável nos índices de DBO e DQO. Houve redução de 34,85% no parâmetro DBO e 25,88% no parâmetro DQO, entretanto cabe salientar, que de acordo com a Resolução 430 do Conama, este efluente ainda não pode ser lançado em corpo receptor, pois a DBO máxima deve ser de 60% de acordo com a mesma.

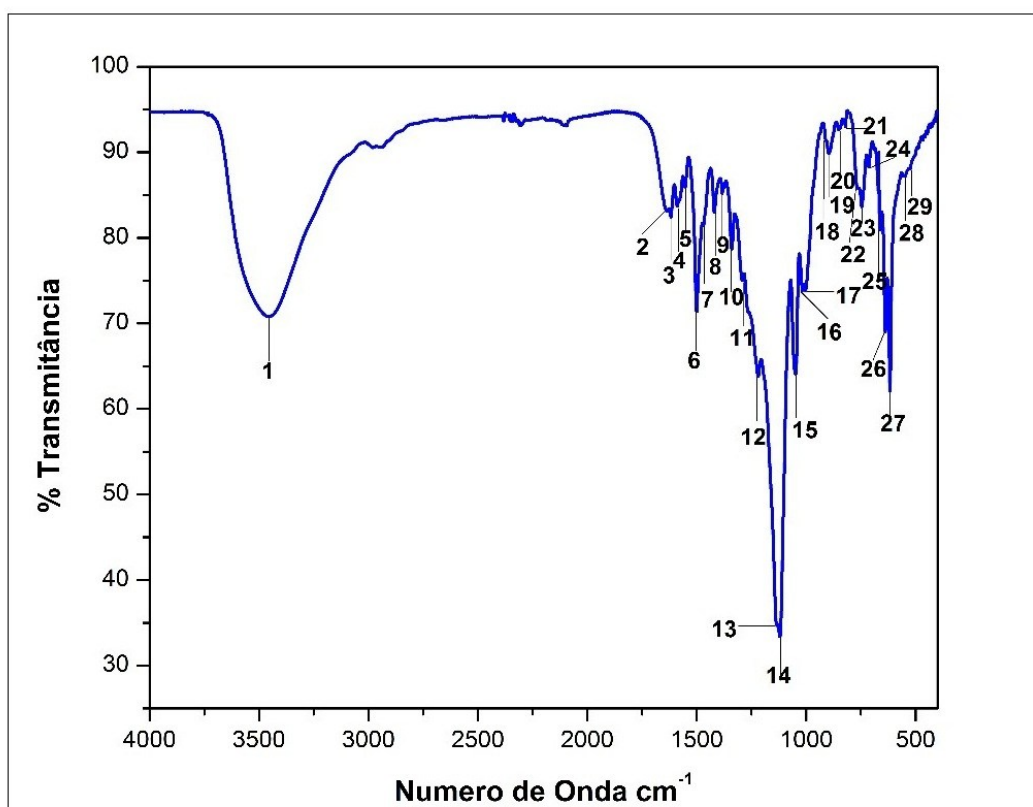
Neste contexto, novos estudos utilizando diferentes condições de ensaio podem ser aplicados em trabalhos futuros para uma melhor avaliação dos resultados obtidos em sistema descontínuo e em sistemas contínuos.

## 5.6 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE APÓS A ADSORÇÃO

### 5.6.1 Espectroscopia de Infravermelho FT-IR para a casca de amendoim e corante *Reactive Blue 203*

Análises por espectroscopia de infravermelho foram realizadas no corante e na biomassa antes e depois do processo de adsorção, para verificação das mudanças ocorridas na estrutura do material em função da adsorção do corante. Tal técnica analítica pode auxiliar na avaliação e entendimento de quais são os principais grupos funcionais presentes na casca de amendoim que podem ser responsáveis pela união do corante a casca de amendoim.

Na Figura 26, pode ser observado o espectro FT-IR do corante *Reactive Blue 203* obtido por Albornoz 2015.



**Figura 26 - FT-IR corante *Reactive Blue 203***

Fonte: Adaptado de Albornoz 2015

A Tabela 17 descreve as bandas identificadas e os possíveis constituintes.

