

II-047 – BIOSORÇÃO DO CORANTE TÊXTIL AMARELO DIRETO ARLE UTILIZANDO CASCA DE CASTANHA DO PARÁ (BERTHOLLETIA EXCELSA)

Anderson Valares dos Anjos⁽¹⁾

Engenheiro Químico pela Universidade do Estado do Amapá - UEAP. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, *Campus Toledo*. Doutorando em Engenharia Química pela UNIOESTE.

Aline Roberta de Pauli⁽²⁾

Doutoranda em Engenharia Química pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, *Campus Toledo*

Ana Paula de Oliveira⁽³⁾

Doutora em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá – UEM, Professor da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, *Campus Francisco Beltrão*

Fabiano Bisinella Scheufele⁽³⁾

Doutor em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá - UEM. Professor Associado da Universidade Federal do Paraná – UFPR, *Campus Palotina*

Aparecido Nivaldo Módenes⁽⁴⁾

Doutor em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Professor titular da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, *Campus Toledo*.

Endereço⁽¹⁾: Rua Panambi, 143 – Jardim La Salle - Toledo - PR - CEP: 30310-760 - Brasil - Tel: (45) 9 9915-8640 - e-mail: andersonengenheirodemolay@gmail.com

RESUMO

Nos últimos anos, as legislações ambientais vêm se tornando cada vez mais específicas e rigorosas, especialmente em relação ao lançamento de efluentes, que podem conter substâncias tóxicas e perigosas ao homem e ao meio ambiente. Em muitos casos, processos convencionais como coagulação-floculação e precipitação não conseguem remover de forma satisfatória esses componentes, como corantes têxteis e fármacos, sendo necessário o uso de técnicas alternativas (complementares) para tratamento e purificação dos efluentes como troca iônica, processos de separação por membranas, processos oxidativos avançados e outros. Entre essas técnicas, a adsorção utilizando materiais de origem biológica, como resíduos agroflorestais, apresenta-se como um procedimento alternativo. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial de adsorção da casca de castanha do Pará para a remoção do corante têxtil amarelo direto Arle. As cascas foram caracterizadas por distribuição granulométrica e técnicas como fisissorção de N₂, pH em ponto de carga (pH_{pcz}) e análise centesimal. Avaliaram-se os efeitos da granulometria e temperatura de secagem das cascas e do pH inicial da solução do corante sobre a capacidade de remoção do adsorvente. Estudou-se a cinética de adsorção do corante pela casca, na concentração inicial de 100 mg/L em solução e a 30°C. Realizou-se o estudo de equilíbrio de adsorção a 30°C. Verificou-se que a casca possui um baixo valor de área específica e volume de poros, pH_{pcz} de 4,70, elevado teor de fibras (55%) e carboidratos (26%) referente a composição lignocelulósica. Notaram-se que as condições experimentais ótimas para remoção do corante pelas cascas foram com o adsorvente sem separação granulométrica e seco a 105°C, com pH inicial 2,0 da solução. O modelo cinético de adsorção de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados cinéticos experimentais. Portanto, verifica-se um potencial uso de casca de castanha do Pará para purificação de efluentes que contenham o corante amarelo direto Arle.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção, Corante, Castanha do Pará, Resíduo agroflorestal.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, mudanças ambientais e climáticas, além de legislações mais rígidas, têm levado indústrias como a têxtil, de papel, couro, petroquímica, farmacêutica e alimentícia, a terem maior preocupação em relação aos seus efluentes gerados (SCHEUFELE et al., 2016). Estes podem apresentar substâncias como metais pesados, fármacos, pesticidas e outras que, em altas concentrações, podem causar malefícios ao ecossistema aquático e prejudicar a saúde humana (KARIM et al., 2014; BANSAL et al., 2015). Entre esses compostos, os corantes têxteis podem ser encontrados em efluentes e são responsáveis por reduzir ou impedir

a passagem de luz solar em rios e lagos, causando a redução da fotossíntese e afetando a vida aquática, sendo necessário então a sua remoção (DÁVILA-JIMÉNEZ et al., 2009). Técnicas como precipitação, coagulação-floculação, separação por membranas, processos oxidativos avançados, técnicas biológicas, processos eletroquímicos e outras são normalmente usadas para o tratamento dos efluentes (LAN et al., 2015).

