

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL



INSTITUTO DE QUÍMICA



**CASCA DE PINHÃO - *IN NATURA* E CARVÃO ATIVO -
ADSORVENTES PARA REMOÇÃO DE CORANTES
EM EFLUENTES AQUOSOS**

Tatiana Calvete

Tese de Doutorado

Porto Alegre-RS

Abril de 2011

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

TATIANA CALVETE

**CASCA DE PINHÃO - *IN NATURA* E CARVÃO ATIVO -
ADSORVENTES PARA REMOÇÃO DE CORANTES
EM EFLUENTES AQUOSOS**

**Prof. Dr. Éder Cláudio Lima
Orientador**

**Porto Alegre-RS
Abril 2011**

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre agosto/2008 a março/2011, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob orientação do Professor Doutor Éder Cláudio Lima. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora.

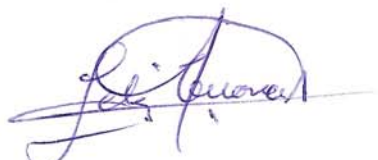
Comissão Examinadora:



Profª Drª Célia Regina Granhen Tavares



Prof. Dr. Edison Valmir Benvenuti



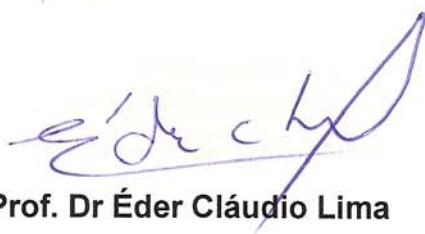
Profª Drª Leliz Ticona Arenas



Profª Drª Irene T. Santos Garcia



Prof. Dr. Éder Cláudio Lima



Orientador Prof. Dr Éder Cláudio Lima



Doutoranda Tatiana Calvete

Aos meus pais, Renê e Lara,
que não mediram esforços para que eu
alcançasse meus sonhos...

Aos meus irmãos, Michele e Edward, por
me ensinarem a lutar pelos meus sonhos...

Ao meu amor Marcos,
por fazer parte dos meus sonhos...

...Dedico.

Seja a mudança que você deseja ver no mundo.
Mahatma Gandhi

AGRADECIMENTOS

É com muita satisfação que agradeço a todas as pessoas que me apoiaram, me incentivando a sempre persistir nos meus objetivos e nunca duvidar do meu potencial. A verdadeira realização é ter alguém com quem compartilhar a alegria da conquista.

Ao prof. Éder Cláudio Lima, pela orientação, pelo exemplo de competência, dedicação e seriedade a ser seguido.

Aos professores da comissão examinadora da tese e da qualificação do doutorado, Célia Regina Granhen Tavares, Edilson Valmir Benvenuti, Irene T. Santos Garcia, Leliz Ticona Arenas, Maria do Carmo Martins Alves e Tania Maria Haas Costa, pelas sugestões e discussão proferida a respeito dos resultados obtidos, sempre com o objetivo de aprimorar o trabalho desenvolvido.

Aos meus pais, Renê e Iara Maria Eickstaedt, por terem me ensinado o que sei de melhor. Obrigada pelo seu amor, sua confiança e seu incentivo nas horas em que tudo parecia impossível. Obrigada mãe, por tudo que fizeste por mim. Tua dedicação e força de vontade sempre me inspiraram. Obrigada pai, pela alegria e otimismo contagiante, por me mostrar que a beleza da vida está em fazer o que se gosta, e sempre fazer o melhor.

Ao meu amor, Marcos, pelo companheirismo, pela paciência, pelo carinho e apoio. Tudo fica mais simples e agradável ao teu lado. Obrigada por compartilhar comigo parte da tua sabedoria e do teu entusiasmo e me fazer recordar que o mundo visto pelos olhos de um químico é mais instigante e interessante. Eu te amo e te admiro muito!

Aos meus irmãos, Edward e Michele, por me mostrarem que é preciso ter coragem para lutar sempre por nossos sonhos, estejam esses sonhos onde estiverem. Sua determinação me motiva a seguir em frente, em busca dos meus ideais. Sinto muito orgulho e saudades de vocês, manos amados.

À Sidonia e à Janice pela bondade infindável, pelo suporte emocional, pelos conselhos, pelos fortes abraços.

Às grandes amigas, Cíntia, Lisa, Fabo e Liana, por compreenderem minha ausência nesse período. Obrigada pela força, pelo ombro amigo, pelas risadas, pelos momentos de desabafo e descontração. Amigas de sempre e para sempre.

Às colegas do laboratório de Química Analítica Ambiental, Natali, Betina, Bruna, Nathália, Camila, Thaís, Marta e Ísis, pela colaboração nos trabalhos,

pela dedicação e companhia. Especial agradecimento à Natali, pelas interessantes discussões acerca dos resultados, pelo auxílio na organização dos procedimentos e cronogramas, pela parceria e amizade. Tenho muito orgulho em ter feito parte dessa equipe.

Aos amigos, Jorge, Júlio, Antonio e Ronaldo, pelo companheirismo, pelas palavras de estímulo e conselhos proferidos ao longo dessa caminhada rumo ao conhecimento e pelas boas risadas.

Às amigas, Marla, Márcia, Júlia e Ana Paula, pelas mensagens de entusiasmo e por sua valiosa amizade.

As professoras Annelise Engel Gerbase, Emilse Maria Agostini Martini e Suzana Trindade Amaral pela confiança, carinho e consideração. Foi muito bom trabalhar ao seu lado.

Aos professores Sílvio Luís Pereira Dias e Maria Augusta de Luca pelo incentivo e reconhecimento. Aos demais professores que contribuíram para minha formação acadêmica.

Aos técnicos administrativos do Instituto de Química pelo excelente serviço prestado à comunidade acadêmica.

À Diretora da Escola de Engenharia, Denise Carpena Coitinho Dal Molin, e à Chefe do Departamento de Engenharia Química, Isabel Critina Tessaro, que incentivaram minha capacitação e permitiram a realização deste Doutorado.

Aos queridos colegas do Departamento de Engenharia Química, pelo incentivo, pelas gentilezas, pelos sorrisos, pelas lindas flores enviadas. Obrigada por proporcionarem um agradável ambiente de trabalho, fundamentado na colaboração e no respeito. Vocês contribuíram para resgatar meu orgulho em fazer parte desta Universidade.

À batalhadora sociedade brasileira. Tenham a certeza de que seus impostos foram bem empregados.

Ao bom Deus, por tudo isso e muito mais, muito obrigada!

LISTA DE TRABALHOS GERADOS A PARTIR DOS RESULTADOS DESCRITOS NA TESE

Tatiana Calvete, Eder C. Lima, Natali F. Cardoso, Silvio L.P. Dias, Flavio A. Pavan, “*Application of carbon adsorbents prepared from the Brazilian pine-fruit-shell for the removal of Procion Red MX 3B from aqueous solution—Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies.*” **Chemical Engineering Journal** **2009**, *155*, 627–636.

DOI: [10.1016/j.cej.2009.08.019](https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.08.019).

Tatiana Calvete, Eder C. Lima, Natali F. Cardoso, Júlio C.P. Vaghetti, Silvio L.P. Dias, Flavio A. Pavan, “*Application of carbon adsorbents prepared from Brazilian-pine fruit shell for the removal of reactive orange 16 from aqueous solution: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies.*” **Journal of Environmental Management** **2010**, *91*, 1695-1706.

DOI: [10.1016/j.jenvman.2010.03.013](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.03.013).

Tatiana Calvete, Eder C. Lima, Natali F. Cardoso, Silvio L.P. Dias, Emerson S. Ribeiro, “*Removal of Brilliant Green Dye from Aqueous Solutions Using Home Made Activated Carbons.*” **CLEAN – Soil, Air, Water** **2010**, *38(5–6)*, 521–532.

DOI: [10.1002/clen.201000027](https://doi.org/10.1002/clen.201000027).

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE	5
2.1.1 Produto Têxtil	7
2.1.2 Corantes	11
2.2 MÉTODOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS	17
2.2.1 Tratamentos Biológicos	18
2.2.2 Coagulação	18
2.2.3 Floculação	21
2.2.4 Tecnologias com Membrana	22
2.2.5 Processos Oxidativos	23
2.2.6 Adsorção	26
2.2.7 Adsorventes	39
3 OBJETIVO	51
4 PARTE EXPERIMENTAL	52
4.1 MATERIAIS E MÉTODOS	52
4.2 PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES	54
4.3 CAPACIDADE DE REMOÇÃO DE CORANTES DE UM EFLUENTE SINTÉTICO	59
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	60
4.4.1 Análise Granulométrica	60
4.4.2 Determinação da Área Superficial Específica dos Adsorventes	61
4.4.3 Determinação do Volume e Distribuição dos Poros dos Adsorventes	63
4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura	65
4.4.5 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	66
4.4.6 Análise Termogravimétrica	66
4.4.7 Determinação do Potencial de Carga Zero	66
4.4.8 Estudos de Adsorção	67
4.4.9 Avaliação Estatística dos Parâmetros Cinéticos e das Isotermas de Adsorção	69
5 CONCLUSÃO	71
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72
Anexo 1 - <i>Chemical Engineering Journal</i> 2009, 155, 627–636	77
Anexo 2 - <i>Journal of Environmental Management</i> 2010, 91, 1695-1706	82
Anexo 3 - <i>CLEAN – Soil, Air, Water</i> 2010 38(5–6), 521–532	95

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1. Representação esquemática do mecanismo suposto para adsorção do adsorvato pelo adsorvente</i>	27
<i>Figura 2. Representação esquemática das isotermas de adsorção</i>	29
<i>Figura 3. Fluxograma da produção de carvão ativado</i>	44
<i>Figura 4. Fórmula estrutural plana do corante Laranja Reativo 16 (RO-16)</i>	52
<i>Figura 5. Fórmula estrutural plana do corante Vermelho de Prociona (PR-3B)</i>	53
<i>Figura 6. Fórmula estrutural plana do corante Verde Brilhante (BG)</i>	53
<i>Figura 7. Fluxograma de preparação do adsorvente in natura (PW)</i>	55
<i>Figura 8. Fluxograma de preparação do adsorvente carbonizado (C-PW)</i>	56
<i>Figura 9. Fluxograma de preparação do carvão ativado química e fisicamente [AC-PW (CPAC)]</i>	57
<i>Figura 10. Fluxograma de preparação do carvão ativado quimicamente (CAC)</i>	58
<i>Figura 11. Frações retidas na série de peneiras Tyler</i>	60

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1. Padrões de potabilidade do CONAMA</i>	6
<i>Tabela 2. Denominação e descrição das principais fibras e filamentos têxteis</i>	8
<i>Tabela 3. Classificação de corantes conforme o Colour Index</i>	16
<i>Tabela 4. Composição química do efluente sintético</i>	59
<i>Tabela 5. Aberturas das malhas da série Tyler</i>	61

LISTA DE ABREVIATURAS

AC-PW (ou CPAC): adsorvente obtido a partir da carbonização, seguida da ativação química e física da casca de pinhão;

BET: método de Brunauer, Emmet e Teller para determinação de área superficial específica;

BG: corante Verde Brilhante;

BJH: método de Barret, Joyner e Halenda para determinação de distribuição do volume de poros;

CA: carvão ativado;

CAC: adsorvente obtido a partir da ativação química da casca de pinhão;

CCC: capacidade de carga dos colóides;

CI: Colour Index – índice de corantes do Catálogo da Society of Dyers and Colourists;

COT: carbono orgânico total;

DBO: demanda bioquímica de oxigênio, expressa a quantidade de oxigênio utilizada por microrganismos aeróbios para oxidar biologicamente a matéria orgânica;

DQO: demanda química de oxigênio, expressa a quantidade de oxigênio utilizada para oxidar quimicamente a matéria orgânica;

DTG: curvas das derivadas termogravimétricas;

F_{error}: função erro.

FTIR: espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier;

IES: imagem em elétrons secundários;

IUPAC: Internationa

I Union of Pure and Applied Chemistry;

MEV: microscopia eletrônica de varredura;

MS: Ministério da Saúde;

pH_{pzc}: potencial de carga zero;

POAs: processos oxidativos avançados;

PR-3B: corante Vermelho de Procion MX 3B;

PW: casca de pinhão cozida; secada, moída e peneirada;

RO-16: corante Laranja Reativo 16;

STD: sólidos totais dissolvidos;

TGA: curvas termogravimétricas.

RESUMO

Este trabalho foi conduzido no sentido de verificar a eficiência de remoção de corantes têxteis por meio do processo de adsorção em batelada utilizando adsorventes preparados a partir da casca do pinhão, pseudofruto da árvore *Araucaria angustifolia*.

Os materiais foram obtidos por carbonização com ácido e ativação química e física da casca de pinhão, um resíduo alimentar que comumente é desprezado. A casca de pinhão *in natura* (PW), o material carbonizado (C-PW) e os carvões ativados (CAC e AC-PW/CPAC) foram empregados na remoção de corantes têxteis de solução aquosa. Durante as etapas de ativação foram ajustados o fluxo de gás de arraste no reator, a taxa de aquecimento e a temperatura final, a fim de se obter carvões ativados com elevada área superficial específica e alta capacidade de adsorção. O processo de carbonização e a ativação conferiram aos materiais uma área superficial específica superior à do material de partida, PW.

Para a adsorção dos corantes laranja reativo, vermelho de prociona e verde brilhante foram necessários diferentes tempos de equilíbrio dependendo do adsorvente utilizado. Os carvões ativos foram os materiais que adsorveram o maior percentual de corante em menor tempo de contato. Os modelos de isoterma de Sips e cinético de ordem fracionária de Avrami foram os que melhor se ajustaram aos dados experimentais. Pelo modelo de difusão intrapartícula foi verificado que a adsorção envolveu mais de uma etapa cinética, a primeira correspondendo à difusão intrapartícula e a segunda atribuída à difusão através dos poros do adsorvente seguida pelo estabelecimento do equilíbrio.

As faixas de pH favoráveis à remoção dos corantes laranja reativo e

vermelho de prociona pelo C-PW e AC-PW foram coincidentes com seus potenciais de carga zero, mostrando que o mecanismo de interação foi eletrostático. O desempenho dos carvões ativados CAC e CPAC na remoção do corante verde brilhante foi efetivo numa faixa de pH mais ampla, variando de 2,0 a 10,5, evidenciando a interação do corante com os anéis aromáticos dos adsorventes.

Os adsorventes removeram um alto percentual de corantes têxteis presentes em um efluente sintético, indicando alta capacidade de adsorção, equivalente à de carvões ativos comerciais de alta qualidade a baixo custo de obtenção.

A entalpia e a entropia de adsorção dos corantes têxteis pelos adsorventes obtidos foram determinadas em experimentos de adsorção nas temperaturas de 298 K a 323 K, utilizando a constante de equilíbrio de Sips (K_S). A magnitude da entalpia foi consistente com uma interação física entre o adsorvente e o adsorvato. Os valores negativos de ΔG indicaram que a adsorção foi espontânea e favorável para todas as temperaturas. Os valores positivos de ΔS° confirmaram a preferência das moléculas dos corantes pela superfície dos adsorventes e sugeriram mudanças estruturais ou acomodações no complexo de adsorção carbono-corante.

ABSTRACT

This study was conducted in order to verify the efficiency of removal of textile dyes using the batch adsorption process using adsorbents prepared from the Brazilian pine-fruit-shell, *Araucaria angustifolia*.

The materials were obtained by acid carbonization and chemical and physical activation from the Brazilian pine-fruit-shell, a food waste that is often overlooked. The Brazilian pine-fruit-shell (PW), the carbonaceous material (C-PW) and the activated carbon materials (CAC and AC-PW/CPAC) were tested as adsorbents for the removal of textile dyes from aqueous solution. During the stages of activation, the flow of carrier gas in the reactor, the heating rate and the final temperature were adjusted, in order to obtain activated carbons with high specific surface area and high adsorption capacity. The carbonization and the activation process produced materials with specific surface area higher than the starting material, PW.

The contact time required to obtain the adsorption equilibrium using C-PW and AC-PW as adsorbents was different. The activated carbonaceous materials adsorbed the highest percentage of dye in less contact time. The Avrami fractionary order kinetic model provided the best fit to experimental data compared with other models. Equilibrium data were better fit to the Sips isotherm model using C-PW and AC-PW as adsorbents. The intra-particle diffusion model showed that the adsorption processes involve more than one single kinetic stage. The first linear part can be attributed to intra-particle diffusion and the second stage is the diffusion through smaller pores, which is followed by the establishment of equilibrium.

The points of zero charge for both adsorbents confirm the ranges of optimal pH values for orange reactive and procion red removal from aqueous

solution, showing an electrostatic interaction. The brilliant green dye amount adsorbed per unit of mass was practically constant for the pH values ranging from 2.0 to 10.5. It reinforced the hypothesis that the mechanism of adsorption should take place by the interaction of the dye with the aromatic rings of the activated carbon.

The adsorbents removed a high percentage of textile dyes present in a synthetic effluent, indicating high adsorption capacity, equivalent to that of high quality commercial coal, with low production cost.

The enthalpy and entropy of adsorption of textile dyes were obtained from adsorption experiments ranging from 298 to 323 K, using Sips equilibrium constant (K_s). The magnitude of enthalpy is consistent with a physical interaction of an adsorbent with an adsorbate. Enthalpy changes (ΔH°) indicate that adsorption followed endothermic processes. Negative values of ΔG indicate that dye adsorption by activated carbon materials is a spontaneous and favorable process for all studied temperatures. Enthalpy changes indicate that adsorption followed endothermic processes. The positive values of ΔS° confirm a high preference of dyes molecules for the carbon surface of adsorbents and also suggest the possibility of some structural changes or readjustments in the dye-carbon adsorption complex. Besides, it is consistent with the dehydration of dye molecule before its adsorption to carbon surface, and the releases of these water molecules to the bulk solution.

1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso de grande valor para qualquer povo ou nação, seja por questões básicas de sobrevivência, seja por razões estratégicas, que estão, muitas vezes, ligadas à soberania dos países, ou mesmo por questões culturais, relacionadas ao modo de vida, e, por esses motivos, é sempre tratada como assunto de Estado. Nesse contexto, necessidade, consumo e escassez são, comumente, discutidos paralelamente [1,2].

Com freqüência, ouvem-se, nos meios de comunicação, notícias relacionadas à água, ou pela escassez do recurso, ou pelo uso inadequado ou, ainda, em razão de conflitos gerados por disputas que já vêm ocorrendo em torno da água e que, ao que tudo indica, serão cada vez mais comuns. Muitas vezes, as manchetes se devem à contaminação dos mananciais – freqüentemente, de forma irremediável [2].

Estima-se que o Brasil concentre entre 12% e 16% do volume total de recursos hídricos do planeta Terra [3]. Embora essa seja uma participação expressiva, os recursos não são distribuídos de forma homogênea e encontram-se ameaçados por fatores socioeconômicos diversos.

A situação das águas no Brasil envolve problemas de quantidade e qualidade. Os sistemas de águas continentais de superfície e os aquíferos subterrâneos têm sofrido pressão permanente, seja pelos usos múltiplos, seja pela exploração excessiva ou pelo acúmulo de impactos de várias magnitudes e origens. Desmatamento; despejo de esgotos domésticos; despejo de resíduos agrícolas como pesticidas e herbicidas; canalização de rios e construção de barragens; erosão e, especialmente, descarga de corantes e de metais pesados com alta toxicidade, atuam na redução da biodiversidade aquática, comprometem o abastecimento público, aumentam os custos de tratamento e tornam muito complexo o gerenciamento das águas [3].

Dois dos principais desafios para o Brasil são garantir o suprimento adequado de água para municípios de pequeno porte e para grandes regiões metropolitanas, onde, além da escassez, os recursos hídricos correm riscos crescentes de contaminação [3].

O Ministério da Saúde, por meio de portarias (Portarias MS nº36/1990, n.º1469/2000 e, mais recentemente, a nº518/2004), tem procurado estabelecer padrões de qualidade para os diversos parâmetros que caracterizam uma água própria para o consumo humano [4,5]. Entretanto, as dificuldades de ordem prática para atender a essas determinações legais são consideráveis, uma vez que exigem dos órgãos públicos de saneamento a manutenção de uma estrutura que os mesmos quase sempre não têm condições de manter [6].

Seja qual for a razão – técnica, econômica ou política –, o fato é que o Estado brasileiro, em geral, tem tido dificuldades em conferir qualidade à água distribuída à população [2]. Além disso, quando o assunto é saneamento básico, é possível que as maiores preocupações fiquem por conta dos mais de 30% de domicílios sem rede coletora de esgotos e também sem fossa séptica, o

que, de imediato, tem conseqüências muito sérias [2].

Para complementar esse quadro, o desenvolvimento industrial aumentou consideravelmente o volume de resíduos contendo espécies nocivas à saúde humana e a outros organismos vivos. Entre os vários setores industriais responsáveis pela poluição do meio hídrico natural, o setor de acabamentos da indústria têxtil merece um destaque especial, pois utiliza grande quantidade de água e de produtos químicos, gerando enorme volume de efluentes coloridos.

O efluente resultante de um processo de tingimento contém uma grande variedade de produtos, como agentes dispersantes, transportadores, sais, emulsionantes, agentes de equalização e compostos organometálicos contendo metais pesados. Geralmente, apresenta baixa demanda bioquímica de oxigênio (DBO), elevada demanda química de oxigênio (DQO) e forte coloração [7].

Os efluentes corados, quando lançados nos rios, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental diminuindo a transparência da água e impedindo a penetração da radiação solar com diminuição da atividade fotossintética [8,9]. Além disso, alguns corantes podem causar alergia, irritação cutânea, câncer e mutações [10,11].

A elevada estabilidade biológica dos corantes dificulta sua degradação pelos sistemas de tratamento convencionais empregados. A escolha do método a ser utilizado depende de vários fatores como o tipo de corante a ser removido; a composição química e a concentração do efluente e o destino dos subprodutos formados. Cada procedimento apresenta suas limitações e a combinação de vários processos geralmente é necessária, uma vez que os corantes são resistentes à degradação e são fotoestáveis [7,12].

Para responder a desafios como esses, solucionar os problemas e prever impactos são necessários avanços tecnológicos, como a busca por adsorventes

alternativos, de baixo custo e fácil obtenção, com alta capacidade de adsorção de corantes, que possam ser utilizados nos processos de remediação [3].

O Brasil apresenta um grande potencial industrial e agrícola e gera muitos produtos secundários que, na maioria das vezes, são simplesmente descartados. Esses subprodutos apresentam uma grande variedade de grupos funcionais que, provavelmente, podem adsorver componentes tóxicos presentes nos efluentes têxteis. Sua utilização como adsorventes pode se constituir uma união vantajosa para o país, principalmente do ponto de vista ambiental.

A caracterização, o estudo da capacidade de adsorção e a otimização do processo de interação entre o adsorvato e o adsorvente são imprescindíveis para que tais subprodutos possam vir a ser utilizados de forma competitiva ou, até mesmo, substituir os materiais habitualmente empregados no tratamento de efluentes contendo corantes.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção do texto será apresentada a revisão da literatura existente sobre produtos e efluentes têxteis e principais corantes empregados. Serão abordados os principais métodos de tratamento desse tipo de efluentes.

2.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

As indústrias têxteis geram efluentes com composição extremamente heterogênea e uma grande quantidade de material tóxico e persistente, o que torna seu tratamento bem complexo. Os processos de tinturaria e lavagem são as principais fontes de poluição da água, sendo produzidos de 45 a 65 litros de água por quilograma de tecido processado [13].

Esses efluentes caracterizam-se por apresentar uma forte coloração, uma vez que parte do corante inicial não é fixada à fibra durante o processo de tingimento. A cor de uma água pode ser um indicativo de seu grau de poluição. De um modo geral, águas de cor elevada apresentam uma alta demanda química e bioquímica de oxigênio. Apresentam alta quantidade de sólidos suspensos, pH flutuante, temperatura elevada, alta concentração de matéria

orgânica, considerável quantidade de metais pesados, compostos orgânicos clorados e surfactantes [14].