**Tabela 17 - Principais bandas de absorção presentes no corante *Reactive Blue 203* na região do infravermelho**

Número da Banda	Intervalo da Banda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo Funcional	Possível Constituinte
-----------------	--	-----------------	-----------------------

1	3456	O-H Alongamento	Grupo Hidroxila álcoois, fenóis
2	1640	Ligações duplas C=C ou anéis aromáticos	Compostos aromáticos
3	1617	N-H Flexão	Amida
4	1589	Grupos nitro N=O (R-NO <sub>2</sub> ) e C-N	
5	1550	Dobramento N-H	Amida
6	1499	Aromático	Benzeno assimetricamente trissubstituídos
7	1465	Dobramento de CH <sub>2</sub>	Metileno
8	1420	Anel aromático	Benzeno
9 e 10	1383 e 1338	S=O Estiramento assimétrico	Sulfonas
11	1294	Sulfonatos	
12	1221	Deformação CH <sub>2</sub>	
13	1141	Estiramento simétrico forte em Ar-SO <sub>2</sub> -R	Sulfonas
14	1119	C-O 1100 cm <sup>-1</sup> confirmando O-H	H álcoois e fenóis
15	1048	Ar-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Sulfonatos
16	1017	Estiramento S-O	
17	1001	C-N	Aminas
18	916	Padrão de substituição do anel	Aromático
19	896	-CH=CH <sub>2</sub>	Vinil
20	851	Anéis para dissubstituídos	
21	819	Dobramento C-H fora do plano em	Compostos benzênicos substituídos 1,2,4
22	769	Anéis meta dissubstituídos	1,2,3
23	746	Anéis orto-dissubstituídos	
24	712	Movimento de deformação associado com CH <sub>2</sub>	
25, 26	675 e 644	Anéis meta dissubstituídos	
27	617	R – SO <sub>2</sub> – O –	Íons sulfonatos
28 e 29	548 e 521	R – X	Enxofre

Fonte: Adaptado de Albornoz 2015

O espectro FT-IR das cascas de amendoim com granulometria de 0,250 mm *in natura* está descrito na Figura 27.

A Tabela 18 apresenta todas as bandas identificadas (20 bandas) no espectro e os possíveis grupos funcionais aos quais podem ser atribuídas.