Entre as técnicas, a adsorção é uma das mais promissoras, pois inibe as propriedades tóxicas e restringe o transporte dos corantes em sistemas aquáticos, além de não gerar lodo residual (MARTINS et al., 2015). Entretanto, a aplicação desta técnica é dificultada devido aos custos associados à produção e regeneração dos adsorventes comerciais, como resinas, zeólitas e carvões ativados. Recentemente, estudos vêm sendo realizados utilizando biomateriais como bactérias, fungos, algas e resíduos agroflorestais e industriais como biosorbentes (MÓDENES et al., 2016). Alguns resíduos como bagaço de laranja (FIORENTIN et al., 2010), casca de amendoim (GONG et al., 2005), casca de arroz, folha de palmeira e aguapé (SADEEK et al., 2015) obtiveram resultados considerados satisfatórios na remoção de corantes e metais pesados.

Entre os resíduos agroflorestais, a casca de castanha do Pará (*Bertholletia excelsa*) é um material abundante e disponível existente na região amazônica, que pode ser usado em diversas aplicações, entre elas em processos de adsorção. A casca tem função de proteger as amêndoas comestíveis e está inserida dentro do fruto da árvore de castanha do Pará, representando aproximadamente 12% do peso médio do fruto. O fruto possui um formato esférico (ouríço), extremamente duro e rígido, sendo que cada fruto forma de 12 a 24 amêndoas (YANG, 2009; LUO et al., 2014). Em 2015, a produção nacional de castanha do Pará foi de aproximadamente 40.643 toneladas, gerando aproximadamente 4.889,35 toneladas de cascas, sendo a região Norte a principal produtora (IBGE, 2016). Com isso, uma grande quantidade de cascas é gerada durante o extrativismo e são descartadas na natureza. Logo, nota-se a necessidade de dar uma finalidade a um resíduo agrícola existente em elevada quantidade e acessível, que pode causar malefícios ao meio ambiente, além de gerar valor agregado a um resíduo. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial de adsorção da casca de castanha do Pará na remoção do corante Amarelo Direto Arle.

MATERIAIS E MÉTODOS

As cascas de castanha do Pará foram originadas da cidade de Macapá – AP, Brasil.

O corante têxtil usado nos experimentos foi o Amarelo Direto Arle, cedido pela empresa AGS Química, localizada em Barueri – SP, Brasil.

Inicialmente, as cascas foram selecionadas para remover impurezas como restos de amêndoas, folhas, insetos, pedras e etc. Em seguida, a material prima foi lavada com água destilada e seca a temperatura ambiente. Depois, a biomassa foi triturada usando um moinho de facas e então novamente lavada e seca.

Uma solução inicial de corante na concentração de 100 mg/L e pH 2,0 foi preparada a partir de uma solução de corante com concentração inicial de 1000 mg/L e também em pH 2,0. O pH da solução foi ajustado utilizando uma solução de HCl na concentração de 1,0 mol/L.

O comprimento de onda (λ) característico e as concentrações iniciais e finais das soluções de corante foram determinadas por espectroscopia de absorção molecular na região ultravioleta e visível (UV-Vis), usando o espectrofotômetro Shimadzu 1800 UV/VIS.

PRIMEIRA ETAPA: CARACTERIZAÇÃO DA CASCA

A casca de castanha do Pará foi caracterizada por distribuição do tamanho das partículas, fisissorção de N₂, pH em ponto de carga zero (pH_{pcz}), análise centesimal.

A distribuição do tamanho das partículas das cascas foi determinada de acordo com o método descrito por Allen (1990), utilizando peneiras da série Tyler com diâmetro de abertura de 9, 12, 20, 28 e 32 mesh (2,0, 1,4, 0,85, 0,6 e 0,5 mm). A análise centesimal do adsorvente foi quantificada em relação ao teor de umidade, cinzas, proteínas, fibras e carboidratos, de acordo com métodos descritos pela AOAC (2000). O pH_{pcz} da casca foi determinado de acordo com o método descrito por Park & Regalbutto (1995), usando um pHmetro

GEHAKA – PG1800. Para isso, 0,1g de biomassa foi adicionada e deixada em contato por 24 h em soluções de NaCl 0,01 mol/L em pH de 1 a 12, usando soluções de HCl 1,0 mol/L e NaOH 1,0 mol/L para ajuste do pH.