A legislação tem se tornado cada vez mais restritiva, evoluindo continuamente no estabelecimento de padrões específicos para o enquadramento de corpos de água, assim como de condições e padrões para o lançamento de efluentes (resoluções CONAMA nº 357/2005 e nº 397/2008) apresentados resumidamente na Tabela 1 [adaptado de 15,16].

Tabela 1. Padrões de potabilidade do CONAMA

Parâmetros	Valor máximo
Físicos e organolépticos	
Cor	Até 15 mg/L Pt ^a
Turbidez	Até 40 UNT ^b
Sabor	nenhum
Odor	nenhum
Alcalinidade	250 mg.L ⁻¹
pH	6,0 a 9,0
Químicos	
Alumínio	0,1 mg.L ⁻¹ Al
Arsênio total	0,01 mg.L ⁻¹ As
Chumbo	0,01 mg.L ⁻¹ Pb
Cloretos total	250 mg.L ⁻¹ Cl
Ferro dissolvido	0,3 mg.L ⁻¹ Fe
Sólidos totais dissolvidos	500 mg.L ⁻¹
DBO (5 dias a 20°C)	até 3 mg.L ⁻¹ O ₂
OD	não inferior a 6 mg.L ⁻¹ O ₂

Notas: ^{a)} A unidade de cor é expressa em mg/L de Pt-Co ou graus Hazen, °H.

^{b)} UNT = unidades nefelométricas de turbidez.

A composição média dos efluentes têxteis pode ser dada por: sólidos totais na faixa de 1000 mg.L⁻¹ a 1600 mg.L⁻¹; DBO de 200 mg.L⁻¹ a 600 mg.L⁻¹;

alcalinidade total de 300 mg.L⁻¹ a 900 mg.L⁻¹ e sólidos em suspensão de 30 mg.L⁻¹ a 50 mg.L⁻¹ [13]. Esses valores são superiores aos estabelecidos pelas resoluções CONAMA nº 357/2005 e nº 397/2008 [15,16].

2.1.1 Produto Têxtil

É considerado produto têxtil aquele que, em estado bruto, semi-beneficiado, beneficiado, semi-manufaturado, manufaturado, semi-confeccionado ou confeccionado, seja composto exclusivamente de fibras ou filamentos têxteis [17]. Ademais, são considerados produtos têxteis os seguintes:

- Produtos que possuam, pelo menos, 80% de sua massa constituída por fibras ou filamentos têxteis;
- Revestimentos de móveis, colchões, travesseiros, almofadas, artigos de acampamento, revestimentos de pisos e forros de aquecimento para calçados e luvas, cujos componentes têxteis representem, pelo menos, 80% de sua massa;
- Produtos têxteis incorporados a outros produtos, dos quais passem a fazer parte integrante e necessária, exceto calçado.

2.1.1.1 Fibra e Filamento Têxtil

Fibra ou filamento têxtil é todo elemento natural de origem vegetal, animal ou mineral, assim como todo componente químico artificial ou sintético, que pela alta proporção entre seu comprimento e diâmetro, e, ainda, por suas características de flexibilidade, suavidade, alongamento e finura, o tornem apto a aplicações têxteis. Os nomes genéricos das fibras e dos

filamentos e suas características físico-químicas são os constantes da Tabela 2 [17].

Tabela 2. Denominação e descrição das principais fibras e filamentos têxteis

nº	Denominação	Descrição das fibras e filamentos
01	Lã.	Fibra proveniente do tosqueio de ovinos. (<i>Ovis aries</i>).
02	Alpaca, Lhama, Camelo, Cabra, Cachemir, Mohair, Angorá, Vicunha, Iaque, Guanaco, Castor, Lontra, precedidos ou não pela expressão: "Pêlo de".	Fibra proveniente do tosqueio dos seguintes animais: alpaca, lhama, camelo, cabra, cabra de Cachemir, cabra de Angorá (Mohair), coelho de Angorá (angorá), vicunha, iaque, guanaco, castor, lontra.
03	"Pêlo de" ou "crina de" com indicação da espécie animal.	Pêlos de outros animais não mencionados nos itens 1 e/ou 2.
04	Seda.	Fibra proveniente exclusivamente das larvas de insetos sericígenos.
05	Algodão.	Fibra proveniente das sementes de planta de algodão (<i>Gossypium sp.</i>).
06	Capoque.	Fibra proveniente do interior do fruto do Kapoc (<i>Ceiba pentandra</i>).
07	Linho.	Fibra proveniente do líber do talo do linho (<i>Linum usitatissimum</i>).
08	Cânhamo.	Fibra proveniente do líber do talo do Cânhamo (<i>Cannabis sativa</i>).
09	Juta.	Fibra proveniente do líber do talo da planta do gênero <i>corchórus</i> , espécies <i>olitorius</i> e <i>capsularis</i> .
10	Abacá.	Fibra proveniente das vagens das folhas da <i>Musa textilis</i> .
11	Alfa.	Fibra proveniente das folhas da <i>Stipa tenacíssima</i> .
12	Coco.	Fibra proveniente do fruto do <i>Cocos nucifera</i> .
13	Retama ou Giesta.	Fibra proveniente do líber do talo do <i>Cytisus scoparius</i> ou do <i>Spartum junceum</i> ou de ambos.
14	Kenaf ou Papoula de São Francisco.	Fibra proveniente do líber do talo do <i>Hibiscus cannabinus</i> .
15	Rami.	Fibra proveniente do líber do talo da <i>Boehmeria nivea</i> e da <i>Boehmeria tenacissima</i> .
16	Sisal.	Fibra proveniente das folhas do <i>Agave sisalana</i> .
17	Sunn (Bis Sunn).	Fibra proveniente do líber do talo da <i>Crotalaria juncea</i> .
18	Anidex.	Fibra formada de macromoléculas lineares que apresentam em sua cadeia uma ou mais ésteres de álcool monohidrico e ácido

		acrílico, em, pelo menos, 50% em massa.
19	Henequen (Ter Henequen).	Fibra proveniente do líber do talo do <i>Agave fourcroides</i> .
20	Magüey (Quarter Magüey).	Fibra proveniente do líber do talo do <i>Agave cantala</i> .
21	Malva.	Fibra proveniente da <i>Hibiscus sylvestres</i> .
22	Caruá (Caroá).	Fibra proveniente da <i>Neoglazovia variegata</i> .
23	Guaxima.	Fibra proveniente da <i>Abutilon hirsutum</i> .
24	Tucum.	Fibra proveniente do fruto da <i>Tucumã bactris</i> .
25	Pita (Piteira).	O mesmo que <i>Agave americana</i> .
26	Acetato.	Fibra de acetato de celulose na qual entre 92% e 74% dos grupos hidroxilas estão acetilados.
27	Alginato.	Fibra obtida a partir de sais metálicos do ácido algínico.
28	Cupramonio (Cupro).	Fibra de celulose regenerada obtida pelo procedimento cuproamoniaco.
29	Modal.	Fibra de celulose regenerada obtida pelos processos que permitam alta tenacidade e alto módulo de elasticidade em estado úmido. Estas fibras devem ser capazes de resistir quando estão úmidas a uma carga de 22,5 g aproximadamente por Tex. Abaixo desta carga, o alongamento no estado úmido não deve ser superior a 15%.
30	Protéica.	Fibras obtidas a partir de substâncias protéicas naturais regeneradas e estabilizadas sob a ação de agentes químicos.
31	Triacetato.	Fibra de acetato de celulose do qual pelo menos 92% dos grupos hidroxila estão acetilados.
32	Viscose (a). Poderá ser adicionada, entre parênteses, a matéria prima celulósica utilizada para a obtenção do filamento como: viscose (bambu), viscose (eucalipto) etc.	Fibra de celulose regenerada obtida mediante o procedimento viscoso para o filamento e para a fibra descontínua.
33	Acrílico (a).	Fibra formada de macromoléculas lineares que apresentam em sua cadeia acrilonitrila, pelo menos, 85% em massa.
34	Clorofibra.	Fibra formada por macromoléculas lineares que apresentam em sua cadeia monômera de vinil ou cloro de vinil, em mais de 50% em massa.
35	Fluorofibra.	Fibra formada de macromoléculas lineares, obtidas a partir de monômeros alifáticos fluorocarbonados.
36	Aramida.	Fibra em que a substância constituinte é uma poliamida sintética de cadeia, em que no mínimo 85% das ligações de amidas são feitas diretamente a dois anéis aromáticos e

		cujo número de conexões imidas, nos casos em que estas existam, não podem exceder ao das conexões amidas.
37	Poliamida.	Fibra formada de macromoléculas lineares sintéticas que têm em sua cadeia a repetição de grupos funcionais amidas unidos em, no mínimo, 85% a radicais alifáticos, aromáticos ou ambos.
38	Poliéster.	Fibra formada de macromoléculas lineares que apresentam em sua cadeia um éster de um diol ácido tereftálico, pelo menos, em 85% em massa.
39	Poliétileno.	Fibra formada de macromoléculas lineares saturadas de hidrocarbonetos alifáticos não substituídos.
40	Polipropileno.	Fibra formada de macromoléculas lineares de hidrocarbonetos alifáticos saturados, donde um de cada dois átomos de carbono, tem um grupo metil, não substituído em posição isostática sem substituições ulteriores.
41	Policarbamida.	Fibra formada de macromoléculas lineares que apresentam na cadeia a repetição do grupo funcional uréia.
42	Poliuretana.	Fibra formada de macromoléculas lineares que apresentam na cadeia a repetição do grupamento funcional uretana.
43	Vinilal.	Fibra formada de macromoléculas lineares cuja cadeia é constituída de álcool polivinílico com nível de acetilação.
44	Trivinil.	Fibra formada de um terpolímero de acrilonitrilo, de um monômero vinílico clorado e um terceiro monômero vinílico, do qual nenhum representa mais de 50% da composição, em massa.
45	Elastodieno.	Fibra elástica composta de polisopropeno natural ou sintético ou composta por um ou mais dienos polimerizados com ou sem monômeros vinílicos. Esta fibra elástica quando é estirada três vezes sua longitude inicial, recupera rapidamente quando desaparece a sollicitação.
46	Elastano.	Fibra elástica constituída de poliuretano segmentado em pelo menos 85% de massa. Esta fibra elástica quando é estirada três vezes sua longitude inicial, recupera rapidamente quando desaparece a sollicitação.
47	Vidro têxtil.	Fibra constituída de vidro.
48	O nome correspondente do material do qual está composta a fibra, por exemplo: Metal (metálica, metalizada), amianto, papel, precedidos ou não da	Fibras obtidas a partir de outros produtos naturais, artificiais ou sintéticos não mencionados especificamente na presente lista.

palavra “fio de” ou “fibra de”.	
49	Modacrílico. Fibra formada de macromoléculas lineares que apresentam na cadeia uma estrutura acrilonitrílica, entre 50% e 85% em massa.
50	Liocel. Fibra celulósica regenerada obtida por um método de dissolução em um solvente orgânico e fiado, sem formação de derivados.
51	Polinósico (a). Fibra cortada ou filamento contínuo, de elevada tenacidade, formados de macromoléculas lineares de celulose regenerada.
52	Polilático. Fibra manufaturada em que a substância que forma a fibra está composta por unidades de éster de ácido láctico derivado de açúcares naturais, em, pelo menos 85% em massa.
53	Carbono. Fibra obtida por pirólise, até a carbonização, de fibras sintéticas.
54	Bambu natural. Fibra proveniente do <i>Dendrocalamus giganteus</i> .
55	Lastol. Fibra elástica, de ligações cruzadas, com 98% de seu peso composto de etileno e outra unidade de olefina.

As fibras naturais mais utilizadas são constituídas por celulose e proteínas e estão presentes na lã, seda, algodão e linho. Das fibras sintéticas, as mais comercializadas são a viscose, triacetato de celulose, poliamida, poliéster e acrílica [12].

2.1.2 Corantes

Segundo Zollinger [18], os corantes fazem parte de um grupo de materiais chamados colorantes que são caracterizados por absorverem luz na região do visível (350 nm a 760 nm). São compostos orgânicos cuja finalidade é conferir a certo substrato determinada cor sob condições de processo preestabelecidas [19,20].

A origem dos corantes é incerta, mas há indicações de seu uso pelo homem desde os primórdios das civilizações. Sua presença foi detectada em

amostras de tecidos de tumbas egípcias e antigos hieróglifos datados de 2500 a.C. [21]. Até a metade do século XIX, só existiam pigmentos naturais, provenientes de vegetais, insetos, moluscos e minerais, cujas fórmulas de extração e aplicação eram conhecidas por poucos. Esses pigmentos, em sua maior parte, tinham cores pouco persistentes que desbotavam com a lavagem ou quando expostas à luz [7]. A grande revolução na história desses compostos ocorreu em 1856, quando o químico inglês William H. Perkin divulgou o primeiro corante sintético, a mauve. Foi o primeiro passo para a produção desses corantes em grande escala [21].

De acordo com Chakrabarti e colaboradores [22], os corantes sintéticos apresentam mais de 7000 estruturas químicas diferentes e complexas, sendo, em sua maioria, completamente resistente aos processos de biodegradação. São compostos orgânicos que absorvem luz visível seletivamente, devido à presença de grupos cromóforos conjugados a anéis aromáticos em sua estrutura. São constituídos por grupos auxocromos, como a etila, amina, sulfônico, hidroxila, metoxi, etoxi, cloro e bromo, que determinam as propriedades físico-químicas dos corantes, responsáveis pela fixação à fibra e intensificação da cor [23].

Existem mais de 100 mil corantes disponíveis comercialmente, a maioria de origem sintética [21]. São utilizados nos mais diversos tipos de aplicações, entre os quais se destacam a coloração de materiais têxteis, couro, plástico, produtos alimentares, farmacêuticos e cosméticos. O Colour Index (Catálogo da *Society of Dyers and Colourists*) registra, atualmente, mais de oito mil corantes orgânicos sintéticos associados à indústria têxtil [24]. Recentes estudos indicam que aproximadamente 12% desses corantes são perdidos durante os processos de manufatura e processamento e, cerca de 20% são lançados como efluentes industriais [25,26].

2.1.2.1 Classificação dos Corantes

Os corantes podem ser classificados pela sua estrutura química ou pela forma segundo o qual são fixados à fibra têxtil. Segundo o método pelo qual são fixados à fibra, são classificados em [27]:

- Básicos ou catiônicos. São, essencialmente, hidrocloreto ou sais de bases orgânicas, solúveis em água, usados no tingimento de fibras acrílicas.
- Ácidos ou aniônicos. São sais de sódio de ácido sulfônico, e, em alguns casos, de ácido carboxílico, empregados no tingimento de fibras protéicas e poliamídicas.
- Diretos. São corantes aniônicos, solúveis em água e diferem dos corantes ácidos e básicos por apresentarem alta afinidade por fibras celulósicas. São azo compostos com constituição semelhante a dos corantes ácidos, aplicados em fibras celulósicas e viscose.
- Mordentes: abrangem muitos corantes naturais e sintéticos. Os mordentes mais utilizados são o cromo, na forma de óxido; e, o ácido tânico. São aplicados no tingimento de fibras celulósicas, protéicas e poliamídicas.
- Sulfurosos: são insolúveis em água, mas se dissolvem em solução de sulfito de sódio que atua como redutor. São usados no tingimento de fibras celulósicas.
- Corantes à tina (ou cuba): são insolúveis em água, mas podem ser parcialmente solubilizados pela ação de hidróxido de sódio e de um agente redutor. Possuem afinidade pela celulose, sendo absorvidos pela fibra e, subsequentemente, oxidados, formando um pigmento insolúvel no seu interior.

- Azóicos: são obtidos no interior das fibras, resultantes da aplicação de naftol e de uma base. Podem ser aplicados em fibras celulósicas, sedas, viscoses e poliamidas.
- Dispersos ou não-iônicos. Abrangem suspensões de compostos orgânicos finamente divididos, insolúveis em água. São utilizados em fibras sintéticas, como poliéster, triacetato de celulose e acrílicas.
- Reativos: são compostos que contém grupos reativos capazes de formar ligações covalentes com os átomos de oxigênio, nitrogênio ou enxofre dos substratos. Empregados no tingimento de fibras celulósicas, protéicas e poliamida.
- Metalizados: são corantes ácidos que possuem íons metálicos em sua estrutura. Dividem-se em dois grupos conforme a proporção de corante e metal na formulação: os pré-metalizados (corante e metal na proporção de um para um) e pré-metalizados (na proporção de um para dois).

Os corantes reativos são amplamente utilizados na indústria têxtil devido a sua boa estabilidade durante a lavagem e por apresentarem procedimentos simples de tingimento, sendo a principal classe de corantes utilizada para tingir celulose e algodão [28]. Entretanto, esses corantes são altamente solúveis em água e ainda apresentam baixos níveis de fixação nas fibras, sendo, em boa parte, perdidos no efluente.

A estrutura dos corantes reativos apresenta pelo menos um grupamento cromóforo azo (-N=N-) ligado a anéis aromáticos, principal responsável pela cor do tingimento [29]. Representam cerca de 70% dos corantes empregados na indústria, sendo extensivamente usados no tingimento de fibras têxteis, devido

à facilidade de produção, variedade e resistência à degradação [30].

A fixação da molécula do corante à fibra é realizada em solução aquosa e pode envolver cinco tipos de interações: dipolo-dipolo, ligações iônicas, ligações de hidrogênio, ligações de van der Waals e ligações covalentes [7].

As ligações iônicas se processam através de interações entre o centro positivo dos grupos amina e carboxilato da fibra e a carga iônica da molécula do corante, ou vice-versa. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados no tingimento de lã, seda e poliamida.

As interações de van der Waals baseiam-se na aproximação máxima entre os orbitais p do corante e da fibra, de modo que as moléculas do corante fiquem unidas à fibra, sem formar uma ligação propriamente dita. Essa atração é mais efetiva quando a molécula do corante é linear, longa ou achatada, podendo se aproximar ao máximo da molécula fibrosa. Exemplos característicos desse tipo de interação são encontrados no tingimento de lã e poliéster com corantes de alta afinidade com a celulose.

As ligações de hidrogênio ocorrem entre os átomos de hidrogênio do corante e os pares de elétrons livres de átomos de oxigênio e nitrogênio presentes na fibra. Exemplos característicos dessa interação são encontrados no tingimento de lã, seda e fibras sintéticas, como acetato de celulose. As ligações covalentes são realizadas pelo grupo reativo eletrofílico da molécula do corante e os grupamentos nucleofílicos da fibra. Um exemplo característico dessa interação é o tingimento da fibra de algodão.

A estabilidade da molécula do corante está diretamente associada à força de ligação química dos átomos dos grupos cromóforos e auxocromos. Um dos aspectos mais importantes dos corantes é sua capacidade de permanência sem alteração da cor, a chamada resistência ou solidez à luz. Os grupos auxocromos sulfônicos tornam a molécula do corante solúvel em meio aquoso e aumentam

sua afinidade pela fibra no processo de tingimento, tornando a coloração mais resistente.

As fibras acrílicas possuem grupos com características aniônicas e, portanto, com afinidade para os corantes básicos ou catiônicos. Esses corantes conduzem a ótimos níveis de solidez, mas a sua aplicação exige cuidados especiais para que o tingimento seja efetuado uniformemente. Os corantes básicos também são usados no tingimento de fibras de lã ou de seda, que apresentam grupos catiônicos e aniônicos [31].

Na Tabela 3 [32] é apresentada a classificação dos corantes, segundo sua constituição química. Essa é a classificação seguida pelo Colour Index, CI.

Tabela 3. Classificação de corantes conforme o Colour Index

Classe química	Nº de constituição (CI)	Classe química	Nº de constituição (CI)
Nitroso	10000 – 10299	Indamina	49400 – 49699
Nitro	10300 – 10999	Indofenol	49700 – 49999
Monoazo	11000 – 19999	Azina	50000 – 50999
Diazo	20000 – 29999	Oxazina	51000 – 51999
Triazo	30000 – 34999	Triazina	52000 – 52999
Pliazo	35000 – 36999	Sulfuroso	53000 – 54999
Azóico	37000 – 39999	Lactona	55000 – 55999
Estilbenno	40000 – 40799	Aminocetona	56000 – 56999
Carotenóide	40800 – 40999	Hidroxicetona	57000 – 57999
Difenilmetano	41000 – 41999	Antraquinona	58000 – 72999
Triarilmetano	42000 – 44999	Índigo	73000 – 73999
Xanteno	45000 – 45999	Ftalocianina	74000 – 74999
Acridina	46000 – 46999	Natural	75000 – 75999
Quinolina	47000 – 47999	Base de oxidação	76000 – 76999
Metina	48000 – 48999	Pigmento inorgânico	77000 – 77999
Triazol	49000 - 49399		

2.2 MÉTODOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

O tingimento é um dos fatores fundamentais no sucesso comercial dos produtos têxteis. Além da padronização e da beleza da cor, o consumidor exige elevado grau de fixação do corante em relação à luz, lavagem e transpiração, mesmo após o uso prolongado do produto. Para garantir essas características, os corantes devem apresentar alta afinidade com a fibra, uniformidade na coloração e resistência aos agentes desencadeadores de desbotamento.

Durante o processo de tingimento três etapas são consideradas relevantes: a montagem, a fixação e o tratamento final [7]. A fixação do corante à fibra é feita através de uma série de reações químicas e, ocorre, usualmente, durante a fase de montagem e fixação. Todo processo de tintura envolve etapas de lavagem em banhos correntes para remoção do excesso de corante original ou hidrolisado não fixado, gerando grande volume de efluentes que necessitam de tratamento.

A escolha do método a ser utilizado no tratamento de efluentes têxteis depende de vários fatores, tais como o tipo de corante a remover, a composição química do efluente e a respectiva concentração e o destino dos subprodutos formados.

Dentre os principais processos utilizados na remoção de cor de efluentes da indústria têxtil pode-se listar: i) tratamentos biológicos convencionais (lodo ativado) [33]; ii) processos físico-químicos (coagulação/floculação) [34,35,]; iii) processos oxidativos avançados [36,37,38] e, iv) métodos de separação (filtração por membranas [39,40] e adsorção [41,42,43]). O desenvolvimento de tecnologia adequada para o tratamento desses efluentes tem despertado grande interesse nos últimos tempos devido ao aumento da conscientização e da rigidez das regras ambientais [5, 15].

2.2.1 Tratamentos Biológicos

Os processos biológicos utilizados com maior frequência estão representados pelos sistemas de lodos ativados que consistem na agitação dos efluentes na presença de microorganismos e ar, durante o tempo necessário para metabolizar e flocular uma grande parte da matéria orgânica [44]. O processo apresenta susceptibilidade à composição do efluente (cargas de choque), além de produzir um grande volume de lodo.

O tratamento biológico possibilita o processamento de um grande volume de efluente de maneira economicamente viável. No entanto, esse processo requer um tempo longo para atingir os padrões exigidos para descarte nos corpos aquáticos [15].

A capacidade de degradação de alguns compostos orgânicos por certos microrganismos é limitada, uma vez que variações do pH ou da concentração dos poluentes podem inibir ou paralisar seu metabolismo. Pequenas diferenças na estrutura de um composto poluente ou na composição do meio podem também modificar o funcionamento de um sistema biológico estabelecido [30]. Alguns corantes são bastante resistentes à degradação pelo lodo biológico, como é o caso dos reativos, com taxas de remoção máxima de 30% (em média, 10%), e ácidos [32].

2.2.2 Coagulação

O processo de coagulação, usado na maioria das estações de tratamento, envolve a aplicação de produtos químicos para a precipitação de compostos em solução e desestabilização de suspensões coloidais de partículas, que, de outra maneira, não poderiam ser removidas por sedimentação, flotação ou filtração [45,46].