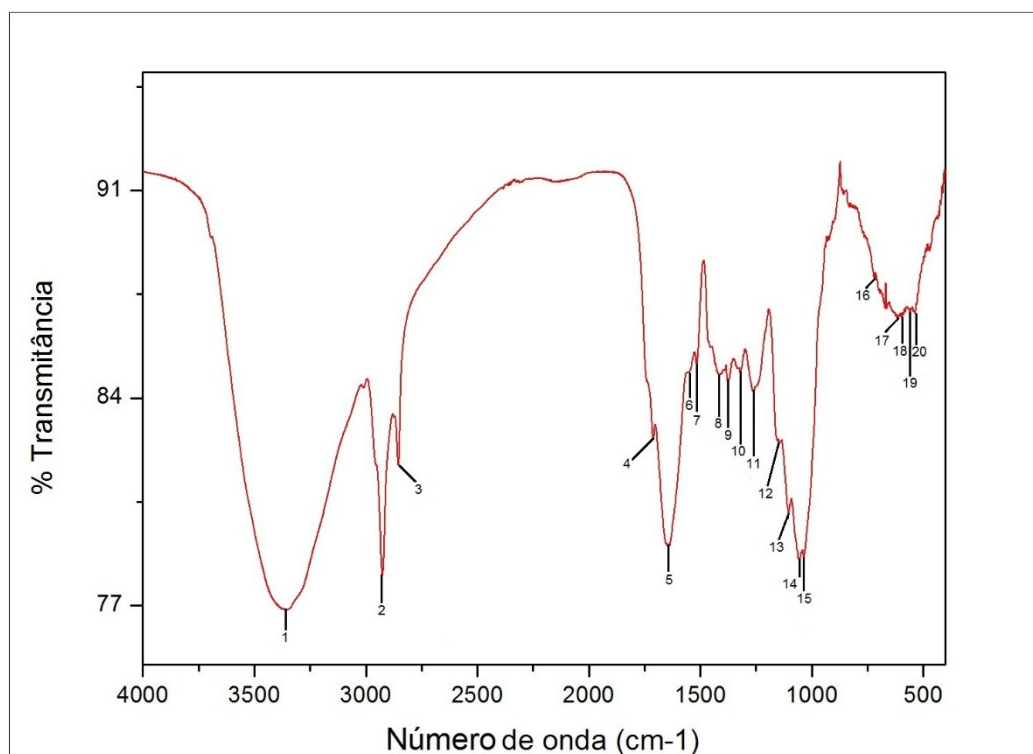


Figura 27 - FT-IR casca de amendoim *in natura* com granulometria de 0,250 mm

Tabela 18 - Bandas avaliadas e possíveis constituintes da casca de amendoim

Número da Banda	Intervalo de Banda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo Funcional	Possível Constituinte
1	3422	-OH com ligação de H e - NH alongamento	Polissacarídeos (celulose), ácidos, metanol
2	2920	Estiramento - C - H vibração assimétrica em grupos CH <sub>2</sub>	Alquilos, compostos aromáticos (hemicelulose)
3	2851	Estiramento - C - H vibração simétrica em grupos CH <sub>2</sub>	Alifáticos
4	1711	Estiramento C=O	Cetona alifática normal, ácido carboxílico
5	1642	Grupo carbonila -CO	Carbonila (hemicelulose e lignina)
6	1543	Grupos nitro N=O (R-NO <sub>2</sub> ) CN alongamento	Amida II, ligação peptídica de proteínas
7	1516	N-H Flexão CN alongamento	Amida II
8	1416	Grupos nitro N=O (R-NO <sub>2</sub> ) O-H, C-O alongamento	Fenólicos, carboxilatos

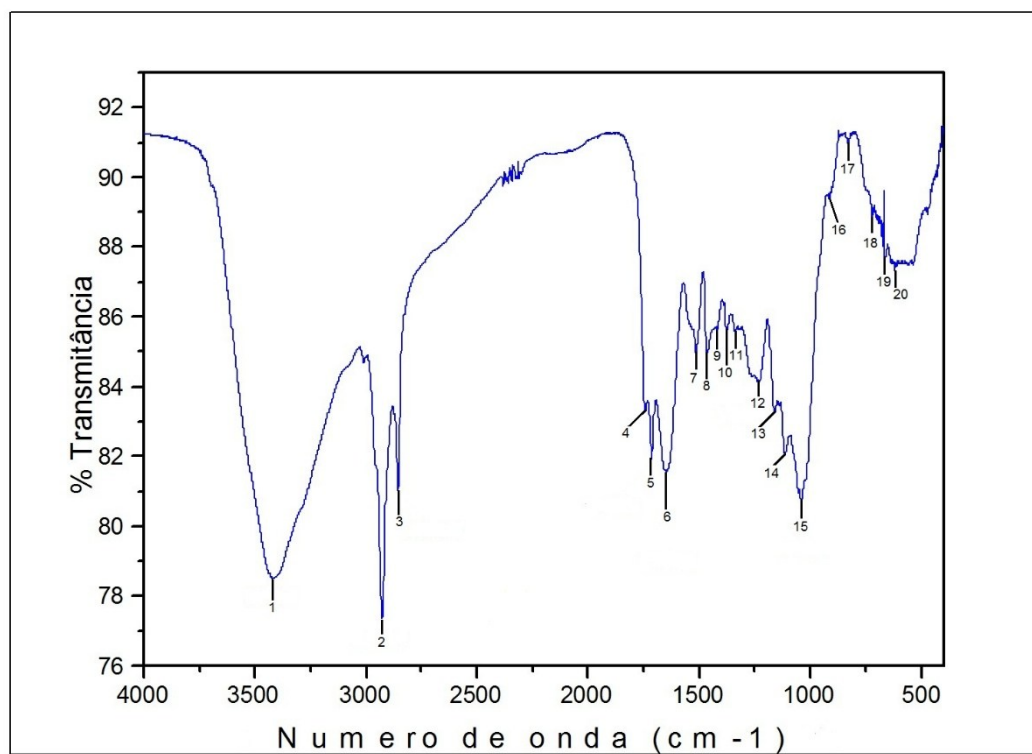
9	1373	Absorção de dobramento C-H flexão	Grupos metila CH <sub>3</sub>
10	1316	C-O	Éteres
11	1262	C-O estiramento	ácidos carboxílicos e aril-alquilo ligação éter
12 e 13	1161 e 1104	C-O estiramento	Polissacarídeos
14, 15	1057, 1025	C-O estiramento	Carboxílicos e alcóolicos
16	718	Deformação CH <sub>2</sub>	
17	620	Vibração de deformação fora do plano C-H	Vinil
18	585	R – CH = CH – CH <sub>3</sub>	Alcenos cis
19	561	R – CH = CH – CH <sub>3</sub>	Alcenos
20	530	C = CH	Alcenos