RESULTADOS DA PRIMEIRA ETAPA

O resultado da análise granulométrica da casca de castanha do Pará é apresentado da Tabela 1. Nota-se que a maior frequência de partículas de casca ou fração granulométrica ocorre na faixa entre 1,40 a 0,85 mm.

Tabela 1: Análise granulométrica da casca de castanha do Pará.

Faixa Granulométrica (mm)	Fração granulométrica (%) ± desvio
> 2,00	21,9 ± 0,419
2,00 – 1,40	15,5 ± 0,310
1,40 – 0,85	28,6 ± 0,573
0,85 – 0,60	13,7 ± 0,274
0,60 – 0,50	6,1 ± 0,122
< 0,50	15,1 ± 0,302

A partir dos resultados obtidos da análise granulométrica pode-se calcular o diâmetro médio de Sauter (d_s) da casca, de acordo com a equação (1), sendo f_i a fração granulométrica em cada faixa de granulometria (malha) e o diâmetro médio entre as duas peneiras. Assim, o valor de d_s é aproximadamente 0,738 mm.

$$d_s = \frac{1}{\sum x_i/d_i} \quad \text{equação (1)}$$

O resultado da análise de fisissorção de N_2 da casca é apresentado na Tabela 2. Verifica-se uma baixa área específica (A_s) e volume de poros (V_p) da casca, em comparação a outros adsorventes como carvões ativados (400 a 2000 $m^2 g^{-1}$), podendo indicar uma baixa capacidade de adsorção do material (Martins et al., 2015). O diâmetro médio de poros (d_p) resultante sugere a predominância de mesoporos (2 nm < d_p < 50 nm) na casca. Ressalta-se que o valor de d_p da casca é maior que as dimensões do corante estudado (4,0 x 1,1 x 0,8 nm), permitindo assim que as moléculas do adsorbato possam difundir através dos poros da casca e serem adsorvidas na superfície externa e interna do adsorvente (Módenes et al., 2015). Materiais mesoporosos são preferenciais para remoção de macromoléculas, como corante a fármacos.

Tabela 2: Análise de fisissorção de N_2 .

Amostra	Área específica ($m^2 g^{-1}$)	Área específica de microporos ($m^2 g^{-1}$)	Volume total de poros ($cm^3 g^{-1}$)	Volume de microporos ($cm^3 g^{-1}$)	Diâmetro médio de poros (nm)
CCB-IN	0,598	0,420	^a 7,729.10 ⁻⁴	1,571.10 ⁻⁴	5,172

^aEm p/po = 0,986.

A Figura 1 apresenta o pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}) do adsorvente. O pH_{pcz} resultante da casca é 4,70, o que representa que neste pH a carga superficial do material é zero. Em pH menores que 4,70 a carga superficial da casca tende a ser carregada positivamente, enquanto em pH maiores que pH_{pcz} a carga superficial da biomassa é carregada negativamente (Brito et al., 2010).

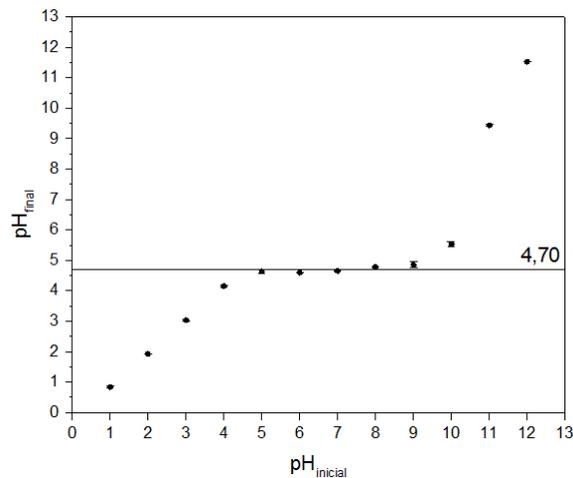


Figura 1: pH_{pez} da casca de castanha do Pará.

