



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

Andressa Gilioli

**Uso da Casca do Fruto de *Cereus hildmannianus* no Tratamento de
Águas Residuárias**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química, Área de concentração Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Mara Gabriela Novy Quadri

Florianópolis
2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

Gilioli, Andressa

Uso da Casca do Fruto de *Cereus hildmannianus* no Tratamento de Águas Residuárias / Andressa Gilioli , orientadora, Mara Gabriela Novy Quadri – Florianópolis, SC, 2015.

111 p.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Tratamento de efluente. 3. Adsorção. 4 *Cereus hildmannianu* K. Schum. 5. Azul de metileno. I. Novy Quadri, Mara Gabriela. II. Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Título.

Andressa Gilioli

Uso da Casca do Fruto de *Cereus hildmannianus* no Tratamento de Águas Residuárias

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 27 de fevereiro de 2015.

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof.^a Dr.^a Mara Gabriela Novy Quadri
Orientadora - EQA/UFSC

Prof. Dr. Toni Jefferson Lopes
Membro – EQA/FURG

Prof. Dr.^a Cíntia Soares
Membro – EQA/UFSC

Prof. Dr. José R. da Silva Rodrigues
Membro – IFC- Campus Brusque

Prof. Dr. Léo Serpa
Membro – IFC-Campus Camburiú

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto
Membro – EQA/UFSC

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e meu irmão, que sempre acreditaram em mim, por todos seus esforços, apoio e incentivo para que o meu sonho pudesse se concretizar.

Em especial, a professora Mara Gabriela Novy Quadri pela orientação, ensinamentos e amizade.

Aos membros da banca examinadora, pelo aceite e contribuições indispensáveis a este trabalho.

Aos alunos de Iniciação Científica que contribuíram em momentos distintos ao desenvolvimento deste trabalho, Maria Julia das Chagas, Marcelo Cavejon e Helena M. Heidemann.

A todo o grupo do Laboratório de Sistemas Porosos, Camila, Carina, Débora, Deise, Diego, Eduardo, Estácio, Fábio, Fernanda, Jônata, Rafael, Rodrigo, Stéphanie, Taysnara, Rômulo, Valdir, Vanderlei, Vivian, pela amizade e ajuda em tantos momentos.

À Epagri de Campos Novos/SC e principalmente ao Sr. Sérgio Roberto Zoldan, pela ajuda e interesse nesse trabalho.

Às professoras e colaboradoras Maria Fabiana Sardellae Ana Cristina Deiana, da Universidad Nacional de San Juan, pela importante ajuda na reta final deste trabalho.

A todos os professores do Departamento, pelas disciplinas ministradas e contribuição para a minha formação.

À Coordenação e secretaria do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química.

À Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica.

Ao Laboratório de Controle de Processos do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Ao Laboratório de Energia e Meio Ambiente do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Ao CNPq pelo suporte e apoio financeiro.

RESUMO

Alguns biomateriais naturais provenientes de produtos ou subprodutos agrícolas têm sido explorados como novas fontes de adsorventes nos últimos anos, particularmente devido ao seu baixo custo. Recentemente uma patente foi desenvolvida, no laboratório em que este trabalho foi desenvolvido, para utilização do fruto do *Cereus hildmannianus* K. Schum, uma espécie de cactus que ocorre naturalmente em regiões áridas do Brasil, para obtenção de suco, o que pode vir a gerar quantidades significativas de resíduos, que por sua vez podem ter uso no tratamento de efluentes. O presente trabalho tem como objetivo caracterizar e avaliar a viabilidade de o uso da casca do fruto de *Cereus hildmannianus* K. Schum como adsorvente. Após lavagem, a casca do fruto foi seca e moída. Esse material foi modificado quimicamente por hidrólise, esterificação e metilação visando aumentar a sua capacidade de adsorção. Os diferentes adsorventes foram caracterizados por análises físico-químicas como ponto de carga zero, grupos funcionais de superfície, porosidade e área superficial. Os resultados indicaram que a adsorção do corante azul de metileno pela biomassa e pelos adsorventes modificados quimicamente é um processo de adsorção física que ocorre rapidamente, entre 30 e 120 min, segundo uma cinética de pseudo-segunda ordem. Quanto às isotermas de adsorção, os diferentes adsorventes foram descritos por diferentes modelos: a biomassa bruta pelo modelo de Temkin, a biomassa hidrolisada e metilada pelo modelo de Freundlich, enquanto que a biomassa esterificada pelo modelo de Langmuir. A metilação aumentou a adsorção do corante em 137% ($4,6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), 44,33% com a biomassa hidrolisada ($2,8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) e 75,25% com a esterificada ($3,4 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) em relação a biomassa bruta. Os testes de adsorção de proteínas foram desenvolvidos utilizando a biomassa bruta e a proteína BSA (Albumina de soro bovino), sendo que os resultados encontrados caracterizam a adsorção do BSA como um processo químico, com lenta cinética da reação (24 horas). A capacidade de adsorção da casca de *Cereus hildmannianus* variou de $360,5$ a $554,5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para as três concentrações iniciais avaliadas. Um modelo de pseudo-segunda ordem descreveu a cinética de adsorção do BSA, enquanto que as isotermas de adsorção de equilíbrio foram descritas de forma satisfatória pelo modelo de Langmuir. Os resultados encontrados neste trabalho mostram que os adsorventes obtidos de *Cereus hildmannianus*

podem ser utilizado no tratamento de efluentes, principalmente na adsorção de proteína, onde foram obtidas as maiores capacidades de adsorção.

Palavras-chave: Tratamento de efluente, adsorção, *Cereus hildmannianu*K. Schum, azul de metileno, BSA.

ABSTRACT

Some natural biomaterials derived from agricultural products or byproducts have been explored as new adsorbents sources in the recent years, particularly due to its low cost. Recently a patent was developed to use the *Cereus hildmannianus* K. Schum fruit, a cactus species that occurs naturally in arid regions of Brazil. The object of this patent is the obtaining of mucilage juice, which, after process, can generate a significant amount of waste. In turn, the residue can be used in wastewater treatment. The present work aims to study the adsorption capacity of the *Cereus hildmannianus* K. Schum fruit peel of dyes and proteins for use in effluents from textile and food industry. After washing, the fruit peel was dried and ground. This material was chemically modified by hydrolysis, esterification and methylation to increase the adsorption capacity of methylene blue dye. The results showed that the adsorption of methylene blue dye by the biomass and modified adsorbents is a physical adsorption process that occurs quickly, between 30 and 120 minutes, according to a pseudo-second order kinetic. As for the adsorption isotherms, different models were adjusted to the distinct systems. The Temkin model was adjusted to the gross biomass, the Freundlich model to the hydrolyzed and methylated biomass, while the Langmuir model was fitted on the esterified biomass data. Methylation increased the dye adsorption in 137% ($4.6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), hydrolyzed biomass in 44,33% ($2.8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) and esterified in 75,25% ($3,4 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) compared to gross biomass. Protein adsorption tests have been made by gross biomass on model protein (BSA), and initial results characterize the BSA adsorption as a chemical process with slow reaction kinetics (24 hours). The adsorption capacity of the *Cereus hildmannianus* peel ranged from 360,5 to 554,5 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ for the three initial concentrations evaluated. The adsorption kinetics of BSA followed a pseudo- second order model and the isotherms were described satisfactorily by the Langmuir model. The results of this study show that the adsorbents obtained with the *Cereus hildmannianus* K. Schum peel may be used in the treatment of effluents, particularly in protein adsorption where the largest adsorption capacities were obtained.

Keywords: wastewater treatment, adsorption, *Cereus hildmannianus* K. Schum, methylene blue, BSA.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Aspecto geral de <i>Cereus hildmannianus</i> (A) e detalhe de flor (B) e fruto (C e D).....	43
Figura 2 - Classificação do tamanho de poro segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC (1982).	49
Figura 3 - Estruturas das moléculas de celulose, hemicelulose e lignina.	53
Figura 4 - Estrutura terciária da BSA.	55
Figura 5 - Estrutura do azul de metileno.	57
Figura 6 - As quatro etapas da adsorção.....	59
Figura 7 - Categorias e subgrupos de isotermas de sorção em fase líquida segundo Giles, Smith e Huitson (1974).....	63
Figura 8 - Processamento inicial do fruto de <i>Cereus hildmannianus</i>	69
Figura 9 – Processo de obtenção dos adsorventes de <i>Cereus hildmannianus</i>	70
Figura 10 - Espectro de FTIR da (a) biomassa natural, (b) biomassa hidrolisada, (c) biomassa esterificada e (d) biomassa metilada.....	84
Figura 11 - Análise termogravimétrica da casca do fruto de <i>Cereus hildmannianus</i> – TGA e DTA versus T. Taxa de aquecimento: 10 °C min ⁻¹ ; Temperatura final: 900 °C; Atmosfera: N ₂	86
Figura 12 - Micrografias dos adsorventes: bruto (a), metilado (b), esterificado (c) e hidrolisado (d) ampliados 500 e 2000 vezes.....	89
Figura 13 - Cinética de adsorção do corante azul de metileno (5 µg·mL ⁻¹) pela biomassa bruta nos tamanhos de partícula de 75, 150 e 250 µm a 25 °C.....	90
Figura 14 - Cinética de adsorção de azul de metileno (5 µg·mL ⁻¹) a 25 °C por biomassa natural (a), biomassa metilada (b), biomassa hidrolisada (c) e biomassa esterificada (d) com tamanho de partícula de 150 µm.	92
Figura 15 - Modelo de pseudo-primeira ordem para (a) biomassa natural; (b) biomassa esterificada; (c) biomassa hidrolisada e (d) biomassa metilada.	93
Figura 16 - Modelo de pseudo-segunda ordem para (a) biomassa natural, (b) biomassa hidrolisada, (c) biomassa esterificada e (d) biomassa metilada.	94

Figura 17 - Efeito do pH na adsorção de azul de metileno pela biomassa natural (a); metilada (b); hidrolisada (c) e esterificada (d) para o tamanho de partícula de 150 μm , a 25 $^{\circ}\text{C}$	96
Figura 18 - Isotermas de adsorção de azul de metileno sobre os diferentes adsorvente de <i>Cereus hildmannianus</i> à 25 $^{\circ}\text{C}$	98
Figura 19 - Isotermas de adsorção do corante azul de metileno pela casca de <i>Cereus hildmannianus</i>	98
Figura 20 - Ajuste linear para o modelo de a) Langmuir, b) Freundlich e c) Temkin na adsorção de azul de metileno pelos diferentes adsorventes de <i>Cereus hildmannianus</i>	99
Figura 21 - Cinética de adsorção de BSA pela casca de <i>Cereus hildmannianus</i> a 25 $^{\circ}\text{C}$ em diferentes concentrações iniciais.....	104
Figura 22 - Modelo de pseudo-primeira ordem para a adsorção de BSA pela casca de <i>Cereus hildmannianus</i>	105
Figura 23 - Modelo de pseudo-segunda ordem para a adsorção de BSA pela casca de <i>Cereus hildmannianus</i>	105
Figura 24 -Isotermas de adsorção para o BSA sobre a casca de <i>Cereus hildmannianus</i>	108
Figura 25 – Ajuste linear para o modelo: a) Langmuir; b) Freundlich e c) Temkin na adsorção de BSA sobre a casca de <i>Cereus hildmannianus</i> .109	

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Definições associadas à adsorção.	47
Tabela 2 - Classificação dos adsorventes quanto à porosidade.	49
Tabela 3 - Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química (YUNES, 1998).	50
Tabela 4 – Forma da isoterma de acordo com o fator de separação de Langmuir.	66
Tabela 5 - Resultado da análise imediata da biomassa bruta	79
Tabela 6 - Caracterização físico-química da casca do fruto de <i>Cereus hildmannianus</i>	80
Tabela 7 -Resultados das análises dos sítios ácidos e básicos, de acordo com o método de Boehm (2002), e do ponto de carga zero (pH_{pcz}).	82
Tabela 8 - Eventos de perda de massa visualizados na análise termogravimétrica da casca do fruto de <i>Cereus hildmannianus</i>	86
Tabela 9 -Características texturais da biomassa bruta e dos adsorventes modificados quimicamente (150 μm)	88
Tabela 10 - Parâmetros cinéticos para a adsorção de azul de metileno pela casca de <i>Cereus hildmannianus</i>	95
Tabela 11 - Parâmetros do ajuste aos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin para a adsorção de azul de metileno pelos adsorventes de <i>C. hildmannianus</i> a 25 °C.	101
Tabela 12 - Parâmetros termodinâmicos para a adsorção de azul de metileno pelos adsorventes de <i>C. hildmannianus</i>	102
Tabela 13 - Parametros cinéticos de Pseudo-primeira-ordem e Pseudo-segunda-ordem para adsorção de BSA por <i>Cereus hildmannianus</i>	107
Tabela 14 -Parâmetros do ajuste aos modelos de Langmuir, Freundlich e Tenkin para adsorção de BSA.	112
Tabela 15 - Parâmetros termodinâmicos de adsorção	113

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AM - azul de metileno
A_T- constante de equilíbrio de ligação (L·mg⁻¹)
b - calor de adsorção do modelo de Temkin
b_L- constante do modelo de Langmuir (L·mg⁻¹)
BSA - albumina de soro bovino
C₀- concentração inicial de soluto em solução (mg·L⁻¹)
C_e concentração em equilíbrio de soluto em solução (mg·L⁻¹)
C_e- concentração em equilíbrio de soluto em solução (mg·L⁻¹)
CH- *Cereus hildmannianus*
CHE- *Cereus hildmannianus* esterificado
CHH- *Cereus hildmannianus* hidrolisado
CHM- *Cereus hildmannianus* metilado
FTIR - espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
h₀- velocidade inicial de adsorção (mg·g⁻¹·h⁻¹)
IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry
k₁- constante de velocidade da adsorção de pseudo-primeira ordem (min⁻¹)
k₂- constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (g·mg⁻¹·min⁻¹)
K_F- parâmetro empírico de Freundlich (adimensional)
K_L- constante de equilíbrio
M - massa do material adsorvente (g)
MEV - microscopia eletrônica de varredura
N - massa de cinzas (g)
n_F- parâmetro empírico de Freundlich (adimensional)
P- massa da amostra (g)
PHpcz- ponto de carga zero
Pi- ponto isoelétrico
Ppm- partes por milhão mg/mL
Q - quantidade em massa de soluto adsorvida sobre a superfície do adsorvente por unidade de massa de adsorvente (mg ·g⁻¹)
q_e- quantidade adsorvida no equilíbrio (mg·g⁻¹)
q_m- capacidade de máxima adsorção do modelo de Langmuir (mg·g⁻¹)
q_{max}- constante empírica que indica a capacidade de adsorção na monocamada (mg·g⁻¹)
qt - quantidade adsorvida no tempo t (mg·g⁻¹)
r - fator de separação

R - constante universal dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

R^2 coeficiente de determinação

T - temperatura (K)

USDA- United States Department of Agriculture

V - volume da solução de soluto (L)

ΔG - energia livre de Gibbs molar ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

ΔH - entalpia molar ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

ΔS - entropia molar ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	37
1.1	OBJETIVOS.....	38
1.1.1	Objetivo Geral.....	38
1.1.2	Objetivos Específicos.....	38
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	41
2.1	A ESPÉCIE EM ESTUDO – <i>Cereus hildmannianus</i> K. Schum.....	41
2.1.1	Características biológicas.....	41
2.1.2	Produção científica sobre <i>Cereus hildmannianus</i>	43
2.2	ADSORÇÃO.....	46
2.2.1	O processo de adsorção.....	47
2.2.2	Natureza da adsorção.....	49
2.2.3	Adsorventes.....	52
2.2.3.1	Bioadsorventes.....	52
2.2.4	Adsorbatos.....	54
2.2.5	Cinética de adsorção.....	58
2.2.5.1	Modelo Cinético de Pseudo-Primeira Ordem.....	59
2.2.5.2	Modelo Cinético de Pseudo-Segunda Ordem.....	60
2.2.6	Equilíbrio de adsorção.....	61
2.2.6.1	Modelo de Langmuir.....	64
2.2.6.2	Modelo de Freundlich.....	66
2.2.6.3	Modelo de Temkin.....	67
2.2.7	Termodinâmica do processo de adsorção.....	67
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	69
3.1	OBTENÇÃO DOS ADSORVENTES A PARTIR DA CASCA DE TUNA.....	69
3.1.1	Modificação de grupos funcionais da casca de Tuna.....	71
3.1.1.1	Metilação.....	71
3.1.1.2	Esterificação.....	71
3.1.1.3	Hidrólise.....	71
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	72
3.2.1	Análise Imediata.....	72
3.2.2	Extrativos.....	73
3.2.3	Lignina.....	73
3.2.4	Celulose e Hemicelulose.....	74
3.2.5	Ponto de Carga Zero (pH_{pez}).....	74
3.2.6	Determinação dos Grupos Funcionais de Superfície.....	75

3.2.7	Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR).....	75
3.2.8	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	75
3.2.9	Porosidade e Área Superficial	76
3.2.10	Análise Termogravimétrica	76
3.3	CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DA ADSORÇÃO.....	76
3.3.1	Condições experimentais de adsorção de corante.....	76
3.3.1.1	Adsorventes: natural, metilado, esterificado e hidrolisado	76
3.3.2	Condições experimentais da adsorção de proteína	77
3.3.3	Modelagem dos resultados de adsorção.....	78
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	79
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	79
4.1.1	Caracterização físico-química	79
4.1.2	Caracterização ácido-base da superfície dos adsorventes	80
4.1.3	Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	83
4.1.4	Análise Termogravimétrica	85
4.1.5	Caracterização textural e morfológica.....	87
4.2	ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO.....	90
4.2.1	Adsorventes: natural, metilado, esterificado e hidrolisado	90
4.2.1.1	Cinética de adsorção.....	90
4.2.1.2	Efeito das modificações químicas superficiais	91
4.2.1.3	Modelagem Cinética.....	93
4.2.1.4	Efeito do pH da solução.....	96
4.2.1.5	Isotermas de adsorção.....	97
4.2.1.6	Avaliação termodinâmica do processo de adsorção ...	102
4.3	ADSORÇÃO DE PROTEÍNA.....	103
4.3.1	Cinética de adsorção.....	103
4.3.2	Isotermas de adsorção	108
4.3.3	Avaliação termodinâmica	113
	CONCLUSÕES.....	11
5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	117

INTRODUÇÃO

Um dos problemas na atualidade é a contaminação de ambientes aquáticos em decorrência de despejos industriais e residenciais, uma vez que a maioria dos componentes presentes nesses efluentes não é biodegradável e sua remoção das águas contaminadas apresenta dificuldades.

Uma das mais importantes fontes de contaminação provém da indústria devido ao fato de serem gerados diversos tipos de contaminantes, os quais são encontrados em seus efluentes. Produtos, tanto de origem orgânica quanto inorgânica, são despejados diariamente, indo posteriormente para mananciais naturais de água.

Dentre os componentes usados pelas indústrias químicas, como a de papel, de tapete, borracha, plásticos, cosméticos e têxteis, alguns, como é o caso dos corantes, chegam a causar problemas significativos, como o aumento da toxicidade, da necessidade de oxigênio químico no efluente e da redução da penetração de luz, que promove um efeito negativo sobre a fotossíntese (BULUT; AYDIN, 2006).

O despejo de corantes no meio ambiente é um assunto de preocupação tanto por razões toxicológicas quanto estéticas. Os corantes são facilmente reconhecidos como contaminante de águas residuárias. A sua presença, mesmo que em pequenas quantidades na água (inferior a 1 ppm para alguns corantes), é passível de ser visualizado, o que é indesejável (RAFATULLAHA et al., 2010). Sua presença nos efluentes é um problema devido aos seus efeitos adversos para muitas formas de vida. Muitos corantes têm efeitos cancerígenos, mutagênicos e teratogênicos sobre a vida aquática e também sobre os seres humanos (BHATTACHARYYA; SHARMA, 2005).

O azul de metileno é a substância mais comumente usada para tingir o algodão, madeira e seda. Embora não seja fortemente perigoso, o azul de metileno pode ter vários efeitos nocivos ao ser humano. Ao ser inalado pode dar origem a curtos períodos de respiração rápida ou difícil, enquanto que a sua ingestão produz uma sensação de queimação e pode causar náuseas, vômitos, diarreia e gastrite. Quando é ingerido em grandes doses gera dor abdominal e no peito, dor de cabeça intensa,

sudorese profusa, confusão mental, micção dolorosa e metemoglobinemia.

As indústrias de alimentos, por outro lado, possuem resíduos com composição altamente diversificada, podendo incluir sólidos ou líquidos, substâncias orgânicas como gorduras, proteínas e carboidratos, além de resíduos químicos de processamento, como os dos procedimentos de limpeza. Normalmente, esses resíduos não causam risco e são biodegradáveis, porém, se em grande quantidade e com alto teor de matéria orgânica podem causar sérios problemas ambientais se não receberem tratamento antes do descarte em corpos receptores. A indústria de gelatina, por exemplo, gera um efluente com alto teor proteico que, apesar de não ser tóxico, aumenta a carga orgânica do corpo de água que a receberá, necessitando de tratamento prévio ao descarte.

Técnicas de adsorção empregando adsorventes sólidos são métodos eficazes para a descontaminação da água. Alguns biomateriais naturais provenientes de produtos ou subprodutos agrícolas de baixo custo têm sido explorados como novas fontes de adsorventes nos últimos anos.

Recentemente uma patente de suco foi desenvolvida no nosso grupo de pesquisa para utilização do fruto do *Cereus hildmannianus* K. Schum, uma espécie de cactus que se desenvolve naturalmente em regiões áridas do Brasil. A obtenção do suco deste fruto pode vir a gerar quantidades significativas de resíduos que, por sua vez, podem ter uso no tratamento de efluentes (QUADRI et al., 2010).

Poucos dados são encontrados na literatura sobre o uso desta planta no tratamento de efluentes, e aqueles encontrados não versam sobre sua utilização como adsorvente. Nesse sentido, o objetivo deste estudo foi avaliar a viabilidade do uso da casca do fruto de *Cereus hildmannianus* como adsorvente.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a viabilidade do uso da casca do fruto de *Cereus hildmannianus* K. Schum como adsorvente.