A coagulação e a floculação desempenham um papel fundamental na cadeia de processos de tratamento de água, principalmente na preparação da decantação ou da flotação e, assim, na filtração que se segue. O sucesso de outros processos depende, portanto, de uma coagulação bem sucedida. Por esse motivo, a coagulação tem sido objeto de extensivos estudos e pesquisas no decorrer do século [47].

Em uma acepção abrangente, coagulação é a alteração físico-química de partículas coloidais de uma água, caracterizada principalmente por cor e turbidez, produzindo partículas que possam ser removidas em seguida por um processo físico de separação, usualmente a sedimentação. A coagulação pode ser considerada como um processo constituído de duas fases subseqüentes: a primeira – a coagulação, propriamente dita – envolve a adição de coagulantes químicos com a finalidade de reduzir as forças que mantêm separadas as partículas em suspensão. A segunda fase de coagulação – a floculação – promove colisões entre as partículas previamente desestabilizadas na coagulação, por efeito de transporte de fluido, formando partículas de maior tamanho, visíveis a olho nu: os flocos [47].

A coagulação envolve inicialmente a mistura rápida do coagulante com a água e, em seguida, a agitação lenta do material coagulado para a formação de flocos. A mistura rápida e a floculação (ou mistura lenta) são, portanto, basicamente processos de transporte de fluido, associados à precipitação e união de partículas primárias.

Os coagulantes usuais incluem sais de alumínio ou de ferro. O coagulante mais utilizado tem sido o sulfato de alumínio – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$. Em aplicações específicas, mais como auxiliares de coagulação, é comum a adição de polímeros, sílica ativada e bentonita [47].

Polímeros orgânicos têm sido usados como auxiliares de coagulação ou

como floculantes primários para melhorar a eficiência da floculação no tratamento de água para uso potável e na desidratação de lodos, já há 30 anos. Atualmente, o seu uso tem se expandido com a finalidade de atender às crescentes exigências de qualidade da água potável e conservação do meio ambiente, o que leva os responsáveis pelos sistemas de abastecimento e pesquisadores a propor estratégias para otimizar os processos de coagulação e floculação. Os polímeros podem ser encontrados na forma catiônica, aniônica e não iônica, sendo aplicados em diferentes situações. Os polímeros não produzem flocos volumosos e gelatinosos como os produzidos por coagulantes metálicos, sendo, portanto, ideais para a filtração direta e para a flotação.

O pH de coagulação é um parâmetro crítico na eficiência do processo. Como o valor resultante depende do coagulante utilizado, da dose aplicada e da alcalinidade presente, há a necessidade do conhecimento desses dados para otimizar o processo, o que geralmente é obtido com ensaios de coagulação (jar-test). Em instalações de tratamento, pode ser conveniente o monitoramento da quantidade de coagulante aplicada pela medição da capacidade de carga dos colóides (CCC), principalmente na coagulação por neutralização de carga.

A temperatura influencia na coagulação por sua ação na constante de equilíbrio da água, fazendo variar o pOH para um dado pH de coagulação. Na mistura e floculação, a variação da viscosidade com a temperatura altera os gradientes de velocidade aplicados, podendo tornar necessárias correções para manter ou melhorar a eficiência do processo [47].

Na mistura rápida, as reações de hidrólise e precipitação que ocorrem com a adição do coagulante são praticamente instantâneas e seguidas pela coagulação, fase também muito rápida, em que sucede uma floculação pericinética, na qual as partículas sólidas primárias crescem até um tamanho

limite da ordem de dez micrômetros. Na coagulação, a estabilidade dos colóides e a sua carga superficial –o potencial zeta ou potencial de carga zero– representam um papel decisivo, e a agregação das partículas, realizada pela floculação pericínética, dominada pelo movimento browniano, é resultado do fenômeno de difusão molecular.

Os custos de investimento desse método são moderados, uma vez que envolve aparelhamento relativamente simples, mas eficiente, na remoção de cor da maioria dos corantes com redução significativa da DQO. O processo de coagulação necessita da adição contínua de produtos químicos, o que pode elevar o custo de operação. Dependendo dos produtos químicos utilizados, poderá ser gerado um volume considerável de lama, o que, dependendo de sua composição, será determinante para sua destinação.

2.2.3 Floculação

Na cadeia de processos de uma estação de tratamento, a coagulação é geralmente seguida pela floculação, que pode ser definida como o processo de juntar partículas coaguladas ou desestabilizadas para formar maiores massas ou flocos, de modo a possibilitar sua separação por sedimentação (flotação) e/ou filtração da água. É, sem dúvida, o processo mais utilizado para a remoção de substâncias que produzem cor e turbidez na água [47].

As conjunções entre as partículas e que promovem a sua aglutinação são realizadas principalmente por:

- floculação pericínética: colisões causadas pelo movimento das moléculas (movimento browniano), devido à energia térmica;
- floculação ortocinética: colisões causadas pelo movimento da água.

Nos tanques de floculação, os pequenos microflocos aglutinam-se formando flocos, que, ao saírem dos tanques, devem ter tamanho e densidade adequados ao processo de remoção que segue: clarificação por sedimentação ou por flotação e/ou filtração. Ao contrário da sedimentação, nos processo de flotação e filtração direta não é desejável a formação de um floco volumoso. O processo de agregação é dependente da duração e da quantidade de energia aplicada (gradiente de velocidade). A energia aplicada para a floculação pode ser comunicada, como na mistura rápida, por meios hidráulicos, mecânicos e/ou pneumáticos, a diferença caracterizando-se pela intensidade, que, na floculação, é muito menor [47].

2.2.4 Tecnologias com Membrana

A utilização de tecnologias com membrana, tais como a osmose inversa, a ultra-filtração, a micro-filtração, a nano-filtração e a diálise, tem se mostrado muito atrativa por permitir a reutilização da água no processo industrial. Essa possibilidade é especialmente interessante se analisarmos as perspectivas pouco animadoras referentes à escassez de água, elevação dos custos para sua captação, bem como a aplicação de legislação cada vez mais restritiva para a emissão de efluentes [30].

Na osmose inversa o efluente é forçado a atravessar uma membrana semipermeável, originando um permeado purificado e um concentrado, que deve ser tratado por um método alternativo. Esse processo pode remover até 98% das impurezas da água que apresentem massa molecular relativa superior a 100, mas, para garantir a qualidade do efluente tratado, as membranas devem ser limpas regularmente. Dessa forma, evitam-se rupturas devido ao ataque de substâncias corrosivas ou a impregnação dos corantes constituintes

do efluente nas membranas. O método apresenta elevado custo de operação e, em alguns casos, mesmo após o tratamento, o permeado poderá conter níveis tão altos de impurezas que impedirão sua reutilização no processo industrial.

Na nano-filtração, a membrana funciona como um filtro molecular que retém partículas com massa molecular relativa superior a 200, originando um permeado purificado e um concentrado. Da mesma forma que a osmose inversa, a nano-filtração apresenta alto custo de operação, sendo mais eficiente se incorporada a uma unidade de tratamento de efluentes multioperacional [32].

2.2.5 Processos Oxidativos

Em função da crescente necessidade de procedimentos que apresentem uma maior eficiência no tratamento de efluentes, várias técnicas vêm sendo testadas. Alguns processos eficazes, denominados processos oxidativos avançados (POAs), têm servido de alternativa para a degradação de corantes.

Diversos sistemas reacionais são empregados nos POAs, mas em todos eles se produzem radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$). Essas espécies ativas se adicionam à dupla ligação ou abstraem o átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas. O resultado é a formação de radicais orgânicos que reagem com as moléculas de oxigênio, dando início a uma série de reações de degradação que podem culminar em espécies inócuas, tipicamente dióxido de carbono e água [48].

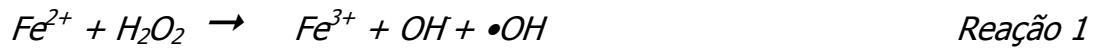
Os radicais hidroxilas são as espécies ativas responsáveis pela decomposição de poluentes graças ao seu alto potencial de redução padrão de 2,8 V, em meio ácido. Esses radicais são capazes de oxidar quase todos os compostos orgânicos a dióxido de carbono [49].

A utilização de reagentes eletrogerados, tais como o ozônio e o peróxido de hidrogênio, tem sido amplamente considerada. Contudo, a aplicação dos processos oxidativos deve considerar o elevado custo dos agentes oxidantes empregados e, portanto, deve, preferencialmente, ser implementada nos casos de substâncias refratárias aos tratamentos biológicos [48].

Vários processos de geração do radical hidroxila têm sido estudados. Dentre os principais, destacam-se a fotólise, a fotocatalise e a oxidação com o ar, com peróxido de hidrogênio e com ozônio, além dos sistemas combinados constituídos de oxidantes, adsorventes e catalisadores [50,51].

A variação do pH costuma ser a abordagem mais simples para se obter radicais hidroxila a partir do ozônio. Além da esterilização de uma série de organismos patogênicos, os efeitos depuradores do ozônio são mais pronunciados na remoção de cor devido à oxidação de grupos cromóforos e da fragmentação das macromoléculas poluentes [52]. Na maioria das vezes, tais transformações contribuem para aumentar a biodegradabilidade dos compostos recalcitrantes aos tratamentos biológicos. Embora alguns estudos mostrem que a ozonização também possa promover certa redução da demanda química de oxigênio e do teor de carbono orgânico total, geralmente, o nível de redução de matéria orgânica é menor que o obtido por outros processos oxidativos avançados, com maior consumo de reagentes e energia, tornando-o desfavorável do ponto de vista econômico [52].

Além do ozônio, pode-se utilizar o sistema Fenton ($\text{Fe(II)/H}_2\text{O}_2$) para formação dos radicais hidroxila [53]. Esse reagente é obtido por uma mistura de peróxido de hidrogênio e um sal de ferro (II) (geralmente sulfato ferroso). As Reações 1 a 4 [54] ilustram o mecanismo de decomposição catalítica do H_2O_2 por sais de ferro, em meio ácido:



O carbocátion formado (R+) pode ser oxidado completamente a gás carbônico e água ou parcialmente, em subprodutos orgânicos. Apesar da grande eficiência na remoção de poluentes orgânicos, a utilização do reagente de Fenton é economicamente inviável no caso de grandes volumes de efluentes, havendo a necessidade de sua combinação com outros tipos de tratamentos físico-químicos ou biológicos [53].

O sistema Fenton pode também ser associado à radiação UV-B (280nm a 320 nm), UV-A (320nm a 400 nm) e Vis (400nm a 800 nm), aumentando a eficiência na remoção de poluentes [53].

A espécie Fe^{+2} é regenerada com a produção de dois equivalentes de radical hidroxila para cada mol de H_2O_2 decomposto inicialmente, conforme a Reação 5.



A natureza homogênea do sistema e a possibilidade de desenvolver sistemas assistidos por radiação visível conferem ao sistema Fenton uma elevada potencialidade de aplicação em sistemas contínuos de tratamento. Entretanto, sérias restrições operacionais, principalmente relacionadas com a precipitação de óxidos férricos hidratados em valores de pH próximos de 4,

dificultam ou até impedem o desenvolvimento de rotinas de tratamento orientadas a resíduos industriais têxteis [55,56]. O ferro dissolvido também absorve a radiação ultravioleta, reduzindo a quantidade de luz disponível para a descoloração do efluente [57].

Outro método direto para geração de $\bullet\text{OH}$ é a fotoclivagem do peróxido de hidrogênio por meio de radiação UV. O processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ pode levar à degradação completa da maioria dos contaminantes orgânicos. A fotólise do H_2O_2 pela radiação UV gera dois radicais hidroxila, que agem degradando a matéria orgânica e formando compostos mais simples [57].

A fotocatalise utiliza óxidos de um metal semiconductor como catalisador e oxigênio como agente oxidante. O uso de dióxido de titânio na forma de anatase apresenta elevada estabilidade, bom desempenho e baixo custo [48].

A fotocatalise apresenta muitas vantagens no que se refere ao meio ambiente, devido à inércia dos produtos utilizados e pela possibilidade do uso da luz solar como fonte de radiação ultravioleta [48]. Entretanto, a aplicação desse procedimento em escala industrial é bastante discutida, principalmente em função do seu caráter heterogêneo. A dificuldade da penetração da radiação em um meio aquoso contendo partículas opacas em suspensão, a necessidade de remoção dos fotocatalisadores ao final do processo e a possibilidade de originar compostos mais tóxicos do que os iniciais, constituem as principais desvantagens do método.

2.2.6 Adsorção

Entre os processos físicos existentes para a remoção de corantes de efluentes têxteis, a adsorção é, seguramente, o que tem suscitado maior interesse por associar baixos custos a elevadas taxas de remoção. Em alguns

casos, por não se tratar de um método destrutivo, a adsorção possibilita a recuperação do corante sem perda da sua identidade química [58].

A adsorção sólido-líquido é um dos procedimentos mais notórios e eficientes para remoção de poluentes de efluentes aquosos e explora a habilidade que certos sólidos têm de concentrar na sua superfície substâncias específicas que estejam presentes em soluções. Seu incremento incidiu na utilização de leitos fixo e fluidizado, que promoviam o contato de um sólido adsorvente com um gás ou líquido e, conseqüente, transferência dos componentes da fase fluida para a superfície do adsorvente. Devido à diferença de concentração entre a solução e a superfície do adsorvente, quando existe o contato entre as duas fases, o soluto (adsorvato) se desloca por difusão ou convecção da fase fluida à interface líquido-sólido. Após atingir a superfície, o soluto difunde-se através dos poros do adsorvente e finalmente é adsorvido pelos sítios ativos. Na Figura 1 (adaptada da referência 59) é apresentada a representação do mecanismo suposto para a adsorção do adsorvato pelo adsorvente.

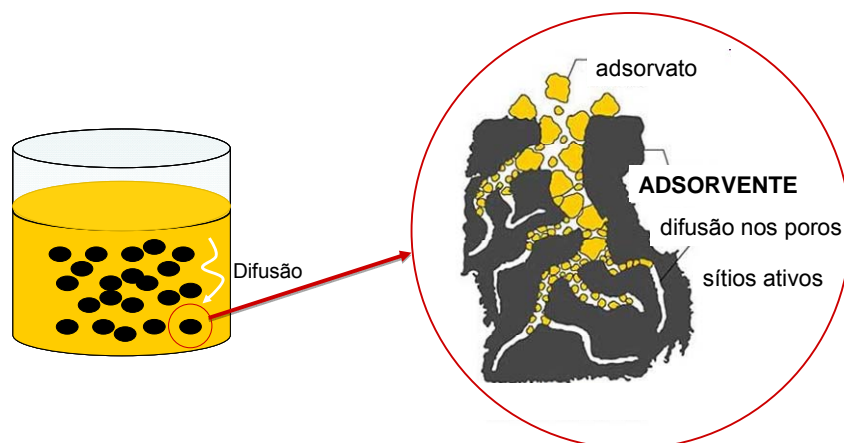


Figura 1. Representação esquemática do mecanismo suposto para adsorção do adsorvato pelo adsorvente

Uma das mais importantes características de um adsorvente é a sua

capacidade de adsorção, ou seja, a quantidade de substância que pode ser retida em sua superfície. A capacidade de adsorção de um adsorvente depende de sua textura (distribuição dos tamanhos de poros, volume de poros e área superficial específica) e das interações com o adsorvato. Considerando o tipo de forças de atração predominantes na fixação do adsorvato, podem se considerar dois tipos de adsorção: adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção).

A fisissorção ocorre como resultado de forças de van der Waals, dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio. As moléculas adsorvidas se sujeitam a um movimento de translação dentro da interface, não se fixando em locais específicos da superfície. A adsorção física é caracterizada por uma energia relativamente baixa. Na quimissorção há a formação de uma ligação química entre a molécula do adsorvato e a superfície do adsorvente, sendo caracterizada por altas energias de adsorção.

A descoloração do efluente é resultante da desestabilização das partículas poluentes, fundamentalmente por neutralização de carga, e do mecanismo de adsorção. É influenciada por uma série de fatores, tais como a interação entre o adsorvato e o adsorvente, a área superficial específica do adsorvente, o tamanho de partícula, o tamanho dos poros do adsorvente, a temperatura, a acidez da solução do adsorvato e o tempo de contato entre as fases.

Na seleção do melhor adsorvente a ser empregado é necessário ter conhecimento dos dados de equilíbrio. Há muitos modelos matemáticos que procuram descrever a relação entre a quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente e a concentração de adsorvato na água, sendo os mais comuns o modelo de isoterma de Langmuir e de Freundlich [60].

2.2.6.1 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção representam as relações de equilíbrio entre a concentração de um componente na fase fluida e nas partículas do adsorvente, em determinada temperatura [61]. As quatro curvas típicas que caracterizam um processo específico de adsorção são exemplificadas na Figura 2.

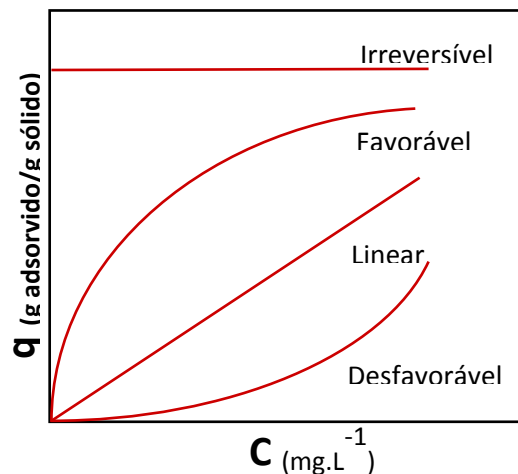


Figura 2. Representação esquemática das isotermas de adsorção

A isoterma linear que sai da origem indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido, não indicando uma capacidade máxima para adsorção. As isotermas côncavas são chamadas favoráveis, por representarem processos que extraem quantidades relativamente altas mesmo em baixos níveis de concentração de adsorvato no fluido.

As isotermas convexas são denominadas desfavoráveis, devido à pequena capacidade de remoção em baixas concentrações e ao desenvolvimento de longas zonas de transferência de massa no leito. Isotermas desfavoráveis são raras, mas são importantes para descrever o processo de regeneração, isto é, a transferência de massa do sólido de volta para a fase fluida, quando a isoterma é favorável. A isoterma irreversível, caracterizada por um aumento inicial muito

abrupto, traduz uma elevada afinidade do adsorvente para o soluto [60].

As isotermas são determinantes na seleção do material, uma vez que descrevem a forma como o adsorvato interage com o adsorvente. Com o intuito de aperfeiçoar um sistema de adsorção para remoção de corantes de soluções, é imprescindível estabelecer a correlação mais apropriada para a curva de equilíbrio [62].

As isotermas podem ser representadas por meio de modelos teóricos, empíricos ou pela combinação destes, que, através de equações, relacionam a massa adsorvida com a concentração do adsorvato restante na fase fluida. Os modelos de Langmuir e de Freundlich são os mais utilizados para descrever o equilíbrio de adsorção de poluentes presentes em água ou em águas residuais [62].

2.2.6.1.1 Modelo de Langmuir

O modelo de isoterma de Langmuir está baseado na proposição de que os adsorvatos são quimicamente adsorvidos por um número fixo de sítios bem definidos. Cada sítio pode reter somente uma única espécie, todos os sítios são energeticamente equivalentes e não há interação entre as espécies adsorvidas [63,64]. No equilíbrio, a isoterma de Langmuir é dada pela Equação 1 [65]:

$$q_e = \frac{Q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{Equação 1}$$

Em que q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); C_e é a concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); Q_{\max} é a capacidade máxima de

adsorção do material (mg.g^{-1}) assumindo uma única camada de recobrimento do adsorvato sobre o adsorvente, k_L é a constante de equilíbrio de Langmuir relacionada com a energia livre de adsorção (L.mg^{-1}) e cresce com o aumento das forças das ligações da adsorção. Os valores de K_L e Q_{max} podem ser determinados experimentalmente ao se construir um gráfico contendo $1/C_e$ em abcissas e $1/q_e$ em ordenadas [62].

2.2.6.1.2 Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich é empírico e foi desenvolvido para superfícies heterogêneas. Trata-se de uma equação exponencial e, por isso, assume-se que à medida que a concentração de adsorvato na solução aumenta, o mesmo acontece com a concentração de adsorvato na superfície do adsorvente [66,67]. A Equação 2 representa esse modelo:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n_F} \quad \text{Equação 2}$$

Em que q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1}); K_F é a constante de Freundlich ou coeficiente de adsorção relacionado com a capacidade do adsorvente determinada empiricamente [$\text{mg.g}^{-1}(\text{mg.L}^{-1})^{-1/n_F}$]; C_e é a concentração de equilíbrio de soluto na solução (mg.L^{-1}) e n_F é o expoente de Freundlich que dá uma ideia da afinidade do adsorvente pelo soluto (adimensional) [68].

Para valores fixos de C_e e de $1/n_F$, q_e será tanto maior quanto maior for K_F e, para valores fixos de K_F e de C_e , a ligação da adsorção será mais forte quanto menor o valor de $1/n$. Para valores de $1/n_F$ muito pequenos, a capacidade de adsorção independe de C_e e a isoterma de adsorção aproxima da horizontal,

com q_e aproximadamente constante, de forma que a isoterma é denominada irreversível. Se o valor de $1/n_F$ for muito elevado, a ligação na adsorção será fraca, com q_e variando significativamente para pequenas variações de C_e . Na saturação, q_e se torna constante, independente do aumento de C_e , de modo que a equação de Freundlich não pode mais ser utilizada [62].

2.2.6.1.3 Modelo de Sips

O modelo de Sips combina as equações que representam as isotermas de Langmuir e Freundlich e segue a Equação 3:

$$q_e = \frac{Q_{\max} \cdot K_s \cdot C_e^{1/n_s}}{1 + K_s \cdot C_e^{1/n_s}} \quad \text{Equação 3}$$

No qual K_s é a constante de equilíbrio de adsorção de Sips relacionada com a constante de afinidade $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{-1/n_s}$; Q_{\max} é a capacidade máxima de adsorção para Sips $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$; n_s é o expoente de Sips (adimensional); q_e é a quantidade do corante adsorvida pelo adsorvente no equilíbrio $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$. Para baixas concentrações de adsorvato esse modelo assume a forma de Freundlich, enquanto que, para altas concentrações, adota o modelo de adsorção em monocamadas de Langmuir [66].

2.2.6.1.4 Modelo de Redlich-Peterson

Esse modelo descreve a isoterma de equilíbrio por meio da seguinte equação empírica:

$$q_e = \frac{K_{RP} \cdot C_e}{1 + a_{RP} \cdot C_e^g}, \text{ sendo } 0 \leq g \leq 1$$

Equação 4

Em que K_{RP} e a_{RP} são as constantes de Redlich-Peterson, com as respectivas unidades ($L \cdot g^{-1}$) e $(mg \cdot L^{-1})^{-g}$; g é o expoente de Redlich-Peterson (adimensional), cujo valor deve ser entre zero e um, e q_e é a quantidade de corante adsorvida pelo adsorvente no equilíbrio ($mg \cdot g^{-1}$). Essa equação pode ser reduzida para uma isoterma linear no caso de baixa cobertura na superfície ($g=0$) e para isoterma de Langmuir quando g for igual a um [67].

2.2.6.2 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O estudo da cinética de adsorção é importante, pois fornece informações a respeito do mecanismo da reação de adsorção, permitindo avaliar a eficácia do procedimento. Para caracterizar o comportamento cinético da adsorção é necessário determinar como varia a taxa de adsorção à medida que ela progride. Esse dado é fundamental para definir qual o mecanismo da adsorção, uma vez que uma série de fatores, tais como o tamanho das partículas do adsorvente, temperatura, pH e concentração inicial de corante, afetam a cinética de adsorção [69].