A Tabela 3 apresenta o resultado da análise centesimal da casca de castanha do Pará. Verificam-se teores elevados de fibras ($55 \pm 4,7$) e carboidratos ($26 \pm 1,3$), referentes principalmente à lignina, celulose e hemicelulose, confirmando o caráter lignocelulósico do material.

Tabela 3: Análise granulométrica da casca de castanha do Pará.

Parâmetro	Teor (%) \pm desvio
Umidade	$7 \pm 1,3$
Cinzas	$1,5 \pm 0,2$
Proteína bruta	$5 \pm 1,1$
Lipídios totais	$4 \pm 1,0$
Fibra bruta	$55 \pm 4,7$
Carboidratos totais	$26 \pm 1,3$

SEGUNDA ETAPA: TESTES INICIAIS DE REMOÇÃO E CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Com objetivo de avaliar os melhores parâmetros operacionais para o processo de remoção do corante pela casca, realizaram-se testes iniciais de granulometria (sem separação granulométrica e nas faixas entre 2,00 – 1,40, 1,40 – 0,85 e 0,60 – 0,50 mm) e temperatura de secagem (30, 55, 80 e 105°C) da casca e pH (1 a 11) inicial de solução. Para isso, 0,3 g de casca foi misturado com 50 ml de solução de corante na concentração inicial de 100 mg/L, em sistema fechado e em batelada em *Shaker*, sob agitação e temperatura constante e controlada a 150 rpm e 30°C, respectivamente, durante 48 h.

A quantidade de corante adsorvida pela casca foi calculada através da equação resultante do balanço de massa, descrita na Equação (1):

$$q = \frac{V}{m} (C_0 - C_2) \quad \text{equação (1)}$$

sendo q (mg/g) a quantidade de corante removida pela casca, V (L) o volume de solução, m (g) a massa de adsorvente, C_0 e C_2 as concentrações inicial e final de corante na solução, respectivamente.

Utilizando as melhores condições operacionais resultantes dos testes anteriores, avaliou-se a cinética de adsorção do corante pela casca na concentração inicial de 100 mg/L de solução e a 30°C. Foram ajustados os modelos cinéticos de adsorção de Lagergren (pseudo-primeira ordem), Ho & McKay (pseudo-segunda ordem) e Elovich aos dados cinéticos experimentais. As equações de cada modelo são apresentadas na Tabela 4.

Tabela4: Modelos cinéticos de adsorção.

Modelo	Equação	Parâmetros	Referências
Pseudo-primeira ordem	$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q)$	k_1 (1/h) q_e (mg/g)	Lagergren (1989)
Pseudo-segunda ordem	$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q)^2$	k_2 q_e (mg/g)	Ho & McKay (1999)
Elovich	$\frac{dq}{dt} = a e^{-\beta q}$	a (mg/(g.h)) β (g/mg)	Low (196)

RESULTADOS DA SEGUNDA ETAPA

A Tabela 4 apresenta o resultado da avaliação da influência da granulometria da casca de castanha do Pará sobre a capacidade de adsorção (q) do corante amarelo direto Arle. Verifica-se que o valor de q é maior na faixa granulométrica entre 0,60 – 0,50 mm, seguida da casca sem separação. Esta proximidade dos valores pode estar associada à etapa de seleção da amostra de casca não separada, pois pode ocorrer maior utilização do adsorvente com tamanho de partículas menores, devido à dificuldade de um controle manual de seleção das cascas, favorecendo assim o aumento no valor de q . Nota-se também que a diminuição no tamanho de partículas do material aparentemente tende a aumentar a remoção do corante, devido à maior superfície de contato entre a solução contendo o adsorbato e o sólido. Para estudar esse efeito, realizou-se um teste de Tukey de comparação das médias e análise de variância (ANOVA) entre os resultados das cascas na faixa granulométrica de 0,60 – 0,50 mm e sem separação. Para isso, considerou-se como hipótese nula (H_0) que as médias são iguais e a hipótese alternativa (H_1) que as médias são diferentes, com um intervalo de confiança de 95% e nível de significância (α) de 5%. A partir destes testes estatísticos observou-se que a granulometria não é significativa (p -valor (0,073) $>$ α (0,5), não se rejeita H_0). Assim, devido à proximidade de resultados e facilidade de uso, pois neste último caso não há necessidade de fazer uma separação granulométrica, optou-se pelo uso da casca não separada nos demais ensaios, aproveitando toda a biomassa disponível.