1.1.2 Objetivos Específicos

- obter e caracterizar um adsorvente a partir da casca do fruto de *Cereus hildmannianus* K. Schum;
- avaliara capacidade de adsorção do corante azul de metileno pela casca do fruto de *Cereushildmannianus*;
- modificar quimicamente a casca do fruto de *Cereus hildmannianus* e avaliar a capacidade de adsorção do corante azul de metileno;
- avaliar a capacidade de adsorção de uma proteína modelo, a albumina de soro bovino (BSA), pela casca de *Cereushildmannianus*;

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A ESPÉCIE EM ESTUDO –*Cereus hildmannianus*K. Schum

2.1.1 Características biológicas

A espécie em estudo nesse trabalho, *Cereus hildmannianus* K. Schum, conhecida popularmente por “tuna”, pertence à família Cactaceae, à subfamília *Cactoideae*, ao grupo *Cereoideae* e ao gênero *Cereus* (SCHEINVAR, 1985). Segundo o USDA Plants Profile (plants.usda.gov), o cacto *C. hildmaniannus* possui os seguintes sinônimos científicos: *Cereus peruvianus* (L.) Mill., *Cereus uruguayanus* Kiesling, *Piptanthocereus peruvianus* (L.) Riccob e *Stenocereus peruvianus* Kiesling.

Atualmente a família *Cactaceae* está distribuída ao longo de todo o continente americano, parte do continente africano, além de regiões de Madagascar e Sri Lanka (SCHEINVAR 1985; BRAVO-HOLLIS; SCHEINVAR 1995). Do ponto de vista taxonômico, esta família encontra-se dividida em quatro subfamílias: *Maihuenioideae*, *Pereskioideae*, *Opuntioideae* e *Cactoideae*, sendo esta última dividida em oito grupos (WALLACE, 1995).

A família *Cactaceae* caracteriza-se por apresentar gêneros endêmicos do continente americano distribuindo-se, principalmente, em ambientes áridos e semiáridos (BRAVO-HOLLIS; SÁNCHEZ-MEJORADA, 1978). No entanto, suas espécies não se restringem apenas a estes ambientes, podendo ser encontradas habitando diferentes ecossistemas desde o nível do mar até mais de 5000 metros de altitude, do Canadá até a Argentina. No México concentra-se o maior número de espécies do grupo, apresentando um alto índice de endemismo em nível genérico (73%) e específico (78%) (HERNÁNDEZ; GODÍNEZ-ÁLVAREZ, 1994).

Segundo Kiesling (2001) a família *Cactaceae* conta com cerca de 100 gêneros e 2000 espécies. Destes, aproximadamente 12 a 15 gêneros e 50 a 80 espécies apresentam aptidões agrícolas. A maioria das espécies

pertence ao gênero *Opuntia*, mas há outros como *Cereus*, *Trichocereus*, *Harrisia*.

As cactáceas são dicotiledôneas suculentas de diversos hábitos, podendo ser árvores, arbustos, trepadeiras, epífitas ou geófitas. Hastes (talos) podem ser colunares, roliços, globulares, tuberculados, em forma de costeletas, asas ou achatados, geralmente segmentados, sem folhas e com espinhos (BARTHLOTT; HUNT, 1993).

O gênero *Cereus* compreende plantas tipo árvore ou arbustos de hastes (talos) eretos e significa, tanto em grego quanto em latim, “tocha”, provavelmente devido ao formato de candelabro do primeiro cacto conhecido. O gênero foi descrito por Hermann, em 1698, e depois por Miller em 1754, e inclui 900 espécies publicadas. Desenvolve-se preferencialmente em afloramentos rochosos, ocorrendo também em campos do planalto, apresentando, assim, larga, porém descontínua e inexpressiva dispersão (SCHEINVAR, 1985).

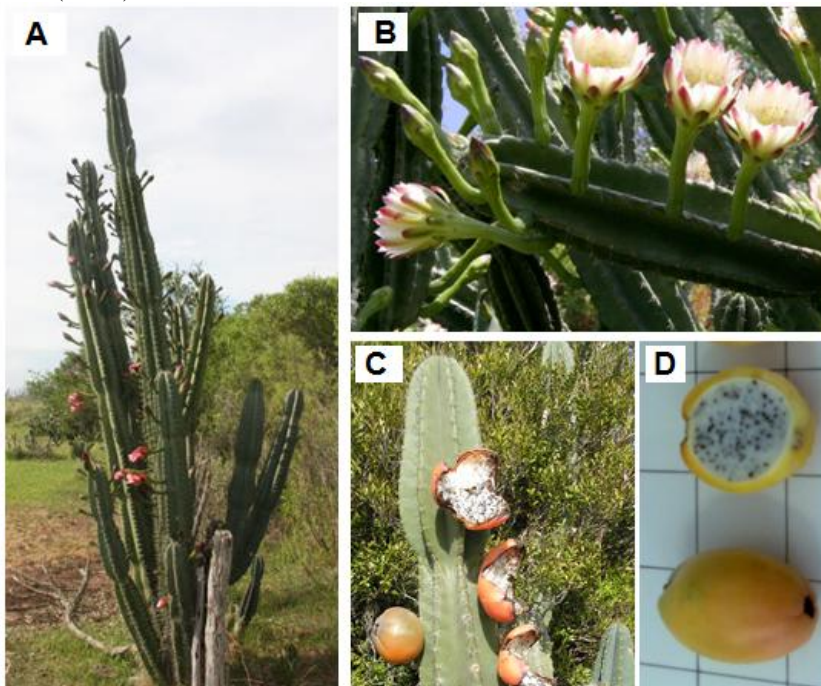
Segundo Taylor e Zappi (2004), *Cereus hildmannianus* K. Schum (Figura 1) trata-se de uma espécie de porte desde arbustivo até arborescente, podendo alcançar até 8 m de altura. Apresenta o caule dividido em “costelas”, sendo que o número destas estruturas pode variar de 5-12 entre os indivíduos da espécie. As flores possuem de 10-14 cm de diâmetro, apresentam antese noturna, sendo que só abrem durante uma noite. Os frutos são carnosos, ovais-alongados, apresentam uma coloração bastante variável podendo ser amarela, laranja ou até mesmo avermelhada, sendo que quando maduro o fruto abre-se por meio de três fendas expondo a polpa. Sua floração pode ser registrada, principalmente, nos meses de outubro a janeiro e sua frutificação se estende pelo mesmo período (BRUXEL; JASPER, 2005).

A espécie apresenta ampla distribuição, estendendo-se desde o sudeste do Brasil até o Rio Grande do Sul, ocupando os mais diferentes *habitats*, desde o litoral, onde ocupa ambientes como a restinga, até os planaltos. Além disso, a espécie pode ser encontrada difundida em florestas semiúmidas e úmidas, subtropicais e tropicais do planalto leste do Chaco no sudeste da América do Sul (TAYLOR; ZAPPI, 2004).

Em Santa Catarina, o *Cereus hildmannianus* é encontrado nos municípios de Porto Belo, Florianópolis, Laguna, Araranguá e Jaguaruna onde é observada desde costões rochosos até restingas arenosas de diferentes fitofisionomias, e Papanduva, onde é observada nos campos de cima da serra (SCHEINVAR, 1985). Também é

encontrado na região meio-oeste de Santa Catarina (DURLI, 2008), como é o caso da cidade de Zortéa, local onde a espécie foi coletada.

Figura 1 - Aspecto geral de *Cereus hildmannianus* (A) e detalhe de flor (B) e fruto (C e D).



Fonte: desenvolvido pelo autor.

2.1.2 Produção científica sobre *Cereus hildmannianus*

A espécie *Cereus hildmannianus* ainda é relativamente desconhecida, sendo poucos os trabalhos encontrados na literatura. É importante frisar que esta espécie também é citada na literatura pelos seus sinônimos científicos como, por exemplo, *Cereus peruvianus* (L) Miller, fato que pode dificultar o consenso nas características biológicas da espécie, visto que a família Cactaceae só foi recentemente descrita e engloba grande quantidade de espécies.

A maior parte dos trabalhos encontrados para esta espécie é referente à caracterização físico-química e reológica da mucilagem extraída do fruto e do cladódio (caule do cactus), além de avaliação de atividades biológicas. Essa ampla quantidade de estudos nessa área se deve ao fato da mucilagem, produto do metabolismo das plantas formado dentro das células (formação intracelular) e/ou produzida sem a necessidade de ferir a planta (QADRY, 2008), ser encontrada em grande quantidade nas espécies dessa família e apresentar importantes características, como a de espessante, que a torna útil na indústria de cosméticos e alimentos (ALVAREZ et al., 1992, 1995).

A mucilagem é uma substância translúcida, amorfa e polimérica, formada por monossacarídeos ou mistura de monossacarídeos. A mucilagem obtida de cactos é comumente descrita como um polissacarídeo tipo pectina solúvel em água (CÁRDENAS; HIGUERA-CIAPARA; GOYCOOLEA, 1997).

No mesmo grupo de pesquisa onde foi realizado este trabalho, foram feitas caracterizações físico-químicas e reológicas da espécie *Cereus hildmannianus* K. Schum. A polpa e a mucilagem extraída da polpa do fruto do *Cereus hildmannianus* foram caracterizados físico-quimicamente visando o aproveitamento industrial e foi também avaliado o comportamento reológico da mucilagem (PILETTI, 2011). Branco (2011) caracterizou a mucilagem extraída do cladódio através de análises físicas, químicas e reológicas visando elucidar o comportamento da mucilagem em solução.

Elobeidy (2004) realizou um estudo extensivo sobre a introdução de espécies do gênero *Cereus*, inclusive a espécie *Cereus peruvianus*, como alternativa para plantação no deserto de Al-Ain nos Emirados Árabes Unidos. A estrutura demográfica e fenologia reprodutiva de *Cereus hildmannianus* K. Schum (Cactaceae) em uma restinga arbustiva do município de Jaguaruna Santa Catarina foi avaliada por Pereira (2009).

A produção científica sobre o cladódio indica o trabalho de Tanaka et al. (2010), que extraíram do cladódio do *Cereus peruvianus* uma arabinogalactana com propriedades contra a úlcera que pode ser utilizada como fitoterápico.

Os resultados obtidos nos estudos de Pereira et al. (2013) mostram que o fruto de *Cereus hildmannianus* K. Schum, descrito no trabalho também pelo seu nome popular mandacaru-de-três-quinas, apresenta alto teor de compostos fenólicos, comparável a outras frutas nativas

brasileiras e alto teor de vitamina C, com quantidades semelhantes aos encontrados em algumas frutas cítricas. A atividade antioxidante encontrada no fruto foi atribuída ao alto teor de compostos fenólicos. Assim, este fruto aparece como uma opção para aumentar a matriz agrícola brasileira, uma vez que possui características funcionais de impacto na prevenção de inúmeras doenças.

Quanto ao tratamento de efluente, não existem trabalhos na literatura utilizando a espécie *Cereus hildmanninus* como adsorvente, que é a proposta deste trabalho. São encontrados estudos sobre a aplicação da goma extraída do cladódio como auxiliar de floculação e coagulação de impurezas de efluentes antes e após o tratamento biológico (NOZAKI; MESSERASCHMIDT; RODRIGUES, 1993) e redutor de poluentes da indústria de polpa e papel (BARROS; NOZAKI, 2002) e de cosméticos (ALVAREZ et al., 1992).

Miller et al. (2008) realizaram um estudo sobre a eficiência da mucilagem de *Opuntia* spp. como floculante natural para uso em tratamento de água. Os autores verificaram que a mucilagem reduziu em 98% a turbidez de amostras sintéticas de água com caulim em pH 10. Os resultados indicam que a mucilagem predominantemente opera na floculação por um sistema de ligação ao material a ser floculado. Uma vez otimizada, a aplicação da mucilagem no tratamento de água pode oferecer uma solução prática, mais econômica e apropriada para produzir água potável em comunidades em desenvolvimento.

A capacidade de floculação da mucilagem em efluentes de curtumes foi estudada por Mishra et al. (2004). A eficiência de floculação da mucilagem das sementes de feno-grego foi muito semelhante ao floculante comercial, porém a mucilagem é mais benéfica do que o floculante sintético por ser biodegradável e atóxica. Os autores indicam que tornar a mucilagem um floculante comercial seria muito útil para reduzir a poluição da água de forma ecológica.

Reis e Nozaki (2000) estudaram o tratamento de efluentes de uma indústria de papel utilizando polieletrólitos naturais de *Cereus Peruvianus* e *Opuntia ficus indica* como auxiliares de floculação e precipitação, substituindo os sais de alumínio. Porém, os autores não observaram diferenças significativas entre os polieletrólitos extraídos do *Cereus Peruvianus* e da *Opuntia ficus indica* e verificaram a necessidade da utilização dos sais de alumínio juntamente com a mucilagem para uma maior eficiência. No entanto, segundo os autores, as seguintes vantagens na utilização dos polieletrólitos poderiam ser

destacadas: formação de flocos maiores e mais densos, rapidez na floculação, decantação e, maior facilidade em filtrações. Considerando-se o caráter não tóxico dos polieletrólitos naturais e a sua facilidade de biodegradação, sua presença é também importante no tratamento biológico por lodos ativados.

2.2 ADSORÇÃO

A adsorção consiste em uma operação unitária que envolve o contato de uma fase fluida (adsorbato) e uma fase sólida (adsorvente) e a transferência de massa entre as mesmas. Essa transferência é resultado da diferença das forças desbalanceadas na superfície do adsorvente, devido a diferenças no número de coordenação dos átomos superficiais em relação aos átomos do interior. Essas forças são capazes de atrair moléculas da fase fluida para a zona interfacial que ficarão mantidas para compensar a diferença das forças não balanceadas (MONSALVE, 2012).

Por ser uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, a adsorção permite separar estas substâncias dos demais componentes dessas soluções (GOMIDE, 1988). O soluto não se difunde no sólido, mas fica retido na superfície e/ou nos poros do mesmo como consequência de interações microscópicas com as partículas constitutivas do sólido (RUTHVEN, 1997).

O termo adsorção é universalmente entendido como significando o enriquecimento de um ou mais dos componentes da região entre duas grandes fases, isto é, a camada interfacial. No presente contexto, uma destas fases é necessariamente formada de um sólido e a outra um fluido, isto é, gás ou líquido. Com alguns sistemas, por exemplo, alguns metais expostos a hidrogênio, oxigênio ou água, o processo de adsorção é acompanhado por absorção, ou seja, a penetração do fluido para dentro da fase sólida (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999).

Alguns dos principais termos e propriedades associados com a adsorção, nos sólidos porosos são definidos na Tabela 1. Essas definições são coerentes com os propostos pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry) e pelo British Standards Institution

outras organizações oficiais (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999).

Tabela 1– Definições associadas à adsorção.

Termo	Definição
Adsorção	Enriquecimento de um ou mais componentes na camada superficial
Adsorbato	Substância no estado adsorvido
Adsorativo	Substância adsortível na fase fluida
Adsorvente	Material sólido
Quimissorção	Adsorção envolvendo ligação química
Fisissorção	Adsorção sem ligação química
Capacidade de monocamada	Ou quantidade quimiosorvida requerida para ocupar todos os sítios da superfície ou quantidade fisiosorvida requerida para recobrir a superfície
Superfície recoberta	Razão da quantidade de substância adsorvida

Fonte: desenvolvido pelo autor.

2.2.1 O processo de adsorção

Segundo Haghseresht et al. (2002), a capacidade de adsorção de substâncias constituintes de um fluido sobre um sólido depende de três fatores principais:

1. da natureza do adsorvente e seu modo de ativação;
2. da natureza do adsorbato; e
3. das condições do processo (temperatura, pH, agitação, relação adsorbato/adsorvente).

A estrutura molecular ou a natureza do adsorvente é importante no ordenamento e grau de adsorção que pode ocorrer. A presença de grupos funcionais na superfície é determinante na capacidade de adsorção, já que o tipo de cargas superficiais será responsável pela afinidade por certos adsorbatos.

As características físico-químicas do adsorvente e do adsorbato, como a solubilidade e número de solutos a serem adsorvidos, influenciam na taxa e na capacidade de adsorção. O tamanho e o peso da molécula, a polaridade e a hidrofobicidade, a solubilidade do

adsorbato no solvente utilizado, além da acidez ou basicidade, que é determinado pelo grupo funcional da molécula, podem afetar a capacidade de adsorção de um adsorbato sobre um adsorvente (LÁSZLÓ; PODLOSCIELNY; DABROWSKI, 2005).

A temperatura influencia o processo de adsorção de forma acentuada. As interações no processo de adsorção são geralmente exotérmicas e altas temperaturas afetam de maneira negativa o processo adsorptivo. As alterações na entalpia de adsorção são, em geral, da ordem dos calores de condensação e, assim, variações reduzidas de temperatura não alteram significativamente o processo de adsorção (VANDRESEN, 2011).

O pH afeta a adsorção na medida em que determina o grau de ionização de compostos ácidos ou básicos. A intensidade desse efeito pode ser maior ou menor conforme o adsorvente, uma vez que as cargas da superfície do adsorvente dependem da sua composição e das características da superfície. A ionização é geralmente adversa à adsorção por sólidos hidrofóbicos; materiais altamente ionizados são pouco adsorvidos. Uma variação da ionização do meio pode afetar drasticamente a adsorção.

Um índice conveniente da tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH é o valor de pH requerido para que a carga líquida do adsorvente seja nula, o chamado ponto de carga zero (pH_{pcz}). Um aumento da solubilidade dificulta a atração do adsorvente, pois grupos polares do adsorbato geralmente dificultam a adsorção destes quando em soluções aquosas pela alta afinidade com a água.

Uma grande área superficial específica é preferível por aumentar a capacidade de adsorção, mas a criação de uma área superficial interna grande, em volume limitado, inevitavelmente provoca o aparecimento de grande número de poros de tamanho pequeno em superfície de adsorção. O tamanho do microporo determina a capacidade das moléculas de soluto de acessá-lo, de tal modo que a distribuição de tamanho do poro é outra propriedade importante para a caracterização dos adsorventes por meio da adsorptividade.

Com relação à porosidade, os poros podem ser classificados em três categorias, segundo as normas da IUPAC (1982), como é mostrado na Tabela 2.

Microporos contribuem, principalmente, para a adsorção de moléculas pequenas; mesoporos são importantes para a adsorção de

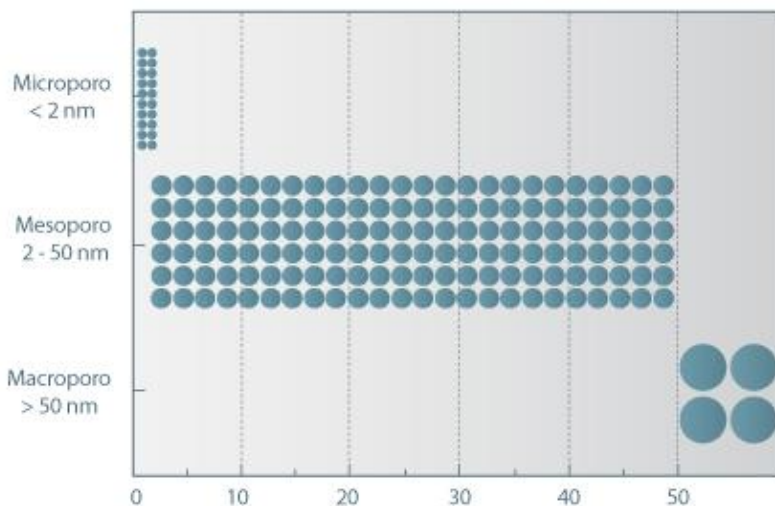
moléculas grandes, tais como os corantes, e macroporos são normalmente considerados sem importância para a adsorção. A função dos macroporos é permitir que as moléculas do adsorbato tenham acesso aos poros menores situados no interior do adsorvente (Figura 2).

Tabela 2 - Classificação dos adsorventes quanto à porosidade.

Tipo de Porosidade	Tamanho do poro
Microporo	Poros de largura interna menor que 2 nm
Mesoporo	Poros de largura interna entre 2 e 50 nm
Macroporo	Poros de largura interna maior que 50 nm

Fonte: desenvolvido pelo autor.

Figura 2 - Classificação do tamanho de poro segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC (1982).



Fonte: <http://labvirtual.eq.uc.pt>.

2.2.2 Natureza da adsorção

Quando as moléculas de um fluido (adsorbato) entram em contato com um sólido (adsorvente), uma força de atração entre o sólido e as moléculas do fluido podem provocar sua fixação na superfície do sólido. A intensidade das forças de atração depende da natureza do sólido e do tipo das moléculas adsorvidas, além de variar com alguns outros fatores

como temperatura, pressão e o processo empregado na preparação do adsorvente. A atração do sólido por certos tipos de moléculas é tão intensa que praticamente todas as moléculas incidentes ficam retidas até saturar os sítios ativos ou até que as condições da superfície (pH, forças iônicas) sejam alteradas de modo a reduzir as forças de atração (GOMIDE,1988).

Por convenção, a adsorção é classificada como física ou química dependendo da força e do tipo de ligação que mantém o adsorbato aderido à fase sólida. A união entre o sólido e o adsorbato pode ser tão forte que a adsorção apresenta as características de uma reação química, sendo este tipo de processo denominado adsorção química ou quimissorção. Em outras situações a união do adsorbato com o adsorvente é fraca e o processo é chamado de adsorção física ou fisissorção. Neste tipo de adsorção, o processo pode ser invertido com facilidade, de modo a liberar a substância adsorvida. A Tabela 3 apresenta uma comparação entre esses dois tipos de adsorção.

Tabela 3 - Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química (YUNES, 1998).

Adsorção física	Adsorção Química
Causada por forças de van der Waals	Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes
Não há transferência de elétrons	Há transferência de elétrons
Calor de adsorção = 2 – 6 kcal/mol	Calor de adsorção = 10 – 200 kcal/mol
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção	A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima da de adsorção
Formação de multicamadas abaixo da temperatura crítica	Somente há formação de monocamada
Acontece somente abaixo da temperatura crítica	Acontece também a altas temperaturas
Lenta ou rápida	Instantânea
Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado na superfície

Fonte: desenvolvido pelo autor.

Na adsorção física, também conhecida como fisissorção, a interação entre as moléculas do meio e do sólido é fraca, com ligações do tipo intermoleculares, baseadas em forças de van der Waals e/ou de interações eletrostáticas, como as de dipolo. A adsorção física ocorre quando forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. Normalmente, a adsorção física ocorre a baixas temperaturas e de forma rápida (RUTHVEN, 1984).

É um processo que ocorre normalmente com a deposição de uma ou várias camadas de adsorbato sobre a superfície. A partir do momento que a molécula é atraída pela superfície, formando uma ligação intermolecular, esta tem que liberar a energia que possuía quando estava no meio fluido, mostrando que o processo é exotérmico. Segundo GOMIDE(1988) essa energia liberada é baixa, variando de 1 kcal mol^{-1} a 10 kcal mol^{-1} .