Considerando sólidos porosos, o mecanismo de adsorção pode ser desmembrado em quatro etapas principais: a transferência do soluto presente na solução até o filme na interface sólido-líquido que engloba o adsorvente (etapa rápida se a agitação do sistema for eficiente); a difusão do soluto pelo filme até a superfície do adsorvente, também chamada transferência de massa no filme ou difusão através da camada interfacial; a difusão do soluto pelos poros do adsorvente (difusão intrapartícula) e a ligação do soluto aos sítios

ativos do adsorvente. Com exceção da primeira e da última, que são extremamente rápidas, essas etapas podem ser vistas como um conjunto de resistências em série à transferência de massa [70].

2.2.6.2.1 Modelo de Pseudo-Primeira Ordem

A equação de Lagergren pode ser descrita pela expressão a seguir [71]:

$$\frac{dq}{dt} = k_f (q_e - q_t) \quad \text{Equação 5}$$

Em que q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1}); q_t é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no instante t (mg.g^{-1}); k_f é a constante de pseudo-primeira ordem ou constante de Lagergren (h^{-1}) e t é o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato (h). A integração da Equação 5 nas condições de contorno $t = 0$; $q_t = 0$ e $t = t$; $q_t = q_t$, origina a Equação 6:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_f \cdot t \quad \text{Equação 6}$$

Rearranjando a Equação 6 numa forma não linear, tem-se:

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_f \cdot t)] \quad \text{Equação 7}$$

2.2.6.2.2 Modelo de Pseudo-Segunda Ordem

Ho [71] desenvolveu uma expressão cinética de pseudo-segunda ordem

para um sistema de adsorção de íons metálicos divalentes utilizando turfa como adsorvente. Essa equação também foi aplicada com sucesso na adsorção de íons Pb^{2+} e Pb^{4+} e, em sistemas de adsorção de corantes ácidos e básicos usando turfa, madeira e seiva [72].

A taxa cinética de uma reação química pode ser definida como a variação da concentração dos reagentes ou dos produtos por unidade de tempo. A concentração dos produtos não aparece na lei da taxa cinética, uma vez que a reação reversível não contribui para a taxa global da reação. A ordem da reação e a constante de taxa de reação podem ser determinadas experimentalmente. Segundo esse modelo, a taxa de adsorção depende da capacidade de adsorção no equilíbrio e não da concentração de adsorvato. Por sua vez, a capacidade de adsorção depende do tempo de reação. Se a capacidade de adsorção no equilíbrio e a constante de taxa de adsorção forem conhecidas, calcula-se a capacidade de adsorção em qualquer instante [73,74]. A expressão da taxa de reação é dada por:

$$\frac{d(P)_t}{dt} = k_2[(P)_0 - (P)_t]^2 \quad \text{Equação 8}$$

$$\frac{d(HP)_t}{dt} = k_2[(HP)_0 - (HP)_t]^2 \quad \text{Equação 9}$$

Em que $(P)_t$ e $(HP)_t$ são os sítios ativos ocupados no adsorvente no instante t , e $(P)_0$ e $(HP)_0$ são os sítios ativos disponíveis do adsorvente no equilíbrio. Esse modelo assume que a capacidade de adsorção é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no adsorvente e, portanto, a expressão da taxa de adsorção pode ser reescrita como [71,75,76]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_s (q_e - q_t)^2 \quad \text{Equação 10}$$

Em que q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1}); q_t é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no instante t (mg.g^{-1}) e k_s é a constante de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{h}^{-1}$). Integrando-se entre as condições de início e fim:

$$t = 0; q_t = 0$$

$$t = t; q_t = q_t, \text{ obtém-se a Equação 11:}$$

$$q_t = \frac{k_s \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_s \cdot t} \quad \text{Equação 11}$$

A taxa inicial de adsorção (h_o , expressa em $\text{mg.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$) é obtida quando t se aproxima de zero.

$$h_o = k_s \cdot q_e^2 \quad \text{Equação 12}$$

2.2.6.2.3 Modelo de Elovich

A equação de Elovich tem sido aplicada satisfatoriamente em alguns processos de quimissorção e com sucesso em processos de cinética de adsorção lenta. A equação é válida para sistemas nos quais a superfície do adsorvente é heterogênea e se apresenta na forma:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \cdot \exp(-\beta \cdot q_t) \quad \text{Equação 13}$$

Integrando-se essa equação nas condições de contorno:

$$t=0, q_t=0$$

$$t=t, q_t = q_t, \text{ tem-se:}$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \text{Ln}(t + t_o) - \frac{1}{\beta} \text{Ln}(t_o) \quad \text{Equação 14}$$

Na qual α é a taxa inicial de adsorção ($\text{mg.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$), β é a constante relacionada ao grau de cobertura e a energia de ativação envolvida no processo de quimissorção (g.mg^{-1}) e $t_o = 1/\alpha\beta$. Se t for muito maior que t_o (cinética lenta), a equação pode ser simplificada em:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \text{Ln}(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \text{Ln}(t) \quad \text{Equação 15}$$

2.2.6.2.4 Modelo de Ordem Fracionária

Apesar dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem serem os mais comumente empregados nos trabalhos de cinética de adsorção, a determinação de alguns parâmetros ainda precisam ser mais explorados na literatura. Devem ser avaliadas as mudanças das taxas de adsorção em função da concentração inicial do adsorvato, o tempo de contato entre adsorvente e adsorvato e, também, a determinação dos modelos cinéticos de ordem fracionária.

Uma equação alternativa de ordem fracionária foi proposta inicialmente por Lopes e colaboradores [77], na qual se fez uma adaptação à função exponencial de Avrami, utilizada para estudar cinética de decomposição térmica.

$$\alpha = 1 - \exp[-(k_{AV} \cdot t)^n] \quad \text{Equação 16}$$

Em que α é a fração de adsorção (q_t/q_e) no tempo t , e k_{AV} é a constante cinética de Avrami (h^{-1}), e n é a ordem fracionária do processo que está associada as mudanças de ordem de adsorção de acordo com o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{AV}^n \cdot t^{(n-1)} \cdot (q_e - q_t) \quad \text{Equação 17}$$

Integrando-se essa equação nas condições de contorno:

$$t=0, q_t=0$$

$$t=t, q_t = q_t, \text{ tem-se:}$$

$$q_t = q_e \{1 - \exp[-(k_{AV} \cdot t)^n]\} \quad \text{Equação 18}$$

2.2.6.2.5 Modelo de Difusão Intrapartícula

Esse modelo avalia a possibilidade da resistência da difusão intrapartícula afetar a cinética do processo de adsorção [78] e, é descrito pela Equação 19:

$$q_t = k_{id} \sqrt{t} + C$$

Equação 19

Na qual, k_{id} é a taxa de difusão intrapartícula ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-0.5}$), e C é a constante relacionada com a espessura da camada de difusão ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$). Quando se constrói o gráfico de q_t em função de \sqrt{t} seria esperado um comportamento linear, mas o processo pode ser regido por múltiplas retas, indicando que a cinética possui várias taxas de adsorção.

2.2.7 Adsorventes

Os adsorventes são, comumente, utilizados na forma granular, devendo apresentar propriedades específicas, dependendo do campo de aplicação. Em geral, devem ser materiais resistentes, possuir alta capacidade de adsorção e elevada área superficial específica [79,80].

Dentre os adsorventes mais empregados industrialmente destacam-se o carvão ativado, a alumina ativada, a sílica gel, as peneiras moleculares e algumas argilas ativadas [81]. Uma variedade de estudos disponíveis na literatura apresenta a adsorção de corantes com os mais diversos materiais. Al-Degs e colaboradores [82] utilizaram carvão ativado granular para extrair corantes reativos, Dallago e Smaniotto [58] removeram corantes reativos de soluções aquosas por adsorção em aparas de couro natural e wet blue. Özcan e Özcan [83], por sua vez, estudaram a adsorção de corantes ácidos em argila bentonita ativada por ácido sulfúrico, enquanto que Bilgic [84] utilizou argilas bentonita e sepiolita, para remoção de corante básico.

Demirbas [85] apresentou uma revisão que avalia a viabilidade de empregar resíduos agrícolas como adsorventes, procurando diminuir ao

máximo a contaminação do efluente [86,87]. Muitos adsorventes podem ser regenerados após o uso ou permanecerem armazenados em locais secos, sem causar danos ao meio-ambiente [88,89].

2.2.7.1 Carvão e Carvão Ativado

Carvões são rochas sólidas caracterizadas por um alto teor de carbono (55% a 95%) livre ou combinado, diretamente combustíveis em presença do oxigênio do ar. As cinzas resultantes de sua combustão são pulverulentas e constituídas por minerais predominantemente de sílica e alumínio. O grupo dos carvões compreende as turfas, linhitos, hulhas e antracitos. Tais rochas fazem parte dos combustíveis minerais (carvões, folhetos betuminosos e os petróleos ou betumes) [90].

Os carvões originam-se de vegetais superiores e de resíduos vegetais terrestres (troncos, galhos, arbustos, folhas, sementes, pólenes, celulose) cujas deposições ao longo do tempo geológico sofreram diagênese e compactação na bacia sedimentar, e transformações devidas a pressões e temperaturas, concentrando carbono e hidrogênio em rochas estratificadas. A qualidade dos carvões depende da natureza da matéria vegetal, do clima, da localização geográfica e da evolução geológica da região (regressão marinha, circulação de águas, taxa de deposição sedimentar, subsidência, transformações físico-químicas, carbonização, metamorfismo) [90].

O carvão ativado é uma forma porosa de carvão, de origem animal, vegetal ou mineral. Não tem odor ou sabor e é praticamente insolúvel em todos os solventes, podendo ser usado na forma granulada ou em pó. Apresenta elevado número de poros formando uma área interna considerável, que lhe confere apreciável capacidade de adsorção de substâncias orgânicas e

inorgânicas. Esse material, contudo, não possui grande capacidade de adsorção de ácidos e bases fortes, nem de agentes corrosivos. Sua atividade é limitada na presença de alguns sais inorgânicos, como os de ferro e de lítio, e de alguns solventes orgânicos, como o etanol e o metanol [91].

Quase todos os materiais que possuem alto teor de carbono podem ser ativados. Os precursores comumente utilizados são cascas de coco, de arroz, de nozes, carvões minerais, madeiras, turfas, resíduos de petróleo, ossos de animais, caroços de pêssego, damasco, amêndoa, ameixa, azeitona e grãos de café [92,93]. A maior parte dos materiais carboníferos possui certo grau de porosidade, com área superficial específica variando entre 10 a 100 m².g⁻¹. Após a ativação, o carvão poderá apresentar área superficial específica superior a 1000 m².g⁻¹. Os carvões comerciais mais utilizados possuem área superficial específica de 600 a 1500 m².g⁻¹ [92].

A partícula de carvão ativado é formada por uma complexa rede de poros classificados, segundo a IUPAC [94], em microporos (poros com diâmetros menores que 2 nm), mesoporos (diâmetros entre 2 nm e 50 nm) e macroporos (diâmetros maiores que 50 nm). Os macroporos pouco contribuem para a área superficial específica, mas agem como condutos para a passagem do fluido ao interior da superfície dos mesoporos e microporos, onde a adsorção ocorre com maior frequência. Todos os carvões ativados contêm micro, meso e macroporos em sua estrutura, mas a proporção relativa varia consideravelmente de acordo com o precursor e o processo de ativação utilizado [94].

A capacidade de adsorção do carvão ativado é determinada tanto pelas suas propriedades físicas, como pela natureza química de sua superfície, que varia com o tipo de matéria-prima utilizada na queima e a forma de ativação ao qual o carvão foi submetido. Sua superfície pode, ainda, ser modificada por

diferentes tratamentos, os quais incluem oxidação em fase líquida com ácido nítrico, sulfúrico, fosfórico e peróxido de hidrogênio, oxidação em fase gasosa com oxigênio ou monóxido de dinitrogênio e, ainda, tratamentos térmicos a alta temperatura [92].

As aplicações dos carvões ativados são inúmeras, podendo-se citar a purificação de águas residuais industriais, a adsorção de substâncias orgânicas, a redução direta de gases poluentes, como o monóxido de carbono, e o suporte de catalisadores para reações gás-sólido.

2.2.7.1.1 Produção de Carvão Ativado

Os carvões ativados podem ser obtidos por meio da carbonização do precursor seguida da ativação, para desenvolvimento dos vazios internos. Os parâmetros importantes que irão determinar a qualidade e o rendimento do produto carbonizado são a taxa de aquecimento, a temperatura final, o fluxo de gás de arraste e natureza da matéria prima [92].

A carbonização, ou pirólise, é usualmente feita na ausência de ar, em temperaturas compreendidas entre 500 e 800 °C. Tem a finalidade de remover o material volátil e os gases leves (CO , H_2 , CO_2 e CH_4) da matéria-prima e, produzir uma massa fixa de carbono e uma estrutura porosa primária que favorece a ativação posterior. O resultado dessa etapa depende, principalmente, da temperatura fixada, tempo de carbonização, taxa de aquecimento, temperatura final de aquecimento e fluxo de gás inerte. A reatividade do material carbonizado cresce com o aumento do conteúdo de carbono no material utilizado [62].

Di Bernardo e colaboradores [95] estudaram o efeito da temperatura e da taxa de aquecimento de carbonização nas propriedades dos grãos e na etapa

de ativação. Segundo sua investigação [95], os grãos mais resistentes são obtidos com temperatura final de aquecimento de 700 °C a 800 °C e com taxa de aquecimento abaixo de 10 °C.min⁻¹. Pode-se dizer que a finalidade principal da etapa de carbonização é a geração da porosidade requerida nos grãos e a ordenação da estrutura compacta do material carbonífero. Ambos os fatores influem crucialmente na reatividade do material carbonizado e sua reação com os agentes gasosos de ativação. A reatividade do material carbonizado cresce com o aumento da porosidade gerada e com a diminuição da ordenação estrutural compacta do material [95].

Como o carvão carbonizado possui uma estrutura porosa fracamente desenvolvida, há necessidade de sua ativação, etapa que pode ser física, química ou assistida a plasma. Na ativação física são usados gases oxidantes (vapor de água, gás carbônico ou oxigênio) em temperaturas maiores que aquelas empregadas na carbonização. Na ativação química, a matéria-prima é previamente impregnada com uma solução aquosa de agentes desidratantes como ácido fosfórico; ácido sulfúrico, hidróxido de potássio e cloreto de zinco antes da carbonização. Na ativação assistida por plasma a frio, a matéria-prima é tratada com plasma frio de caráter oxidante antes da carbonização [95].

No processo de ativação, o agente oxidante reage com o carbono e, o dióxido de carbono formado se difunde através dos grãos de carvão, abrindo os poros obtidos na etapa da carbonização e formando novos poros. Na Figura 3 são apresentadas, resumidamente, as principais etapas do processo de produção de carvão ativado.

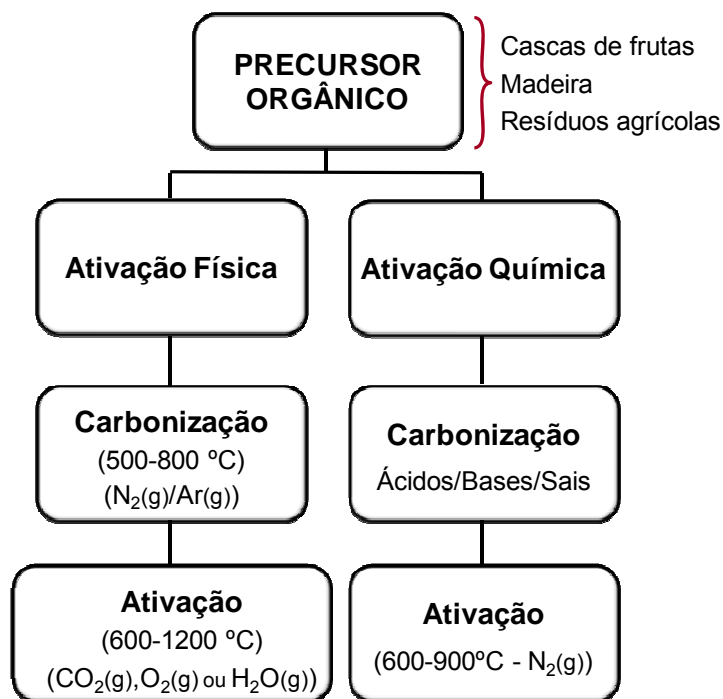
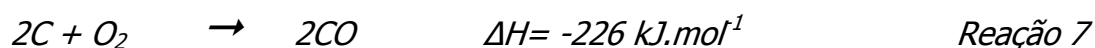
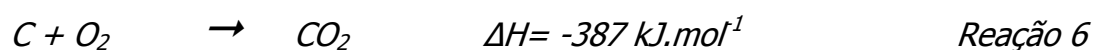


Figura 3. Fluxograma da produção de carvão ativado

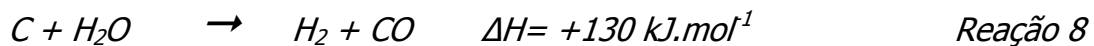
A oxidação do carbono é um processo heterogêneo complexo, envolvendo o transporte de reagentes às superfícies dos grãos, sua difusão no interior dos poros, adsorção química na superfície dos poros, reação com o carbono, dessorção dos produtos da reação e difusão desses produtos na superfície dos grãos. Esse processo depende fundamentalmente da temperatura: em temperaturas baixas, a taxa de reação dos agentes oxidantes com o carbono é lenta, com produção de grãos com distribuição uniforme de poros; em temperaturas muito elevadas, ocorre a queima do material carbonífero e não resulta a formação da estrutura porosa desejada. As reações básicas que podem ocorrer são [95]:

a) Com oxigênio



Ambas as reações são exotérmicas, entretanto, o mecanismo de formação de CO₂ ou de CO ainda não é totalmente entendido. Segundo Jankowska e colaboradores [96], ambos os óxidos são produtos primários, com a relação CO/CO₂ aumentando com o incremento da temperatura.

b) Com vapor de água



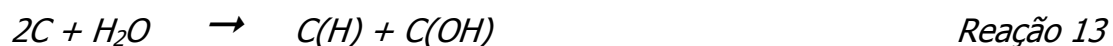
A reação 3 expressa a reação básica do vapor de água com o carbono e é endotérmica. O mecanismo por meio do qual ocorre a reação do carbono com o vapor de água pode ser entendido através das seguintes reações:



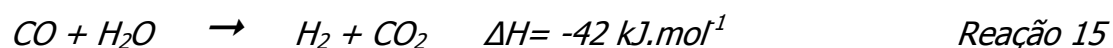
O efeito inibitório do hidrogênio resulta do bloqueio dos centros ativos por sua adsorção, de acordo com a seguinte reação:



Segundo Jankowska e colaboradores [96], no primeiro estágio da reação as moléculas de água adsorvidas se dissociam, como mostrado nas reações a seguir. Tanto o hidrogênio quanto o oxigênio são adsorvidos nas vizinhanças dos sítios ativos, correspondendo a cerca de 2% da área superficial específica.



A reação do carbono com o vapor de água é acompanhada por uma reação secundária, do monóxido de carbono com o vapor de água, denominada reação homogênea água-gás, catalisada pela superfície do carvão:



c) Com dióxido de carbono

Dois mecanismos diferentes são considerados para explicar a interação do dióxido de carbono com o carbono. A diferença básica entre os dois mecanismos se baseia no efeito inibitório do monóxido de carbono.

Mecanismo 1



Mecanismo 2



Com relação aos três oxidantes usados para ativação de carvão, destacam-se as seguintes observações: i) as reações do carbono com o vapor de água e

com o dióxido de carbono prosseguem com a absorção de calor; ii) para uma dada temperatura, a taxa de reação do carbono com o dióxido de carbono é cerca de 30% menor que a do carbono com o vapor de água; iii) o uso de oxigênio como agente oxidante pode causar superaquecimento no processo de ativação. É difícil controlar a temperatura final, uma vez que a reação com o carbono é exotérmica [96,97].

O carvão ativado continua sendo um dos melhores adsorventes para remoção de corantes de soluções aquosas. Entretanto, o uso do carvão ativado de qualidade superior é oneroso, fato que pode restringir a sua aplicação em tratamento de efluentes em larga escala [98].

2.2.7.2 Adsorventes Alternativos e Biossorventes

O emprego dos adsorventes sintéticos, como as resinas poliméricas de troca iônica [91], as sílicas organofuncionalizadas [99,100] e os tecidos modificados com grupos orgânicos [101,102], têm sido amplamente estudados no tratamento de efluentes têxteis. A sílica tem se mostrado bastante eficiente no tratamento de efluentes contendo corantes básicos, mas ineficiente no tratamento de corantes carregados negativamente, como os ácidos, os diretos, e os reativos [32,103]. Os adsorventes sintéticos possuem seletiva capacidade de adsorção e, da mesma forma que o carvão ativado de alta qualidade, apresentam custo elevado [101].

Devido às limitações das tecnologias convencionais para descoloração de efluentes têxteis com corantes reativos e ao alto custo do carvão ativado comercial e dos adsorventes sintéticos, tem se buscado adsorventes alternativos eficazes para resolução do impasse ambiental [104,105].

Em geral, um adsorvente não-convencional apropriado deve apresentar

elevada capacidade de adsorção, eficiência na remoção e tolerância a uma série de parâmetros das águas residuais [106,107].

O Brasil apresenta um grande potencial industrial e agrícola e gera muitos produtos secundários que, na maioria das vezes, são simplesmente descartados. Esses materiais apresentam na sua parede celular uma grande variedade de grupos orgânicos, tais como: ácidos carboxílicos, fenóis, aminas e amidas, que podem adsorver corantes. Sua utilização como adsorvente se constitui uma união vantajosa para o país, principalmente do ponto de vista ambiental.

Existem relatos da utilização de uma série de subprodutos industriais e resíduos agrícolas como adsorventes, tais como: cinzas [108,109]; óxidos metálicos e lã de aço [110]; resíduos manufaturados de óleos comestíveis [111,112]; carvão vegetal e mineral [113]; casca de arroz [114,115] e de coco [116], resíduos de café e chá [117], farelo [118] e casca de trigo [119] sementes mucilaginosas [120]; serragem de madeira [121]; cascas e copas de árvore [121,122]; materiais ricos em taninos [123]; cortiça [124]; gramíneas [125]; cactos [126]; musgos [127]; algas marinhas e seus derivados [128,129].

Certos materiais podem ter suas superfícies modificadas quimicamente com o objetivo de incrementar a quantidade de sítios ativos e, conseqüentemente, aprimorar sua capacidade de adsorção. As principais modificações incluem deslignificação, esterificação de grupos carboxila e fosfato, metilação de grupos amino e hidrólise de grupos carboxilato. Com a mesma finalidade, podem ser carbonizados e ativados. Os produtos carbonizados apresentam elevada capacidade de remoção de corantes de soluções aquosas, com a vantagem de não precisarem passar pelo processo de ativação na presença de gases oxidantes especiais e altas temperaturas [130].

A respeito do elevado número de estudos publicados, os subprodutos

industriais e agrícolas apresentam características diversas e nem sempre estão disponíveis em quantidade suficiente, o que pode desencorajar seu uso em escala industrial. O conhecimento da estabilidade físico-química desses materiais e a reprodutibilidade das condições de adsorção são fundamentais para a sua aplicação. O estudo dos dados de equilíbrio de adsorção, bem como dos modelos cinéticos, são essenciais para presumir o sistema de adsorção mais adequado para um tratamento específico [131].

2.2.7.3 Casca de Pinhão e sua Utilização como Adsorvente

A *Araucaria angustifolia* syn. *Araucaria brasiliensis*, é uma espécie da família Araucariácea. É uma gimnosperma exclusiva do hemisfério sul, abrangendo o sul e o sudeste do Brasil, bem como o leste da Argentina, e pode atingir até 52 metros de altura [132].