Tabela 4: Influência da granulometria da casca de castanha do Pará na capacidade de adsorção do corante amarelo direto Arle.

Faixa granulométrica (mm)	q (mg/g) \pm desvio
Sem separação	8,7 \pm 0,697
2,00 – 1,40	2,6 \pm 0,178
1,40 – 0,85	2,7 \pm 0,107
0,60 – 050	9,8 \pm 0,153

A Tabela 5 apresenta o resultado da influência da temperatura de secagem da casca na capacidade de adsorção do corante. Nota-se que o valor de q é maior na temperatura de secagem de 105°C. Verifica-se também que o valor de q aumenta com a elevação da temperatura. De maneira análoga ao experimento anterior, um teste de Tukey e uma ANOVA também foram realizados, nas mesmas condições descritas anteriormente, constatando-se que a temperatura de secagem influencia de forma significativa a remoção do corante pela casca (p -valor (0,00002) $<$ α (0,5), rejeita-se H_0). Desta forma, as cascas foram secas a 105°C para os próximos testes.

Tabela 5: Influência da temperatura de secagem da casca de castanha do Pará na capacidade de adsorção do corante amarelo direto Arle.

Temperatura de secagem (°C)	q (mg/g) \pm desvio
30	7,8 \pm 0,419
55	8,8 \pm 0,180
80	9,8 \pm 0,170
105	10,9 \pm 0,403

A Tabela 6 mostra o resultado da influência do pH inicial da solução sob a capacidade de adsorção das cascas. Verifica-se que os maiores valores de q ocorrem nos valores de pH de 2,0, 1,0 e 3,0, respectivamente, ou seja, em valores de pH ácidos. Relacionando estes resultados com a caracterização da casca pelo pH_{pcz} , verifica-se que o processo de adsorção é favorecido quando o pH inicial da solução é menor que o pH_{pcz} do adsorvente ($pH_{pcz} = 4,70$). Em contato com soluções com valores de pH menores que o pH_{pcz} , a superfície do adsorvente tende a ficar carregada positivamente, favorecendo a adsorção de compostos com caráter aniônico, ocorrendo uma elevada atração eletrostática entre a superfície positiva da casca e o grupos funcionais de caráter negativo

do corante, especialmente o grupo aniônico sulfonato (SO^{3-}) do corante. De maneira similar aos experimentos anteriores, um teste de Turkey e uma ANOVA foram realizados somente com os resultados de q nos pH 1, 2, 3, com as mesmas condições descritas anteriormente, verificando-se neste caso que o pH inicial da solução influencia de forma significativa na capacidade de adsorção (p -valor ($0,001$) $<$ α ($0,05$), rejeita-se H_0) e que as médias no pH 1 e 3 são iguais.

Tabela 6: Influência do pH inicial da solução de corante amarelo direto Arle na capacidade de adsorção da casca de castanha do Pará.

pH	q (mg/g) \pm desvio
1	$9 \pm 1,072$
2	$13,4 \pm 0,390$
3	$7 \pm 1,041$
4	$6,3 \pm 0,378$
5	$6 \pm 1,585$
6	$6,0 \pm 0,986$
7	$6 \pm 1,169$
8	$6,1 \pm 0,178$
9	$6 \pm 1,015$
10	$6,18 \pm 0,060$
11	$5,1 \pm 0,168$