A adsorção química ocorre quando há uma interação química entre a molécula do meio fluido e o sólido. Neste caso, as forças de ligação são de natureza covalente ou até iônica. Ocorre uma ligação química entre a molécula do meio fluido e o sólido, o que altera a estrutura eletrônica da molécula quimissorvida, tornando-a extremamente reativa (FOGLER, 1999). Tais interações são mais fortes e mais específicas do que as forças da adsorção física e são limitadas à cobertura da monocamada.

Ao contrário da adsorção física, as temperaturas deste processo são altas; porém, é necessário que a reação seja conduzida numa faixa de temperatura na qual a quimissorção dos reagentes é apreciável (FOGLER, 1999). Este tipo de adsorção pode ser irreversível. As entalpias são da ordem das entalpias de reação e podem ser até endotérmicas, quando ocorre a dissociação da molécula e completa mobilidade bidimensional, causando aumento do grau de liberdade e valores positivos para entropia e entalpia (SCHEER, 2002).

Neste tipo de adsorção, uma vez que as interações entre o substrato e o adsorbato são de natureza iônica e/ou covalente, o valor entálpico pode variar de 250 a 500 kJmol^{-1} , sendo um processo que apresenta interesse para a catálise heterogênea (AIROLDI; FARIAS, 2000). A adsorção química diz-se não-dissociativa quando a molécula é adsorvida sem fragmentação. O processo contrário é denominado dissociativo (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987).

A adsorção física representa o fenômeno da maioria dos processos de separação. Estes modelos de adsorção dependem fundamentalmente da temperatura e, em geral, sua elevação provoca diminuição da capacidade de adsorção devido ao aumento de entropia na camada do adsorvente, ocasionado pela dessorção do sorbato (NASSAR; MAGDY, 1997).

2.2.3 Adsorventes

Atualmente diversos tipos de adsorventes de alta eficiência estão disponíveis, mas de elevado custo, como é o caso dos carvões ativados que, além de serem muito utilizados como adsorventes, são usados também como catalisadores ou suportes de catalisadores. Na área de tratamento de efluentes são usados na adsorção em fase líquida e, por exemplo, na adsorção de moléculas orgânicas que possuem sabor, odor e toxicidade (LETTERMAN, 1999).

No entanto, há uma crescente necessidade em se encontrar materiais adsorventes de baixo custo, renováveis e disponíveis localmente para a remoção de poluentes diversos, já que esse tipo de material reduz o impacto ambiental de duas formas: a biomassa residual, que é um poluente, é removida do local onde foi gerada ou depositada, e efluentes contaminados podem ser tratados com este resíduo (BONIOLO; YAMAURA; MONTEIRO, 2010).

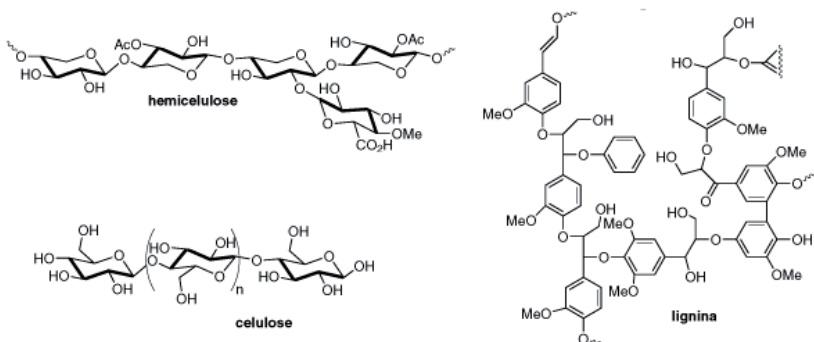
2.2.3.1 Bioadsorventes

Alguns biomateriais naturais, incluindo produtos agrícolas e outros subprodutos com baixos custos, têm sido explorados como novas fontes de adsorventes mais baratos nos últimos anos. Muitos adsorventes não-convencionais de baixo custo, incluindo materiais naturais, bioadsorventes e resíduos provenientes da agricultura e da indústria, têm sido propostos (CRINI, 2006). Diferentes tipos de biomassa têm sido investigados para a bioadsorção de corantes. Como exemplo incluem-se os subprodutos agrícolas, que são resíduos de plantas de baixo custo. Alguns exemplos são casca de laranja (ARAMI et al., 2005), bagaço de maçã e palha de trigo (ROBINSON; CHANDRAN.; NIGAM, 2002), casca de amendoim (ÖZER; DURSUN; ÖZER, 2007), folha de goiaba (PONNUSAMI; VIKRAM; SRIVASTAVA, 2008) e jacarandá serragem (GARG et al., 2004).

Estes bio sorventes são fibrosos e conformados para deixarem sítios ativos disponíveis para adsorção de espécies químicas de interesse (adsorvato). Os mecanismos ocorridos durante a retenção de contaminantes em um bio sorvente de origem vegetal estão diretamente relacionados aos grupos funcionais químicos existentes no material. Esses grupos normalmente estão presentes em estruturas contidas na parede celular do biomaterial que engloba macromoléculas de celulose organizadas na forma de microfibrilas cercadas por hemicelulose, lignina, pectina e pequenas porções de proteínas vegetais. Essas macromoléculas (Figura 3) possuem grupos funcionais químicos, como álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, fenóis e éteres. Esses grupos tendem a doar elétrons para grupos deficientes em elétrons, estabelecendo, assim, a ligação entre o bio sorvente e o contaminante.

A característica mais importante é que os subprodutos agrícolas são relativamente baratos e mostram elevado potencial de bio sorção. No entanto, a utilização direta dos resíduos vegetais como adsorventes demonstraram não ser muito eficazes em alguns casos. Com isso, modificações químicas nos adsorventes sólidos têm sido utilizadas como uma técnica para melhorar as suas propriedades físicas e químicas, e, como consequência, a sua capacidade de bio sorção (FENG; GUO; LIANG, 2009a).

Figura 3 - Estruturas das moléculas de celulose, hemicelulose e lignina.



Fonte: FERREIRA; ROCHA; SILVA, 2009.

No trabalho de Gong et al. (2005) foram investigadas as características do processo de adsorção para três grandes grupos funcionais (amina, carboxila e hidroxila) da biomassa casca de amendoim na adsorção de seis corantes. Esses grupos funcionais na casca de amendoim foram quimicamente modificados individualmente para determinar a sua contribuição para a adsorção de corantes iônicos.

Feng, Guo e Liang (2009a) estudaram a capacidade de bioadsorção da casca de laranja quimicamente modificada para a bioadsorção de íons Cu (II) de soluções aquosas. Grupos ésteres presentes na superfície do material foram hidrolisados com hidróxido de sódio (NaOH) na presença de cloreto de sódio (CaCl₂), o que ocasionou um aumento de grupos carboxilatos, aumentando a capacidade de adsorção do bioadsorvente.

O fruto do *Cereus hildamannianus* foi utilizado na produção de suco no laboratório em que essa tese foi desenvolvida (QUADRI et al., 2010), e este estudo gerou uma patente. Na produção deste suco são gerados muitos resíduos e, devido a isto, foi proposto neste trabalho a utilização das cascas do fruto desta espécie no tratamento de águas residuárias como uma forma de aproveitamento deste material fibroso.

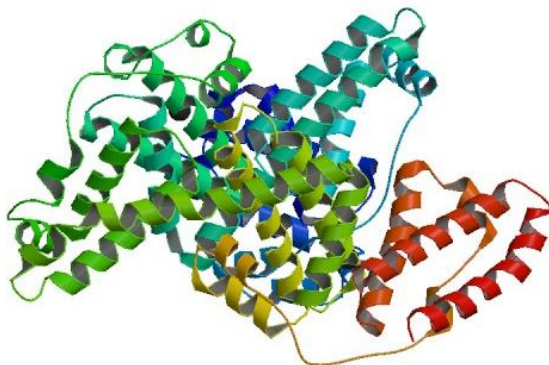
2.2.4 Adsorbatos

2.2.4.1 Albumina de soro bovino (BSA)

A albumina de soro bovino (Figura 4) é uma proteína com conformação nativa globular, solúvel em água, formada por uma cadeia polipeptídica com 583 resíduos de aminoácidos, apresentando peso molecular de 66,5 kDa e pI 4,7. Esta proteína é encontrada isolada no comércio, na forma cristalina, sendo obtida a partir do soro do leite. Esta parece ser idêntica à proteína encontrada no soro sanguíneo. A BSA passa para o leite através do sistema vascular, possivelmente por vias similares às das imunoglobulinas do soro (SGARBIERI, 2005).

Sua principal função é atuar como proteína carregadora no transporte de moléculas apolares em fluidos biológicos. No plasma é a proteína mais abundante, representando 60% da massa total de proteínas plasmáticas. No leite de vaca encontra-se em menor quantidade (0,7 a 1,3%), o que representa cerca de 20% do conteúdo protéico do soro de leite (SGARBIERI, 2005).

Figura 4 - Estrutura terciária da BSA.



Fonte: Protein Data Bank (2013).

Em pH abaixo do pI, a BSA mostra alterações em suas propriedades físicas e químicas, como aumento da viscosidade intrínseca, volume molecular e redução acentuada de solubilidade em solução $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de cloreto de potássio (KCl) (SGARBIERI, 2005).

Albuminas são caracterizadas por conterem um número pequeno de resíduos de triptofano e metionina e um alto número de cistina e aminoácidos carregados, como ácido aspártico e glutâmico, lisina e arginina. O conteúdo de glicina e isoleucina é menor que a média encontrada em proteínas. Tanto a albumina de soro bovino (BSA) quanto a humana (HSA) possuem apenas um resíduo de cisteína livre (Cys34). Os outros formam 17 pontes dissulfeto ajudando a manter a estrutura terciária. A albumina de soro bovino (BSA) possui 2 resíduos de triptofano (Trp134 e Trp212) e a humana (HSA) apenas um (Trp214) (GONÇALVES, 2008).

O rompimento das ligações dissulfeto resulta em modificações de algumas das propriedades físicas e estruturais da BSA, em especial do perfil de sedimentação na ultracentrifugação, das propriedades imunológicas e do perfil de solubilidade em função do pH. No estado nativo apresenta elevada solubilidade na faixa de pH 1,5-8,0. Quando as

ligações dissulfeto são rompidas, aparece uma região de solubilidade mínima entre pH 3,5-5,0 que se amplia com o aumento do número de ligações rompidas (POPPI et al., 2010).

Talvez a propriedade mais interessante da albumina seja sua capacidade de ligar-se reversivelmente a uma grande variedade de ligantes. A albumina é a principal transportadora de ácidos graxos, os quais são insolúveis no plasma sanguíneo (TATTINI JR; PARRA; PITOMBO, 2006). Também possui muitas outras funções, como seqüestrar radicais livres de oxigênio e inativar vários metabólitos lipofílicos tóxicos como a bilirrubina. A albumina tem uma grande afinidade por ácidos graxos, hematina, bilirrubina e por pequenos compostos aromáticos negativamente carregados. Forma ligações covalentes com fosfato piridoxil, cisteína, glutatona e vários metais como cobre, níquel, mercúrio, prata e ouro. No plasma circulante, aproximadamente 30% dos grupos -SH livres (Cys34) são oxidados por cisteína e glutatona.

A estrutura secundária da BSA é formada por 54% α -hélice, 40% de estruturas β (folhas e giros β) com três domínios específicos para ligação de íons metálicos, de lipídios e de nucleotídios, respectivamente. A quantidade de estrutura em α -hélice varia com o pH: de 54 a 44% e 35% nos pHs 3,6, 3,9 e 2,7, respectivamente (POPPI et al., 2010).

A BSA é utilizada para determinar a quantidade de outras proteínas, através da comparação de uma quantidade desconhecida de proteínas com uma quantidade conhecida de BSA. BSA é utilizado devido à sua estabilidade e falta de efeito em muitas reações bioquímicas, além de seu baixo custo, uma vez que grandes quantidades de BSA podem ser facilmente purificadas a partir de sangue bovino, um subproduto da indústria de gado.

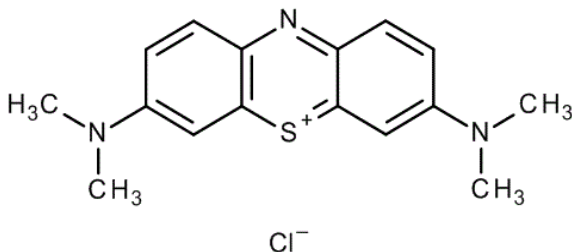
2.2.4.2 Azul de metileno

O azul de metileno (Figura 5) é um corante básico e pertence à classe das fenotiazinas. É orgânico, aromático, heterocíclico, solúvel em água ou álcool.

De acordo com Guaratini e Zanoni (2000), corantes básicos são solúveis em água e produzem cátions coloridos em solução. Por isso, frequentemente referem-se a eles como corantes catiônicos. Alguns corantes básicos apresentam atividade biológica e são usados em medicamentos como anti-sépticos (HUNGER, 2003). Uma aplicação

deste corante é seu uso como corante bacteriológico no processo de coloração de Ziehl-Neelsen (técnica de coloração de bactérias como os bacilos da hanseníase e da tuberculose) (GÓES, 2013).

Figura 5 - Estrutura do azul de metileno.



Fonte: Merck Millipore (2013).

Conforme a Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (2009), o aquecimento do azul de metileno pode gerar óxido de enxofre e óxido nítrico, além de causar efeitos toxicológicos em organismos aquáticos e na qualidade da água.

O corante azul de metileno é a substância mais usada para tingir algodão, madeira e seda. Pode causar queimaduras nos olhos, que podem ser responsáveis por lesões permanentes. A inalação pode dar origem a curtos períodos de respiração rápida ou difícil, enquanto a ingestão produz uma sensação de queimação e pode causar náusea, vômito e confusão mental (WANG; ZHANG; WANG, 2011).

O azul de metileno apresenta pKa 5,6 e, dependendo da sua concentração no meio, poderá formar agregados. As espécies AM⁺, (AM---AM)²⁺, (AM---AM---AM)³⁺, (AM---...---AM)ⁿ⁺ representam as formas monomérica, dimérica e polimérica dele. O equilíbrio em meio aquoso tende a estar deslocado para o sentido de formação dos agregados iônicos, pois os valores das constantes são da ordem de 10⁴, mesmo quando as concentrações giram em torno de 10 mol·L⁻¹ (GÓES, 2013).

Existem muitos estudos de adsorção que utilizam o azul de metileno como adsorbato, tanto utilizando carvão ativado como adsorvente, como também as mais diferentes biomassas. Dentre os carvões obtidos a partir de biomassas pode-se citar o carvão da casca de coco (AL-AOH et al., 2014), carvão de folhas de chá (*Camellia sinensis* L.) (GAO et al., 2013), carvão de bambu (HAMEED; DIN; AHMAD, 2007) e de espigas de palmeira (AVOM et al., 1997).

2.2.5 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorbato, do adsorvente e do sistema experimental. A cinética depende da velocidade (ou taxa) relativa entre as seguintes quatro etapas sucessivas (Figura 6):

1. o transporte no seio da solução envolve o movimento do material (substância) a ser adsorvido (adsorbato) através do seio da solução líquida para a camada-limite ou filme fixo de líquido existente ao redor da partícula sólida do adsorvente;
2. o transporte por difusão através da camada limite corresponde ao transporte do adsorbato por difusão através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente (difusão externa);
3. o transporte através dos poros envolve o transporte do adsorbato através dos poros da partícula por uma combinação de difusão molecular através do líquido contido no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente (difusão interna);
4. adsorção/eligação do adsorbato em um sítio disponível do adsorvente, envolvendo vários mecanismos, tais como: adsorção física, adsorção química, troca iônica, precipitação, complexação.

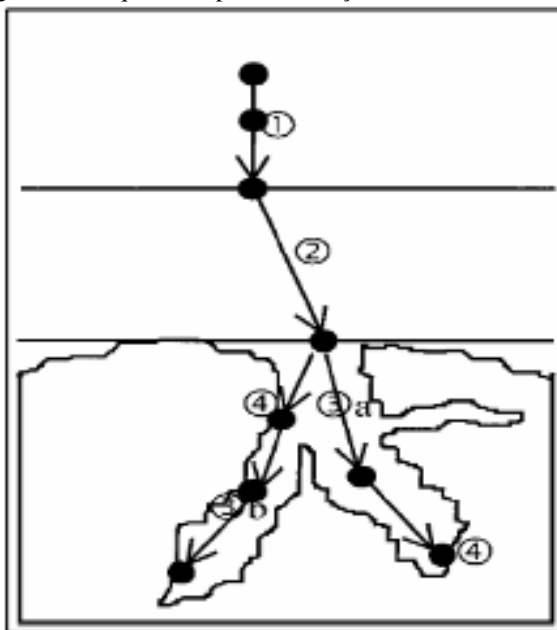
A etapa 4 ocorre também antes da etapa 3 no caso da adsorção ocorrer na superfície externa do adsorvente, e não dentro dos poros, não necessitando para isso que a etapa 4 ocorra. A dessorção ocorre no sentido inverso destas quatro etapas.

As duas primeiras etapas da adsorção podem ser afetadas pela concentração do adsorbato e pela agitação: com aumento da concentração do adsorbato e agitação da mistura pode-se acelerar a difusão dos adsorbatos da solução para a superfície do sólido. A terceira etapa é geralmente considerada a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos, e a quarta etapa é dependente da natureza do adsorbato (SUN; XIANGJING, 1997).

Ainda, segundo Srivastava et al., (2005) em adsorbatos de grande massa molecular e/ou com grupos funcionais com alta carga, a

etapa controladora pode ser também a difusão das moléculas da superfície externa até os poros, devido a dificuldade de mobilidade de tais moléculas.

Figura 6 - As quatro etapas da adsorção.



Fonte: Adaptado de Weber e Smith (1987).

A cinética de adsorção é importante, uma vez que controla a eficiência do processo. Segundo Gupta et al., (2006), existem diferentes modelos nos quais se pode ajustar os dados do processo de adsorção com relação ao tempo, descrevendo quantitativamente o comportamento cinético durante o processo de adsorção. Cada modelo tem sua própria limitação e é obtido de acordo com as suposições experimentais e teóricas adotadas. Entre os principais e mais usados tem-se o modelo de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem.

2.2.5.1 Modelo Cinético de Pseudo-Primeira Ordem

Em 1898, uma equação da velocidade foi proposta por Lagergren, a qual é um modelo de primeira ordem desenvolvido para a adsorção em sistemas líquidos – sólidos, baseando-se na capacidade de adsorção do sólido (HO e McKay1999). A equação de Lagergren é uma das mais utilizadas para avaliar a adsorção de solutos em soluções líquidas, sendo representada como:

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

onde: k_1 é a constante de velocidade da adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}), q_t é a quantidade adsorvida no tempo t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) e q_e corresponde à quantidade adsorvida no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

Após a integração e aplicação das condições de contorno, ($q_t = 0$ quando $t = 0$ e $q_t = q_t$ quando $t = t$), obtém-se a partir da Equação 1:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1 t}{2,303}. (2)$$

2.2.5.2 Modelo Cinético de Pseudo-Segunda Ordem

Esse modelo é baseado na capacidade de adsorção no equilíbrio por parte do adsorvente. O modelo da cinética de pseudo-segunda ordem pode ser expressa pela Equação 4 (HO E MCKAY, 1999):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2, (3)$$

onde k_2 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).

A velocidade inicial da adsorção é obtida quando $q\cdot t/t$ é aproximadamente zero. Desta forma, por integração e aplicação das condições de contorno ($t = 0$ e $q_t = 0$), tem-se (Equação 4):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t. (4)$$

A velocidade inicial de adsorção, h_0 , ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) pode ser calculada pela Equação 5:

$$h_0 = k_2 q_e^2. \quad (5)$$

2.2.6 Equilíbrio de adsorção

Para o desenvolvimento de um sistema de adsorção para a remoção de um determinado adsorbato, é importante descrever os dados de equilíbrio através de um modelo matemático. Uma das características mais importantes de um adsorvente é a quantidade de substância que possa acumular ou possa ser retirada da superfície do mesmo. Uma maneira comum de descrever essa acumulação é expressar de forma gráfica a quantidade de substância adsorvida por quantidade de adsorvente (q_e) em função da concentração de adsorbato (C_e) em solução. Uma expressão desse tipo é denominada de isoterma de adsorção (LETTERMAN, 1999).

Como qualquer outro equilíbrio de fases, a distribuição de um adsorbato entre as fases fluida e adsorvida é governada pelos princípios da termodinâmica. Dados de equilíbrio são normalmente apresentados na forma de isotermas de adsorção, que são diagramas que mostram a variação da concentração de equilíbrio da fase adsorvida com a concentração da fase fluida (ou a pressão parcial) a uma temperatura fixa.

A quantidade de adsorbato adsorvido por unidade de massa de material adsorvente (q) obtida em reatores do tipo batelada é calculada de acordo com a Equação 6:

$$q = V \frac{(C_0 - C_e)}{m}, \quad (6)$$

onde q é a massa de soluto adsorvida sobre a superfície do adsorvente por unidade de massa de adsorvente ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), V é o volume da solução de soluto (L), C_0 e C_e são as concentrações inicial e no equilíbrio, respectivamente, de soluto em solução ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e m é a massa do material adsorvente (g).

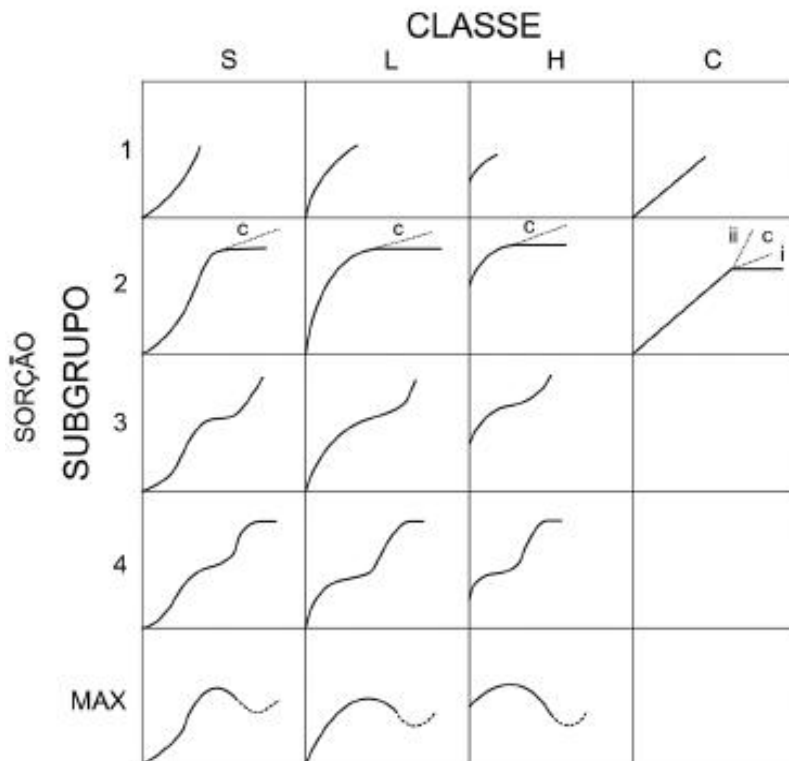
A representação da dinâmica de adsorção de um processo de difusão utilizando sólidos porosos pode ser caracterizada de duas formas: por meio do equilíbrio de adsorção monocomponente e por meio do equilíbrio de adsorção multicomponente de acordo com a quantidade de sorbatos. O equilíbrio de adsorção monocomponente ocorre devido ao contato entre um sorbato e um adsorvente sólido, a uma dada temperatura e pressão, estabelecendo, desta forma, uma relação de equilíbrio entre a quantidade de sorbato adsorvido no sólido e a concentração do sorbato na fase fluida. A relação mais simples é representada por uma isoterma linear, que se refere à região da Lei de Henry (RUTHVEN, 1984).