Crescem em solo fértil e profundo, em clima tropical úmido, subtropical úmido e subtropical de altitude, geralmente em regiões com altitude superior a 500 metros e atingem bom desenvolvimento em 50 anos. Sua florada produz cachos recobertos por escamas, que são chamadas de pinhas. A árvore produz cerca de 40 pinhas por ano ao longo de sua vida (que pode chegar até 200 anos) e cada pinha pesa, em média, 4 kg a 6 kg, com diâmetro variável de 10 cm a 25 cm, e contém cerca de 150 pinhões [132].

O pinhão é considerado um pseudofruto muito nutritivo, servindo de alimento a aves, animais selvagens e ao homem. Apesar das cascas de pinhão corresponderem a 22% de toda a semente, que pesa entre 7 g e 9 g, comumente, não são aproveitadas, e levam muito tempo para se decomporem. Anualmente no Brasil, são descartadas cerca de 20 toneladas de cascas que poderiam ter outra finalidade [132,133].

Royer e colaboradores [134] investigaram o uso das cascas de pinhão in natura e carbonizadas como adsorventes para a remoção do corante azul de metileno de soluções aquosas. As cascas de pinhão e o material carbonizado mostraram-se eficientes adsorventes para a remoção do corante azul de metileno de soluções aquosas. Cinco modelos cinéticos foram utilizados para ajustar o processo de adsorção e, o modelo cinético de Avrami (ordem fracionária) foi o que melhor se ajustou aos resultados experimentais. O modelo de difusão intra-partícula indicou três regiões lineares, que sugeriram que o processo de adsorção seguiu múltiplas taxas de adsorção. A capacidade máxima de adsorção foi 252 mg.g^{-1} e 529 mg.g^{-1} para as cascas de pinhão e o material carbonizado, respectivamente.

Os autores [134] concluíram que o processo de carbonização das cascas de pinhão foi responsável pelo aumento da capacidade de adsorção do material carbonizado. Esse aumento foi atribuído às diferenças texturais (área superficial específica, volume médio de poro e diâmetro médio de poro) promovidas pela carbonização com ácido sulfúrico. O processo de carbonização com ácido a quente levou a desidratação e a oxidação das cascas de pinhão, produzindo um material com alta capacidade adsorvente, sem a necessidade da etapa de ativação.

Considerando os bons resultados obtidos por Royer e colaboradores [134] após a otimização das condições de adsorção, foi considerado interessante estudar o uso das cascas de pinhão *in natura* e carbonizadas na remoção de corantes utilizados em indústrias têxteis. Além disso, foi avaliada a capacidade de remoção de corantes pelo carvão ativado produzido a partir desse resíduo alimentar.

3 OBJETIVO

Este trabalho foi conduzido no sentido de verificar a eficiência da remoção de corantes de interesse ambiental por meio do processo de adsorção em batelada utilizando resíduos de origem vegetal e carvão ativado produzido a partir desses resíduos como adsorventes.

Os objetivos específicos foram:

- Obter adsorventes com alta capacidade de adsorção de corantes de interesse ambiental;
- Preparar e caracterizar o carvão ativado a partir de resíduos de origem vegetal;
- Determinar as curvas cinéticas de adsorção dos corantes ajustando os resultados experimentais aos modelos teóricos;
- Determinar as isotermas de equilíbrio para a adsorção de corantes têxteis;
- Contribuir para a pesquisa de materiais ambientalmente corretos que se constituam em tecnologias limpas tanto na preparação de adsorventes como na sua aplicação;
- Avaliar a capacidade de remoção de corantes em um efluente sintético.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão abordados os tópicos referentes aos materiais utilizados na produção e caracterização dos diferentes tipos de carvão preparados a partir da casca de pinhão, bem como os métodos e os equipamentos utilizados.

Para o preparo das soluções foi utilizada água desionizada. O corante Laranja Reativo 16 (RO-16) (C.I. 17757; $C_{20}H_{17}N_3O_{10}S_3Na_2$, $601,54 \text{ g.mol}^{-1}$, Figura 4) empregado nos experimentos foi obtido da Sigma Chemical Co., USA, (50% de pureza).

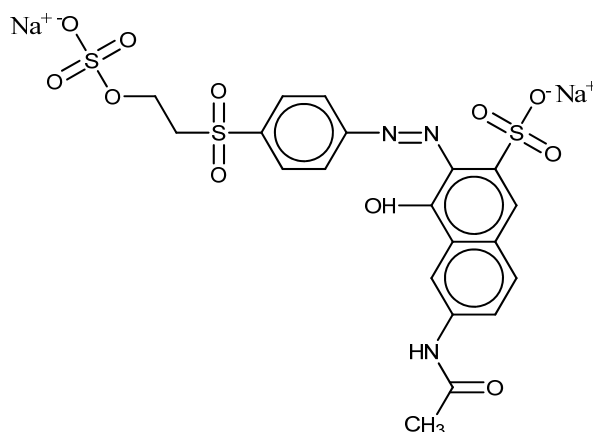


Figura 4. Fórmula estrutural plana do corante Laranja Reativo 16 (RO-16)

O corante Vermelho de Procionea MX 3B (PR-3B), (C.I. 292775; $C_{44}H_{24}Cl_2N_{14}O_{20}S_6Na_6$, $1469,98 \text{ g.mol}^{-1}$, Figura 5) utilizado foi adquirido na Cotton Química (Novo Hamburgo-RS, Brasil), (70% de pureza).

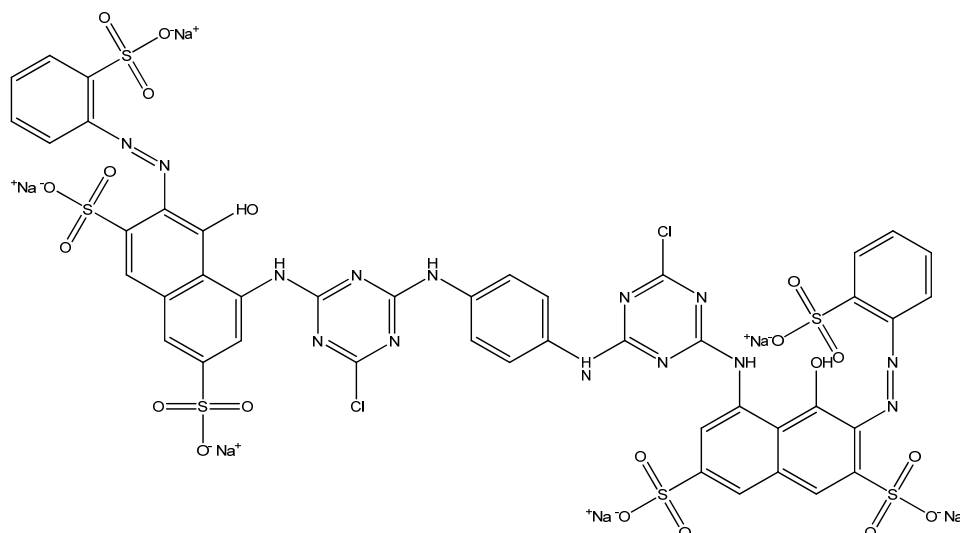


Figura 5. Fórmula estrutural plana do corante Vermelho de Procion (PR-3B)

O terceiro corante estudado, do tipo catiônico, foi o Verde Brillante (BG), (C.I. 42040; $C_{27}H_{34}N_4O_4S$, 48263 g.mol^{-1} , Figura 6) obtido pela Vetec (Rio de Janeiro-RJ, Brasil), (75% de pureza).

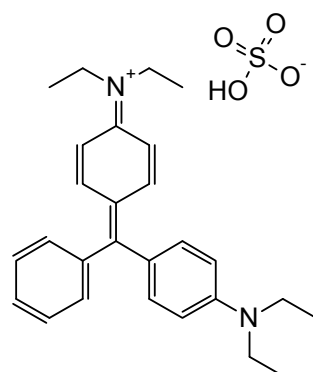


Figura 6. Fórmula estrutural plana do corante Verde Brillante (BG)

As soluções estoque foram preparadas pela dissolução dos corantes, precisamente pesados, em água destilada numa concentração de $5,00 \text{ g.L}^{-1}$ [134]. As soluções de trabalho do RO-16, PR-3B e BG foram obtidas por diluição

serial das soluções estoques. Os ajustes de pH das soluções foram feitos com alíquotas de soluções de HCl e NaOH 0,1 mol.L⁻¹, utilizando um pHmetro de bancada Hanna HI 255 provido de um eletrodo de vidro combinado.

4.2 PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES

A escolha do adsorvente a ser empregado neste trabalho foi resultado de testes qualitativos de triagem e análise da capacidade de adsorção das soluções coradas. Inicialmente, foram preparadas soluções diluídas dos corantes RO-16, PR-3B e BG, enquanto que os resíduos agroindustriais, previamente selecionados pelas suas disponibilidades, eram secados e moídos.

As soluções preparadas eram, então, adicionadas em tubos tipo Falcon de 50,0 mL juntamente com as quantidades estabelecidas dos resíduos moídos e deixadas em contato, sob agitação constante, a 298 K. A diminuição da concentração inicial da solução de corante, medida por espectrofotometria de absorção molecular na região do visível, dos testes indicava a viabilidade de emprego do material como adsorvente. Com efeito, a casca de pinhão foi o material que mais se destacou nessa etapa do trabalho.

O pinhão foi adquirido em um mercado local na cidade de Porto Alegre-RS. Cerca de 2 kg de pinhão foram cozidos em um béquer de vidro de 10 L por duas horas para separar as sementes da cascas. A solução aquosa resultante desse cozimento apresentava coloração marrom, continha fenóis oxidados e foi descartada [135]. As cascas foram imersas em 2 L de água desionizada, e, novamente, aquecidas até a fervura durante mais duas horas, a fim de remover os compostos fenólicos solúveis em água, que poderiam ser liberados no processo de adsorção. Posteriormente, as cascas foram lavadas com água

destilada e secadas a 343 K em estufa com suprimento de ar por oito horas. Após a secagem, as cascas foram moídas num moinho de facas e peneiradas em uma série de peneiras Tyler, separando-se a fração de material com diâmetro de partícula menor ou igual a 250 μm para ser usada. Essa porção de cascas de pinhão moídas foi designada como PW [135]. O fluxograma de preparação do adsorvente in natura, PW, é apresentado na Figura 7.

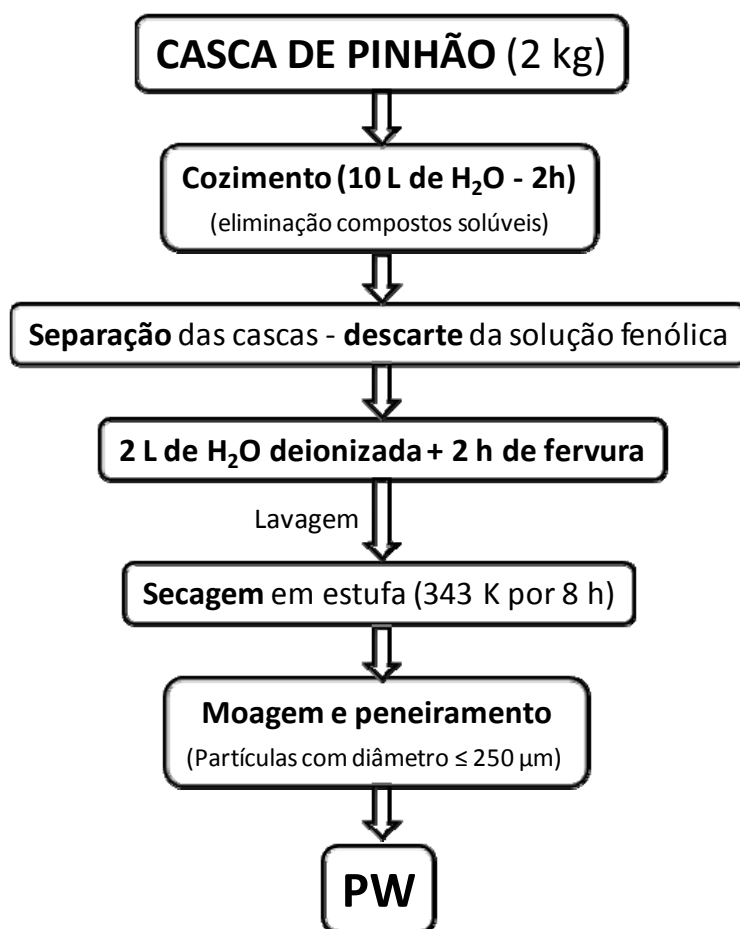


Figura 7. Fluxograma de preparação do adsorvente *in natura* (PW)

A fim de aumentar a capacidade máxima de adsorção do PW, foi realizada sua carbonização. Em um béquer de vidro de 500 mL, foram adicionados 5,00 g de PW e uma alíquota de 25,0 mL de ácido sulfúrico concentrado (98% em peso, 1,98 $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) produzindo um material de cor negra. Após 10 minutos de

agitação com bastão de vidro, foram adicionados 175 mL de água desionizada. O sistema foi aquecido a 373 K e mantido nessa temperatura por duas horas, sob agitação magnética. A mistura foi filtrada e lavada até que a água de lavagem atingisse pH 5,50. O sólido foi seco em estufa a 423 K por duas horas e o produto resultante, denominado C-PW, foi mantido em dessecador. O rendimento dessa etapa de carbonização foi de 70%. O fluxograma de preparação do adsorvente carbonizado é apresentado na Figura 8.

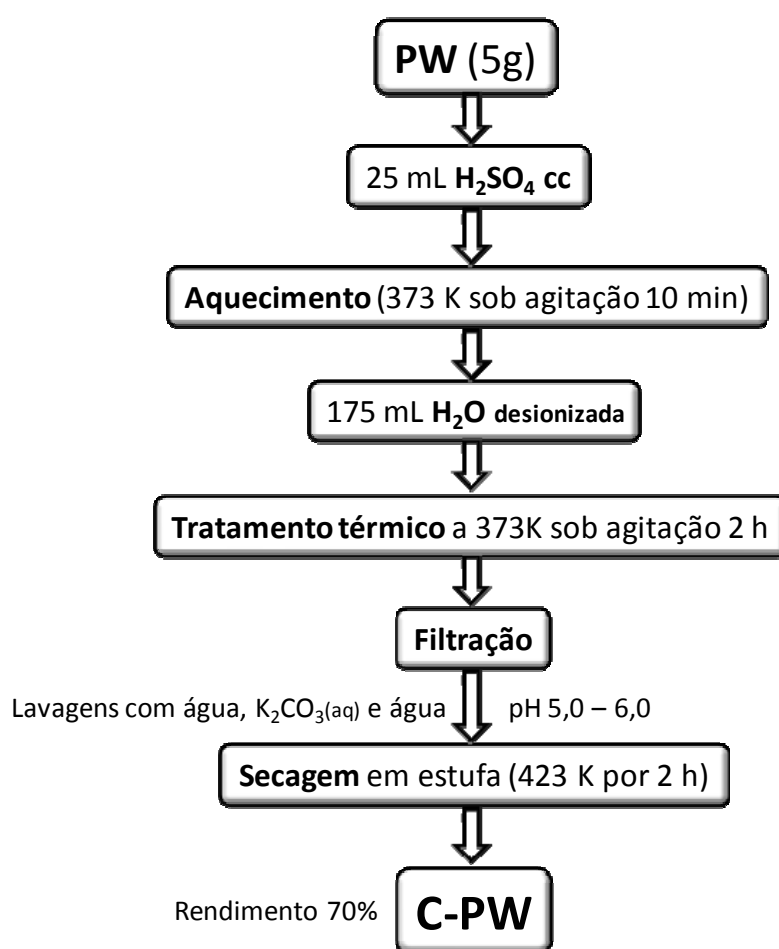


Figura 8. Fluxograma de preparação do adsorvente carbonizado (C-PW)

Para preparar o carvão ativado química e fisicamente, 10,0 g do material carbonizado (C-PW) foram adicionados em um reator de quartzo, provido de

uma entrada e saída de gases, posicionado verticalmente em um forno cilíndrico. A amostra foi aquecida para remoção dos materiais voláteis e aumento do teor de carbono numa taxa de $7 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ na temperatura de 298 K a 1123 K, sob vazão constante de N_2 ($100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Na segunda etapa, a temperatura foi mantida constante a 1123 K por uma hora e trinta minutos e o gás N_2 foi substituído por CO_2 (vazão $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Para finalizar, o sistema foi resfriado a temperatura ambiente e o CO_2 alternado para N_2 . O carvão ativado química e fisicamente obtido foi designado AC-PW nos trabalhos com os corantes RO-16 e PR-3B e como CPAC no trabalho com o corante BG. O fluxograma de preparação do carvão ativado química e fisicamente é apresentado na Figura 9.

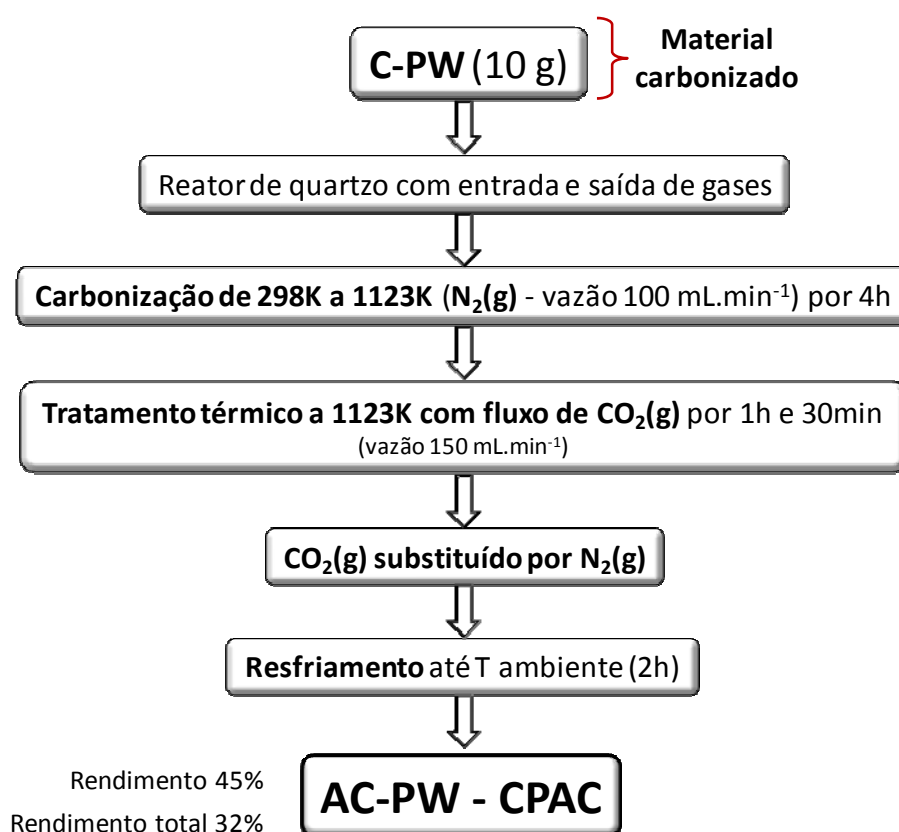


Figura 9. Fluxograma de preparação do carvão ativado química e fisicamente [AC-PW (CPAC)]

Para preparação do carvão ativado quimicamente (CAC) foram utilizados 10,0 g do material carbonizado não ativado (C-PW), introduzidos em um reator de quartzo provido de entrada e saída de gases, posicionado verticalmente em um forno cilíndrico. A amostra foi aquecida para remoção dos materiais voláteis e aumento do teor de carbono numa taxa de $7 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ na temperatura de 298 K a 873 K, sob vazão constante de N_2 ($100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). A temperatura de 873 K foi mantida constante sob atmosfera de N_2 por uma hora (vazão $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Para finalizar, o sistema foi resfriado a temperatura ambiente. O fluxograma de preparação do carvão ativado quimicamente, designado CAC, é apresentado na Figura 10.

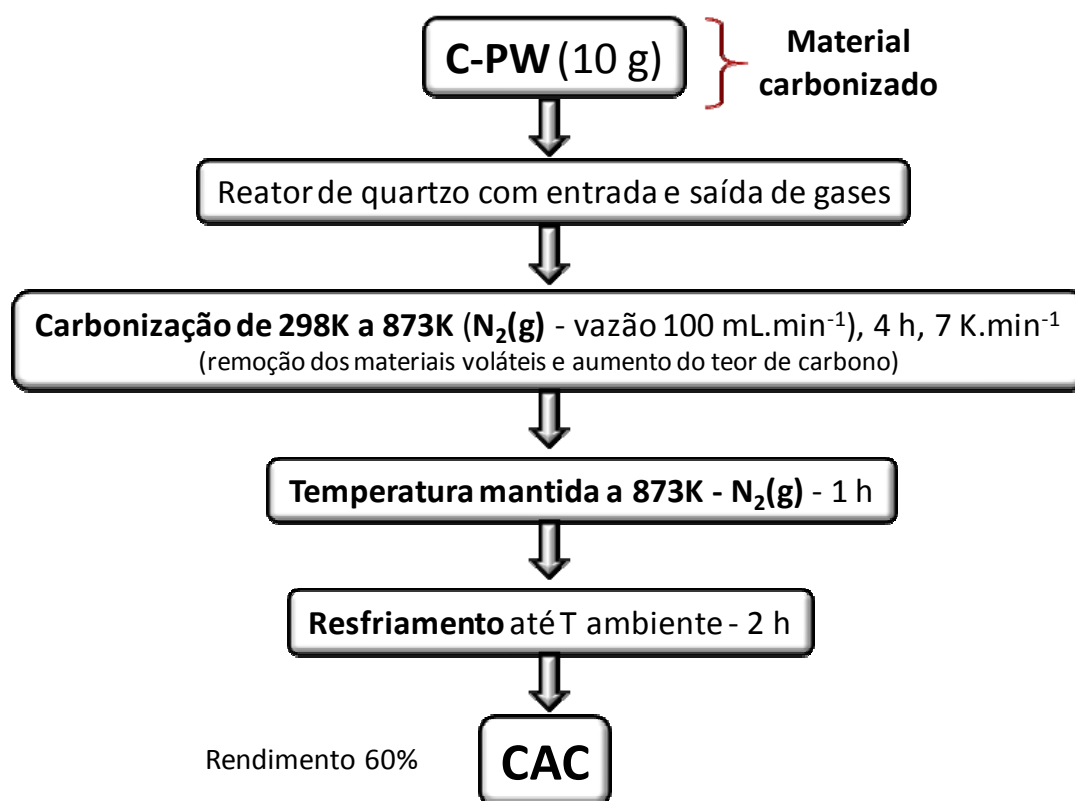


Figura 10. Fluxograma de preparação do carvão ativado quimicamente (CAC)

4.3 CAPACIDADE DE REMOÇÃO DE CORANTES DE UM EFLUENTE SINTÉTICO

Para avaliar a capacidade de remoção de corantes pelos adsorventes preparados, foi simulado um efluente contaminado por corantes empregados no tingimento de tecidos. Em dois diferentes valores de pH, foram preparadas soluções aquosas contendo quatro corantes reativos, dois corantes diretos e seus correspondentes auxiliares químicos. Geralmente, 10% dos corantes reativos e 100% dos auxiliares permanecem nas águas de lavagem e sua composição sofre de 5 a 30 diluições durante as subseqüentes lavagens. A concentração dos corantes e dos auxiliares químicos selecionados para simulação da água do banho de lavagem (efluente sintético) é apresentada na Tabela 4.