Durante os experimentos, observou-se o comportamento do pH da solução de corante ao longo do tempo, no qual constatou-se que a variação, quando existente, é muito baixa (aproximadamente $\pm 0,02$), em relação ao pH inicial. Avaliou-se também a influência do pH (2, 7 e 12) da solução, com concentração inicial de 100 mg/L de corante, no comprimento de onda (λ) máximo de absorção de luz no UV-Vis. Notou-se que não houve alteração de λ no pH 2 e 12 (413 nm), porém existe uma leve modificação no pH 7,0 (404 nm). Entretanto, devido à baixa variação (quando existente) entre o pH inicial e final e a maior remoção do soluto em pH 2,0, decidiu-se manter fixo o valor de λ em 413 nm. Assim, manteve-se o valor do pH inicial da solução de corante em 2,0 para os próximos experimentos.

A figura 2 apresenta o resultado da cinética de adsorção do corante pela casca. Foram avaliados os modelos cinéticos de adsorção de Lagergren (pseudo-primeira ordem), Ho & McKay (pseudo-segunda ordem) e Elovich. Analisando somente a Figura 2 verifica-se que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem é o que melhor se ajusta aos dados cinéticos experimentais.

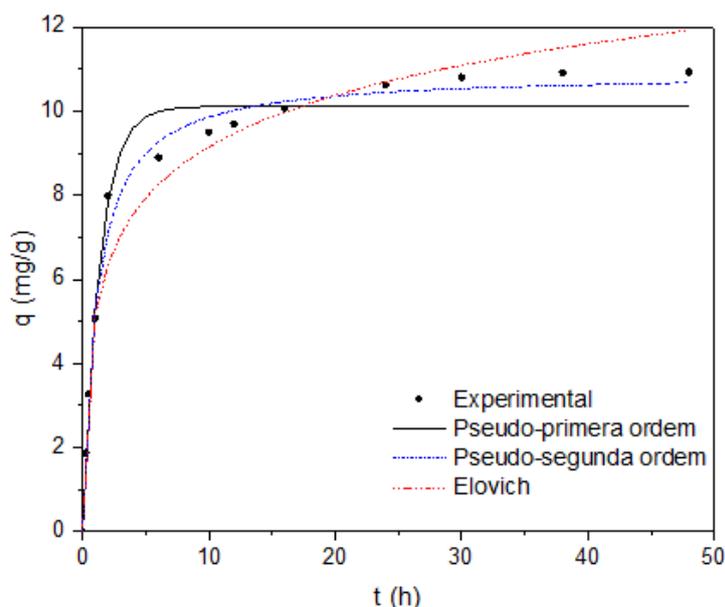


Figura 2: Cinética de adsorção do corante amarelo direto Arle pela casca de castanha do Pará, na concentração inicial de 100 mg/L de solução a 30°C.

Para ratificar o resultado, avaliou-se o valor do coeficiente de determinação (R^2) resultante de cada modelo, apresentado na Tabela 7, junto com os demais parâmetros de cada modelo. Nota-se que o modelo de pseudo-segunda ordem possui o maior valor de R^2 (0,9956), sendo considerado o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais, seguido do modelo de pseudo-primeira ordem (0,9897) e Elovich (0,9811). Nota-se também que os valores de capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) nos modelos de pseudo-primeira (10,1107 mg/g) e pseudo-segunda (10,9087 mg/g) ordem estão próximos aos resultados obtidos nos testes anteriores, ratificando os valores de q .

Tabela 7: Valores dos parâmetros estimados dos modelos cinético de adsorção aos dados experimentais de adsorção do corante amarelo direto Arle pela casca de castanha do Pará.

Modelo	Parâmetro	Valor
Pseudo-primeira ordem	q_e (mg/g)	10,1107
	k_1 (1/h)	0,7433
	R^2	0,9897
Pseudo-segunda ordem	q_e (mg/g)	10,9087
	k_2 (mg/(g.h))	0,0861
	R^2	0,9956
Elovich	α (mg/g.h)	30,9189
	β (g/mg)	0,5648
	R^2	0,9811