Os efeitos de competição em relação aos sítios de adsorção e a interação entre as moléculas adsorvidas tornam-se importantes e a forma da isoterma torna-se mais complexa com o aumento da concentração. As interações entre adsorbato e adsorvente em sistemas sólido-líquido podem ser classificadas em duas categorias: adsorção física (relativamente fraca e reversível) e adsorção química (com interações fortes e algumas vezes irreversíveis). Devido às diversas possibilidades de mecanismos de adsorção, uma variedade de formas de isotermas foi determinada experimentalmente (MYERS, 1999).

Uma forma geral de classificação das isotermas de adsorção em fase líquida é mostrada na Figura 7, que apresenta quatro tipos fundamentais (L, S, H e C) baseados na forma da isoterma em baixas concentrações. Os subgrupos (1, 2, 3 e 4) foram determinados pelo comportamento das isotermas em altas concentrações (MYERS, 1999). Estas isotermas são também conhecidas como isotermas de Giles (GILES et al., 1960).

A isoterma do tipo L (Langmuir) é a mais comum e é identificada por uma região inicial L1 côncava com relação ao eixo da concentração. Com o aumento da concentração do adsorbato, a isoterma alcança um platô (L2), seguido por uma seção convexa ao eixo de concentração (L3). Se a região de L3 atinge um segundo platô, passa a ser chamada de L4. As curvas do tipo L são as mais conhecidas. Possuem curvatura inicial voltada para baixo devido à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos (GILES; SMITH; HUITSON, 1974). A curva L2 ocorre, provavelmente, na maioria dos casos de adsorção em soluções diluídas (GILES et al., 1960).

Figura 7- Categorias e subgrupos de isothermas de sorção em fase líquida segundo Giles, Smith e Huitson(1974).



Fonte: VANDRESEN, 2011.

Nas isothermas da classe S (forma sigmoideal), o declive inicial é convexo ao eixo de concentração (S1) e é frequentemente quebrado por um ponto de inflexão levando à forma característica S2. Aumentos na concentração são paralelos àqueles da classe L. As isothermas do tipo-S tem duas causas. Em primeiro lugar, forças atrativas soluto-soluto na superfície podem causar adsorção cooperativa que leva a forma S. Em segundo lugar, a adsorção de um soluto pode ser inibida por uma reação concorrente dentro da solução, como uma reação de complexação (GILES; SMITH; HUITSON, 1974).

A isoterma H, ou de alta afinidade, ocorre como resultado de uma adsorção muito forte em baixas concentrações de adsorbato, em

que, logo em seguida, o equilíbrio é alcançado. Altas concentrações levam a comportamentos similares aos observados para as classes L e S.

A última classe de isotermas é a do tipo C. Possuem inicialmente uma porção linear, indicando partição constante do adsorbato entre a solução e a superfície do sólido. Estas isotermas não são observadas para sólidos com superfícies homogêneas, mas ocorrem em sistemas em que o sólido é microporoso.

O subgrupo 2 indica a saturação da superfície em que o adsorbato tem mais afinidade pelo solvente do que pelas moléculas já adsorvidas. Já o subgrupo 3 é caracterizado por uma subida após um ponto de inflexão. No subgrupo 4, observa-se a formação de camadas múltiplas de adsorbato adsorvido. E, por fim, o subgrupo max que apresenta um máximo a altas concentrações e representa um caso raro, indicando que em altas concentrações de adsorbato as interações adsorbato - adsorbato aumentam muito mais rapidamente do que as atrações adsorbato - adsorvente (GILES; SMITH; HUITSON, 1974).

De um modo geral, este sistema de classificação tem se mostrado muito útil no fornecimento de informações a respeito dos mecanismos de adsorção. No entanto, a adequação de um modelo teórico aos dados experimentais obtidos pode propiciar com precisão a quantificação dos resultados de adsorção, de uma forma matematicamente simples e acessível. Dentre os vários modelos que descrevem as isotermas de adsorção em fase líquida, os mais conhecidos são os modelos de Langmuir e Freundlich, apresentados a seguir juntamente com o modelo de Temkin.

2.2.6.1 Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir assume que a adsorção ocorre em um número definido de sítios específicos e homogêneos na superfície do adsorvente, que todos os sítios ativos têm igual afinidade pelo adsorbato e cada sítio é responsável pela adsorção de apenas uma molécula, não podendo ocorrer nenhuma adsorção adicional. Além disso, este modelo supõe que a energia de adsorção é igual para todos os sítios e que não existem forças de interação entre moléculas adsorvidas adjacentes, o que implica que a habilidade de uma molécula adsorver em um dado sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos (LANGMUIR, 1918).

Devido ao número de sítios por unidade de massa ser fixo, a adsorção pode ocorrer até que a condição de equilíbrio seja atingida. Isto

geralmente corresponde à condição de uma completa cobertura da monocamada das espécies adsorvidas sobre a superfície do sólido.

O tratamento quantitativo formulado por Langmuir descreve o processo de adsorção correspondente a uma isoterma da classe L, no caso de adsorção em fase líquida.

O modelo de Langmuir pode ser escrito na forma não linearizada, Equação 7, e na forma linearizada, Equação 8:

$$q_e = \frac{q_m b_L C_e}{1 + b_L C_e}, (7)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m + b_L} + \frac{1}{q_m} C_e, (8)$$

onde q_e representa a massa do adsorbato adsorvida por unidade de massa do adsorvente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), C_e a concentração no equilíbrio do adsorbato em solução depois da adsorção ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), q_m a constante empírica que indica a capacidade de adsorção na monocamada ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) e b_L a constante do modelo de Langmuir ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) - constante de equilíbrio de adsorção relacionada à energia livre de adsorção.

A isoterma de Langmuir na forma adimensional pode ser escrita como:

$$Y = \frac{x}{r + (1-r)x}, (9)$$

em que x corresponde a C / C_{ref} , a concentração máxima na fase fluida, com Y sendo igual q / q_{max} , a concentração máxima na fase sólida. r é denominado de fator de separação, sendo definido como:

$$r = x^{(1-Y)} / Y(1-x). (10)$$

Para a isoterma de Langmuir este valor pode ser definido como:

$$r = \frac{1}{1 + b_L C_0}, (11)$$

em que C_0 é a concentração inicial da solução e b_L é a constante de Langmuir. Estes parâmetros indicam a forma da isoterma de acordo com a Tabela 4 (NGAH e LIANG, 1999).

O modelo clássico de Langmuir é o modelo teórico mais simples utilizado para representar o processo de adsorção em monocamada (RUTHVEN, 1984).

Tabela 4 –Forma da isoterma de acordo com o fator de separação de Langmuir.

Fator de separação, r	Tipo de isoterma
$r > 1$	Desfavorável, indicando que o soluto tem tendência a ficar na fase líquida
$r = 1$	Linear
$0 < r < 1$	Favorável, com tendência do soluto passar para a fase sólida
$R = 0$	Irreversível; a dessorção só é possível com a mudança das condições de sorção

Fonte: Desenvolvido pelo autor

2.2.6.2 Modelo de Freundlich

A isoterma de Freundlich é utilizada para sistemas com superfície heterogênea, onde ocorre adsorção em multicamadas com interação entre as moléculas de adsorbatos e é apresentada na Equação 12:

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad (12)$$

onde K_F e n_F são os parâmetros empíricos de Freundlich. O parâmetro n_F dá uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável. Valores de n_F no intervalo de 1 a 10 representam condições de adsorção favorável (MASSARANI, 1997).

A isoterma de Freundlich pode ser também representada pela forma linearizada da Equação:

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n_F} \ln C_e \quad (13)$$

A equação de Freundlich não pode ser reduzida, a baixas concentrações, à lei de Henry. Contudo, sempre fornece uma boa aproximação sobre uma vasta faixa de condições. A forma matemática desta equação pode ser explicada como sendo resultante da heterogeneidade energética da superfície (RUTHVEN, 1984; COONEY, 1999).

2.2.6.3 Modelo de Temkin

Os calores de adsorção e os efeitos de algumas interações indiretas adsorbato/adsorvente nas isotermas de adsorção foram estudados por Temkin e Pyzhev (1940).

A isoterma de Temkin contém um fator que mostra como ocorrem essas interações. Esta isoterma assume que o calor de adsorção de todas as moléculas que recobrem o adsorvente diminui linearmente em função da espessura do recobrimento devido a interações existentes entre adsorbato-adsorbato. A adsorção é caracterizada por uma distribuição uniforme de energias de ligação (DOTTO et al., 2011). A isoterma de Temkin é expressa segundo a Equação 14:

$$q_e = \frac{RT}{b} (\ln A_T C_e), \quad (14)$$

onde A_T é a constante de equilíbrio de ligação ($L \cdot mg^{-1}$), b é o calor de adsorção, R é a constante universal dos gases ($8,314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$) e T é a temperatura (K).

A forma linear da Equação 14 é demonstrada na Equação 15, que permite o cálculo da constante B_T :

$$q_e = B_T \ln A_T + B_T \ln C_e, \quad (15)$$

$$B_T = \frac{RT}{b}. \quad (16)$$

2.2.7 Termodinâmica do processo de adsorção

Os parâmetros termodinâmicos energia livre de Gibbs (ΔG°), entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°) têm um papel importante na

determinação da espontaneidade e mudanças no calor do processo de adsorção. Constantes de equilíbrio podem ser utilizadas para avaliar os parâmetros termodinâmicos (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 1987).

As forças de adsorção atuantes no sistema liberam calor, que corresponde à diferença de entalpia entre a fase fluida e a fase adsorvida. A relação entre a constante de equilíbrio K_L e a temperatura T , dada pela equação de van't Hoff, permite uma estimativa da entalpia de adsorção, ΔH (kJmol^{-1}), de acordo com a Equação 17 (RUTHVEN, 1984):

$$\frac{d(\ln K_L)}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}. \quad (17)$$

Integrando e rearranjando, a forma final da equação pode ser representada como segue:

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}. \quad (18)$$

De acordo com a termodinâmica, a energia livre de Gibbs (ΔG^0) é a diferença entre a variação da entalpia de adsorção (ΔH) e a variação da entropia de adsorção (ΔS), a uma temperatura constante (Equação 19):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (19)$$

Nas Equações 17 e 18 R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) e T a temperatura (K).

Aplicando este conceito na Equação 19, os parâmetros termodinâmicos ΔH e ΔS podem ser determinados de acordo com a Equação 20:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_L. \quad (20)$$

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 OBTENÇÃO DOS ADSORVENTES A PARTIR DA CASCA DE TUNA

A parte experimental desse trabalho foi realizada, na sua maior parte, no Laboratório de Sistemas Porosos (LASIPO) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Neste trabalho utilizou-se a casca do fruto do *Cereus hildmannianus* como adsorvente. Os frutos foram fornecidos por um agricultor da cidade de Zortéa, Santa Catarina.

Os frutos foram higienizados em solução de hipoclorito de sódio 100 ppm por um período de 30 min e em seguida, foram novamente lavados com água destilada. Após a higienização os frutos foram cortados longitudinalmente e a polpa foi separada da casca e armazenada em freezer para a utilização nos demais projetos desenvolvidos no laboratório onde foi realizado este trabalho (Figura 8).

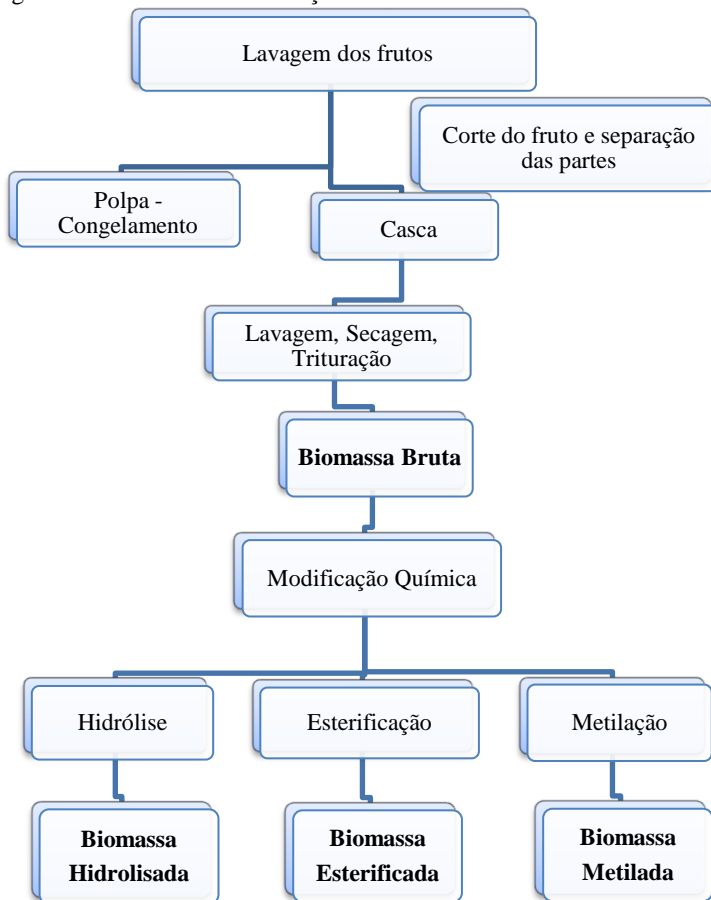
Figura 8- Processamento inicial do fruto de *Cereus hildmannianus*.



Fonte: desenvolvido pelo autor.

Na Figura 9 é mostrado o fluxograma do processo de obtenção dos adsorventes de *Cereus hildmannianus*.

Figura 9 – Processo de obtenção dos adsorventes de *Cereus hildmannianus*.



Fonte: desenvolvido pelo autor.

A casca foi lavada com água corrente para a retirada da polpa residual, sendo a última lavagem feita com água destilada. Após passagem em peneira para retirada do excesso de água foi seca em estufa a 60 °C até massa constante. Parte da casca seca foi moída em

liquidificador e separada por tamanho de partícula em jogo de peneiras (Abronzinox) com diferentes tamanhos de abertura. As amostras (adsorvente bruto) foram guardadas em dessecador até sua utilização. Este material (farinha da casca) foi modificado quimicamente a fim de se obter adsorventes com melhor afinidade pelos adsorbatos a serem estudados.

3.1.1 Modificação de grupos funcionais da casca de Tuna

3.1.1.1 Metilação

Esta modificação da casca foi realizada de acordo com o método relatado por Gong et al. (2005). Noventa gramas (peso seco) da farinha da casca (biomassa bruta) foram agitadas em 1800 mL de formaldeído e 3600 mL de ácido fórmico durante 6 h à temperatura ambiente. Em seguida, o material metilado foi cuidadosamente lavado com água destilada, filtrado e seco a 60°C até atingir massa constante.

3.1.1.2 Esterificação

A esterificação da casca foi feita com metanol seguindo o método de Fu e Viraraghavan (2002). Vinte gramas de biomassa foram suspensas em 1300 mL de metanol anidro e 12 mL de ácido clorídrico concentrado foi adicionado à suspensão. A mistura reacional foi agitada durante 6 h à temperatura ambiente. Em seguida, lavou-se o material esterificado com água destilada, filtrou-se e secou-se a 60°C até massa constante.

3.1.1.3 Hidrólise

Para a hidrólise, 50 g de biomassa seca foram adicionados a uma solução contendo 250 mL de etanol, 125 mL de NaOH (0,5 mol L⁻¹) e 125 mL de CaCl₂ (1,5 mol L⁻¹) (FENG; GUO; LIANG, 2009a). A mistura foi mantida sob agitação durante 24 horas à temperatura ambiente. Após lavagem com água destilada até atingir pH 6 e filtração, a casca modificada foi seca a 60°C até massa constante.

Após a secagem todos os adsorventes com grupos funcionais modificados foram moídos e separados por tamanho de partícula em peneiras. As amostras (adsorvente bruto) foram guardadas em dessecador até sua utilização.

A comprovação da eficiência das modificações químicas foi realizada através da análise de espectroscopia na região de infravermelho.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

3.2.1 Análise Imediata

A análise imediata do carvão ativado foi realizada em forno mufla segundo as normas da ABNT:

- a umidade total (u), segundo a norma técnica NBR 8293 (ABNT, 1983), foi determinada pela diferença do material seco em estufa a 105 °C, durante uma hora, evitando-se a presença de ar (BORK, 2011);

- a cinza, que é o resíduo inorgânico remanescente, pode ser determinada com base na norma ABNT NBR 8289 (ABNT, 1983), que recomenda a combustão da amostra em forno mufla, com atmosfera oxidante, a 815 °C (550 °C para biomassa), até a combustão completa. A massa do resíduo remanescente após a queima é medida e o teor de cinza calculado (BORK, 2011);

- matéria volátil (MV) é todo o produto, excetuando a umidade, desprendido por um material, como gás, hidrocarbonetos e água de constituição, em proporções variadas. A metodologia descrita na ABNT NBR 8290 (ABNT, 1983) baseia-se na determinação dos destilados voláteis desprendidos dos combustíveis sólidos durante aquecimento em forno elétrico (vertical ou horizontal) a 950°C na ausência de oxigênio, sob rígido controle de massa, temperatura e tempo (7 minutos) (BORK, 2011);

- carbono fixo (CF) representa, basicamente, a concentração de carbono, apesar de conter também outros elementos como enxofre, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio. Os teores de carbono fixo, expressos em percentuais, são valores calculados. A norma ABNT NBR 8299 (ABNT, 1983) recomenda o cálculo do teor de carbono fixo a partir de teores de cinzas, matéria volátil e umidade, conforme a Equação 21 (BORK, 2011):

$$CF = 100 - (u + \text{cinzas} + MV), \quad (21)$$

sendo CF o teor de carbono fixo (%); u o Teor de umidade (%) e MV o teor de matéria volátil (%).

Os resultados obtidos da análise em base úmida (b.u.) podem ser expressos em base seca (b.s.), utilizando-se a Equação 22.

$$\text{base seca} = \frac{\text{base úmida} \times 100}{100 - u}, \quad (22)$$

sendo u a umidade da amostra em %.

3.2.2 Extrativos

Na extração, empregou-se o extrator de Soxhlet, sendo utilizados 9 g de amostra (seca) e 350 ml de etanol-tolueno (1:2 (v/v)). As amostras foram acondicionadas em um cartucho confeccionado com papel de filtro e colocadas dentro da coluna do Soxhlet. O solvente foi colocado em um balão de 1000 ml, de massa seca conhecida, sendo que o material foi extraído por 6 horas.

O balão contendo os extrativos e solventes foi levado a um evaporador sob vácuo e, após a recuperação dos solventes, o balão com extrativos foi colocado em estufa a 105 °C até massa constante. Da diferença entre a massa do balão seco antes e depois da extração, obteve-se a quantidade de extrativos em gramas. Considerando-se a quantidade de amostra (base seca) empregada, calculou-se o teor de extrativos em porcentagem (%).

Os extrativos são compostos solúveis em solventes orgânicos. A extração feita à base da mistura etanol-tolueno permite extrair carboidratos de baixo peso molecular, sais, ácidos graxos, resinas, fotoesteróis, hidrocarbonetos não voláteis e outros compostos solúveis em água (Norma TAPPI 204 om-88) (TAPPI, 1999).

3.2.3 Lignina

O teor de lignina foi determinado pelo método denominado lignina KLASON (TAPPI, 1999). Inicialmente, tomou-se 300 mg de material livre de extrativos (base seca) e macerou-se em 3,0 ml de ácido sulfúrico a 72% em banho-maria com temperatura mantida entre 25 °C e 30 °C, durante 1 hora. A seguir, o material foi transferido para um balão de 250 ml, diluído em 84 ml de água destilada e fervido sob refluxo por 4 horas. Realizou-se a filtração do material em cadinho de vidro sinterizado previamente tarado, lavando-se o material residual (lignina

KLASON) com 500 ml de água quente. O cadinho foi colocado em estufa a $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ até a obtenção de peso constante. O teor de lignina foi determinado dividindo-se a massa de lignina obtida por 0,30 g e convertendo-se em porcentagem, conforme Equação 23:

$$\text{lignina(\%)} = \frac{\text{massa lignina(g)}}{\text{massa vegetal(g)}} \times 100 \quad (24)$$

3.2.4 Celulose e Hemicelulose

Na determinação de celulose, 30 mg da casca não modificada quimicamente foram digeridos em 45 mL de H_2SO_4 (72 %). A mistura reacional foi mantida sob agitação por 24 h à temperatura ambiente. A concentração de açúcares neutros (celulose + hemicelulose) foi determinada pelo método da antrona, segundo Dische (1962). O teor de celulose foi obtido pela diferença [(celulose + hemicelulose) – hemicelulose].

Na determinação de hemicelulose, 30 mg da casca não modificada foram solubilizadas em 15 mL de ácido trifluoroacético (TFA 2N) e a mistura foi aquecida sob agitação a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ por uma hora. Após, a mistura foi filtrada em funil de vidro sinterizado e o teor de hemicelulose no filtrado foi determinado pelo método de antrona (DISCHE, 1962 apud PRADO; CHITARRA; RESENDE, 2005).

3.2.5 Ponto de Carga Zero (pH_{pcz})

Para determinação do ponto de carga zero, pH_{pcz} , primeiramente foi verificado o tempo que os adsorventes levam para entrar em equilíbrio com uma solução de NaCl em um pH inicial conhecido. Para isso, 50 mL de solução de $0,01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, cujo pH foi ajustado para 3,5 com HCl, foram adicionados em frascos de Erlenmeyer. Em seguida, 0,15 g de cada adsorvente foram adicionados em cada balão e os mesmos agitados em shaker da Marca DIST, à temperatura ambiente, por tempos variando de 3 a 48 h. Após cada tempo, o pH das soluções foi determinado.