Tabela 4. Composição química do efluente sintético

Corante	λ (nm)	Concentração (mg.L ⁻¹)	
Corantes Reativos			
Vermelho de Procione MX 3B	535	100	100
Preto de Celmazol B	598	20	20
Laranja Brilhante de Remazol 3B	493	20	20
Vermelho Reativo 194	515	20	20
Corantes Diretos			
Laranja Direto 4	403	20	20
Azul Direto 53	607	5	5
Auxiliares Químicos			
Na ₂ SO ₄		200	200
NaCl		200	200
Na ₂ CO ₃		50	50
CH ₃ COONa		100	100
CH ₃ COOH		52.450	800
pH		2,5	5,0

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

4.4.1 Análise Granulométrica

A análise granulométrica ou peneiração consiste em fazer passar a partícula através de malhas progressivamente menores, até que ela fique retida. O tamanho da partícula será compreendido entre a média da malha que reteve (D_1) e a imediatamente anterior (D_2). A média aritmética da abertura dessas malhas servirá para caracterizar o tamanho físico da partícula (D).

$$D = \frac{D_1 + D_2}{2}$$

Equação 20

As peneiras foram ordenadas da maior para a menor malha. A amostra foi pesada e colocada na peneira do topo e, a seguir, agitada mecanicamente (conforme o esquema apresentado na Figura 11) para separar as partículas com diâmetro menor ou igual a 250 micrômetros.

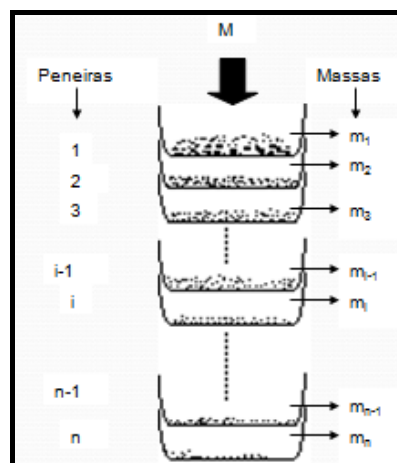


Figura 11. Frações retidas na série de peneiras Tyler

Foram selecionadas seis peneiras da série Tyler para peneirar a casca de

pinhão, previamente tratada, seca e moída. O número da série Tyler indica o número de malhas por polegada e está representada resumidamente na tabela 5 [47].

Tabela 5. Aberturas das malhas da série Tyler

N° da série Tyler	Abertura da malha (mm)	Diâmetro do fio (mm)
3	6,680	1,78
4	4,699	1,65
6	3,327	0,914
8	2,362	0,813
10	1,651	0,899
14	1,168	0,635
20	0,833	0,437
28	0,589	0,318
35	0,417	0,310
48	0,295	0,234
65	0,208	0,183
100	0,147	0,107
150	0,104	0,066
200	0,074	0,053
Fundo	< 0,074	< 0,053

4.4.2 Determinação da Área Superficial Específica dos Adsorventes

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram obtidas na temperatura de ebulição do nitrogênio líquido, após prévia degaseificação de 100 mg dos adsorventes por 3 horas a 523 K e 10^{-2} Torr. O experimento foi realizado em um aparato volumétrico constituído por uma bomba de alto vácuo do tipo turbo-molecular, um manômetro capilar de mercúrio, um amostrador de quartzo e um calibrador de pressão Pirani Gauge. O aparato foi calibrado com padrão de referência de alumina (Aldrich, 150 mesh, 5,8 nm e $155 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

As áreas superficiais específicas, foram obtidos através de cálculos

baseados na metodologia proposta por Brunauer, Emmett e Teller, BET [136]. Os resultados foram analisados pelo software NOVA, versão 2.13.

Pela metodologia proposta por BET [136], para o cálculo da área da superfície total dos adsorventes é preciso determinar o volume de nitrogênio necessário para formar uma monocamada sobre o material adsorvido em diversas pressões. A Equação 21 representa o cálculo em relação ao peso [137].

$$\frac{P}{W[(P_o - P) - 1]} = \frac{1}{CW_m} + \frac{(C - 1)}{CW_m} \times \frac{P}{P_o} \quad \text{Equação 21}$$

Em que W é o peso de N_2 adsorvido à pressão parcial P/P_0 ; W_m é o peso de uma monocamada de N_2 ; P_0 é a pressão nas condições normais; P é a pressão aplicada e C é a constante da energia de condensação.

Construindo-se o gráfico que relaciona $1/[W(P_0/P)-1]$ e P/P_0 , obtém-se linearidade entre $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,35$. Através do coeficiente angular (s) e da intersecção da curva (i) determina-se a área superficial total (S_t):

$$W_m = \frac{1}{s + i} \quad \text{Equação 22}$$

$$S_t = \frac{W_m NA_{cs}}{M} \quad \text{Equação 23}$$

Em que s é o coeficiente angular; i é a intersecção da curva; W_m é o peso de uma monocamada de N_2 ; N é o número de Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$ moléculas.mol⁻¹); A_{cs} é a área do nitrogênio ($1,62 \cdot 10^{-19}$ m².moléculas⁻¹) e M é a massa molar do nitrogênio (28 g.mol⁻¹).

A área superficial específica (S) pode ser calculada através da relação entre a área superficial total (S_t) e o peso da amostra (W_s), de acordo com a Equação 24.

$$S = \frac{S_t}{W_s}$$

Equação 24

4.4.3 Determinação do Volume e Distribuição dos Poros dos Adsorventes

Por definição, os poros de um material são os interstícios contínuos e interconectados que ocupam parte do volume do sólido. Eles podem ser produzidos através da sinterização de partículas cristalinas ou amorfas diminutas, eliminação de água e amônia, decomposição de carbonatos, óxidos ou nitratos, ataque químico, ação do calor e posterior rearranjo da estrutura sólida, gerando poros abertos [137].

A determinação do volume de poros pode ser efetuada através dos seguintes métodos: líquido inerte, porosimetria e condensação de nitrogênio líquido. Nesse último, o volume total de poros é derivado da quantidade adsorvida de nitrogênio, na temperatura do nitrogênio líquido, operando-se a pressões P/P_0 próximas a unidade, havendo assim uma condensação do nitrogênio dentro dos poros do adsorvente. O volume de nitrogênio adsorvido (V_{ads}), a $P/P_0=1$, recalculado para o volume de nitrogênio líquido (V_{liq}) condensado dentro dos poros, é o volume dos poros, conforme a Equação 25.

$$V_{liq} = \frac{P_a \cdot V_{ads} \cdot V_m}{RT}$$

Equação 25

Em que P_0 é a pressão nas condições ambiente (MPa); T é a temperatura nas condições ambientes (K); V_m é o volume molar do líquido adsorvido ($34,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ de nitrogênio); R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ cm}^3 \cdot \text{MPa} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Conforme a Equação 26, a média do diâmetro dos poros (r_p) é calculada a partir do volume total dos poros e da área superficial S , obtida pelo método BET, desde que a contribuição dos poros que não são preenchidos pelo nitrogênio a uma pressão menor ou próxima da relação $P/P_0 \approx 1$ seja insignificante [137].

$$r_p = \frac{2 \cdot V_{liq}}{S} \quad \text{Equação 26}$$

A distribuição do volume de poros, determinada pelo método proposto por Barrett, Joyner e Halenda, BJH [138], considera que a pressão relativa inicial (P/P_0) é próxima da unidade, estando assim todos os poros preenchidos com o nitrogênio condensado. O primeiro poro a desorver o nitrogênio, que é o de maior raio (r_{p1}), possui uma camada de moléculas de nitrogênio fisicamente adsorvidas, de espessura t_1 . Dentro dessa camada existe uma capilaridade interna com raio r_k , segundo a Equação 27.

$$r_k = \frac{-2\gamma V_m}{RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad \text{Equação 27}$$

Em que γ é a tensão superficial do nitrogênio na temperatura de

evaporação ($8,85 \cdot 10^{-7}$ Mpa.cm⁻³, à 77 K); V_m é o volume molar do nitrogênio líquido ($34,7$ cm³.mol⁻¹); R é a constante universal dos gases ($8,314$ cm³.MPa.K⁻¹.mol⁻¹); T é a temperatura de evaporação do nitrogênio (77 K); P/P_0 é a pressão relativa do nitrogênio e r_k é o raio Kelvin do poro.

A relação entre o volume de poro, V_{pn} , e o volume da capilaridade interna, V_k , é obtida conforme a Equação 28:

$$V_{pn} = \left(\frac{r_{pn}}{r_{kn} + \frac{\Delta t_n}{2}} \right)^2 \left(\Delta V_n - \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A C_j \right) \quad \text{Equação 28}$$

A distribuição mencionada na Equação 28 não é utilizada na determinação de poros com diâmetros menores do que 20Å, quando o adsorvato for N₂. Para isso, utiliza-se o cálculo da equação da reta linear entre dois pontos [138].

4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras dos adsorventes foram coladas com fita dupla-face de carbono nos stubs de alumínio (diâmetro 0,7 cm) e metalizadas com ouro. Os adsorventes foram analisados por microscopia eletrônica de varredura, MEV, num microscópio JEOL, modelo JSM-6060, usando uma voltagem de 20 kV, com ampliação variável de 1000 até 5000 vezes. O microscópio JSM-6060 se destina ao estudo de amostras inorgânicas, orgânicas e poliméricas, e opera numa tensão de 0,1 kV a 30 kV, podendo ser utilizado em observações convencionais de imagem em elétrons secundários (IES).

4.4.5 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os adsorventes foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier utilizando um espectrofotômetro Nicolet FTIR, modelo 6700, com resolução de 4 cm^{-1} , realizando-se 100 varreduras.

Para a análise, foram preparadas pastilhas (100 mg e 5 cm^2 de área) contendo 1% de adsorvente e 99% de KBr. Os sólidos, previamente secos em estufa, foram misturados em um gral de ágata e prensados a 7 ton.cm^{-2} . As pastilhas foram introduzidas no porta-amostras e analisadas na região do infravermelho, à temperatura ambiente [139].

4.4.6 Análise Termogravimétrica

As curvas termogravimétricas, TGA, e as curvas das derivadas termogravimétricas, DTG, foram obtidas no termoanalisador TA Instruments, modelo TGA Q5000, com uma taxa de aquecimento de 10 K.min^{-1} , com fluxo de nitrogênio de 20 mL.min^{-1} , variando-se a temperatura de 298 K a 973 K, com massa inicial de 3,00 mg a 20,00 mg de sólido [140].

4.4.7 Determinação do Potencial de Carga Zero

Para a determinação do potencial de carga zero (pH_{pzc}) dos adsorventes, foram adicionados 20,00 mL de solução de NaCl $0,050\text{ mol.L}^{-1}$ a vários Erlenmeyers. Os valores iniciais de pH (pH_i) das soluções foram ajustados de 2,0 a 10,0 gotejando-se solução de HCl e NaOH $0,1\text{ mol.L}^{-1}$, sob agitação magnética. O volume total de solução de cada frasco foi ajustado para 30,0 mL com solução de NaCl $0,050\text{ mol.L}^{-1}$ e os valores do pH_i das soluções foram

medidos. Em cada um dos Erlenmeyers foram acrescentados 50,0 mg dos adsorventes e, imediatamente, os mesmos foram tampados. As suspensões foram deixadas sob agitação constante em um agitador recíprocante Tecnal, modelo TE-240, a 150 rpm e 298 K, por 48 horas, para que atingissem o equilíbrio. As suspensões foram, então, centrifugadas a 3600 rpm por 10 minutos e os valores de pH (pH_f) das soluções sobrenadantes foram registrados. O valor de pH_{pzc} é o ponto em que a curva de ΔpH ($pH_f - pH_i$) em função do pH_i cruza a linha de zero [141].

4.4.8 Estudos de Adsorção

Os estudos de adsorção foram realizados em triplicata. Para esses experimentos foram pesados de 20,0 a 200,0 mg de adsorvente em Tubos Falcon de 50,0 mL, contendo 20,0 mL de solução do corante ($5,00 \text{ mg.L}^{-1}$ a $1500,0 \text{ mg.L}^{-1}$). Os Erlenmeyers foram deixados sob agitação por um período adequado de tempo (de 5 minutos à 24 horas), à 298 K. O pH das soluções de corante variaram de 2,0 a 10,5.

Posteriormente, as amostras foram centrifugadas a 3600 rpm em uma centrífuga Fanem Baby I, por 10 minutos, e alíquotas de 1 mL a 10 mL do sobrenadante foram devidamente diluídas com água em balão volumétrico. A concentração final do corante remanescente na solução, após a adsorção, foi determinada por espectrofotometria de absorção molecular na região do visível, utilizando um espectrofotômetro Femto 600S, com cubetas de vidro óptico de 1,00 cm de caminho óptico e volume igual a 3,5 mL.

Foram feitas medições de absorvância no comprimento de onda máximo dos corantes RO-16, PR-3B e BG, em 493 nm, 535 nm e 621 nm, respectivamente. Os limites de detecção de RO-16, PR-3B e BG usando o

método espectrofotométrico, determinados de acordo com a IUPAC [142], foram 0,12; 0,20 e 0,18 mg/L, respectivamente.

O limite de detecção representa a menor concentração do analito que pode ser detectada mas não necessariamente quantificada. A maneira mais simples de se calcular o limite de detecção é através da Equação 29 [143]:

$$LD = Sb + 3s \quad \text{Equação 29}$$

Em que s é o desvio padrão de 10 leituras consecutivas do branco e Sb o sinal médio das leituras do branco. Para o cálculo do desvio padrão utiliza-se a Equação 30.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \quad \text{Equação 30}$$

Para transformar os sinais de absorvância obtidos em unidades de concentração (mg.L^{-1} , no caso) basta empregar a equação de regressão linear da curva de calibração [143].

A quantidade do corante adsorvido e a porcentagem de remoção de corante pelos adsorventes foram calculadas mediante aplicação das Equações 31 e 32, respectivamente:

$$q = \frac{(C_o - C_f)}{m} \cdot V \quad \text{Equação 31}$$

$$\% \text{ Remoção} = 100 \cdot \frac{(C_o - C_f)}{C_o} \quad \text{Equação 32}$$

Em que q é a quantidade de corante adsorvido pelos adsorventes (mg.g^{-1}); C_o é a concentração inicial da solução de corante em contato com o adsorvente (mg.L^{-1}); C_f é a concentração do corante (mg.L^{-1}) após o processo de adsorção; V é o volume de solução de corante (L) em contato com o adsorvente e m é a massa (g) do adsorvente.

4.4.9 Avaliação Estatística dos Parâmetros Cinéticos e das Isotermas de Adsorção

Os modelos de equilíbrio e cinética de adsorção foram ajustados empregando o método de ajuste não-linear, utilizando o programa Microcal Origin 7.0.

A avaliação dos modelos de cinética e equilíbrio de adsorção foi realizada pela função erro (F_{error}) apresentada na Equação 33, que compara, ponto a ponto, os dados experimentais com os obtidos pelo modelo ajustado [144]. Os modelos que possuem menor valor de F_{error} são os mais adequados para descrever o comportamento experimental.

$$F_{\text{error}} = \sqrt{\sum_i^p \left(\frac{q_{i \text{ modelo}} - q_{i \text{ experimental}}}{q_{i \text{ experimental}}} \right)^2} \cdot \left(\frac{1}{p-1} \right) \quad \text{Equação 33}$$

Nessa equação $q_{i \text{ modelo}}$ é a capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente fornecida pelo modelo pré-definido e ajustado; $q_{i \text{ experimental}}$ é a

capacidade de adsorção obtida experimentalmente e p é o número de pontos experimentais realizados. Para avaliação da F_{error} foi utilizada uma planilha do programa Microsoft Excel.

O valor de coeficiente de determinação, R^2 , fornecido pelo programa Microcal Origin 7.0, também é empregado para análise do ajuste do modelo obtido.

$$R^2 = \frac{\sum_i^n (q_{i \text{ experimental}} - \bar{q}_{\text{experimental}})^2 - \sum_i^n (q_{i \text{ experimental}} - q_{\text{modelo}})^2}{\sum_i^n (q_{i \text{ experimental}} - \bar{q}_{\text{experimental}})^2} \quad \text{Equação 34}$$

No qual $\bar{q}_{\text{experimental}}$ é a média de todos os valores de $q_{\text{experimental}}$.

Os modelos que apresentarem um coeficiente de determinação mais próximo da unidade são os mais adequados para descrever o comportamento experimental [144].

5 CONCLUSÃO

A escolha de um método de remoção de corantes têxteis depende de uma série de fatores, tais como a classe de corantes a ser removida; a composição química e a concentração do efluente e o destino dos subprodutos formados.

Com esse intuito, foram preparados materiais carbonizados e carvões ativados a partir das cascas de pinhão que podem ser efetivamente utilizados como adsorventes. Esses materiais apresentaram alto percentual de remoção de corantes têxteis de elevada estabilidade e de difícil degradação pelos sistemas de tratamento convencionais.

A caracterização, o estudo da capacidade de adsorção e a otimização do processo de interação entre os adsorvatos e o adsorventes foram imprescindíveis para mostrar que resíduos agrícolas podem ser utilizados, de forma competitiva e, até mesmo, substituir os materiais habitualmente empregados na adsorção de efluentes contendo corantes.

O Brasil apresenta um grande potencial industrial e agrícola e gera muitos produtos secundários que, na maioria das vezes, são simplesmente descartados. Sua utilização como adsorventes se constitui uma união vantajosa para o país, principalmente do ponto de vista ambiental.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Calvete, M.H.H; *Monografia de Especialização*, UNILASSALE; 2008.
2. PROGRAMA DAS NAÇÕES UNIDAS PARA O DESENVOLVIMENTO. *Relatório do Desenvolvimento Humano 2006*. IPAD: Nova Iorque, 2006.
3. Clarke R, King J. *O Atlas da Água*, Publifolha: São Paulo, 2005.
4. Disponível em <www.senado.gov.br>, acessado em março de 2011.
5. Disponível em <<http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/home.php>>, acessado em março de 2011.
6. Disponível em <http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria_518_2004.pdf>, acessado em março de 2011.
7. Guaratini, C.C.I.; Zanoni, M.V.B.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 12.
8. Gregory, A.R.; Elliot, S.; Kluge, P.; *J. Appl. Toxicol.* **1991**, *1*, 308.
9. Bae, J.S.; Freeman, H.S.; *Dyes Pigm.* **2007**, *73*, 81.
10. de Lima, R.O.A.; Bazo, A.P.; Salvadori, D.M.F.; Rech, C.M.; Oliveira, D.P.; Umbuzeiro, G.A. *Mutat. Res. Mutation Res.* **2007**; *626*, 53.
11. Matyjas, E.; Rybicki, E.; *Autex Res. J.* **2003**, *3*, 90.
12. Alcântara, M.R.; Daltin, D.; *Quim. Nova* **1996**, *19*, 320.
13. EPA; *Textile processing industry*. U. S. Environmental Protection Agency. Washington, EPA-625/7-78-002, 1978. Last Revised: 2005.
14. Cisneros, R.L.; Espinoza, A.G.; Litter, M.I.; *Chemosphere* **2002**, *48*, 393.
15. BRASIL. CONAMA. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>, acessado em março de 2011.
16. BRASIL. CONAMA. Resolução nº 397, de 03 de abril de 2008. Altera o inciso II do § 4º e a Tabela X do § 5º, ambos do art. 34 da Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA nº 357, de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=563>>, acessado em março de 2011.
17. BRASIL. CONMETRO. Resolução n.º 02, de 06 de maio de 2008. Dispõe sobre a Aprovação do Regulamento Técnico Mercosul Sobre Etiquetagem de Produtos Têxteis. Disponível em: <<http://www.inmetro.gov.br/legislacao/resc/pdf/RESC000213.pdf>>, acessado em março de 2011.
18. Zollinger, H.; *Color Chemistry: Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments*; Wiley -VCH: Weinheim, 1991.
19. Royer, B.; Cardoso, N.F.; Lima, E.C.; Macedo, T.R.; Airoidi, C.; *Sep. Sci. Technol.* **2010**, *45*, 129.
20. Wang, S.; Li, H.T.; *Dyes Pigm.* **2007**, *72*, 308.
21. Zanoni, M.V.; Carneiro, P.A.; *Ciência Hoje* **2001**, *29*, 61.

22. Chakrabarti, T.; Subrahmanyam, O.V.R.; Sudaresan, B.B.; *Biotreatment Systems*; CRC Press: Boca Raton, 1988.
23. Kimura, I.Y.; Gonçalves, Jr. A.C.; Stolberg, J.; Laranjeira, M.C.M.; Fávere, V.T.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **1999**, *9*, 51.
24. Disponível em <<http://www.colour-index.org/>>, acessado em março de 2011.
25. Hema, M.; Arivoli, S.; *Int. J. Phys. Sci.* **2007**, *2*, 10.
26. Essawy, A.A.; El-Hag Ali, A.; Abdel-Mottaleb, M.S.A.; *J. Hazard. Mater.* **2008**, *157*, 547.
27. Venkataraman, K.; *The Chemistry of Synthetic Dyes. The Reactive Dyes*; Academic Press: New York, 1974.
28. Kurbus, T.; Slokar, Y.M.; Marechal, A.M.; *Dyes Pigm.* **2002**, *54*, 67.
29. Galindo, C.; Kalt, A.; *Dyes Pigm.* **1999**, *42*, 199.
30. Kunz, A.; Zamora, P.P.; Moraes, S.G.; Durán, N.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 78.
31. Arami, M.; Limaee, N.Y.; Mahmoodi, N.M.; *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *288*, 371.
32. Cooper, P.; *Colour in Dyehouse Effluent*; The Alden Press: Oxford, 1995.
33. Oliveira, D.M.; Leão, M.M.D.; *Quím. Nova* **2009**, *32*, 2282.
34. Sponza, D.T.; Işik, M.; *Process Biochem.* **2005**; *40*, 2735.
35. Golob, V.; Vinder, A.; Simonic, M.; *Dyes Pigm.* **2005**, *67*, 93.
36. Zanella, G.; Scharf, M.; Vieira, G.A.; Peralta-Zamora, P.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 1039.
37. Papadopoulos, A.E.; Fatta, D.; Loizidou, M.; *J. Hazard. Mat.* **2007**, *146*, 558.
38. Lenhard, D.C.; Santos, A.Z.; Fontana, V.C.; Tavares, C.R.G.; *Holos Environ.* **2010**, *10*, 26.
39. Petrinić, I.; Andersen, N.P.R.; Šostar-Turk, S.; Le Marechal, A.M.; *Dyes Pigm.* **2007**, *74*, 512.
40. Molinari, R.; Argurio, P.; Poerio, T.; *Desalination* **2004**, *162*, 217.
41. Bertazzoli, R.; Pelegrini, R.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 477.
42. Tseng, R.L.; Tseng, S.K.; Wu, F.; *Colloids Surf. A* **2006**, *279*, 69.
43. Marsh, H.; Reinoso, F.R.; *Activated Carbon*; Elsevier: Amsterdam, 2006, 554.
44. Bitton, G. *Wastewater Microbiology*; Wiley-Liss: New York, 1994.
45. Oguz, E.; Keskinler, B.; Celik, Z.; *Dyes Pigm.* **2005**, *64*, 101.
46. Józwiak, W.K.; Mitros, M.; Kaluzna-Czaplinska, J.; Tosik, R.; *Dyes Pigm.* **2007**, *74*, 9.
47. Richter, C.A.; *Água Métodos e Tecnologia de Tratamento*; Blucher: São Paulo, 2009, p. 91.
- 48 Britto, J.M.; Rangel, M. do C.; *Quím. Nova* **2008**, *31*, 114.
49. Gottschalk, C.; Libra, A.J.; Saupe, A.; *Ozonation of water and waste water*, WILEY-VCH: Weinheim, 2000.
50. Bahnemann, D.; *Solar Energy* **2004**, *77*, 445.
51. Araujo, F.V. da F.; Yokoyama, L.; Teixeira, L.A.C.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 11.
52. Mahmoud, A.; Freire, R.S.; *Quím. Nova* **2007**, *30*, 198.
53. Ignachewski, F.; Fujiwara, S.T.; Cótica, L.F.; Carneiro, L.M.; Tauchert, E.; Peralta-Zamora, P.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 1640.
54. Kang, Y.W.; Hwang, K.; *Water Res.* **2000**, *34*, 2786.
55. Gumy D.; Fernández-Ibáñez, P.; Malato, S.; Pulgarin, C.; Enea, O.; Kiwi, J.; *Catal. Today* **2005**, *101*, 375.