O modelo de Lagergren (pseudo-primeira ordem) considera que a velocidade de adsorção do adsorbato em função do tempo é diretamente proporcional à diferença entre a concentração de saturação e ao número de sítios, ou seja, a taxa de ocupação nos sítios de adsorção é proporcional ao número de sítios desocupados (Ozdes et al., 2009). O modelo de Ho & McKay (pseudo-segunda ordem) se fundamenta na capacidade de adsorção no equilíbrio, podendo ser interpretado como um tipo especial de modelo cinético de Langmuir. Neste caso, supõe-se que a concentração de adsorbato é constante em relação ao tempo e a quantidade de sítios ativos na superfície depende da quantidade de adsorbato retido no equilíbrio. Este modelo assume que a etapa limitante do processo pode ser uma quimisorção, que envolve a partilha ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato (Toor & Jin, 2012; Pezoti Junior et al., 2014). Apesar de ter sido desenvolvido para representar interações entre um sólido e um gás, o modelo de Elovich tem sido eficaz para descrever processos que envolvem um sólido e um líquido. O modelo considera que a superfície sólida do adsorvente é energeticamente heterogênea e que o processo de dessorção e as interações entre as espécies adsorvidas não influenciam significativamente a cinética de adsorção. O modelo de Elovich normalmente considera que o processo de adsorção é predominantemente químico (Pezoti Junior et al., 2014).

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

A casca de castanha do Pará é um material predominantemente lignocelulósico e mesoporoso, com baixa área específica e volume de poros, com valor de pH_{pzc} de 4,70.

O uso de adsorvente com menor granulometria e maior temperatura de secagem, em contato com uma solução em pH mais ácidos (2, 1 e 3, respectivamente) favorece o processo de adsorção do corante pela casca.

O modelo cinético de Ho & McKay (pseudo-segunda ordem) foi o que melhor se ajustou aos dados cinéticos experimentais, indicando um processo de natureza predominantemente química (quimisorção).

Desta forma, verifica-se um potencial de adsorção da casca de castanha do Pará para o tratamento de efluentes que contenham o corante amarelo direto Arle.