Na determinação do ponto de carga zero, pH_{pcz} , 50 mL de NaCl $0,01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, foram adicionados em frascos Erlenmeyers e quantidades adequadas de HCl ou NaOH foram adicionados para se obter valores de pH entre 1 a 12. Em seguida, 0,15 g dos adsorventes foram adicionados

em cada frasco e os mesmos agitados em shaker da Marca DIST, à temperatura ambiente, por 24 horas, tempo determinado como sendo o necessário para ocorrer o equilíbrio entre a solução e a casca. Após esse tempo o pH das soluções foi determinado.. A diferença entre o pH inicial e o final, $\Delta\text{pH} = \text{pH}_0 - \text{pH}_f$, foi plotada contra pH_0 e o ponto em que ΔpH é nulo corresponde ao ponto de carga zero, pH_{PCZ} (adaptado de FARIA; ÓRFÃO; PEREIRA, 2004; FERRO-GARCÍA et al., 1998).

3.2.6 Determinação dos Grupos Funcionais de Superfície

A determinação dos grupos funcionais da superfície do carvão seguiu o método titulométrico de Boehm (2002), com algumas modificações nas quantidades dos reagentes, onde 0,5 g de amostra dos adsorventes foram colocadas em contato com 25 mL das seguintes soluções $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$: NaOH, Na_2CO_3 , NaHCO_3 e HCl. Os frascos foram selados e agitados em shaker por 24 horas. Após este período, uma alíquota de 10 mL foi filtrada, onde o excesso de base ou ácido foi titulado com HCl e NaOH $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. O número de grupos ácidos presentes na superfície do sólido foi determinado, considerando-se que NaOH neutraliza todos os grupos ácidos presentes no mesmo, entre eles, os grupos carboxílicos, lactonas e fenólicos; Na_2CO_3 neutraliza grupos carboxílicos e lactonas e NaHCO_3 neutraliza somente os grupos carboxílicos. O número de sítios básicos foi calculado a partir da quantidade de HCl que reagiu com o carvão.

3.2.7 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho foi realizada no Laboratório de Controle de Processos do Departamento de Engenharia Química e Alimentos da UFSC. O espectro dos adsorventes foi realizado em discos de KBr, no intervalo de comprimento de onda de 400 a 4000 cm^{-1} usando o espectro Shimadzu modelo IR PRESTIGE-21. Foram pesadas aproximadamente 2 mg de amostra e preparadas 200 mg de pastilhas de KBr.

3.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens microscópicas dos adsorventes foram obtidas utilizando o microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6390LV do

Laboratório Central de Microscopia Eletrônica – LCME da UFSC. As amostras foram recobertas com ouro utilizando o aparelho SCD 500 da marca LEICA.

3.2.9 Porosidade e Área Superficial

As medidas de porosidade e área superficial foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC, em adsorptômetro automático Autosorb 1C (Quantachrome, EUA) e no Laboratório de Química Ambiental (LAQAM) da URI de Erechim em equipamento AUTOSORB-1 da Quantachrome (Nova-2200e).

Antes da análise, as amostras foram tratadas a vácuo a uma temperatura de 150 °C por 3 h. As medidas foram realizadas na temperatura do N₂ líquido.

3.2.10 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA-UFSC). Uma amostra de 10 mg da casca do fruto seca foi submetida à análise em analisador termogravimétrico modelo DTG-60 (Shimadzu) com programação de rampa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹, iniciando na temperatura ambiente até 900 °C. Foram realizadas análises em atmosfera inerte (nitrogênio) e oxidante (ar) com uma vazão dos gases de 100 mL·min⁻¹.

3.3 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DA ADSORÇÃO

3.3.1 Condições experimentais de adsorção de corante

3.3.1.1 Adsorventes: natural, metilado, esterificado e hidrolisado

Em frascos de Erlenmeyer de 100 mL, contendo 25 mL de solução aquosa de azul de metileno na concentração 5 g·L⁻¹, foram adicionados 25 mg do adsorvente natural, metilado, esterificado e hidrolisado de diferentes tamanhos de partícula. A cinética foi realizada a 25 °C em pH em torno de 5,0. Os frascos foram selados e mantidos sob agitação em shaker, com tempo de contato variando entre 10 e 240 min. Após os tempos de contato, as misturas foram centrifugadas e as

concentrações dos sobrenadantes foram determinadas por espectrofotometria na região visível em 665 nm, usando Espectrometro UV-vis Spectrometer (T-90+ PG Instruments Ltda).

As isotermas de adsorção foram obtidas colocando em contato 25 mg do adsorvente (150 μm) a 25 mL de solução de azul de metileno, com concentrações variando entre 2 a 5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. As temperaturas avaliadas foram 25, 45 e 65 $^{\circ}\text{C}$. Todos os ensaios foram submetidos a agitação constante, no tempo de equilíbrio estabelecido na cinética. A mistura foi centrifugada e as concentrações das soluções sobrenadantes foram determinadas por espectrofotometria na região do visível em 665 nm. Todos os experimentos foram conduzidos em duplicata. As quantidades adsorvidas foram calculadas através da Equação 7.

A influência do pH na adsorção foi estudada utilizando-se valores de pH variando de 4 a 10, medidos com pHmetro DM-21 DIGMED. As soluções tampão usadas para preparar a solução de corante foram: ácido acético/acetato de sódio (pH 4 e 5), ácido cítrico/fosfato de sódio (pH 6), fosfato de sódio monobásico/fosfato de sódio dibásico (pH 7 e 8) e carbonato de sódio/bicarbonato de sódio (pH 10). As condições experimentais foram iguais as da cinética de adsorção, tendo como única variação os diferentes valores de pH avaliados.

3.3.2 Condições experimentais da adsorção de proteína

Em frascos de Erlenmeyer de 100 mL, contendo 50 mL de solução aquosa de BSA (Albumina de Soro Bovino) a concentrações conhecidas, foram adicionados 25 mg do adsorvente bruto, em diferentes tamanhos de partícula. A cinética foi realizada a 25 $^{\circ}\text{C}$ em pH em torno de 5,0. Os frascos foram selados e mantidos sob agitação em shaker, com tempo de contato variando entre 0 a 48 h. Decorrido o tempo de contato, as amostras foram centrifugadas e a concentração de proteína no sobrenadante foi determinada pelo método de Bradford (1976), usando Espectrometro UV-vis (T-90+ PG Instruments Ltd, onde o valor da absorbância foi medida em 595 nm.

As isotermas de adsorção foram avaliadas nas temperaturas de 25, 45 e 65 $^{\circ}\text{C}$, colocando em contato 25 mg do adsorvente a 25 mL de solução BSA, com concentrações variando entre 2 a 5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Todos os ensaios foram submetidos a agitação constante, no tempo de equilíbrio estabelecido na cinética (24 h). A mistura foi centrifugada e as concentrações das soluções sobrenadantes foram determinadas.

Todos os experimentos foram conduzidos em duplicata. As quantidades adsorvidas foram calculadas através da Equação 7.

3.3.3 Modelagem dos resultados de adsorção

Os resultados das cinéticas foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, descrito pelas Equações 2 e 4, respectivamente.

Os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin, representados pelas Equações 8, 13 e 15, respectivamente, foram usados para descrever o comportamento da adsorção dos adsorbatos avaliados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

Foram produzidos quatro tipos diferentes de adsorventes da casca do fruto de *Cereus hildmannianus*. Estes materiais foram caracterizados de forma diferente devido à diferença de natureza que possuem.

Na biomassa bruta(adsorvente natural) foram quantificados os teores de umidade, voláteis, carbono fixo e cinzas,além dos teores decelulose, hemicelulose e lignina.

Todos os adsorventes foram caracterizados quanto aos grupos funcionais, ponto de carga zero, infravermelho e morfologia.

4.1.1 Caracterização físico-química

A análise imediata apresenta os teores de umidade, matéria volátil, carbono fixo e cinzas de um material. Na Tabela 5 são apresentados os resultados da análise imediata da biomassa realizada em estufa e forno mufla.

Tabela 5 - Resultado da análise imediata da biomassa bruta

Umidade (%, bruta)	Voláteis (% b.s.)	Cinzas (% b.s.)	Carbono fixo (% b.s.)
8,87	74,77	7,61	17,62

Fonte: desenvolvido pelo autor.

A matéria mineral do adsorvente como, por exemplo, as cinzas, tem por regra geral, um efeito prejudicial sobre o processo de adsorção, pois podem preferencialmente adsorver água devido ao seu caráter hidrófilo, reduzindo a adsorção do adsorvato (MORENO-CASTILHA, 2004). Montes-Morán et al. (2004) afirmam que impurezas inorgânicas, como as cinzas, tem a propriedade de tornar os carvões básicos e, portanto, usualmente são encontrados em maiores teores nesses tipos de carvões.

Na Tabela 6 encontram-se os teores de extrativos, lignina, celulose e hemicelulose da casca do fruto de *Cereus hildmannianus*.

Tabela 6 -Caracterização físico-química da casca do fruto de *Cereus hildmannianus*.

Extrativos (%)	Lignina (%)	Celulose (%)	Hemicelulose (%)
4,54 ± 2,80	23,85±1,52	56,23 ±1,73	7,19 ±0,0416

Fonte: desenvolvido pelo autor.

Os altos teores de celulose e lignina encontrados sugere que os grupos funcionais químicos destas moléculas, grupos carboxílicos, álcoois e éteres, terão um papel importante na adsorção, visto que esses grupos tendem a doar elétrons para grupos deficientes em elétrons. Essa doação de elétrons pode ser a responsável pelo estabelecimento da ligação entre o biossorvente e o adsorbato.

4.1.2 Caracterização ácido-base da superfície dos adsorventes

O processo de adsorção é extremamente dependente da presença de contra-íons disponíveis para reter as espécies na superfície do adsorvente. Por exemplo, em valores de pH baixos, o próton ligado pode facilmente adsorver ânions, enquanto em valores altos de pH, devido a presença de grupos hidroxila na interface solido/liquido, o comportamento inverso ocorre (MOHAMED, 2004).

O entendimento do mecanismo de adsorção pode ser explicado através do ponto de carga zero (pH_{pcz}) do adsorvente. Assim, a adsorção de cátions é favorecida em $pH > pH_{pcz}$, porque nesses valores de pH a superfície dos adsorventes é carregada negativamente, atraindo adsorbatos de carga positiva. No entanto, em valores de $pH < pH_{pcz}$, a superfície dos adsorventes é carregada positivamente atraindo adsorbatos de carga negativa.

A adsorção depende também da química de sua superfície e esta, por sua vez, é dependente da existência de grupos funcionais orgânicos com oxigênio. Tais grupos são de natureza ácida ou básica e determinam o caráter ácido-base dos adsorventes. Os principais grupos ácidos são: carboxílicos (-COOH), lactônicos (-C=O) e fenólicos (-OH), enquanto que os grupos básicos podem ser cromo e pirona (CAMBUIM, 2009).

Na Tabela 7 são apresentados os resultados obtidos para a determinação dos grupos funcionais por meio da titulação pelo método de Boehm e o ponto de carga zero, pH_{pcz} , para os adsorventes.

A biomassa bruta e os adsorventes obtidos por modificação química (biomassa metilada, hidrolisada e esterificada) apresentaram valores de pH_{pcz} e teores de grupos funcionais diferentes o que indica que as modificações foram efetivas na mudança química da superfície da casca do fruto de *Cereus hildmannianus*.

Todos os adsorventes estudados têm valores de pH_{pcz} abaixo de 6,0, indicando que a superfície é formada, principalmente, por grupos ácidos. Não foi detectado pelo método empregado grupos básicos nesses adsorventes, o que corrobora com o ponto de carga zero verificado. A presença de grupos ácidos proporciona um caráter mais hidrofílico ao adsorvente, facilitando a interação destes com adsorbatos dissolvidos em meio aquoso (CAMBUIM, 2009).

Tabela 7 - Resultados das análises dos sítios ácidos e básicos, de acordo com o método de Boehm (2002), e do ponto de carga zero (pH_{pez}).

Adsorvente	Grupos Ácidos			Grupos básicos ($meq \cdot g^{-1}$)	pH_{pez}
	Ácidos Carboxílicos ($meq \cdot g^{-1}$)	Lactonas ($meq \cdot g^{-1}$)	Fenólicos ($meq \cdot g^{-1}$)		
Biomassa Bruta	0,0389	0,0288	0,0373	ND	4,44
Biomassa Metilada	0,0406	0,0051	0,0220	ND	3,2
Biomassa Esterificada	0,0271	0,0167	0,0256	ND	2,6
Biomassa Hidrolisada	0,0338	0,0292	ND	ND	6,0

ND = Não detectado pelo método

Fonte: desenvolvido pelo autor.

4.1.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho

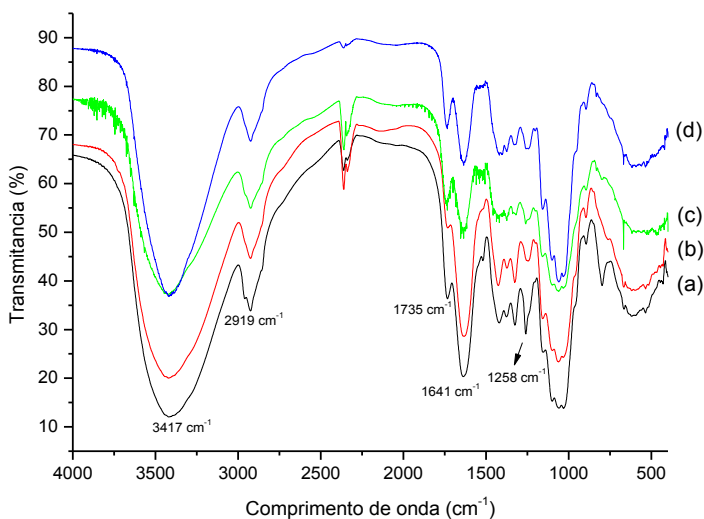
A espectroscopia na região do infravermelho fornece evidências da presença de vários grupos funcionais na estrutura orgânica devido à interação das moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética em um processo de vibração molecular (SILVERSTEIN; WEBSTE; KIEMLE, 2006).

Com o intuito de confirmar as modificações químicas propostas para a biomassa, além de caracterizar os adsorventes em relação aos grupos funcionais presentes no material, foram feitas análises de FTIR. Os espectros de Infravermelho dos adsorventes obtidos a partir da casca de *Cereus hildmannianus* são mostrados na Figura 10.

A banda de absorção larga e intensa em 3417 cm^{-1} corresponde às vibrações de alongamento dos grupos O-H e N-H que, neste tipo de material vegetal, correspondem à celulose, pectina, hemicelulose, lignina e água absorvida (FENG; GUO; LIANG, 2009b).

A banda em torno de 2919 cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações de alongamento C-H dos grupos metil, metilenos e metoxi. A presença das bandas em 1735 cm^{-1} e 1641 cm^{-1} no espectro da biomassa natural (a) indicam as bandas de estiramento de grupos carbonila de éster e de íon carboxilato (COO^-), respectivamente (ABU-ILAIWI et al., 2004).

Figura 10 - Espectro de FTIRda (a) biomassa natural, (b) biomassa hidrolisada, (c) biomassa esterificada e (d) biomassa metilada.



Fonte: desenvolvido pelo autor Fonte: desenvolvido pelo autor.

O espectro da biomassa hidrolisada (b) mostra um enfraquecimento na intensidade do pico em 1735 cm^{-1} e uma diminuição na banda em 1258 cm^{-1} relacionado à vibração de deformação axial de ligação C-O de éster. O aumento na banda em 1425 cm^{-1} indica que grupos ésteres foram hidrolizados pelo NaOH sendo convertidos a íons carboxilato.

O espectro (c) corresponde à biomassa esterificada. Nele observa-se uma redução de intensidade na banda em 1641 cm^{-1} referente aos grupos carboxil. A metilação (espectro d) promoveu uma redução na largura da banda de estiramento de ambos os grupos amino e hidroxila em 3417 cm^{-1} como resultado da metilação. Essas mudanças em relação ao espectro da biomassa natural mostram que as reações de modificações foram efetivas.

4.1.4 Análise Termogravimétrica

Em algumas utilizações de biomassas é fundamental se conhecer, além da composição química, o seu comportamento térmico em atmosfera inerte e oxidante (GHETTI; RICCA; ANGELINI, 1996).

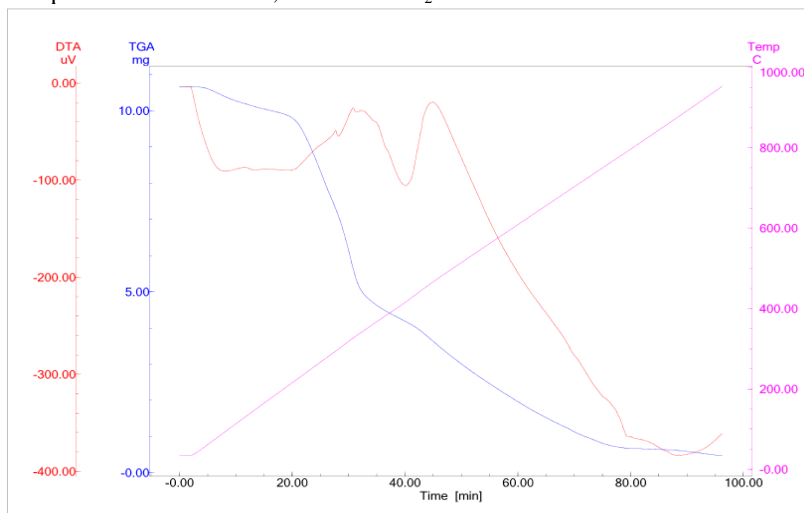
A Figura 11 mostra a análise termogravimétrica da casca do fruto de *Cereus hildmannianus* em atmosfera inerte e a Tabela 8 os eventos de perda de massa observados nessa análise.

A amostra apresenta quatro etapas evidentes de devolatilização (macro etapas). A primeira, a temperatura mais baixa, pode ser atribuída principalmente, à perda de água, e a segunda e terceira, a temperaturas mais altas, podem ser atribuídas à degradação da biomassa, cujos componentes principais são a celulose, as hemiceluloses e a lignina (RIEGEL et al., 2008).

Existem quatro fases envolvidas na pirólise de material celulósico oriundo da biomassa. Até 150 °C ocorre a perda de água adsorvida. O evento 1 na pirólise da casca do fruto do *Cereus hildmannianus*, que inicia em 50,60 °C com perda de massa de 7,22%, pode ser atribuída a perda de água (RIEGEL et al., 2008).

Os principais constituintes da biomassa, celulose, hemicelulose e lignina, apresentam grandes diferenças no comportamento de pirólise. Na região entre 230-260 °C pode ser observado o início da decomposição dos biopolímeros (principalmente hemiceluloses), acompanhado da perda de gases como monóxido e dióxido de carbono e líquido leves, como ácido acético e metanol (RIEGEL et al., 2008).

Figura 11 - Análise termogravimétrica da casca do fruto de *Cereus hildmannianus* – TGA e DTA versus T. Taxa de aquecimento: 10 °C min⁻¹; Temperatura final: 900 °C; Atmosfera: N₂.



Fonte: desenvolvido pelo autor.

Tabela 8- Eventos de perda de massa visualizados na análise termogravimétrica da casca do fruto de *Cereus hildmannianus*.

Evento	Intervalo de Temperatura (°C)	Perda de massa(%)
1	50,60 – 209,64	7,22
2	215,32 – 338,38	41,99
3	340,27 – 427,99	9,06
4	433,67 – 780,77	29,45
5	784,55 – 947,37	1,864

Fonte: desenvolvido pelo autor.

A hemicelulose, por exemplo, inicia a sua decomposição facilmente, com perda de peso principalmente em 220 a 315 °C (YANG et al. (2007)). A casca do fruto de *Cereus hildmannianus* teve a sua maior perda de massa (41,99%) em intervalo de temperatura próximo ao verificado por Yang et al. (2007), entre 215,32 e 338,38 °C, que pode ser atribuída a degradação da hemicelulose presente na casca. No entanto essa quantidade difere bastante da obtida através de análise de

quantificação deste componente, indicando que a celulose e lignina também podem ser decompostas nesta faixa de temperatura.

Entre 240-400 °C ocorre a intensa cisão das cadeias poliméricas da celulose, acompanhada do início da decomposição da lignina, sendo a decomposição da celulose o processo dominante nessa etapa. A decomposição da lignina remanescente é observada a seguir, acontecendo acima de 400 °C. À medida que a temperatura é aumentada posteriormente, ocorre a liberação de produtos mais pesados (RIEGEL et al., 2008). Na faixa de temperatura de 340,27 a 427,99 °C a casca do fruto teve uma perda de massa de 9,06%, que pode ser atribuído a degradação da celulose.

Dentre os três principais componentes da biomassa a lignina é o mais difícil de decompor. A sua decomposição ocorre lentamente sob quase toda a faixa de temperatura experimental, que varia de 60 a 950 °C, aproximadamente. Como em temperatura superior a 400 °C quase toda a celulose já foi pirolisada com um resíduo sólido muito baixo (YANG et al. 2007), o evento 4, de perda de massa entre 433,67–780,77 °C (29,45%), pode ser atribuído a continuação da degradação da lignina.

As diferenças nas estruturas inerentes e natureza química da celulose, hemicelulose e lignina, possivelmente explica os diferentes comportamentos observados na pirólise da biomassa. A hemicelulose é composta de vários sacarídeos (xilose, manose, glicose, galactose, etc) Ela apresenta uma estrutura amorfa aleatória, rica em ramificações que são muito fáceis de remover a partir da cadeia principal e degradar a baixas temperaturas em voláteis (CO, CO₂, e alguns hidrocarbonetos, etc.) (YANG et al. 2007).

Diferente da hemicelulose, a celulose é constituída por um longo polímero de glicose, sem ramificações. A sua estrutura é muito forte e a estabilidade térmica da celulose é alta. A lignina é cheia de anéis aromáticos com várias ramificações. A atividade das ligações químicas na lignina cobre uma gama extremamente ampla, que leva à degradação da lignina num intervalo de temperatura amplo (100-900 °C) (YANG et al. 2007).

4.1.5 Caracterização textural e morfológica

A Tabela 9 mostra as características texturais da biomassa e dos adsorventes obtidos por modificação química.

Os adsorventes apresentam uma baixa área superficial e pequeno, ou não existente, volume total de poros, o que indica que a adsorção ocorre unicamente na superfície, já que estes adsorventes não apresentam porosidade significativa.