A interpretação dos espectros foram feitas com auxílio das tabelas de correlação simplificada utilizando como referência o Pavia *et al.*, (2010).

Song *et al.*, (2011) em estudos utilizando cascas de amendoim, a partir de análise por FT-IR identifica a presença de grupos ionizáveis (carboxila e hidroxila) capazes de interagir com prótons, metais e íons positivos de corantes.

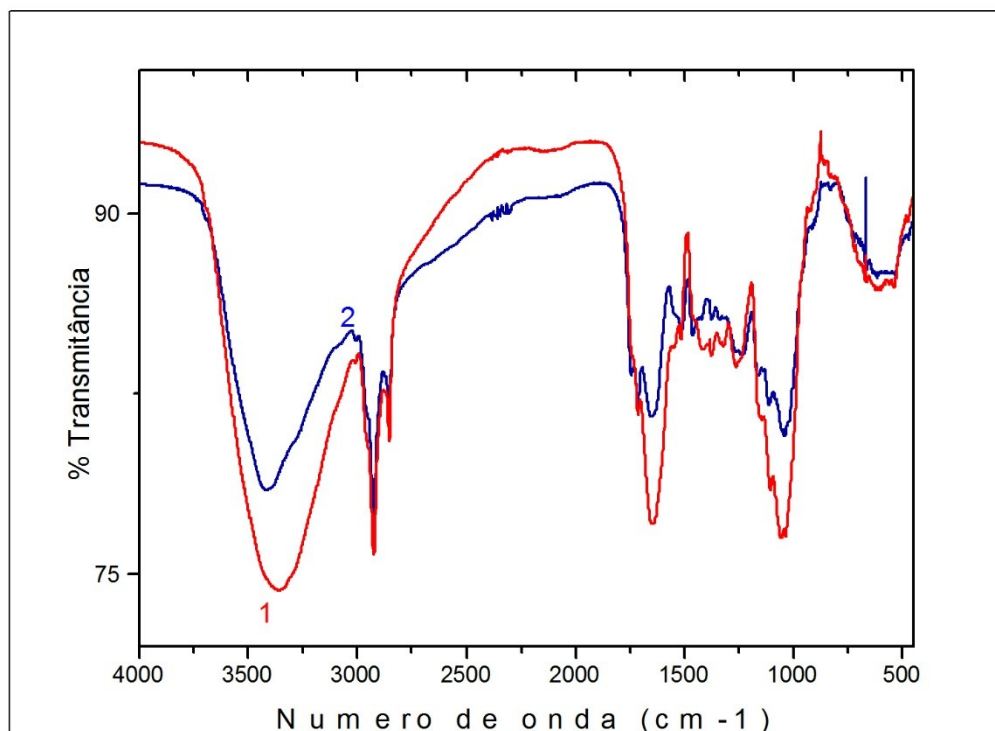
Neste contexto, a banda larga na região de 3400 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída ao grupo hidroxila, correspondente a vibrações de estiramento de –OH (YANG, *et al.*, 2017). A banda na região de 2920 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída ao alongamento assimétrico de C – H dos grupo metil na superfície, estes grupos estão presentes na estrutura da lignina (HAN, *et al.*, 2010). A banda na região de 2850 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída ao estiramento –C – H de uma vibração simétrica em grupos CH<sub>2</sub> de um alifático. A banda na região de 1640 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída ao grupo carbonila –CO, conjugado a um anel aromático (HAN, *et al.*, 2010). O número de onda observado a 1060 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuído ao grupo C-O de grupos carboxílicos e alcoólicos (SONG, *et al.*, 2011).