56. Lv, X.; Xu, Y.; Lv, K.; Zhang, G.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2005**, *173*, 121.
57. Baird, C.; *Química Ambiental*, 2^{ed} Bookman: Porto Alegre, 2002.
58. Dallago, R.M.; Smaniotto, A.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 433.
59. Disponível em <<http://www.naturaltec.com.br/Carvao-Ativado.html>>, acessado em março de 2011.
60. McCabe, W.L.; Smith, J.C.; Harriot, P., *Unit Operations of Chemical Engineering*; McGraw-Hill Book Company: New York, 1985.
61. Crini, G.; Peindy, H.N.; *Dyes Pigm.* **2005**, *70*, 204.
62. Di Bernardo, L.; Dantas, A. Di B.; *Métodos e Técnicas de Tratamento de Água*; RiMa: São Carlos, 2005.
63. Langmuir, I.; *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, 1361.
64. Allen, S.J.; Gan, Q.; Matthews, R.; Johnson, P.A.; *Bioresour. Technol.* **2003**, *88*, 143.
65. Ho, Y.S.; Huang, C.T.; Huang, H.W.; *Process Biochem.* **2002**, *37*, 1421.
66. Freundlich, H.; *Phys. Chemie* **1906**, *57*, 384.
67. Weber W.J.; *Physicochemical Processes for Water Quality Control*; Wiley: New York, 1972.
68. Mckay, G.; Otterburn, M.S.; Sweeney, A.G.; *Water Res.* **1980**, *14*, 15.
69. Ho, Y.S.; Mckay, G.; *Process Biochem.* **1999**, *34*, 451.
70. Basibuyuk, M.; Forster, C.F.; *Process Biochem.* **2003**, *38*, 1311.
71. Ho, Y.S.; Chiang, C.C.; *Adsorption* **2001**, *7*, 139.
72. Ho, Y.S.; Ng, J.C.Y.; McKay, G.; *Sep. Sci. Technol.* **2001**, *36*, 241.
73. Ho, Y.S.; *Adsorption* **2004**, *10*, 151.
74. Ho, Y.S.; Wang, C.C.; *Process Biochem.* **2004**, *39*, 759.
75. Ho, Y.S.; McKay, G.; *Adsorption Sci. Technol.* **2002**, *20*, 797.
76. Ho, Y.S.; *Wat. Res.* **2003**, *37*, 2323.
77. Lopes, E.C.N.; dos Anjos, F.S.C.; Vieira, E.F.S.; Cestari, A.R.; *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *263*, 542.
78. Demir, H.; Top, A.; Balkose, D.; Ulku, S.; *J. Hazard. Mater.* **2008**, *153*, 389.
79. Demirbas, E.; Kobya, M.; Sulak, M.; *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 5368.
80. Kavitha, D.; Namasivayam, C.; *Chem. Eng. J.* **2008**, *139*, 453.
81. Tan, I.; Ahmad, A.; Hameed, B.; *J. Hazard. Mater.* **2008**, *154*, 337.
82. Al-Degs, Y.; Khraisheh, A.M.; Allen, S.J.; Ahmad, M.N.; *Water Res.* **2000**, *34*, 927.
83. Özcan, A.S.; Özcan, A.; *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *276*, 39.
84. Bilgic, C.; *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *281*, 33.
85. Demirbas, A.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, *167*, 1.
86. Babel, S.; Kurniawan, T. A.; *J. Hazard. Mater.* **2003**, *97*, 219.
87. Arrascue, M. L.; Garcia, H. M.; Horna, O.; Guilbal, E.; *Hydrometallurgy* **2003**, *71*, 191.
88. Pavan, F. A.; Costa, T. M. H.; Benvenutti, E. V.; Jacques, R. A.; Cordova, M. C.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 730.
89. Moraes, S.V.M.; Tisott, M.M.; Milcharek, C.D.; Brasil, J.L.; Costa, T.M.H.; Gallas, M.R.; Benvenutti, E.V.; Lima, E.C.; *Anal. Sci.* **2005**, *21*, 573.

90. Gomes, A.J.P.; Carvão do Brasil. Turfa Agrícola – Geologia, Meio Ambiente e Participação Estratégica na Produção de Eletricidade no Sul do Brasil; EST: Porto Alegre, 2002.
91. Harland, C.E.; *Ion Exchange Theory and Practice*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1994.
92. Marsh, H.; Reinoso, F.R.; *Activated Carbon*; Elsevier: Amsterdam, 2006.
93. Mohan, D.; Singh, K.P.; Singh, V.K.; *J. Hazard. Mater.* **2008**, *152*, 1045.
94. Rouquerol, J.; *Pure and Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1739.
95. Di Bernardo, L.; Di Bernardo, A.S.; Centurione, F.P.L.; Ensaio de Tratabilidade de Água e dos Resíduos Gerados em Estações de Tratamento de Água; RiMa: São Carlos, 2002.
96. Jankowska, H.; Swiatkowski, A.; Choma, J.; *Active Carbon*; Chichester: Ellis Horwood, 1991.
97. Li, W.; Yang, K.; Peng, J.; Zhang, L.; Guo, S.; Xia, H.; *Ind. Crops Prod.* **2008**, *28*, 190.
98. Dias, J.M.; Alvim-Ferraz, M.C.M.; Almeida, M.F.; Rivera-Utrilla, J.; Sánchez-Polo, M.; *J. Environ. Manage.* **2007**, *85*, 833.
99. Vaghetti, J.C.P.; Zat, M.; Bentes, K.R.S.; Ferreira, L.S.; Benvenuti, E.V.; Lima, E.C.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2003**, *18*, 376.
100. Arenas, L.T.; Vaghetti, J.C.P.; Moro, C.C.; Lima, E.C.; Benvenuti, E.V.; Costa, T.M.H.; *Mater. Lett.* **2004**, *58*, 895.
101. Soldatov, V.S.; Shunkevich, A.A.; Elison, I.S.; Iraushek, H.; *Desalination* **1999**, *124*, 181.
102. Lacour, S.; Serpaud, B.; Bollinger, J.C.; *Water Res.* **2004**, *38*, 4045.
103. Pavan, F.A.; Dias, S.L.P.; Lima, E.C.; Benvenuti, E.V.; *Dyes Pigm.* **2008**, *76*, 64.
104. Dias, J.M.; Alvim-Ferraz, M.C.M.; Almeida, M.F.; Rivera-Utrilla, J.; Sánchez-Polo, M.; *J. Environ. Manage.* **2007**, *85*, 833.
105. Lima, E.C.; Royer, B.; Vaghetti, J.C.P.; Simon, N.M.; da Cunha, B.M.; Pavan, F.A.; Benvenuti, E.V.; Veses, R.C.; Airoldi, C.; *J. Hazard. Mater.* **2008**, *155*, 536.
106. Bailey, S.E.; Olin, T.J.; Bricka, M.; Adrian, D.D.; *Water Res.* **1999**, *33*, 2469.
107. Crini, G.; *Bioresour. Technol.* **2006**, *97*, 1061.
108. Dallago, R.M.; Smaniotto, A.; Oliveira, L.C.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 433.
109. Zhang, F.S.; Itoh, H.; *J. Hazard. Mater.* **2003**, *101*, 323.
110. Wang, Y.H.; Lin, S.H.; Juang, R.S.; *J. Hazard. Mater.* **2003**, *102*, 291.
111. Pagnanelli, F.; Mainelli, S.; Veglió, F.; Toro, L.; *Chem. Eng. Sci.* **2003**, *58*, 4709.
112. Veglió, F.; Beolchini, F.; Prisciandaro, M.; *Water Res.* **2003**, *37*, 4895.
113. Kannan, N.; Rajakumar, A.; *Toxicol. Environ. Chem.* **2001**, *84*, 7.
114. Daifullah, A. A. M.; Girgis, B. S.; Gad, H. M. H.; *Mater. Lett.* **2003**, *57*, 1723.
115. Sumathi, K. M. S.; Mahimairaja, S.; Naidu, R.; *Bioresour. Technol.* **2005**, *96*, 309.
116. Albero, A.S.; Albero, J.S.; Escribano, A.S.; Reinoso, F.R.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *120*, 62.
117. Minamisawa, M.; Minamisawa, H.; Yoshida, S.; Takai, N.; *J. Agric. Food Chem.* **2004**, *52*, 5606.
118. Farajzadeh, M.A.; Monji, A.B.; *Sep. Purif. Technol.* **2004**, *38*, 197.
119. Basci, N.; Kocadagistan, E.; Kocadagistan, B.; *Desalination* **2004**, *164*, 135.

120. Melo, J.S.; D'Souza, S.F.; *Bioresour. Technol.* **2004**, *92*, 151.
121. Šciban, M.; Klačnjak, M.; *Holz Roh Werkst.* **2004**, *62*, 69.
122. Nuhogly, Y.; Oguz, E.; *Process Biochem.* **2003**, *38*, 1627.
123. Disponível em <<http://www.divinut.com.br/nogueira.htm>>, acessada em março de 2011.
124. Chubar, N.; Carvalho, J.R.; Correia, J.N.; *Colloids Surf. A* **2004**, *230*, 57.
125. Saeed, A.; Iqbal, M.; *Water Res.* **2004**, *37*, 3472.
126. Dávila-Jimenez, M.M.; Elizalde-González, M.P.; Geyer, W.; Mattush, J.; Wennrich, R.; *Colloids Surf. A* **2003**, *219*, 243.
127. Martins, R.J.; Pardo, R.; Boaventura, R.A.R.; *Water Res.* **2004**, *38*, 693.
128. Cossich, E.S.; Da Silva, E.A.; Tavares, C.R.G.; Cardozo-Filho, L.; Ravagnani, T.M.K.; *Adsorption* **2004**, *10*, 129.
129. Ibáñez, J.P.; Umetsu, Y.; *Hydrometallurgy* **2004**, *72*, 327.
130. Elizalde-González, M.P.; Mattusch, J.; Peláez-Cid, A.A. Wennrich, R.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2007**, *78*, 185.
131. Allen S.J., Mckay, G., Porter J.F.; *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *280*, 322.
132. Aquino, F.M.; Cultivo da Araucaria angustifolia: Análise de Viabilidade Econômica-financeira; BRDE, 2005.
133. Lima, E.C.; Royer, B.; Vagheti, J.C.P.; Brasil, J.L.; Simon, N.M.; dos Santos, Jr. A.A.; Pavan, F.A.; Dias, S.L.P.; Benvenuti, E.V.; da Silva, E.A.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, *140*, 211.
134. Royer, B.; Cardoso, N.F.; Lima, E.C.; Vagheti, J.C.P.; Simon, N.M.; Calvete, T.; Veses, R.C.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, *164*, 1213.
135. Vagheti, J.C.P.; *Tese de Doutorado*, UFRGS; 2009.
136. Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
137. Lowell, S.; Shields, J.E.; Thomas, M.A.; Thommes, M. *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size, and density*; Springer: Dordrecht, 2006.
138. Barret, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373.
139. Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; *Introduction to Spectroscopy: a Guide for Students of Organic Chemistry*; Brooks Cole: South Melbourne, 2001.
140. Royer, B.; Cardoso, N.F.; Lima, E.C.; Ruiz, V.S.O.; Macedo, T.R.; Airoldi, C.; *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *336*, 398.
141. Ofomaja, A.E.; Ho, Y.S.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, *139*, 356.
142. Lima, E.C.; Fenga, P.G.; Romero, J.R.; de Giovanni, W.F.; *Polyhedron* **1998**, *17*, 313.
143. Harris, D.C.; *Quantitative Chemical Analysis*; W.H. Freeman and Company: New York, 1999.
144. Jacques, R.; Lima, E.C.; Dias, S.; Mazzocato, A.; Pavan, F.; *Sep. Purif. Technol.* **2007**, *57*, 193.

ANEXO 1

Tatiana Calvete, Eder C. Lima, Natali F. Cardoso, Silvio L.P. Dias, Flavio A. Pavan, “*Application of carbon adsorbents prepared from the Brazilian pine-fruit-shell for the removal of Procion Red MX 3B from aqueous solution—Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies.*” **Chemical Engineering Journal** 2009, 155, 627–636.

DOI: [10.1016/j.cej.2009.08.019](https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.08.019).



Application of carbon adsorbents prepared from the Brazilian pine-fruit-shell for the removal of Procion Red MX 3B from aqueous solution—Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies

Tatiana Calvete^a, Eder C. Lima^{a,*}, Natali F. Cardoso^a, Silvio L.P. Dias^a, Flavio A. Pavan^b

^a Institute of Chemistry, Federal University of Rio Grande do Sul, UFRGS, Av. Bento Gonçalves 9500, Postal Box 15003, ZIP 91501-970, Porto Alegre, RS, Brazil

^b Federal University of Pampa, UNIPAMPA, Bagé, RS, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 April 2009

Received in revised form 20 August 2009

Accepted 22 August 2009

Keywords:

Adsorption

Brazilian pine-fruit-shell

Activated carbon

Procion Red MX 3B dye

Simulated dyehouse effluent

ABSTRACT

Activated (AC-PW) and non-activated (C-PW) carbonaceous materials were prepared from the Brazilian pine-fruit-shell (*Araucaria angustifolia*) and tested as adsorbents for the removal of Procion Red MX 3B dye (PR-3B) from aqueous effluents. The activation process lead to increase in the specific surface area, average porous volume, and average porous diameter of the adsorbent AC-PW when compared to C-PW. The effects of shaking time, adsorbent dosage and pH on adsorption capacity were studied. PR-3B uptake was favorable at pHs ranging from 2.0 to 3.0 for C-PW and 2.0 to 7.0 for AC-PW. The contact time required to obtain the equilibrium using C-PW and AC-PW as adsorbents was 6 and 4 h at 298 K, respectively. The values of the function error (F_{error}) of fractionary-order kinetic model was at least 15 times lower than the values obtained with pseudo-first-order, pseudo-second order and Elovich kinetic models, indicating that this kinetic model was better fitted to the experimental results. For equilibrium data the F_{error} values of the Sips isotherm model were at least 4.0 lower than the values of Langmuir, Freundlich, and Redlich-Peterson isotherm models using C-PW and AC-PW as adsorbents. The enthalpy and entropy of adsorption of PR-3B were obtained from adsorption experiments ranging from 298 to 323 K. Simulated dyehouse effluents were used to check the applicability of the proposed carbons for effluent treatment.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Industrial activity is responsible for generating large volumes of effluents containing hazardous species. Color is one of the most important hazardous species found in industrial effluents which needs to be treated, because the presence of dyes in water reduces light penetration, precluding the photosynthesis of aqueous flora [1,2]. Also, dyes can cause allergy, dermatitis, skin irritation and cancer in humans. There are reports that some dyes may cause mutagenicity in humans [3]. Colored waters are aesthetically objectionable for drinking and other purposes. Therefore, industrial effluents containing dyes need to be treated before being released into the environment.

The most efficient procedure for the removal of synthetic dyes from industrial effluents is the adsorption procedure. This process transfers the dye species from the water effluent to a solid phase thereby keeping the effluent volume to a minimum [4–6]. Subsequently, the adsorbent can be regenerated or stored in a dry place without direct contact with the environment [7–9].

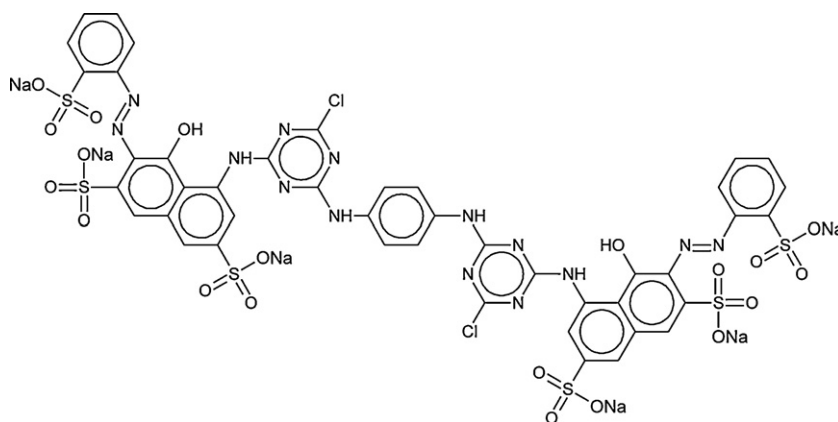
Activated carbon is the most employed adsorbent for toxic specie removal from aqueous effluents because of well-developed pore structures and high internal surface area that lead to its excellent adsorption properties [10]. Besides these physical characteristics, the adsorption capacity is also dependent on the source of the organic material employed for the production of the activated carbon [11], as well as the experimental conditions employed in the activation processes [11].

Activated carbon can be prepared by a variety of chemical [12] and physical [13] activation methods and in some cases by a combination of both types of methods [14]. Chemical activation is the process where the carbon precursor material is firstly treated with aqueous solutions of dehydrating agents (*i.e.* H_3PO_4 , ZnCl_2 , H_2SO_4 , KOH). Subsequently the carbon material is dried at 373–393 K to eliminate the water. In a subsequent step the chemically treated carbon material is heated between 673 and 1073 K under nitrogen atmosphere [11,12]. Physical activation consists of a thermal treatment of previously carbonized material with suitable oxidizing gases, such as air at temperatures in the 623–823 K range or 1073–1373 K using steam and/or carbon dioxide [11,13].

Although activated carbon is one of the best adsorbents for dye removal from aqueous solutions, the extensive use of high quality activated carbon for dye removal from industrial effluents is very

* Corresponding author. Tel.: +55 51 3308 7175; fax: +55 51 3308 7304.

E-mail addresses: profederlima@gmail.com, eder.lima@ufrgs.br (E.C. Lima).



Scheme 1. Structural formulae of Procion Red MX 3B.

expensive, limiting its large application for wastewater treatment [15]. On the other hand, agricultural wastes have low economic value due to their large abundance; additionally, their current deposition creates significant environmental degradation problem. Agricultural waste is a rich source for the activation of carbon production due to its low ash content and reasonable hardness [15]; therefore, conversion of agricultural wastes into activated carbon is a promising alternative to solve environmental problems and also to reduce the costs of activation carbon preparation [15].

There are currently a large number of studies regarding the use of several agricultural wastes to produce activated carbons. Most of them focus on the use of waste materials of considerable rigidity, such as the shells and/or stones of fruits like nuts, peanuts, olives, dates, almonds, apricots and cherries [15]; however, wastes resulting from the production of cereals such as rice, coffee, soybean, maize and corn as well as olive cakes, sugar cane and sugar beat bagasse, coirpith, oil-palm shell (from oil-palm processing mills) and various seed wastes were already used with success [15].

Alternatively to activated carbon, non-activated carbonized materials also present some ability for the removal of dyes from aqueous solutions [16,17] and also presenting the advantage that these materials does not require an activation process at higher temperatures in the presence of special gases.

In the present work, the use of Brazilian pine-fruit-shell (*Araucaria angustifolia* syn. *Araucaria brasiliensis*), is proposed as a precursor for preparation of non-activated carbonaceous materials (C-PW) [17], as well as the activated carbonaceous materials (AC-PW). These adsorbents were successfully used to remove the Procion Red MX 3B dye (PR-3B) from aqueous solutions. The equilibrium, kinetic and thermodynamic data of the adsorption process of the dye onto the adsorbents was investigated.

2. Materials and methods

2.1. Solutions and reagents

De-ionized water was used throughout for solution preparations. Procion Red MX 3B dye (PR-3B) (C.I. 292775; $C_{44}H_{24}Cl_2N_{14}O_{20}S_6Na_6$, $1469.98 \text{ g mol}^{-1}$, see Scheme 1) was obtained from Cotton Química (Novo Hamburgo-RS, Brazil), as a commercially available textile dye, with 70% dye content, and it was used without further purification. The stock solution was prepared by dissolving dye in distilled water to the concentration of 5.00 g L^{-1} . The working solutions were obtained by diluting the dye stock solution to the required concentrations. To adjust the pH solutions, 0.10 mol L^{-1} sodium hydroxide or hydrochloric acid

solutions were used. The pH of the solutions was measured using a Hanna (HI 255) pH meter.

2.2. Adsorbents preparation

The Brazilian pine-fruit (piñon) shell was dried and milled as previously reported [18,19]. The carbonization of the Brazilian pine-fruit-shell was achieved as previously reported [17], obtaining the carbonized material assigned as C-PW.

To prepare the activated carbon adsorbent, 10.0 g of previously carbonized material (C-PW) was placed in a quartz reactor provided with a gas inlet and outlet, which was then placed in a vertical cylindrical furnace. In the first step, the sample was heated from room temperature to 1123 K, at a heating rate of 7 K min^{-1} under N_2 atmosphere (flow rate: 100 mL min^{-1}). In step 2, the temperature was kept isothermal for 1.5 h and the gas flow was switched to CO_2 (flow rate: 150 mL min^{-1}). Afterwards, the system was cooled down to room temperature, and the gas was again switched to N_2 . The activated carbon obtained was assigned as AC-PW.

2.3. Adsorbent characterization

The N_2 adsorption/desorption isotherms of the adsorbents were obtained at the liquid nitrogen boiling point, in a homemade volumetric apparatus [20], with a vacuum line system employing a turbo molecular Edwards vacuum pump. The pressure measurements were made using a capillary Hg barometer. The apparatus was frequently checked with an alumina (Aldrich) standard reference (150 mesh, 5.8 nm and $155 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Prior to the measurements, the adsorbent samples were degassed at 250°C , in vacuum, for 3 h. The specific surface areas were determined from the Brunauer, Emmett and Teller (BET) [21] multipoint method and the pore size distribution were obtained using Barret, Joyner, and Halenda (BJH) method [22].

The points of zero charge (pH_{pzc}) of the adsorbents were determined by adding 20.00 mL of 0.050 mol L^{-1} NaCl to several Erlenmeyer flasks. A range of initial pH (pH_i) values of the NaCl solutions were adjusted from 2.0 to 10.0 by adding either 0.1 mol L^{-1} of HCl and NaOH. The total volume of the solution in each flask was brought to exactly 30.0 mL by further addition of 0.050 mol L^{-1} NaCl solution. The pH_i values of the solutions were then accurately noted and 50.0 mg of C-PW and AC-PW were added to each flask, which were securely capped immediately. The suspensions were shaken in a shaker at 25°C and allowed to equilibrate for 48 h. The suspensions were then centrifuged at 3600 rpm for 10 min and the final pH (pH_f) values of the supernatant liquid were recorded. The value

Table 1
Kinetic adsorption models.

Kinetic model	Non-linear equation
Avrami Pseudo-first-order	$q_t = q_e \{1 - \exp[-k_{AV}t]^{1/n_{AV}}\}$ $q_t = q_e [1 - \exp(-k_f t)]$
Pseudo-second order	$q_t = \frac{k_s q_e^2 t}{1 + q_e k_s t}$ $h_0 = k_s q_e^2$ Initial sorption rate
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$
Intra-particle diffusion	$q_t = k_{id} \sqrt{t} + C$

of pH_{pzc} is the point where the curve of ΔpH ($pH_f - pH_i$) versus pH_i crosses the line equal to zero [23].