Tabela 9 -Características texturais da biomassa bruta e dos adsorventes modificados quimicamente (150 μm)

Adsorvente	Área superficial BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume total de poros ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
Biomassa Bruta	0,260	$2,605 \cdot 10^{-3}$
Biomassa Esterificada	0,509	ND
Biomassa Hidrolisada	0,510	ND
Biomassa Metilada	0,574	ND

ND= Não detectado pelo método

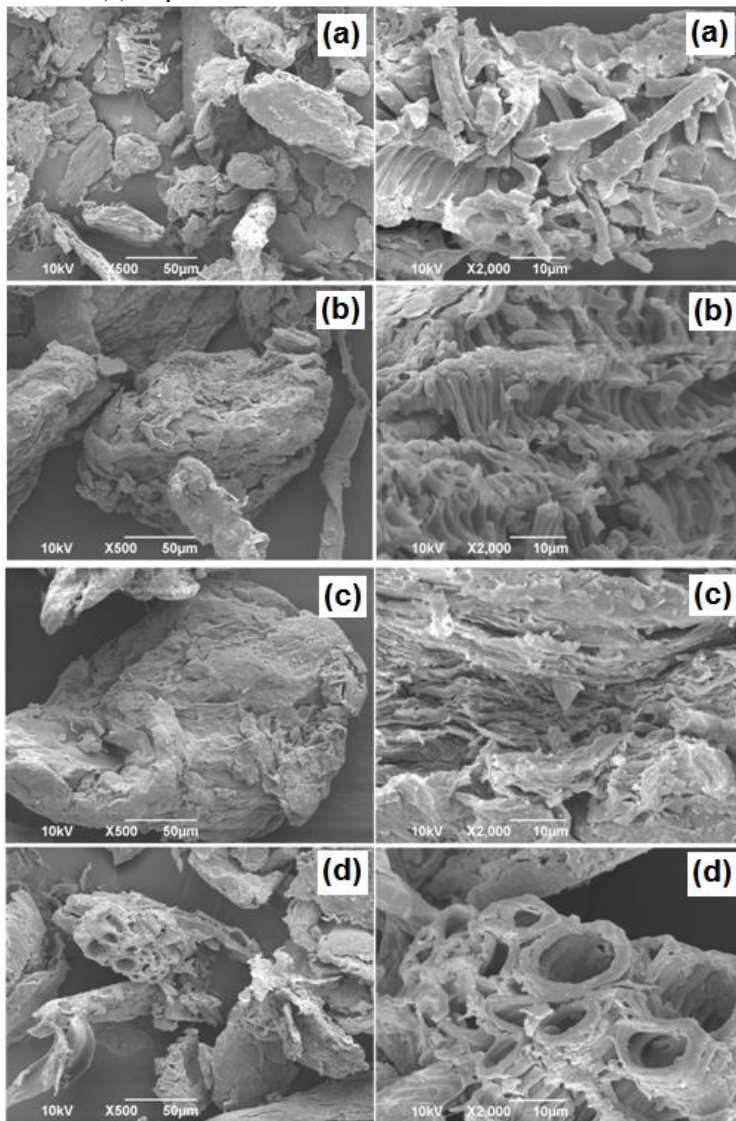
Fonte: desenvolvido pelo autor.

As imagens das superfícies desses adsorventes, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, na ampliação de 500 e 2000 vezes, são mostradas na Figura 12. As figuras mostram diferenças na estrutura da biomassa não modificada em relação às modificadas quimicamente por metilação, esterificação e hidrólise.

Nota-se que as estruturas da biomassa com modificações apresentam um desgaste na superfície, com estruturas (fibras, vasos condutores, etc.) visivelmente mais expostas. Desta maneira, promove-se uma modificação da área superficial, o que também é um fator importante na capacidade de adsorção. Tal modificação, como verificada também pela análise de BET, indica que a área superficial da biomassa modificada teve um aumento de cerca de 100%.

Esse desgaste na superfície do adsorvente é interessante pelo fato de que esses espaços vazios são responsáveis pela eficiência da troca de gases entre a casca e o ambiente, e quando os vegetais estão “mortos”, estes espaços podem, então, ser preenchidos com moléculas de adsorbato, tornando-se o local ativo de adsorção.

Figura 12 - Micrografias dos adsorventes: bruto (a), metilado (b), esterificado (c) e hidrolisado (d) ampliados 500 e 2000 vezes.



Fonte: desenvolvido pelo autor.

4.2 ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO

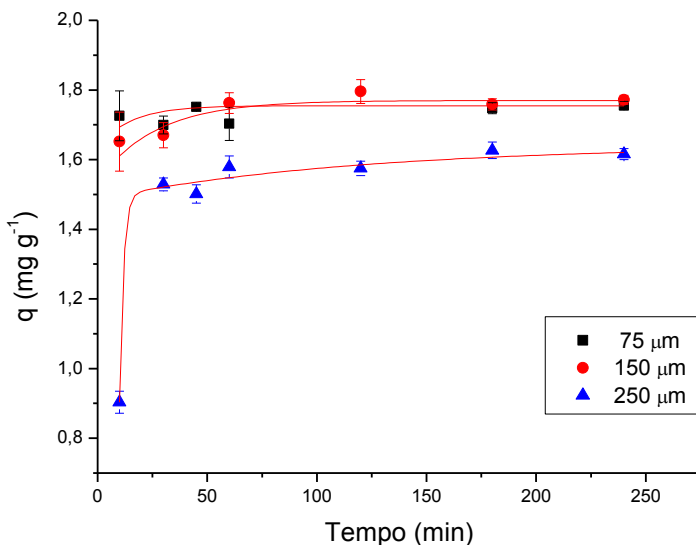
4.2.1 Adsorventes: natural, metilado, esterificado e hidrolisado

4.2.1.1 Cinética de adsorção

Primeiramente realizou-se uma abordagem da capacidade adsorptiva do adsorvente bruto obtido da casca de *Cereus hildmannianus* em uma solução aquosa do corante azul de metileno. Os resultados da capacidade de adsorção da casca de tuna natural, nos tamanhos de partícula de 75, 150 e 250 μm , em função do tempo de contato para o corante azul de metileno ($5 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$), encontram-se na Figura 13.

Pode-se observar que o tempo de equilíbrio para a adsorção é atingido em cerca de 60 minutos para todos os tamanhos de partícula, sendo a maior capacidade de adsorção para os tamanhos de 75 e 150 μm , os quais não mostram diferença significativa entre si já que as barras dos desvios de ambos os tamanhos se sobrepõem em vários pontos da cinética.

Figura 13 - Cinética de adsorção do corante azul de metileno ($5 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) pela biomassa bruta nos tamanhos de partícula de 75, 150 e 250 μm a 25 °C.



Fonte: desenvolvido pelo autor.

Al-Dege et al. (2000) estudaram a adsorção dos corantes aniônicos reativos Remazol Amarelo, Remazol Preto e Remazol Vermelho em carvão ativado. Observou-se que o aumento do tamanho de partícula reduz a capacidade máxima (q_m) de adsorção dos três corantes. Isto condiz com o fato de menores tamanhos de partículas apresentarem maior área superficial, o que aumenta a área de contato com o corante e, como consequência, a capacidade de adsorção.

Devido ao fato do menor tamanho de partícula estudado ser de difícil separação da solução mesmo após a centrifugação, foi escolhido o tamanho de 150 μm para realização dos outros ensaios, tendo em vista que sua capacidade de adsorção se assemelha à de 75 μm .

4.2.1.2 Efeito das modificações químicas superficiais

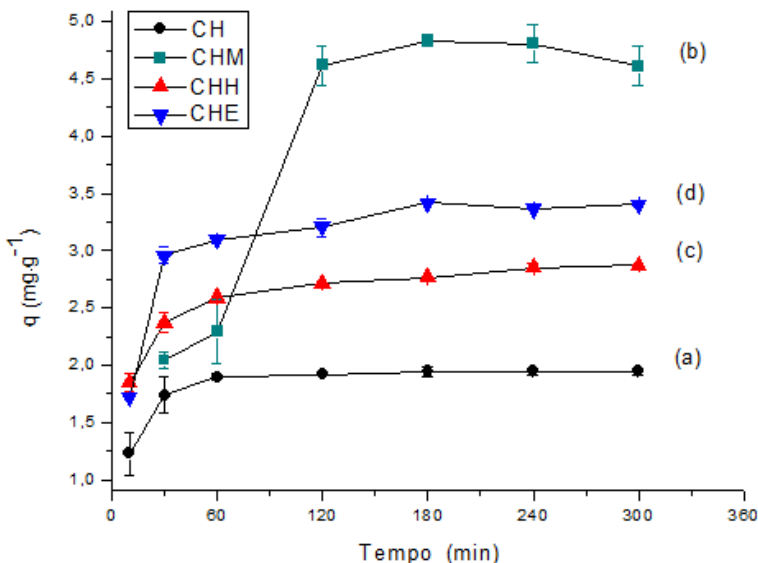
As modificações químicas foram realizadas com o intuito de aumentar a capacidade de adsorção da casca de tuna frente ao corante azul de metileno, pois este adsorbato encontra-se como cátion em solução.

O azul de metileno é um sal e quando em solução dissocia-se em um cátion, o qual é a parte colorida do sal, e um ânion Cl^- . Como um corante aniônico, a interação do azul de metileno com o biossorbente é basicamente um resultado combinado das cargas das moléculas do corante e a superfície do biossorbente. Assim, as mudanças nos grupos funcionais são de uma importância fundamental para aumentar significativamente o processo de adsorção (DOĞAN; ABAK; ALKAN, 2008).

A cinética de adsorção para o corante azul de metileno obtida nas mesmas condições pelos diferentes adsorventes é mostrada na Figura 14. Estes gráficos mostram que o equilíbrio foi atingido entre 30 a 60 min para a biomassa natural, hidrolisada e esterificada, e de 60 a 120 minutos para a biomassa metilada, indicando também que os adsorventes são eficazes para a adsorção do corante no tempo estudado.

Todas as modificações químicas aumentaram a capacidade de adsorção da biomassa bruta pelo azul de metileno. A adsorção aumentou em 137% utilizando a biomassa metilada ($4,6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$), 44,33% com a biomassa hidrolisada ($2,8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) e 75,25% com a esterificada ($3,4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) em relação a biomassa bruta.

Figura 14 - Cinética de adsorção de azul de metileno ($5 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ por biomassa natural (a), biomassa metilada (b), biomassa hidrolisada (c) e biomassa esterificada (d) com tamanho de partícula de $150 \mu\text{m}$.



Fonte: desenvolvido pelo autor.

A hidrólise da biomassa converte metilésteres em ligantes carboxilato. Portanto, essa modificação química aumenta o número de ligantes carboxilato, os quais aumentam a afinidade da biomassa pelo azul de metileno devido ao aumento das cargas negativas na superfície da biomassa. No entanto, nas condições em que foram feitos os experimentos, melhores resultados foram obtidos para a biomassa metilada.

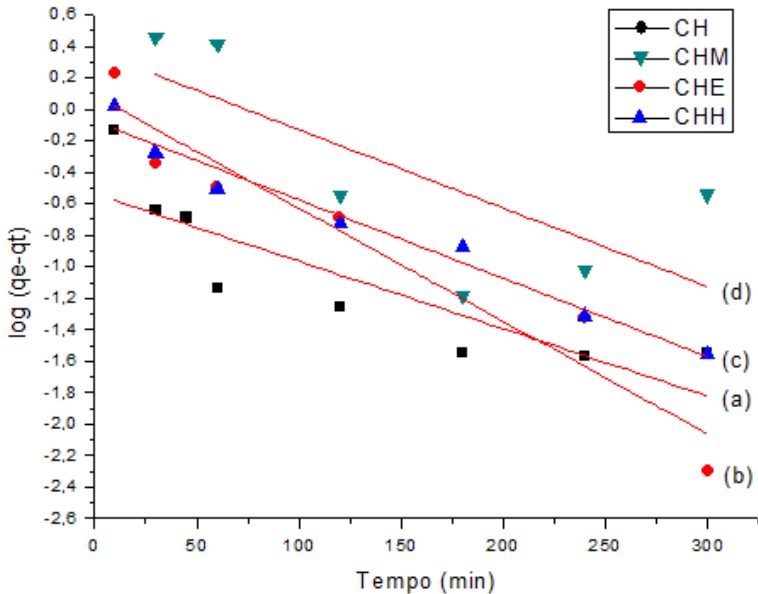
A esterificação e a metilação não aumentam a carga negativa superficial do adsorvente como a hidrólise faz. No entanto, a adsorção foi realizada em pH 5, que é um valor acima do pH no ponto de carga zero desses adsorventes e abaixo para a biomassa hidrolisada. Assim, nessa condição, estes adsorventes têm uma maior carga negativa e, como consequência, uma maior capacidade de adsorção.

4.2.1.3 Modelagem Cinética

Para investigar os possíveis passos que controlam a velocidade da adsorção do azul de metileno sobre *Cereus hildmannianus*, ambos os modelos de pseudo-primeira ordem (Equação 1) e pseudo-segunda ordem (Equação 3) foram usados para analisar os resultados experimentais.

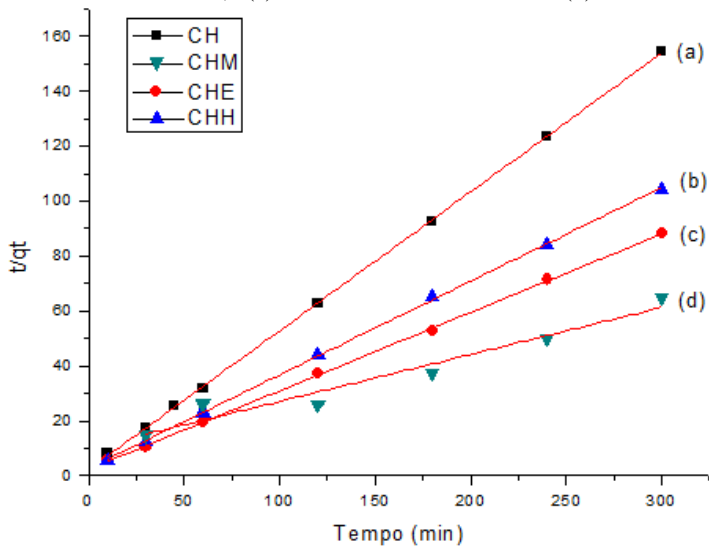
Os gráficos de $\log (q_e - q_t)$ versus t e t/q_t versus t foram plotados para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (Figuras 15 e 16), respectivamente. Os parâmetros cinéticos para os dois modelos avaliados encontram-se na Tabela 6.

Figura 15- Modelo de pseudo-primeira ordem para (a) biomassa natural; (b) biomassa esterificada; (c) biomassa hidrolizada e (d) biomassa metilada.



Fonte: desenvolvido pelo autor.

Figura 16 - Modelo de pseudo-segunda ordem para (a) biomassa natural, (b) biomassa hidrolisada, (c) biomassa esterificada e (d) biomassa metilada.



Fonte: desenvolvido pelo autor.

O melhor ajuste foi obtido para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, conforme indicado pelo maior coeficiente de correlação na Tabela 10. Os valores de coeficientes de determinação para esse modelo variaram de 0,9382 a 0,9998 para as diferentes biomassas avaliadas.

Tabela 10 - Parâmetros cinéticos para a adsorção de azul de metileno pela casca de *Cereus hildmannianus*

Biomassa	Pseudo-primeira ordem		Pseudo-segunda ordem			
	q_e	k_1 (min^{-1})	R^2	q_e	k_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	R^2
Natural	0,2893	0,00985	0,7029	1,98	0,1147	0,9999
Esterificada	1,2225	0,01650	0,9124	3,49	0,0351	0,9994
Hidrolisada	0,8337	0,01147	0,9629	2,93	0,0445	0,9997
Metilada	2,3260	0,01146	0,4431	5,84	0,0029	0,9382

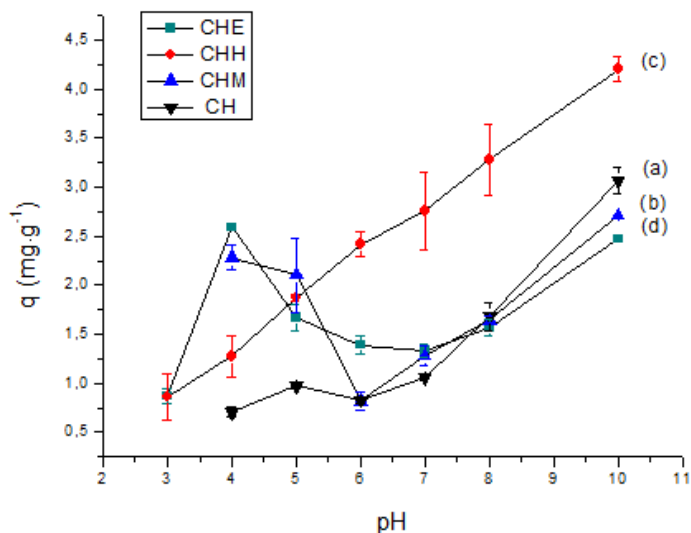
Fonte: desenvolvido pelo autor.

Em relação à constante da velocidade de adsorção (k_2), quanto maior o valor desta, mais rápido é o processo. O maior valor obtido desta constante foi para a biomassa natural, seguida pela biomassa hidrolisada e esterificada. O menor valor de k_2 foi obtido para a biomassa metilada, e este valor corrobora a observação feita anteriormente, pelo gráfico da cinética, que este adsorvente teve um tempo de equilíbrio de adsorção maior que os demais adsorventes.

4.2.1.4 Efeito do pH da solução

O pH da solução de corante desempenha um papel importante em todo o processo de adsorção, em particular sobre a capacidade de adsorção (BULUT; AYDIN, 2006). A carga superficial dos adsorventes e o grau de ionização de diferentes poluentes, tais como corantes, é afetado pelo pH da solução, pois o mesmo permite a dissociação de grupos funcionais de sítios ativos na superfície do adsorvente. O efeito do pH sobre a adsorção de azul de metileno pelos adsorventes é mostrada na Figura 17.

Figura 17 - Efeito do pH na adsorção de azul de metileno pela biomassa natural (a); metilada (b); hidrolisada (c) e esterificada (d) para o tamanho de partícula de 150 μm , a 25 $^\circ\text{C}$.



Fonte: desenvolvido pelo autor.

Observou-se que, em geral, a adsorção por todos os adsorventes aumenta com o aumento do pH e que os melhores resultados são obtidos em pH 10 para todos os adsorventes, sendo que a biomassa hidrolisada apresenta maior capacidade de adsorção que os demais nesse pH e em todos acima de 6.

A compreensão do mecanismo de adsorção pode ser explicada por meio do ponto de carga zero (pH_{PZC}) do adsorvente. Deste modo, a adsorção de cátions, tal como o corante azul de metileno, é favorecida em $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ porque nesses valores de pH a superfície do adsorvente é carregada negativamente, atraindo o corante catiônico azul de metileno. Todos os adsorventes estudados têm valores de pH_{PZC} entre 2,56-6,0 (Tabela 7), e por essa razão todos os adsorventes adsorveram mais o corante em pH básico.

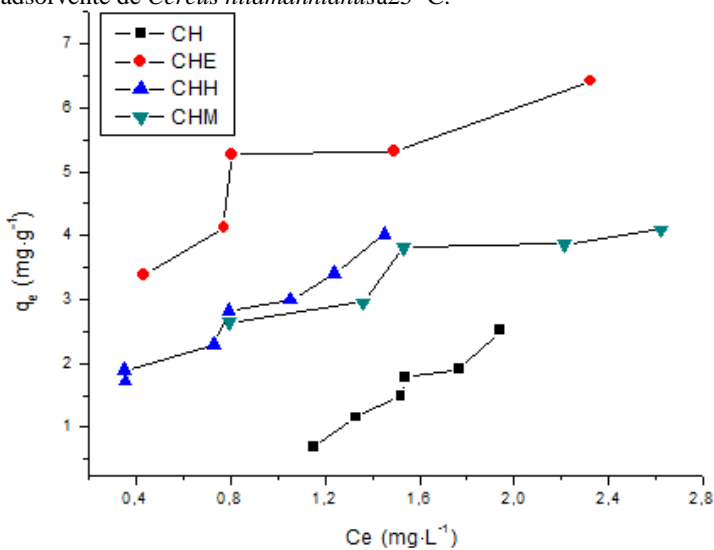
4.2.1.5 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são de fundamental importância para descrever a interação soluto-solvente, além de otimizar o uso dos adsorventes. A Figura 18 mostra o perfil das isotermas para os diferentes adsorventes de *Cereus hildmannianus* a 25 °C e a Figura 19 para a biomassa em natura em diferentes temperaturas.

Pode-se observar na Figura 18 que a biomassa esterificada a 25 °C apresenta maior capacidade de adsorção que os demais adsorventes do *Cereus hildmannianus*. Na figura 19 observa-se que a adsorção de azul de metileno pela casca de tuna apresenta melhores resultados em temperaturas mais baixas. Este fato mostra que a adsorção deste corante é exotérmica, sendo desfavorecida com o aumento da temperatura de 25 para 45 e 65 °C.

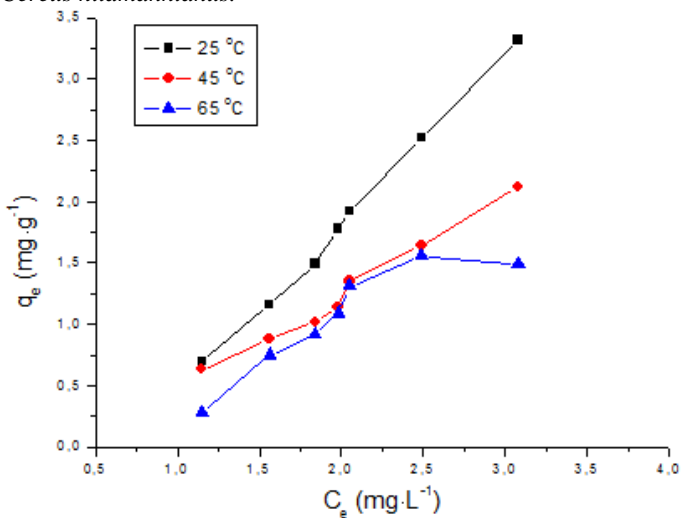
Com o objetivo de determinar características da adsorção do azul de metileno, como o tipo de interação soluto-solvente, foram utilizados os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin (Figuras 20) para descrever as isotermas.

Figura 18-Isotermas de adsorção de azul de metileno sobre os diferentes adsorvente de *Cereus hildmannianus* à 25 °C.



Fonte: desenvolvido pelo autor.