O espectro FT-IR das cascas de amendoim com granulometria de 0,250 mm após o processo de adsorção está descrito na Figura 28.



**Figura 28 - FT-IR após a adsorção**

Para melhor verificação das mudanças ocorridas no espectro após a adsorção foi feita a interposição dos gráficos, o mesmo está demonstrado na Figura 29.



**Figura 29 – Interposição dos espectros biomassa pura (1) e biomassa após adsorção (2)**

As mudanças observadas se deram nas regiões de  $1712\text{ cm}^{-1}$ , onde ocorreu uma intensificação da vibração proveniente de uma ligação C=O de uma cetona ou ácido carboxílico. Ocorreu o surgimento de uma vibração na região de  $1740\text{ cm}^{-1}$  proveniente de uma ligação C=O de um éster. Também foi observado a intensificação de duas vibrações em  $1464\text{ cm}^{-1}$  proveniente de uma ligação de conjugação de C=O com fenil e  $1514\text{ cm}^{-1}$  proveniente de vibração N-H de amida (PAVIA; et al, 2010). A intensificação destas regiões após a adsorção do corante sugerem a formação de ligações do corante *Reactive Blue 203* com a casca de amendoim, indicando que ocorre uma adsorção química conforme observado anteriormente a partir dos parâmetros termodinâmicos.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os dados de caracterização da casca de amendoim indicaram que esta biomassa possui baixo teor de resíduo mineral fixo (1,98%), elevado conteúdo

de fibras, lignina e polissacarídeos do tipo glucana e xilana. Apresenta pH de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) de 6,9 e uma área superficial de  $0,4431 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  para um tamanho de partícula de 0,250 mm.

A capacidade máxima de adsorção teórica da casca de amendoim para o corante *Reactive Blue 203* determinado a partir das isotermas foi de  $49,2956 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . As melhores condições de processo para a remoção de cor determinadas pelo planejamento experimental empregado foram pH 3,0, temperatura  $30^\circ\text{C}$  e granulometria de 0,250 mm.

O modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou ao processo de adsorção do corante *Reactive Blue 203* em casca de amendoim.

O equilíbrio de adsorção foi atingido após 400 minutos de contato, tempo este considerado baixo.

O modelo da isoterma de Langmuir teve melhor ajuste ao processo de adsorção do corante *Reactive Blue 203* em cascas de amendoim fazendo com que a adsorção ocorra em locais específicos e homogêneos.

Os parâmetros termodinâmicos demonstraram através da energia livre de Gibbs que o processo não é espontâneo e pode ser reversível devido seus valores positivos, já os valores negativos da entalpia sugerem que ocorre uma liberação de calor (energia) pois o processo é exotérmico e os valores negativos da entropia indicam que devido a acomodação do corante na superfície da biomassa ocorre um aumento no grau de organização do sistema.

Os valores de energia de ativação da adsorção do corante *Reactive Blue 203* sobre casca de amendoim indicaram uma adsorção química ativada.

O processo de reuso não foi favorável nas condições estudadas podendo ser otimizando alterando condições de processo.

A casca de amendoim se mostrou eficiente na remoção do corante *Reactive Blue 203* em meio sintético, sendo verificado percentuais de remoção de cor de 99,4%.

O estudo com o efluente industrial mostrou uma alta eficiência de remoção de cor (66,83%), porém mostrou valores de DBO e DQO ainda fora dos padrões estabelecidos pela legislação. Tais resultados podem ser otimizados utilizando diferentes condições de processo, sendo este resultado apenas de uma avaliação preliminar, levando em conta que o efluente industrial possui diversos compostos que interagem com a biomassa.