Para futuros trabalhos, recomenda-se avaliar o efeito de tratamentos químicos das cascas de castanha do Pará com ácidos como H_3PO_4 e H_2SO_4 e bases como NaOH e KOH, sob a capacidade de adsorção dessa biomassa, na remoção do corante amarelo direto Arle.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALLEN, T. Particle Size Measurement. London: Chapman & Hall, 1990.
2. AOAC. Official methods of analysis of AOAC international. Association Official Analytical Chemistry International, 2000.
3. BANSAL, P., CHAUDHARY, G.R., Mehta, S.K. *Comparative study of catalytic activity of ZrO₂ nanoparticles for sonocatalytic and photocatalytic degradation of cationic and anionic dyes. Chemical Engineering Journal*, v.280, p.475-485, 2015.
4. BRITO, S.M.deO., ANDRADE, H.M.C., SOARES, L.F., AZEVEDO, R.P.de. *Brazil nut Shell as a new biosorbent to remove methylene blue and indigo carmine from aqueous solutions. Journal of Hazardous Material*, v.174, p.84-92, 2010.
5. DÁVILA-JIMÉNEZ, M.M., ELIZALDE-GONZÁLEZ, M.P., HERNÁNDEZ-MONTOYA, V. *Performance of mango seed adsorbents in the adsorption of anthraquinone and azo acid dyes in single and binary aqueous solutions. Bioresource Technology*, v.100, p.6199-6206, 2009.
6. FIORENTIN, L.D., TRIGUEIROS, D.E.G., MÓDENES, A.N., ESPINOZA-QUIÑONES, F.R., PEREIRA, N.C., BARROS, S.T.D, SANTOS, O.A.A. *Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying orange in batch system: Kinetic and equilibrium modeling. Chemical Engineering Journal*, v.163, p.68-77, 2010.
7. GONG, R., DING, Y., LI, M., YANG, C., LIU, H., SUN, Y. *Utilization of powdered peanut hull as biosorbent for removal of anionic dye from aqueous solution. Dyes and Pigments*, v.64, p.187-192, 2005.
8. HO, Y.S., McKAY, G. *Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochemistry*, v.34, p.451-465, 1999.
9. IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <www.sidra.ibge.gov.br/bda/tabela/protabl.asp?c=289&z=p&o=31&i=P>. Acesso em 24 de nov 2016.
10. KARIM, Z., MATHEW, A.P., GRAHN, M., MOUZON, J., OKSMAN, K. *Nanoporous membranes with cellulose nanocrystal as functional entity in chitosan: Removal of dyes from water. Carbohydrates Polymers*, v.112, p.668-676, 2014.
11. LAGERGREN, S. *About the theory of so-called adsorption of soluble substances. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingark*, v.24, p.1-39, 1898.
12. LAN, H., WANG, A., LIU, R., LIU, H., QU, J. *Heterogenous photo-Fenton degradation of acid red B over Fe₂O₃ supported on activated carbon fiber. Journal of Hazardous Materials*, v.285, p.167-172, 2015.
13. LOW, M.J.D. *Kinetics of chemisorption of gases on solids. Chemical Reviews*, v.60, p.267-312, 1960.
14. LUO, J., TANIWAKI, M.H., IAMANAKA, B.T., VOGEL, R.F., NIESSEN, L. *Application of loop-mediated isothermal amplification assays for direct identification of pure cultures of Aspergillus flavus, A. nomenclus, and A. caelatus and for their rapid detection in shelled Brazil nuts. International Journal of Food Microbiology*, v.172, p.5-12, 2014.
15. MARTINS, A.C., PEZOTI, O., CAZETTA, A.L., BEDIN, K., YAMAZAKI, D.A.S., BANDOCH, G.F.G., ASEFA, T., VISENTAINER, J.V., ALMEIDA, V.C. *Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells: Kinetic and equilibrium studies. Chemical Engineering Journal*, v.260, p.291-299, 2015.
16. MÓDENES, A.N., OLIVEIRA, A.P. de, ESPINOZA-QUIÑONES, F.R., TRIGUEIROS, D.E.G., KROUMOV, A.D., BORBA, C.E., HINTERHOLZ, C.L., BERGAMASCO, R. *Potential of Salvinia auriculata biomass as biosorbent of the Cr(III): directed chemical treatment, modeling and sorption mechanism study. Environmental Technology*, v. , p.1-15, 2016.
17. OZDES, D., GUNDOGDU, A., KEMER, B., DURAN, C., SENTURK, H.S., SOYLAK, M. *Removal of Pb(II) ions from aqueous solution by waste mud from copper mine industry: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. Journal of Hazardous Materials*, v.166, p.1480-1487, 2009.
18. PARK, J., REGALBUTO, J.R. *A simple, accurate determination of oxide PZC and the strong buffering effect of oxide surfaces at incipient wetness. Journal of Colloid and Interface Science*, v.175, p.239-252, 1995.
19. PEZOTI JUNIOR, O., CAZETTA, A.L., SOUZA, I.P.A.F., BEDIN, K.C., MARTINS, A.C., SILVA, T.L.; ALMEIDA, V.C. *Adsorption studies of methylene blue onto ZnCl₂-activated carbon produced from buriti shells (Mauritia flexuosa L.). Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v.20, p.4401-4407, 2014.
20. SADEEK, A.A., NEGM, N.A., HEFNI, H.H.H., WAHAB, M.M.A. *Metal adsorption by agricultural biosorbents: Adsorption isotherm, kinetic and biosorbents chemical structures. International Journal of Biological Macromolecules*, v.81, p.400-409, 2015.

21. SCHEUFELE, F.B., MÓDENES, A.N., BORBA, C.E., RIBEIRO, C., ESPINOZA-QUIÑONES, F.R., BERGAMASCO, R., PEREIRA, N.C. *Monolayer-multilayer adsorption phenomenological model: Kinetics, equilibrium and thermodynamic*. *Chemical Engineering Journal*, v.284, p.1328-1341, 2016.
22. TOOR, M., JIN, B. *Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye*. *Chemical Engineering Journal*, v.187, p.79-88, 2012.
23. YANG, J. *Brazil nuts and associated health benefits: A review*. *LWT – Food Science and Technology*, v.42, p.1573-1580, 2009.