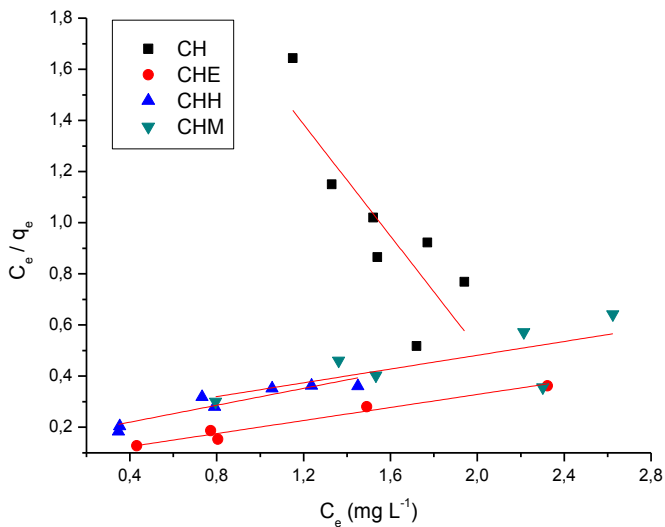
Figura 19 - Isotermas de adsorção do corante azul de metileno pela casca de *Cereus hildmannianus*.



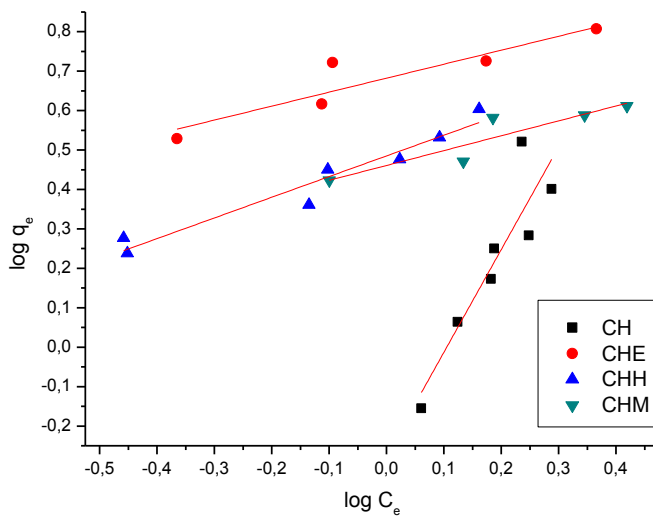
Fonte: desenvolvido pelo autor.

Figura 20-Ajuste linear para o modelo de a) Langmuir, b) Freundlich e c) Temkin na adsorção de azul de metileno pelos diferentes adsorventes de *Cereus hildmannianus*.

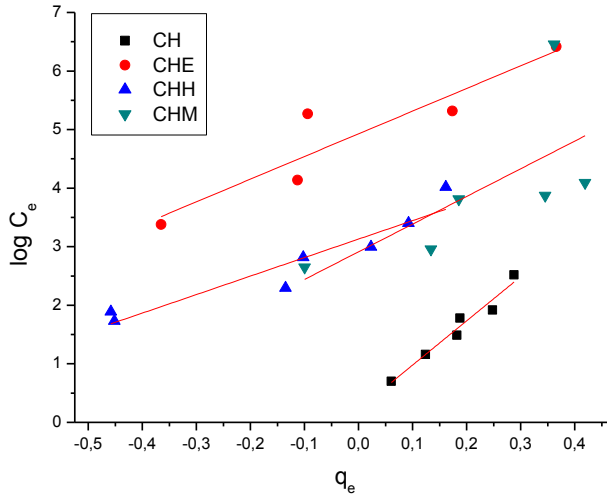
a)



b)



c)



Fonte: desenvolvido pelo autor.

Observa-se, pelos coeficientes de correlação presentes na Tabela 11 que os adsorventes não se ajustaram ao mesmo modelo. A biomassa bruta se ajustou ao modelo de Temkin, enquanto a biomassa hidrolisada e metilada se ajustaram ao modelo de Freundlich e a biomassa esterificada ao modelo de Langmuir. Este resultado sugere que o mecanismo de adsorção das biomassas pelo corante azul de metileno é diferente.

Tabela 11 -Parâmetros do ajuste aos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin para a adsorção de azul de metileno pelos adsorventes de *C. hildmannianus* a 25 °C.

Adsorventes	Langmuir			
	q_m ($mg \cdot g^{-1}$)	b_L ($L \cdot mg^{-1}$)	r	R^2
CH	-0,916	-0,405	-0,331-(-0,552)	0,6386
CHE	7,843	1,735	0,103-0,224	0,9614
CHH	6,048	1,074	0,157-0,318	0,8412
CHM	7,426	0,6344	0,239-0,441	0,3846
Adsorventes	Freundlich			
	KF	nF	R^2	
CH	0,533	0,3839	0,79642	
CHE	4,811	2,822	0,80411	
CHH	3,055	1,907	0,93383	
CHM	2,889	2,652	0,79343	
Adsorventes	Temkin			
	A_T ($L \cdot mg^{-1}$)	B_T	B ($J \cdot mol^{-1}$)	R^2
CH	1,076	7,49302	330,6	0,95117
CHE	1,007	3,87153	639,95	0,82398
CHH	1,004	3,1582	784,49	0,88302
CHM	1,006	4,72741	524,09	0,32771

Fonte: desenvolvido pelo autor.

4.2.1.6 Avaliação termodinâmica do processo de adsorção

O mecanismo de adsorção, seja químico ou físico, é frequentemente um indicador importante na descrição do tipo e do nível de interação entre adsorbato e adsorvente. Uma diminuição na quantidade adsorvida com o aumento da temperatura pode ser um indicativo de um processo físico de adsorção. O contrário é geralmente verdadeiro para a quimissorção (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987; NASSAR; MAGDY, 1997).

As isotermas obtidas em diferentes temperaturas para a biomassa natural mostram uma diminuição na adsorção com aumento da temperatura e a cinética de adsorção rápida sugere um processo físico. De qualquer modo, isto não é suficiente para afirmar se o processo de adsorção envolvido é químico ou físico.

O tipo de adsorção pode ser determinado pela avaliação das propriedades termodinâmicas energia livre de Gibbs (ΔG), entalpia ou calor de adsorção (ΔH) e entropia de adsorção (ΔS), que foram obtidas a partir das Equações 19 e 20. Os resultados destes parâmetros são mostrados na Tabela 12.

Tabela 12 - Parâmetros termodinâmicos para a adsorção de azul de metileno pelos adsorventes de *C. hildmannianus*.

	ΔH^*	ΔS^*	ΔG ($J \cdot mol^{-1}$)				
			298 K	308 K	318 K	328 K	338 K
CH	-24,332	-80,873	-231,85	576,88	1385,6	2194,3	3003,07
CHM	-15,531	-47,661	-1328,0	-851,41	-374,80	101,80	578,418
CHE	-13,762	-42,394	-1128,6	-704,65	-208,71	143,23	567,172
CHH	-24,349	-74,539	-2136,4	-1390,9	-645,59	99,792	845,182

Fonte: desenvolvido pelo autor.

* ΔH em $kJ \cdot mol^{-1}$; ΔS em $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

Para os quatro bioadsorventes estudados, observa-se um aumento de ΔG com o aumento da temperatura sugerindo, assim, a viabilidade do processo a temperaturas mais baixas. De acordo com Sadasivam et al., (2010), ΔG para a fisissorção varia geralmente de 0 a $20 kJ \cdot mol^{-1}$, enquanto que para a quimissorção está na faixa de 80 a $400 kJ \cdot mol^{-1}$.

Como observado na Tabela 12, os resultados para os quatro adsorventes avaliados variaram de -2,136 a 3,003 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Portanto, o processo tem caráter fisissorativo. O valor negativo de ΔS sugere que há uma diminuição no estado de desordem das moléculas durante o processo de adsorção, devido às interações com o adsorvente, com consequente diminuição de energia do meio.

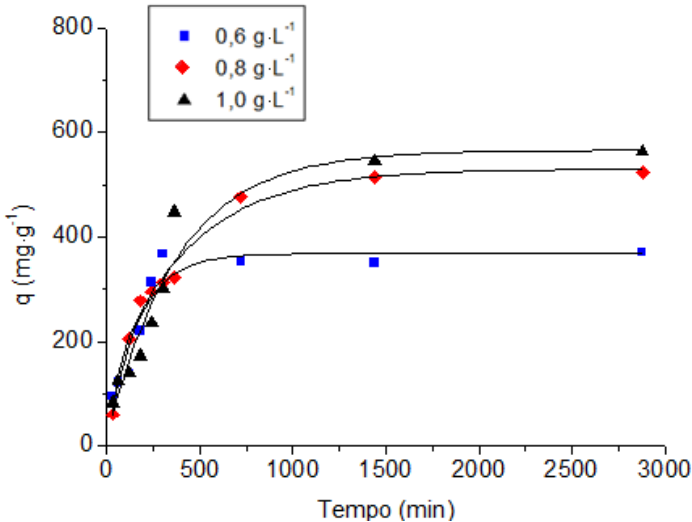
Em processos exotérmicos, o valor absoluto de ΔH para a fisissorção é, tipicamente, menor que $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, enquanto na quimissorção são característicos valores maiores que $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (AIROLDI; FARIAS, 2000). Os resultados encontrados neste trabalho caracterizam a adsorção do corante como um processo físico, o que torna a reversibilidade possível. Esta conclusão é sustentada pela rápida cinética da reação, nas quais interações fracas, como as ligações do tipo van der Waals entre adsorvente e adsorbato, são esperadas (RUTHVEN, 1997).

4.3 ADSORÇÃO DE PROTEÍNA

4.3.1 Cinética de adsorção

A avaliação da capacidade de adsorção de proteína utilizando albumina bovina (BSA) foi feita com o adsorvente bruto. Os resultados das cinéticas do processo de adsorção nas concentrações iniciais de 0,6, 0,8 e $1,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ são mostrados na Figura 21.

Figura 21- Cinética de adsorção de BSA pela casca de *Cereus hildmannianus* a 25 °C em diferentes concentrações iniciais.

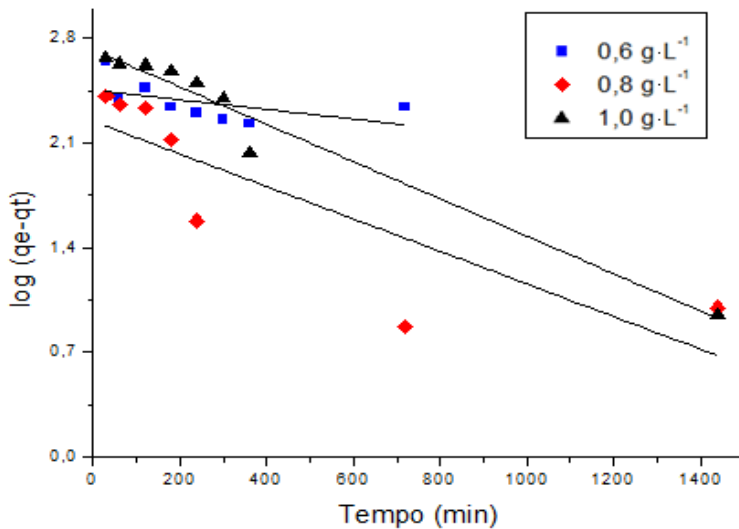


Fonte: desenvolvido pelo autor.

A capacidade de adsorção da casca de *Cereus hildmannianus* variou de 360,5 a 554,5 mg·g⁻¹ para as três concentrações iniciais avaliadas. A diminuição da concentração inicial de 1,0 g·L⁻¹ para 0,476 g·L⁻¹ em solução quando o equilíbrio foi alcançado corresponde a cerca de 52,4% de remoção de proteína nas condições avaliadas. Embora as cinéticas tenham sido conduzidas até 48 horas, não foram observadas alterações significativas após 24 horas, o equilíbrio foi alcançado em 8 horas para a concentração de 0,6 g·L⁻¹, e entre 12 a 24 horas pelas demais concentrações.

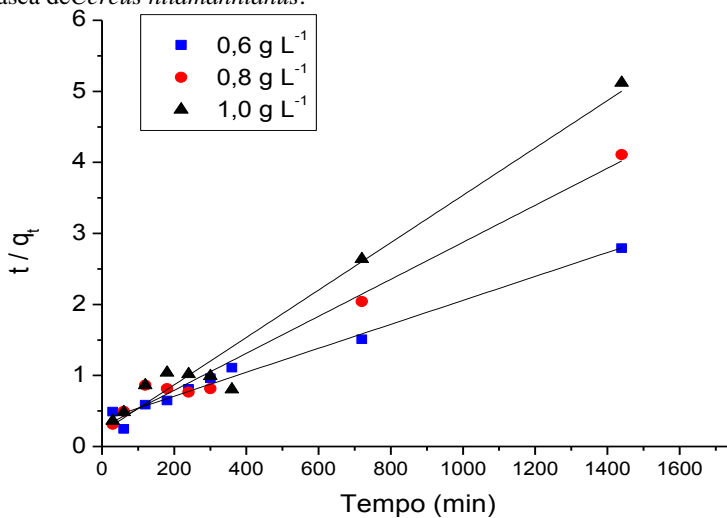
Os resultados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, como mostram as Figuras 22 e 23.

Figura 22 - Modelo de pseudo-primeira ordem para a adsorção de BSA pela casca de *Cereus hildmannianus*.



Fonte: desenvolvido pelo autor.

Figura 23- Modelo de pseudo-segunda ordem para a adsorção de BSA pela casca de *Cereus hildmannianus*.



Fonte: desenvolvido pelo autor.

Os parâmetros cinéticos calculados para os modelos cinéticos são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Parametros cinéticos de Pseudo-primeira-ordem e Pseudo-segunda-ordem para adsorção de BSA por *Cereus hildmannianus*.

C_0 (g·L ⁻¹)	Pseudo-primeira-ordem			Pseudo-segunda-ordem			R ²
	$q_{e,exp}$ (mg·g ⁻¹)	$q_{e,cal}$ (mg·g ⁻¹)	K_1 (x 10 ⁻³) (g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	$q_{e,cal}$ (mg·g ⁻¹)	k_2 (x10 ⁻⁵) (g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	h (mg·g ⁻¹ ·min ⁻¹)	
0,6	360,5	175,3	2,51	384,6	2,490	3,683	0,981
0,8	496,1	284,2	0,743	591,7	0,771	2,699	0,978
1,0	554,5	529,3	2,88	300,3	5,490	4,950	0,966

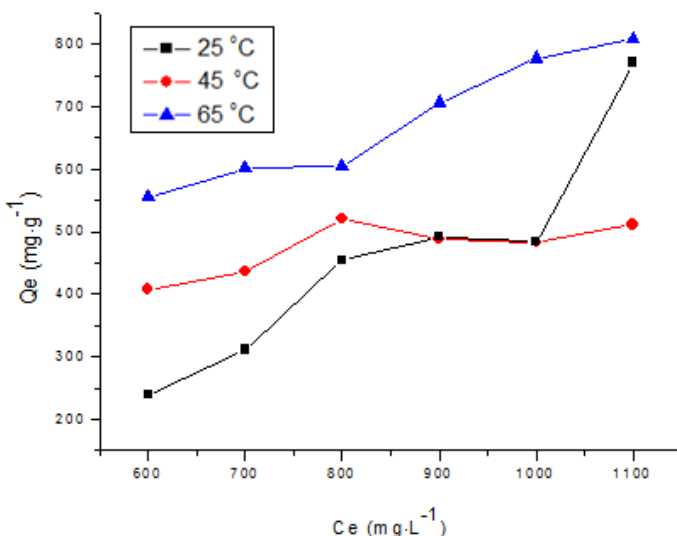
Fonte: desenvolvido pelo autor.

Observa-se pelos gráficos e parâmetros cinéticos que o modelo que melhor se ajustou aos resultados experimentais foi o modelo de segunda ordem. Os valores do coeficiente de determinação (R^2) variaram nesse modelo de 0,966 a 0,981 para os experimentos realizados. Observa-se que os valores de k_2 , constante da taxa de segunda ordem, foi mais elevada para a concentração mais baixa ($0,6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), uma vez que quanto maior a constante de velocidade de adsorção, mais rápido o processo (VANDRESEN, 2011).

4.3.2 Isotermas de adsorção

A Figura 24 apresenta a isoterma de adsorção experimental para BSA em *Cereus hildmannianus* para as concentrações iniciais de BSA variando de 0,6 a $1,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ a 25, 45 e $65 \text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 24 - Isotermas de adsorção para o BSA sobre a casca de *Cereus hildmannianus*.



Fonte: desenvolvido pelo autor.

Observa-se um aumento da capacidade de adsorção com o aumento da temperatura, o que indica um processo endotérmico. Uma diminuição da quantidade adsorvida com o aumento da temperatura pode ser indicativa de um processo de adsorção física. No entanto, este não é o único fator

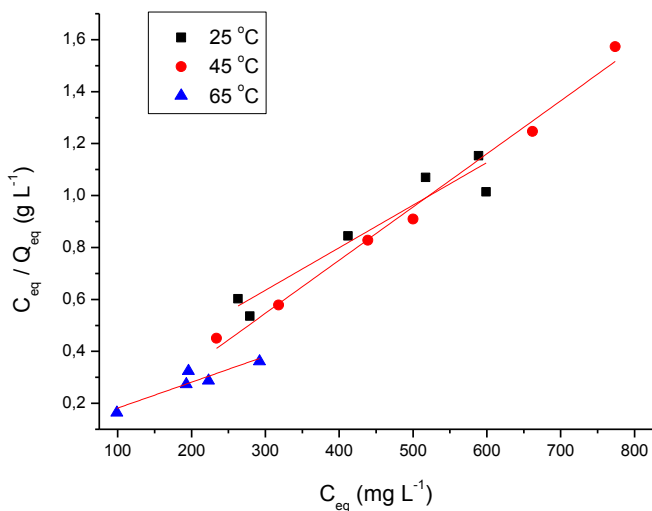
que deve ser avaliado para classificar a adsorção quanto ao seu caráter físico ou químico.

A adsorção química envolve uma interação muito forte entre o adsorvente sólido e a substância adsorvida. Este tipo de adsorção é resultado de uma importante transferência de elétrons, que é equivalente à formação de uma ligação química entre o adsorvente e a superfície sólida. Tais interações são mais fortes e mais específicas do que as forças de adsorção física e está limitada à cobertura de monocamada.

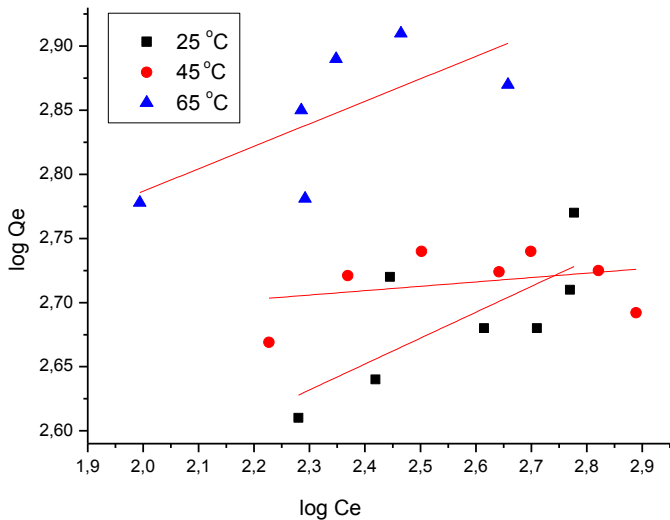
A Figura 25 ilustra a descrição de Freundlich, Langmuir e Temkin para as três temperaturas avaliadas.

Figura 25 – Ajuste linear para o modelo: a) Langmuir; b) Freundlich e c) Temkin na adsorção de BSA sobre a casca de *Cereus hildmannianus*.

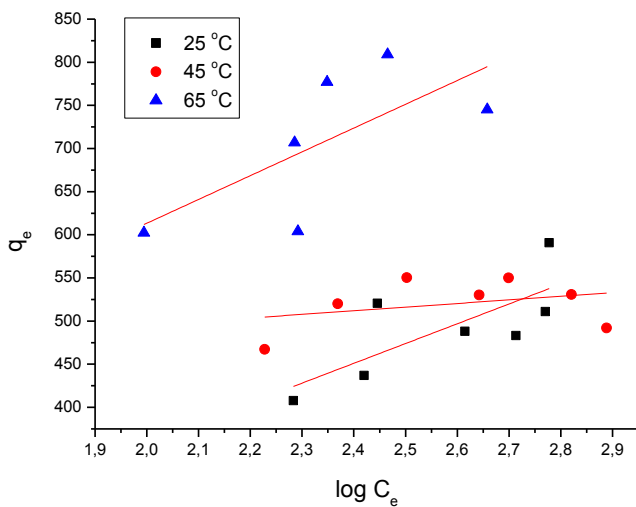
a)



b)



c)



Fonte: desenvolvido pelo autor.

As isotermas de adsorção de equilíbrio apresentadas aqui foram descritas de forma satisfatória pelo modelo de Langmuir, como pode ser visto pelos valores de coeficientes de correlação obtidos (Tabela 14). A isoterma de Langmuir assume adsorção em monocamada sobre uma superfície contendo um finito número de sítios de adsorção (HAMEED; DIN; AHMAD, 2007).

As características essenciais da isoterma de Langmuir podem ser expressas pelo parâmetro de equilíbrio dimensional, r . Os valores de r obtidos indicam que a adsorção é favorável nas temperaturas de avaliadas.

Tabela 14 - Parâmetros do ajuste aos modelos de Langmuir, Freundlich e Tenkin para adsorção de BSA.

Temperatura (K)	Langmuir			R ²
	q _m (mg·g ⁻¹)	b _L (L·mg ⁻¹)	R	
298	625	0,0105	0,0735-0,1369	0,9316
318	507,6	0,0578	0,00144- 0,00287	0,9868
338	833,3	0,0287	0,0282-0,0549	0,9533
Temperatura (K)	Freundlich			R ²
	KF	NF		
298	144,17	4,9558	0,46213	
318	424,11	29,334	-0,0827	
338	272,296	5,705	0,3509	
Temperatura(K)	Tenkin			R ²
	At (L·mg ⁻¹)	Bt	B (J·mol ⁻¹)	
298	0,64855	229,293	10,805	0,47297
318	17769,08	42,0148	0,7937	-0,0696
338	1,2524	275,689	10,193	0,34876

Fonte: desenvolvido pelo autor.

4.3.3 Avaliação termodinâmica

Os resultados dos parâmetros termodinâmicos para a adsorção do BSA são mostrados na Tabela 15. Os valores negativos para a energia livre de Gibbs indicam um processo espontâneo de adsorção na maioria das condições testadas. Observa-se um aumento de ΔG com a diminuição da temperatura e com o aumento da concentração, mostrando que a adsorção é favorável em altas temperaturas e baixas concentrações do adsorbato.