## 7 PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS

Como proposta para trabalhos futuros podem ser mencionadas as seguintes possibilidades:

Avaliação da remoção de cor do efluente sintético empregando a casca de amendoim em sistema contínuo (colunas de adsorção);

Avaliar e definir as melhores condições de dessorção, buscando o reuso do material adsorvente;

Melhorar as condições de processo em sistema de adsorção utilizando efluente têxtil industrial, buscando atender a legislação de forma efetiva com o uso apenas da adsorção como forma de tratamento.

## REFERÊNCIAS

- ALBORNOZ, Sandra. **Remoção dos corantes têxteis C.I Reactive Blue 203 e C.I. Reactive Red 195 mediante o uso de bagaço de maçã como adsorvente**. 2015. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
- AKSAKAL, O.; UCUN, H. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of textile dye (Reactive Red 195) onto *Pinus sylvestris* L. **Journal of hazardous materials**, v. 181(1-3), p. 666–72, 2010.
- AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. **Process Biochemistry**, v. 40(3-4), p. 997–1026, 2005.
- AOAC. (ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS). Official methods of analysis. 18.ed. Washington: AOAC, 2007. 3000p.
- ASGHER, M.; AZIM, N.; BHATTI, H.N. Decolorization of practical textile industry effluents by white rot fungus *Coriolus versicolor* IBL-04. **Biochemical Engineering Journal**, v. 47, p. 61–65, 2009.
- ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Físico-Química 9ª ed.**, LTC Livros Técnicos e Científicos, 2012.
- BHARTHARE, P., SHRIVASTAVA, P., SINGH, P.; TTIWARI, A. Peanut shell as renewable energy source and their utility in production of ethanol. **Ijoar Journal**, v. 2, 2014.
- BRASIL. CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução N° 430, De 13 De Maio De 2011. p. 8, 2011.
- BRAZ, C.E.M.; CRNKOVIC, P.C.G.M. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E ESPECTROSCÓPICA DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS. **12 Congresso Brasileiro de Polímeros**, 2012.
- BROWN, P.; JEFcoat, I.A.; PARRISH, D.; GILL, S.; GRAHAM, E. Evaluation of the adsorptive capacity of peanut hull pellets for heavy metals in solution. **Advances in Environmental Research**, v. 4, p. 19–29, 2000.
- CALISKAN, N.; KUL, A.R.; ALKAN, A.; SOGUT, E.G.; ALACABEY, I. Adsorption of Zinc(II) on diatomite and manganese-oxide-modified diatomite: A kinetic and equilibrium study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 193, p. 27–36, 2011.
- CERVELIN, Patrícia C. **Avaliação da remoção do corante comercial reativo azul 5G utilizando Macrófita *Salvinia* sp.** 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná.
- CHINOUNE, K.; BENTALEB, K.; BOUBERKA, Z.; NADIM, A.; MASCHKE, U. Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by dirty bentonite. **Applied Clay Science**, v. 123, p. 64-75. 2016.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - CONAB. Acompanhamento da Safra Brasileira de Grãos, v.2, n.9, safra 2014/2015, Junho 2015. Disponível em: [http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/15\\_06\\_11\\_09\\_00\\_38\\_boletim\\_graos\\_junho\\_2015.pdf](http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/15_06_11_09_00_38_boletim_graos_junho_2015.pdf). Acessado em 15 de agosto 2016.

CONTRERAS, R.R. *El origen del color en la naturaleza*, 2011.

DE LUNA, M.D.G.; FLORES, E.D.; GENUINO, D.A.D.; FUTALAN, C.M. Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls-Optimization, isotherm and kinetic studies. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, p. 646–653, 2013.

DENG, L.; SU, Y.; SU, H.; WANG, X.; ZHU, X. Sorption and desorption of lead (II) from wastewater by green algae *Cladophora fascicularis*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, n. 1-2, p. 220–225, 2007.