Tabela 15 -Parâmetros termodinâmicos de adsorção

BSA (mg·mL ⁻¹)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)	ΔS (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	ΔG (kJ·mol ⁻¹)		
			298 K	318 K	338 K
0,6	53,78	175,04	-132,42	-1882,82	-5383,62
0,8	53,34	168,48	1449,53	-235,27	-3604,87
1,0	55,14	172,47	2020,64	295,94	-3153,46

Fonte: desenvolvido pelo autor.

O valor positivo de ΔS sugere que há um aumento no estado de desordem das moléculas durante o processo de adsorção, devido às interações com o adsorvente, com conseqüente aumento de energia do meio. Os valores positivos de ΔH indicam um processo endotérmico, favorecido pelo aumento da temperatura.

Os resultados encontrados neste trabalho caracterizam a adsorção do BSA como um processo químico, o que é sustentado pela lenta cinética da reação e valores dos parâmetros termodinâmicos encontrados.

CONCLUSÕES

- O adsorvente obtido da casca do fruto de *Cereus hildmannianus* K. Schum mostrou ser um material lignocelulósico, composto principalmente por celulose.

- Através das análises realizadas, como pH_{pez} , FTIR e MEV, foi possível comprovar que os métodos utilizados para modificar quimicamente a biomassa foram efetivos, obtendo-se adsorventes com características morfológicas e químicas distintas.

- Tanto a biomassa quanto os adsorventes quimicamente modificados apresentaram baixa área superficial e ausência de microporos.

- A biomassa e os adsorventes quimicamente modificados não apresentam afinidade por corantes catiônicos, como é o caso do azul de metileno, o que foi evidenciado pela baixa capacidade de adsorção desse corante.

- As modificações químicas foram efetivas e mostraram uma maior capacidade de adsorção pelo azul de metileno em comparação a biomassa bruta.

- A biomassa apresentou boa afinidade pela proteína BSA, indicando que nesse caso a adsorção ocorre na superfície do adsorvente e independe de alta porosidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABU-ILAIWI, FarajA. et al. **Optimized conditions for the grafting reaction of poly (methyl acrylate) onto rubberwood fiber.** Polym. Int., 53, p. 386–391, 2004.

AIROLDI, Claudio;FARIAS, Robson Fernandes. **O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais.** Química Nova, 23(4), p. 496-503, 2000.

AL-AOH, Hatem A.; YAHYA, Rosiyah; MAAH, M. Jamil; ABAS, M. Radzi Bin. **Adsorption of methylene blue on activated carbon fiber prepared from coconut husk: isotherm, kinetics and thermodynamics studies.** Desalination and Water Treatment, 52, p. 34-36, 2014.

AL-DEGS, Yahya Salem et al. **Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent.** Water Research, 34, n. 3, p. 927-935, 2000.

ALVAREZ, Mauro et al. **The anionic glycan from the cactus Cereus peruvianus – estrutural features and potential uses.** Applied Biochemistry and Biotechnology, 34/35, p. 283–295, 1992.

ALVAREZ, Mauro et al. **The cuticle of the cactus Cereus peruvianus as a source of a homo-d-galacturonan.** Applied Biochemistry and Biotechnology, 51/52, p. 367–377, 1995.

ARAMI, Mokhtar et al. **Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetic studies.** J. Colloid Interf. Sci. 288, p. 371–376, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8289.** 4p. Carvão mineral - Determinação do teor de cinzas - Método de ensaio, 1983. Versão Corrigida 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8290**. 3p. Carvão mineral - Determinação do teor de materiais voláteis - Método de ensaio, 1983.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8293**. 6p. Carvão mineral - Determinação de umidade - Método de ensaio, 1983.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8299**. 2p. Carvão Mineral - Determinação do carbono fixo - Método de ensaio, 1983.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **EB-2133**. Especificação do ativado Pulverizadol, 1991.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOAC). **Official Methods of Analysis of A.O.A.C. International**. 16 ed., Arlington, Virgínia, VA, 2v, 1997.

AVOM, J.; MBADCAM, J.K.; NOUBACTEP, C.; GERMAIN, P. **Adsorption of methylene blue from an aqueous solution onto activated carbon from palm-tree cobs**. Carbon, 35,p. 365–369 , 1997.

BARROS, Marcos José; NOZAKI, Jorge. **Pollutants abatement from effluents of paper and pulp industries by flocculation/coagulation and photochemical degradation**. Química Nova, 25, p. 736-740, 2002.

BARTHLOTT, W.; HUNT, D. R. **Cactaceae**. In: KUBIZTKI, K.; ROHWER, J. G.; BIT-TRICH, V. (Eds). The families and genera of vascular plants, v. II flowering plants – Dicotyledons. Berlin: Springer-Verlag, 1993.

BHATTACHARYYA, Krishna G.; SHARMA, Arunima. **Kinetics and thermodynamics of Methylene Blue adsorption on Neem (Azadirachta indica) leaf powder**. Dyes Pigments. 65, p.51-59, 2005.

BOEHM, Hanns-Peter. **Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment**. Carbon, 40, p. 145-149, 2002.

BONIOLO, Milena Rodrigues; YAMAURA, Mitiko; MONTEIRO, Raquel Almeida. **Biomassa residual para remoção de íons urânio**. Quím. Nova, 33 (3), 547 – 551, 2010.

BORK, Jonathan Alexander. **Caracterização e avaliação das emissões do uso de lodo sanitário seco como combustível em combustor ciclônico**. 2011, 147 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

BRADFORD, Marion M. **A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding**. Analytical Biochemistry, 72, p. 248-254, 1976.

BRANCO, Natália Bruzamarello Caon. **Caracterização química, física e reológica da mucilagem do cladódio de *Cereus hildmaniannus* K. Schum.** 2011. 88 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

BRAVO-HOLLIS, Helia; SÁNCHEZ-MEJORADA, Hernando. **Las Cactáceas de México**. Vol. I. Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F., 1978.

BRAVO-HOLLIS, Helia; SCHEINVAR, Léia. **El interesante mundo de las Cactáceas**. Conselho Nacional de Ciência e Tecnologia – Fundo de Cultura Econômica, México, 1995.

BRUXEL, Juliane; JASPER, André. **A família Cactaceae na bacia hidrográfica do Rio Taquari, RS, Brasil**. Acta Botânica Brasilica, 19, n. 1, p. 71-79, 2005.

BULUT, Yasemin; AYDIN, Haluk. **A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells**, Desalination, 194, 259-267, 2006.

CAMBUIM, Karina Beltrão. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com H_3PO_4 e fisicamente com vapor d'água:**

produção, caracterização e aplicações. 2009. Tese (Doutorado em Química)- Universidade Federal da Paraíba.

CÁRDENAS, Adriana; HIGUERA-CIAPARA, Inocencio; GOYCOOLEA, Francisco M. **Rheology and aggregation of cactus (*Opuntia ficus-indica*) mucilage in solution.**Journal of the Professional Association for Cactus Development, 2, p. 152-159, 1997.

COONEY, David O. **Adsorption design for wastewater treatment.**USA: Lewis Publishers, 1999.

CRINI, Gregório. **Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review.**Bioresource Technol. 97, p. 1061–1085, 2006.

DISCHE, Zacharias. **General color reactions.** In: Whistler, R. L.; Wolfran, M. L. (Ed.) Carbohydrates chemistry. New York: Academic Press, v.1, p.477-512, 1962.

DOĞAN, Mehmet; ABAK, Harun; ALKAN, Mahir.**Biosorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Hazelnut Shells: Equilibrium, Parameters and Isotherms.**Water Air Soil Pollut, 192, p. 141–153, 2008.

DOTTO, Guilherme Luiz,et al.**Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica.** Quim. Nova, 34 (7), p. 1193-1199, 2011

DURLI, M. J. **Caracterização da distribuição das populações de *Cereus hildmaniannus* no município de Zórtea/SC.** 2008. 29 p. Monografia (trabalho de conclusão de curso) – Curso de Ciências Biológicas com Ênfase em Biotecnologia, Universidade do Oeste de Santa Catarina, Joaçaba.

ELOBEIDY, Ahamed A. **Introducing *Cereus* into an arid region as a new fruit crop.**International Conference on Water Resources & Arid Environment, King Saud University, Riyadh, Saudi Arabia, 2004.

FARIA, Patricia Curval; ÓRFÃO, José Melo; PEREIRA, Manuel Fernando R. **Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries.** Water Res. 38, p. 2043–2052, 2004.

FENG, Ning-chuan; GUO, Xue-yi; LIANG, Sha. **Kinetic and thermodynamic studies on biosorption of Cu (II) by chemically modified orange peel.** Trans. Nonferrous Met. Soc. China 19, p. 1365–1370, 2009a.

FENG, Ning-chuan; GUO, Xue-yi; LIANG, Sha. **Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel.** J. Hazard. Mater. 164, 1286–1292, 2009b.

FERREIRA, Vitor Francisco; DA ROCHA, David Rodrigues; DA SILVA, Fernando de Carvalho. **Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares.** Quim. Nova, Vol. 32, No. 3, 623–638, 2009.

FERRO-GARCÍA, M.A., RIVERA-UTRILLA, J., BAUTISTA-TOLEDO, I., MORENO-CASTILLA, C. **Adsorption of humic substances on activated carbon from aqueous solutions and their effect on the removal of Cr(III) ions.** Langmuir, 14, p. 1880–1886, 1998.

FIGUEIREDO, José Luís; RIBEIRO, Fernando Ramôa. **Catálise heterogênea.** Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

FOGLER, H. Scott, **Elements of Chemical Reaction Engineering**, 3rd ed., Prentice Hall (1999).

FU, Yuzhu; VIRARAGHAVAN, Thiruvengkatachari. **Dye biosorption sites in *Aspergillus niger*.** Bioresour. Technol. 82, p. 139–145, 2002.

GAO, Jun-jie; QIN, Ye-bo; ZHOU, Tao; CAO, Dong-dong; XU, Ping; HOCHSTETTER, Danielle; WANG, Yue-fei. **Adsorption of methylene blue onto activated carbon produced from tea (*Camellia sinensis* L.) seed shells: kinetics, equilibrium, and thermodynamics studies.** Zhejiang Univ Sci B. 14 (7), p. 650–658. 2013

GARG, Vinod K. et al. **Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste.** *Dyes Pigments* 63, 243–250, 2004.

GHETTI, Paolo; RICCA, Leandro; ANGELINI, Luciana. **Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products.** *Fuel*, 75, p. 565-573, 1996.

GILES, Charles H. et al. **Studies in adsorption.** Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society*, p. 3973 – 3993, 1960.

GILES, Charles H.; SMITH, David; HUITSON, Alan. **A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I: Theoretical.** *Journal of Colloid Interface Science*, 47, p. 755 - 765, 1974.

GÓES, Mauro Cosme de Carvalho. **Palha da carnaúba (*Copernicia cerifera*) como removedor dos corantes azul de metileno e cristal violeta.** 2013. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade Federal do Maranhão.

GOMIDE, Reynaldo. **Operações unitárias: operações de transferência de massa.** 1ª ed. São Paulo: Dag Gráfica e Editora Ltda., 1988 v. 4.

GONÇALVES, Carolina Siqueira. **Síntese e propriedades de uma nova ftalocianina de zinco conjugada à albumina bovina.** 2008, 64 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas)–Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos.

GONG, Renmin et al. **Effect of chemical modification on dye adsorption capacity of peanut hull.** *Dyes Pigments*, 67 p. 175-181, 2005.

GUARATINI, Cláudia C. I.; ZANONI, Maria V. B. **Corantes Têxteis.** *Química Nova*. 23 (10), p. 71-78, 2000.

GUPTA, Vinod K. et al. **Adsorption of 2,4-D and carbofuran pesticides using fertilizer and steel industry wastes.** Journal of Colloid and Interface Science, 299, p. 556–563, 2006

HAGHSERESHT, Foua et al. **Effects of surfaces chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon.** J. Phys. Chem. 106, p.10935 – 10943, 2002.

HAMEED, B.H.; DIN, A. T. M.; AHMAD, A.L. **Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies.** J. Hazard. Mater., 141(3), p. 819–825, 2007.

HERNÁNDEZ, Héctor M.; GODÍNEZ-ÁLVAREZ, Héctor. **Contribución al conocimiento de las cactáceas mexicanas amenazadas.** Acta Botánica Mexicana, 26, 33–52, 1994.

HO, Y.S.; McKAY, Gordon. **Pseudo-second order model for sorption process.** Process Biochemistry, 34(5), p. 451-465, 1999.

HUNGER, Klaus. **Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications.** Gernerny VCH Publishers, 2003.

IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada. **Reporting Physiosption data for gás/solid systems.** 54, p. 2201-2218, 1982.

KIESLING, Roberto. **Cactaceas de la Argentina Promisorias Agronomicamente.** Journal of the Professional Association for Cactus Development, 2001. Disponível em: <www.jpacd.org>. Acesso em 27 de agosto de 2013.

LANGMUIR, Irving **The Adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum.** Journal American Chemical Society, 40, p. 1361- 1403, 1918.

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

LETTERMAN, Raymond D. **Water quality and treatment: a handbook of community water supplies**. 5^a Ed. New York: McGraw-Hill: American Water Works Association, 1 v. 1999.

MASSARANI, Giulio. **Fluidodinâmica em Sistemas Particulados**, Editora UFRJ: Rio de Janeiro, 1997.

MILLER, Sarah M. et al. **To-ward understanding the efficacy and mechanism of *Opuntia* spp. as a natural coagulant for potential application in water treatment**. Environmental Science & Technology, 42, n. 12, p. 4274-4279. 2008.

MISHRA, Anuradha et al. **Fenugreek mucilage for solid removal from tannery effluent**. Reactive & Functional Polymers, 59, p. 99-104, 2004.

MOHAMED, Mohamed Mokhtar. **Acid dye removal: comparison of surfactant-modified mesoporous FSM-16 with activated carbon derived from rice husk**, J. Colloid Interf. Sci., 272, 28–34, 2004.

MONSALVE, Paola. **Obtenção, caracterização e aplicação de óxidos de ferro como adsorventes para a remoção de contaminantes dissolvidos em água**. 2012, 117 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)–Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

MONTES-MORÁN, M. A.; SUÁREZ, D.; MENÉNDEZ, J. A.; FUENTE, E. **On the nature of basic sites on carbono surfaces: An overview**. Carbon, 42, p. 1219-1255, 2004.

MORENO-CASTILHA, C. **Eliminación de contaminantes orgánicos de las aguas mediante adsorción em materiales de cárbon**. In: Rodríguez Reinoso, F. Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales, Madrid: Cyted, Cap. 4 p. 53-77, 2004.

MYERS, Drew. **Surfaces, Interfaces and Colloids – Principles and Applications**. Second Edition, John Wiley & Sons, Inc., p. 202 – 204, 1999.

NASSAR, Mamdouh M.; MAGDY, Yehia H. **Removal of different basic dyes from aqueous solutions by adsorption on palm-fruit bunch particles.** Chemical Engineering Journal, 66, p. 223-226, 1997.

NGAH, Wan Saime Wan; LIANG, Kung-Hao. **Adsorption of gold (III) ions onto chitosan and N-carboxymethyl chitosan: equilibrium studies.** Industrial and Engineering Chemistry Research, 38, p. 1411-1414, 1999.

NOZAKI, J.; MESSERASCHMIDT, I.; RODRIGUES, D. G. **Tannery waters cleaning with natural polyelectrolytes: Chemical speciation studies of chromium.** Arquivos de Biologia e Tecnologia, 36, p. 761-770, 1993.

ÖZER, Dursun; DURSUN, Gülbeyi; ÖZER, Ahamet. **Methylene blue adsorption from aqueous solution by dehydrated peanut hull, J. Hazard. Mater.** 144, p. 171-179, 2007.

PEREIRA, Marina C. et al. **Characterization, bioactive compounds and antioxidant potential of three Brazilian fruits.** Journal of Food Composition and Analysis, 29 (1), p. 19-24, 2013.

PEREIRA, Jader Lima. **Estrutura demográfica e fenologia reprodutiva de *Cereus hildmannianus* k. Schum. (cactaceae), em um restinga arbustiva do município de Jaguaruna, Santa Catarina.** 2009. 61 p. Dissertação (Mestrado em Biologia Vegetal)–Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

PILETTI, Raquel. **Extração da mucilagem da tuna (*Cereus hildmannianus* K. Shum) para aproveitamento industrial.** 2011. 98 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)–Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

PONNUSAMI, V.; VIKRAM, S.; SRIVASTAVA, S.N. **Guava (*Psidium guajava*) leaf powder: Novel adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions,** J. Hazard. Mater. 152, 276–286, 2008.

POPPI, Fernando Augusto et al. **Soro de Leite e Suas Proteínas: Composição e Atividade Funcional.** UNOPAR Cient., Ciênc. Biol. Saúde. 12(2), 31-37, 2010.

PRADO, Mônica Elisabeth Torres; CHITARRA, Adimilson Bosco; RESENDE, Jaime Vilela de. **Armazenamento de melão ‘Orange Flesh’ minimamente processado sob atmosfera modificada.** Ciênc. agrotec., Lavras, v. 29, n. 2, p. 346-352, mar./abr., 2005

QADRY, J. S. **Shah and Qadry’s Pharmacognosy.** Ahmedabad, Índia: B S Shah Prakashan, 2008.

QUADRI, Mara Gabriela Novy; PORTO, M. R. A.; DEBONI, T. M.; Bundchen, M.; MÁRIO, A. J. **Suco de cactáceas e processos para sua obtenção.** 2010, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: PI1003667, data de depósito: 11/08/2010, Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Instituição(ões) financiadora(s): CNPq, UFSC.

RAFATULLAHA, Mohd et al. **Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review.** J. Hazard. Mater. 177, p. 70-80, 2010.

REIS, Edson M.; NOZAKI, Jorge. **Tratamento biológico de efluentes de indústrias de papel após floculação e coagulação com sais de alumínio e polieletrólitos naturais.** Braz. arch. biol. technol. v.43 no.1, Curitiba, 2000.

RIEGEL, Izabel; MOURA, Angela B. D.; MORISSO, Fernando Dal Pont; MELLO, Fabiano de Souza. **Análise termogravimétrica da pirólise da acácia-negra (Acacia mearnsii de Wild.) cultivada no rio grande do sul, Brasil.** R. Árvore, Viçosa-MG, 32, n.3, p. 533-543, 2008.

ROBINSON, T.; CHANDRAN, B.; NIGAM, P. **Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw.** Water Res. 36, p. 2824-2830, 2002.

ROUQUEROL, Jean; ROUQUEROL, Françoise; SING, Kenneth S. W. **Adsorption by Powders and Porous Solids – Principles, Methodology and Applications.** Academic Press, 1999.

RUTHVEN, Douglas M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. USA: John Wiley & Sons Inc., 1984

RUTHVEN, Douglas M. **Encyclopedia of Separation Technology**. In: Kirk-Othmer Encyclopedia. John Wiley & Sons, New York, 1997, vol. 1, 129p

SADASIVAM, Senthilkumaar; KRISHNA, S. K.; PONNUSAMY, Kalaamani; NAGARAJAN, Ganapathi Subramaniam; KANG, T.W., VENKATESALU, Subburamaan Chandra. **Equilibrium and thermodynamic studies on the adsorption of an organophosphorous pesticide onto “waste” jute fiber carbon**. Journal of Chemical & Engineering Data, 55(12), p. 5658-5662, 2010.

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

SCHEINVAR, Leila. **Cactáceas**. Flora Ilustrada Catarinense, Itajaí. 1985.

SGARBIERI; Valdemiro Carlos. **Revisão: Propriedades Estruturais e Físico-Químicas das Proteínas do Leite**. Braz. J. Food Technol., v.8, n.1, p. 43-56, 2005.

SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7^a edição, Rio de Janeiro: LTC, 2006.

SMITH, J.M.; VAN NESS, Hendrick; ABBOTT Michael. **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics**, 4th ed., McGraw-Hill, Singapore, 1987.

SRIVASTAVA, Vimal C. et al. **Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics**. Colloids and Surfaces A: Physicochem, Eng. Aspects 272, p.89 – 104, 2005.

SUN, Gang; XIANGJING, Xu. **Sunflower stalks as adsorbents for color removal from textile wastewater.** Ind. Eng. Res. 36, p. 808-812, 1997.

TANAKA, Leonardo Yugo Abe et al. **An arabinogalactan with anti-ulcer protective effects isolated from *Cereus peruvianus*.** Carbohydrate Polymers, 82, p. 714-721, 2010.

TAPPI TEST METHOD T222 om-88, **Acid-insoluble lignin in wood and pulp.** In: Tappi Test Methods. Atlanta: Tappi Press, 1999.

TATTINI JR, Virgilio; PARRA, Duclerc Fernandes; PITOMBO, Ronaldo Nogueira de Moraes. **Influência da taxa de congelamento no comportamento físico-químico e estrutural durante a liofilização da albumina bovina.** Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas. 42, p. 127-136, 2006

TAYLOR, N.; ZAPPI, D. **Cacti of Eastern Brazil.** Royal Botanic Gardens, Kew, England, p. 190-192, 2004.

TEMKIN M.J., PYZHEV V. **Recent modifications to Langmuir isotherms.** Acta Physiochim., URSS 12, p. 217–222, 1940

USDA Plants Profile. ***Cereus hildmaniannus* K. Schum. hedge cactus.** Disponível em: < <http://plants.usda.gov/java/profile?symbol=CEHI3>>. Acesso em: 17 de novembro de 2013.

VANDRESEN, Solange. **Purificação parcial de inulina obtida a partir de yacon e recuperação de compostos antioxidantes por processos de sorção.** 2011, 175 p. Tese (Doutorado Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis –SC.

WALLACE, Rob S. **Molecular systematic study of the Cactaceae: using chloroplast DNA variation to elucidate Cactus phylogeny.** Bradleya, 13, p. 1-12, 1995.

WANG, Li; ZHANG, Junping; WANG, Aiqin. **Fast removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto chitosan-**

g-poly (acrylic acid)/attapulgite composite. Desalination, 266, p. 33–39, 2011.

YANG, Haiping; YAN, Rong; CHEN, Hanping; LEE, Dong Ho; ZHENG, Chuguang. **Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis** Fuel, 86, p. 1781–1788, 2007.

YUNES, S. **Explanation and Application of the Physisorption and the Chemisorption Techniques in the Characterization of Solids in General and Catalysts in Particular.** Micromeritics Instruments Corp.; Norcross.; p. 5, 1998.