DOTTO, G. L.; SANTOS, J. M. N.; RODRIGUES, I. L.; ROSA, R.; PAVAN, F. A.; LIMA, E. C. Adsorption of Methylene Blue by ultrasonic surface modified chitin. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 446, p. 133-140, 2015.

FOO, K.Y.; HAMEED, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 2–10, 2010.

GATANI, M.P.; FIORELLI, J.; MEDINA, J.C.; ARGUELLO, R.; RUIZ, A.; NASCIMENTO, M.F.; SAVASTANO, H. JR. Viabilidade técnica de produção e propriedades de painéis de partículas de casca de amendoim. **Revista Matéria**, v. 18, n. 2, p. 1286–1293, 2013.

GEORGIN, J; DOTTO, G. L.; MAZUTTI, M. A.; FOLETTO, E. L. Preparation of activated carbon from peanut shell by conventional pyrolysis and microwave irradiation-pyrolysis to remove organic dyes from aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 266-275, 2016.

GIMBERT, F.; MORIN-CRINI, N.; RENAULT, F.; BADOT, P.M.; CRINI, G. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, p. 34–46, 2008.

GONZÁLEZ-NAVARRO, M.F.; GIRALDO, L.; MORENO-PIRAJÁN, J.C. Preparation and characterization of activated carbon for hydrogen storage from waste African oil-palm by microwave-induced LiOH basic activation. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 107, p. 82–86, 2014.

GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, V.B. Fixação do Corante. **Química Nova**, v. 23, p. 71–78, 2000.

GUREVICH MESSINA, L.I.; BONELLI, P.R.; CUKIERMAN, A.L. Copyrolysis of peanut shells and cassava starch mixtures: Effect of the components proportion. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.113, p. 508-517. 2015.



GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. *Journal of Environmental Management*, v. 90, n. 8, p. 2313–2342, 2009.

HAN, R.; WANG, Y.; YU, W.; ZOU, W.; SHI, J; LIU, H. Biosorption of methylene blue from aqueous solution by rice husk in a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*, v. 141, p. 713–718, 2007.

HAQUE, M.; SMITH, W.T.; WONG, D.K.Y. Conducting polypyrrole films as a potential tool for electrochemical treatment of azo dyes in textile wastewaters. *Journal of Hazardous Materials*, v. 283, p. 164–170, 2015.

HARRELKAS, F.; AZIZI, A.; YAACOUBI, A.; BENHAMMOU, A.; PONS, M.N. Treatment of textile dye effluents using coagulation – flocculation coupled with membrane processes or adsorption on powdered activated carbon. *Desalination*, v. 235, p. 330–339, 2009.

HASANBEIGI, A.; PRICE, L. A technical review of emerging technologies for energy and water efficiency and pollution reduction in the textile industry. *Journal of Cleaner Production*, v. 95, p. 30–44, 2015.

ILYAS, M.; AHMAD, A.; SAEED, M. Removal of Cr (VI) from Aqueous Solutions Using Peanut shell as Adsorbent. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, v. 35, n° 3, 2013.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos Físico-Químicos para Análises de Alimentos**. 4 ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.

KAJEKAR, A. J.; DODAMANI, B. M.; ISLOOR, A. M.; KARIM, Z. A.; CHEER, N. B.; ISMAIL, A. F.; SHILTON, S. J. Preparation and characterization of novel PSf/PVP/PANI-nanofiber nanocomposite hollow fiber ultrafiltration membranes and their possible applications for hazardous dye rejection. *Desalination*, v. 365, p. 117-125, 2015.

KHAN, T.A.; KHAN, E.A.; SHAHJAHAN. Applied Clay Science Removal of basic dyes from aqueous solution by adsorption onto binary iron-manganese oxide coated kaolinite : Non-linear isotherm and kinetics modeling. *Applied Clay Science*, v. 107, p. 70–77, 2015.

KUMAR, P.S.; RAMALINGAM, S.; SENTHAMARAI, C.; NIRANJANAA, M.; VIJAYALAKSHMI, P.; SIVANESAN, S. Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *Desalination*, v. 261, p. 52–60, 2010.

MA, L.; ZHUO, R.; LIU, H.; YU, D.; JIANG, M.; ZHANG, X.; YANG, Y. Efficient decolorization and detoxification of the sulfonated azo dye Reactive Orange 16 and simulated textile wastewater containing Reactive Orange 16 by the white-rot fungus *Ganoderma* sp . En3 isolated from the forest of Tzu-chin Mountain in China. *Biochemical Engineering Journal*, v. 82, p. 1–9, 2014.

MAHMOODI, N.M.; HAYATI, B.; ARAMI, M.; LAN, C. Adsorption of textile dyes on Pine Cone from colored wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Desalination*, v. 268, p. 117–125, 2011.

MAKHOUKHI, B.; DJAB, M.; DIDI, M.A. Adsorption of Telen dyes onto bis-imidazolium modified bentonite in aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 1384–1392, 2015.

MASARIN F.; GURPILHARES, D.B.; BAFFA, D.C.F.; BARBOSA, MH.P.; CARVALHO, W.; FERRAZ, A.; MILAGRES, A.M.F. Chemical composition and enzymatic digestibility of sugarcane clones selected for varied lignin contents. **Biotechnology for Biofuels**, v. 4, p. 55, 2011.

MORADI, O.; GUPTA, V.K.; AGARWAL, S.; TYAGI, I.; ASIF, M.; MAKHLOUF, A.S.H.; SADEGH, H.; SHAHRYARI-GHOSHEKAND, R. Characteristics and electrical conductivity of graphene and graphene oxide for adsorption of cationic dyes from liquids: Kinetic and thermodynamic study. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 28, p. 294–301, 2015.

MUNAGAPATI, V.S; KIM, D. Adsorption of methyl orange from aqueous solution by aminated pumpkin seed powder: Kinetics, isotherms, and thermodynamic studies. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 128, p. 109-117. 2016.

ODJEGBA, V.J.; BAMGBOSE, N.M. Toxicity assessment of treated effluents from a textile industry in Lagos, Nigeria. *African Journal of Environmental Science and Technology*, v. 6, n. 11, p. 438– 445, 2012.

OZER, D.; DURSUN, G.; OZER, A. Methylene blue adsorption from aqueous solution by dehydrated peanut hull. **Journal of hazardous materials**, v. 144, p. 171–179, 2007.

PAVIA, Donald *et al.* Espectroscopia no infravermelho. *Introdução à Espectroscopia*. Tradução de ed.São Paulo-SP: Cengage Learning, 2010. p. 15–98.

SADAF, S.; BHATTI, H.N. Batch and fixed bed column studies for the removal of Indosol Yellow BG dye by peanut husk. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, p. 541–553, 2014.

Society of Dyers and Colourists, 2014. Colour Index: Fourth Edition Online.

SONG, J.; ZOU, W.; BIAN, Y.; SU, F.; HAN, R. Adsorption characteristics of methylene blue by peanut husk in batch and column modes. **Desalination**, v. 265, p. 119–125, 2011.

TASAR, S.; KAYA, F.; OZER, A. Biosorption of lead ( II ) ions from aqueous solution by peanut shells: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p.1018–1026, 2014.

VASQUES, Andressa R. **Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina.

YAGUB, M.T.; SEM, T.K.; AFROZE, S.; ANG, H.M. Dye and its Removal from aqueous solution by Adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172–184, 2014.

YANG, C.; LI, L.; SHI, J.; LONG, C.; LI, A. Advanced treatment of textile dyeing secondary effluent using magnetic anion exchange resin and its effect on organic fouling in subsequent RO membrane. **Journal of Hazardous Materials**, v. 284, p. 50–57, 2015.

YANG, H.; YAN, C.; LUO, W.; LIU, C.; ZHOU, Q. Surface modification of peanut shell by UV-induced graft polymerization for enriching and recycling rare earth metals (Ce(III)) from aqueous solution. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 74, p. 105-112, 2017.

ZHAO, B.; XIAO, W.; SHANG, Y.; ZHU, H.; HAN, R. Adsorption of light green anionic dye using cationic surfactant-modified peanut husk in batch mode. **Arabian Journal of Chemistry**, 2014.