2.4. Adsorption studies

The adsorption studies for evaluation of the C-PW and AC-PW adsorbents for the removal of PR-3B dye from aqueous solutions were carried-out in triplicate using the batch contact adsorption. For these experiments, fixed amount of adsorbents (20.0–200.0 mg) were placed in a 50 mL glass Erlenmeyer flasks containing 20.0 mL of dye solutions (20.00–1500.0 mg L⁻¹), which were agitated for a suitable time (0.25–8 h) at 298–323 K. The pH of the dye solutions ranged from 2.0 to 10.0. Subsequently, in order to separate the adsorbents from the aqueous solutions, the flasks were centrifuged for 10 min. The final concentrations of the dye remaining in the solutions were determined by visible spectrophotometry. Absorbance measurements were made at the maximum wavelength of PR-3B which was 535 nm. The PR-3B detection limit using the spectrophotometric method, determined according to IUPAC [24], was 0.20 mg L⁻¹.

The amount of the dye uptake and percentage of removal of dye by the adsorbents were calculated by applying Eqs. (1) and (2), respectively:

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

$$\% \text{ removal} = \frac{100(C_0 - C_f)}{C_0} \quad (2)$$

where q is the amount of dye taken up by the adsorbents (mg g⁻¹), C_0 is the initial PR-3B concentration put in contact with the adsorbent (mg L⁻¹), C_f is the dye concentration (mg L⁻¹) after the batch adsorption procedure, V is the volume of dye solution (L) put in contact with the adsorbent and m is the mass (g) of adsorbent.

2.5. Kinetic and equilibrium models

The Avrami, pseudo-first-order, pseudo-second-order, Elovich and the intra-particle diffusion model kinetic equations are given in Table 1 [25].

The Langmuir, the Freundlich, the Sips and the Redlich-Peterson isotherm equations are given in Table 2 [26].

Table 2
Isotherm models.

Isotherm model	Equation
Langmuir	$q_e = \frac{Q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n_F}$
Sips	$q_e = \frac{Q_{\max} K_S C_e^{1/n_S}}{1 + K_S C_e^{1/n_S}}$
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^g}$ where $0 \leq g \leq 1$

Table 3
Chemical composition of the simulated dyehouse effluents.

Dye	λ (nm)	Concentration (mg L ⁻¹)	
Reactive dyes			
Procion Red MX 3B	535	100	100
Celmazol Black B	598	20	20
Remazol Brilliant Orange 3B	493	20	20
Reactive Red 194	515	20	20
Direct dyes			
Direct Yellow 4	403	20	20
Direct Blue 53	607	5	5
Auxiliary chemical			
Na ₂ SO ₄		200	200
NaCl		200	200
Na ₂ CO ₃		50	50
CH ₃ COONa		100	100
CH ₃ COOH		52,450	800
pH		2.5	5.0

2.6. Statistical evaluation of the kinetic and isotherm parameters

The kinetic and equilibrium models were fitted employing the non-linear fitting method, using the non-linear fitting facilities of the software Microcal Origin[®] 7.0. In addition, the models were also evaluated by an error function [27], which measures the differences in the amount of dye taken up by the adsorbent predicted by the models and the actual q measured experimentally.

$$F_{\text{error}(\%)} = 100 \times \sqrt{\sum_i^n \left(\frac{q_{i,\text{exp}} - q_{i,\text{model}}}{q_{i,\text{exp}}} \right)^2 \left(\frac{1}{n-p} \right)} \quad (3)$$

where $q_{i,\text{model}}$ is the value of q predicted by the fitted model and $q_{i,\text{exp}}$ is the value of q measured experimentally, and n is the number of experiments performed, and p is the number of parameter of the fitted model.

2.7. Simulated dyehouse effluent

Two synthetic dyehouse effluents containing four representative reactive dyes plus two direct dyes used for coloring fibers and their corresponding auxiliary chemicals were prepared in two different pH values, using a mixture of different dyes most often applied to textile fibers industries. According to the practical information obtained from a dyehouse, typically 20% of the reactive dyes and 100% of the dyebath auxiliaries remain in the spent dyebath, and its composition suffer a 5–30-fold dilution during subsequent washing and rinsing stages. The concentrations of the dyes and auxiliary chemicals selected to imitate the exhausted dyebath are given in Table 3.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the adsorbents

The physical and chemical properties of C-PW and AC-PW are presented in Table 4. The textural properties of activated carbon prepared from Brazilian pine-fruit-shell (AC-PW) were remarkably changed with the activation process using CO₂. The specific surface area increased more than 2.0-fold, the average pore volume increased by 2.4-fold and the average pore diameter increased by 2.0-fold. These textural parameters suggest that AC-PW could present a better performance compared with C-PW, as adsorbent to remove dyes from aqueous solutions, as reported earlier [1,17].

Table 4
Physical and chemical properties of the adsorbents.

Specific surface area—BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	
C-PW	701
AC-PW	1436
Average pore volume ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	
C-PW	0.22
AC-PW	0.56
BJH average pore diameter (nm)	
C-PW	3.95
AC-PW	7.76
Point of zero charge (pH_{pzc})	
C-PW	3.86
AC-PW	7.86

3.2. Effects of acidity on adsorption

One of the most important factors in adsorption studies is the effect of the acidity of the medium [25,26]. Different species will present divergent ranges of suitable pH depending on which adsorbent is used. The effects of initial pH on percentage of removal of PR-3B dye using C-PW and AC-PW were evaluated within the pH range between 2 and 10 (Fig. 1A and B, respectively). For C-PW as adsorbent, the percentage of removal of PR-3B dye was kept practically constant with variations <2.0% in the pH range of 2.0–3.0. When the pH was taken from 3.5 to 10.0 the percentage of dye removal decreased by 36.6%. For AC-PW, the percentage of dye removal was constant for pH solutions ranging from 2.0 up to 7.2. In the pH interval between 8.0 and 10.0, a 19.0% decrease in the percentage of removal was observed. The AC-PW adsorbent shows a larger optimal pH interval for adsorption of PR-3B when compared with C-PW.

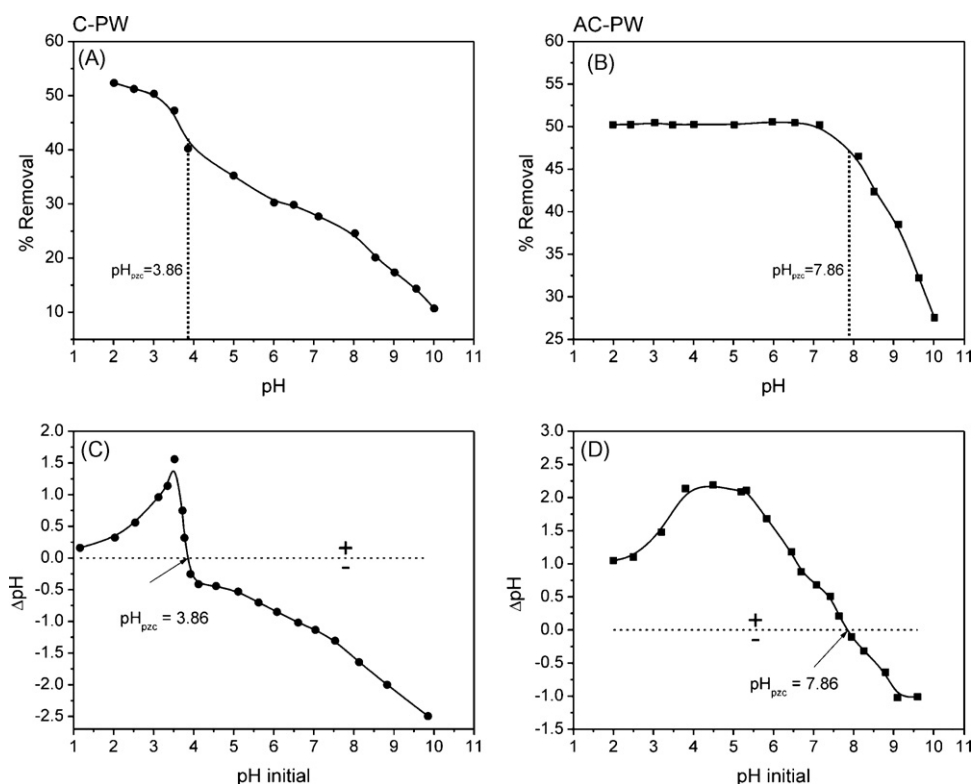


Fig. 1. Effect of pH on the removal of PR-3B from aqueous solution. C-PW (A); AC-PW (B). Points of zero charge for C-PW (C) and AC-PW (D). The initial PR-3B concentrations and adsorbent masses were fixed at 100.0 mg L^{-1} and 30.0 mg for both adsorbents. The contact time between adsorbent and adsorbate was fixed at 4.0 h. The symbols + and – means positive and negative surface charges at the adsorbent surface.

The pH_{pzc} for both adsorbents confirm the ranges of optimal pH values for PR-3B removal from aqueous solutions (see Fig. 1). The point of zero charge (pH_{pzc}) for C-PW and AC-PW were 3.86 and 7.86, respectively (see Fig. 1C and D, respectively). For pH values lower than pH_{pzc} the adsorbent presents a positive surface charge [17]. The dissolved PR-3B dye is negatively charged in water solutions. The adsorption of the PR-3B dye takes place when the adsorbent present a positive surface charge. For C-PW, the electrostatic interaction occurs for $\text{pH} < 3.86$, and for AC-PW this interaction occurs for $\text{pH} < 7.86$. The initial pHs of the dye solutions were fixed at 2.5 and 6.0, for C-PW and AC-PW, respectively.

3.3. Adsorbent dosage

The study of adsorbent dosages for the removal of the dye from aqueous solution was carried-out using quantities of C-PW and AC-PW adsorbents ranging from 20.0 to 200.0 mg and fixing the volume and initial dye concentration at 20.0 mL and 100.0 mg L^{-1} , respectively, for both adsorbents. It was observed that highest amount of dye removal was attained for adsorbent masses of at least 50.0 mg of each adsorbent (see Fig. 2A and B). For adsorbent quantities higher than these values, the dye removal remained almost constant. Increases in the percentage of dye removal with adsorbent masses could be attributed to increases in the adsorbent surface areas, augmenting the number of adsorption sites available for adsorption, as already reported in several papers [25,27]. On the other hand, the increase in the adsorbent mass promotes a remarkable decrease in the amount of dye uptake per gram of adsorbent (q), as shown in Fig. 2, an effect that can be mathematically explained by combining Eqs. (1) and (2):

$$q = \frac{\% \text{removal } C_0 V}{100m} \quad (4)$$

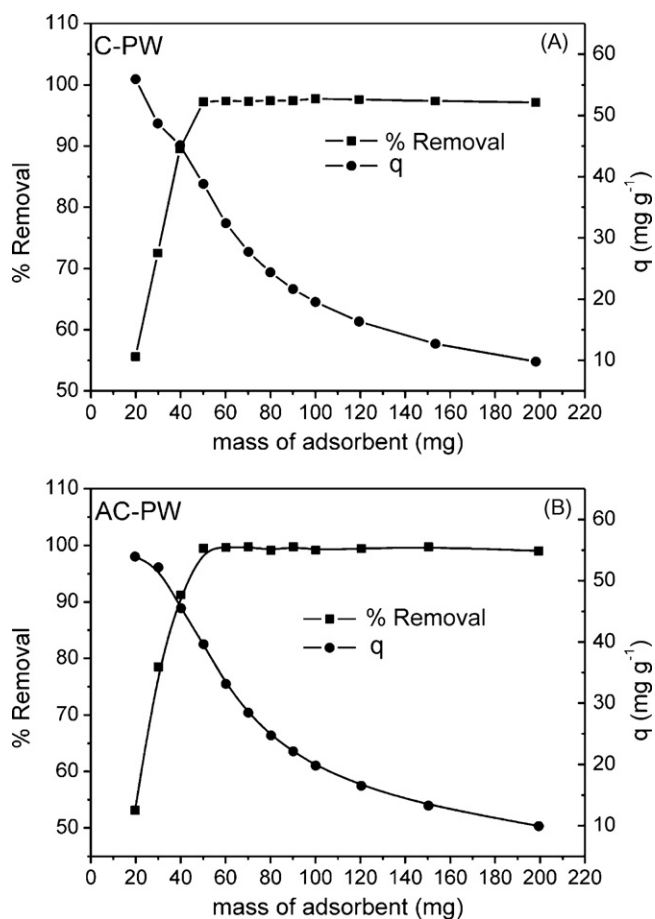


Fig. 2. Adsorbent dosage. C-PW (A) and AC-PW (B).

As observed from Eq. (4), the amount of dye uptake (q) and the mass of adsorbent (m) are inversely proportional. For a fixed dye percentage removal, the increase of adsorbent mass leads to a decrease in q values, since the volume (V) and initial dye concentrations (C_0) are always fixed. These values clearly indicate that the adsorbent mass must be fixed at 50.0 mg, the mass that corresponds to the minimum amount of adsorbent that leads to constant dye removal. The adsorbent masses were therefore fixed at 50.0 mg for both C-PW and AC-PW adsorbents, the minimum amount of adsorbent which leads to a constant removal of PR-3B dye.

3.4. Kinetic studies

Adsorption kinetic studies are important in treatment of aqueous effluents because they provide valuable information on the mechanism of the adsorption process [27].

To study the mechanism of dye adsorption, the kinetic data was fitted using the four kinetic models depicted in Table 1 (Fig. 3A–D).

As can be seen, only the Avrami fractionary kinetic model presented the best fit, presenting low error function values and also high R^2 values, for the two initial concentration levels of the dye with both adsorbents. For clarity, only the Avrami fractionary kinetic order is depicted in Table 5. All other kinetic models are not shown in this table because they presented F_{error} values at least 15 times higher than the Avrami fractionary kinetic model. The lower the error function is, the lower will be the difference of the q calculated by the model from the experimentally measured q [26,27]. Additionally, it was verified that the q_e values found in the fractionary-order were closer to the experimental q_e values, when compared with all other kinetic models. These results indicate that

the fractionary-order kinetic model should explain the adsorption process of PR-3B taken up by the C-PW and AC-PW adsorbents.

The Avrami kinetic equation has been successfully employed to explain several kinetic processes of different adsorbents and adsorbates [1,9,17,25,27–33]. The Avrami exponent (n_{AV}) is a fractionary number related with the possible changes of adsorption mechanism that take place during the adsorption process [1,9,17,25,27–33]. Instead of the mechanism of adsorption follows only an integer-kinetic order, the adsorption could follow multiple kinetic orders that are changed during the contact of the adsorbate with the adsorbent [27–33]. The n_{AV} is a resultant of the multiple kinetic order of the adsorption procedure.

Because the kinetic results fitted very well to the fractionary kinetic model (Avrami model) for the PR-3B dye using C-PW and AC-PW adsorbents (see Table 5 and Fig. 3), the intra-particle diffusion model [26] was used to verify the influence of mass transfer resistance on the binding of PR-3B to both adsorbents (see Table 5 and Fig. 3E–H). The intra-particle diffusion constant, k_{id} ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-0.5}$, see Table 1), can be obtained from the slope of the plot of q_t (uptake at any time, mg g^{-1}) versus the square root of time. Fig. 3E–H shows the plots of q_t versus $t^{1/2}$, with multi-linearity for the PR-3B dye using C-PW and AC-PW adsorbents. These results imply that the adsorption processes involve more than one single kinetic stage (or adsorption rate) [27]. For instance, the adsorption process exhibits two stages, which can be attributed to two linear parts (see Fig. 3E–H). The first linear part can be attributed to intra-particle diffusion, which causes a delay in the process [27]. The second stage is the diffusion through smaller pores, which is followed by the establishment of equilibrium [27].

It was observed in Fig. 3A–D, that the minimum contact time of the PR-3B with the adsorbents to reach the equilibration was about 6.0 and 4.0 h, using C-PW and AC-PW as adsorbents, respectively (see Fig. 3A–D). The longer required contact time to reach the equilibrium for C-PW, in comparison with AC-PW, could be attributed to the textural characteristics of the non-activated carbon such as lower average pore volume and average pore diameter (see Table 4) as already reported in the literature [1,17]. The diagonal lengths of PR-3B dye are 2.11 and 2.09 nm, respectively (see Fig. 4); while the BJH average pore diameters of the adsorbents are 3.95 and 7.76 nm for C-PW and AC-PW, respectively. The ratios of average pore diameter of the adsorbents to the maximum diagonal length of PR-3B dye are 1.87 and 3.68, for C-PW and AC-PW, respectively. Therefore the diffusion of PR-3B dye from the bulk adsorbate solution to the pores of C-PW adsorbent may have been limited, thereby delaying the adsorption process. The average pore diameter of the C-PW adsorbent could accommodate only one PR-3B molecule which was diffused from the bulk of adsorbate solution to the pores of the adsorbent. When the AC-PW adsorbent was used, up to three PR-3B molecules could be accommodated by each adsorbent pore. This interpretation is also corroborated by the intra-particle diffusion constant (k_{id}) reported in Table 5, where the obtained values of k_{id} for AC-PW were at least 52.7% higher than those obtained with C-PW [17].

3.5. Equilibrium studies

An adsorption isotherm describes the relationship between the amount of adsorbate taken up by the adsorbent and the adsorbate concentration remaining in solution. There are many equations for analyzing experimental adsorption equilibrium data. The equation parameters of these equilibrium models often provide some insight into the adsorption mechanism, the surface properties and affinity of the adsorbent [26]. In this work, the Langmuir, the Freundlich, the Sips and the Redlich–Peterson isotherm models were tested (see Fig. 5).

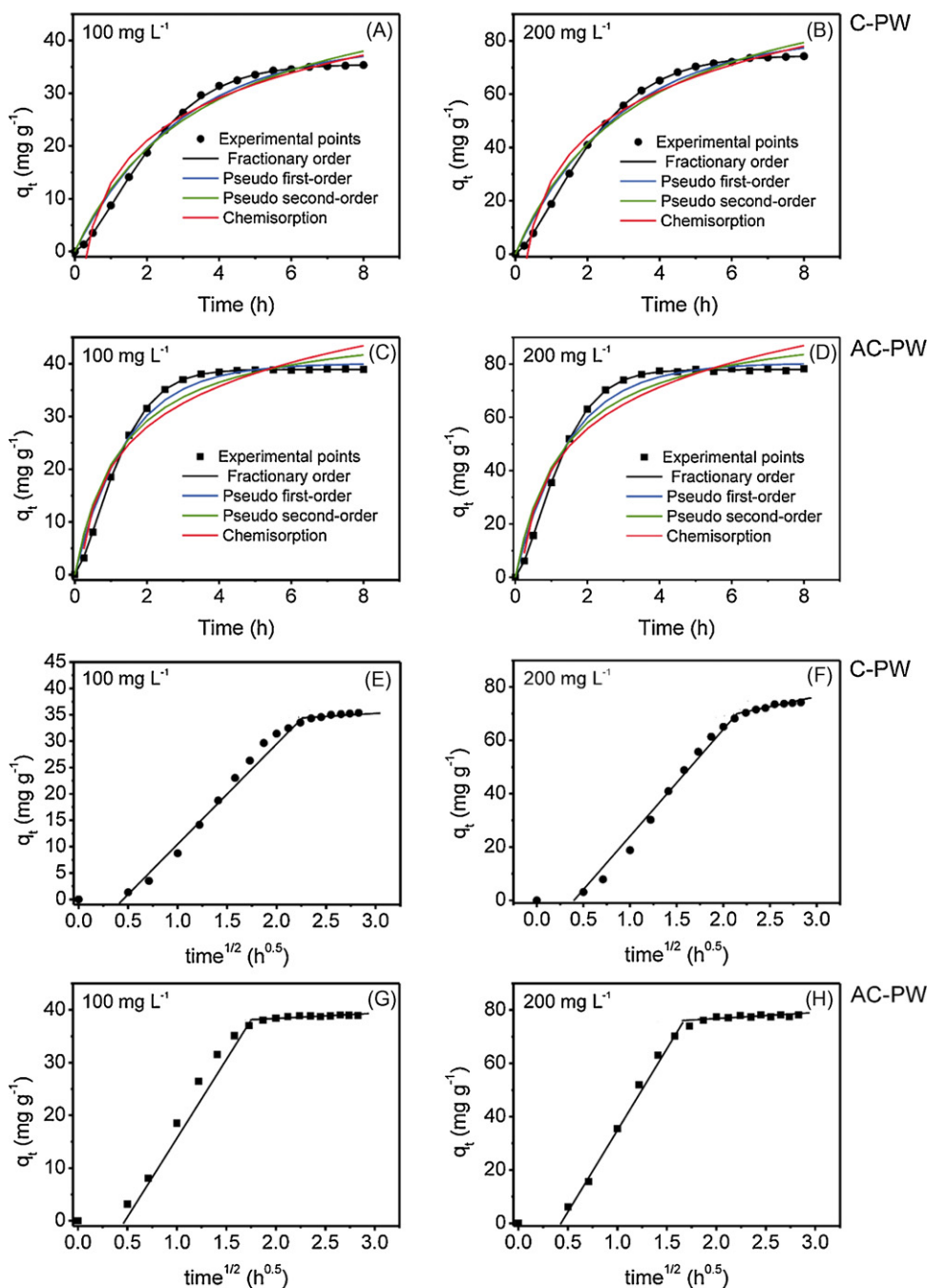


Fig. 3. Kinetic models for the adsorption of PR-3B. (■) C-PW; (●) AC-PW. (A) C-PW 100 mg L⁻¹; (B) C-PW 200 mg L⁻¹; (C) AC-PW 100 mg L⁻¹; (D) AC-PW 200 mg L⁻¹; (E) C-PW 100 mg L⁻¹; (F) C-PW 200 mg L⁻¹; (G) AC-PW 100 mg L⁻¹; (H) AC-PW 200 mg L⁻¹.

The isotherms of adsorption carried-out from 298 to 323 K, of PR-3B on the two adsorbents were performed, using the best experimental conditions described previously (see Table 6). Considering that for a good fitting of a non-linear model, the F_{error} values should be $\leq 3.0\%$ [25–27]. Based on this confident limit value for F_{error} , for C-PW adsorbent, the isotherm parameters obtained for Langmuir (298–313 K), Freundlich (298–323 K), Redlich-Peterson (298–313 K) have no physical meaning, because the amount adsorbed (q) fitted by the models present an average difference higher than 3.0% of the actual q measured. For AC-PW adsorbent, the isotherm parameters of Langmuir (303–323 K) and Freundlich (298–318 K) are not confident. Based on the F_{error} values analysis the only isotherm model that was well fitted for all temperatures (298–323 K) and both adsorbent was the Sips isotherm

model. It should also be stressed that the Redlich-Peterson isotherm model was well fitted for all temperatures using AC-PW adsorbent.

The maximum amounts of PR-3B uptake were 197 and 328 mg g⁻¹ (based on the Sips model) for C-PW and AC-PW, respectively, at 323 K. These values indicate that these adsorbents are good adsorbents for PR-3B removal from aqueous solutions.

3.6. Thermodynamic studies

Thermodynamic parameters related to the adsorption process, i.e., Gibb's free energy change (ΔG° , kJ mol⁻¹), enthalpy change (ΔH° , kJ mol⁻¹), and entropy change (ΔS° , J mol⁻¹ K⁻¹) are deter-

Table 5

Kinetic parameters for PR-3B removal using C-PW and AC-PW as adsorbents. Conditions: temperature was fixed at 298 K; pH 2.5 for C-PW and pH 6.0 for AC-PW; adsorbent mass 50.0 mg.

	C-PW		AC-PW	
	100 mg L ⁻¹	200 mg L ⁻¹	100 mg L ⁻¹	200 mg L ⁻¹
Fractionary-order				
k_{AV} (h ⁻¹)	0.416	0.421	0.727	0.712
q_e (mg g ⁻¹)	35.5	74.5	38.9	77.9
n_{AV}	1.46	1.41	1.42	1.45
R^2	0.9998	0.9999	0.9999	0.9999
F_{error} (%)	1.73	0.914	1.45	0.448
Intra-particle diffusion				
$k_{i,1}$ (mg g ⁻¹ h ^{-0.5}) ^a	20.3	39.1	31.0	62.3

^a First stage.

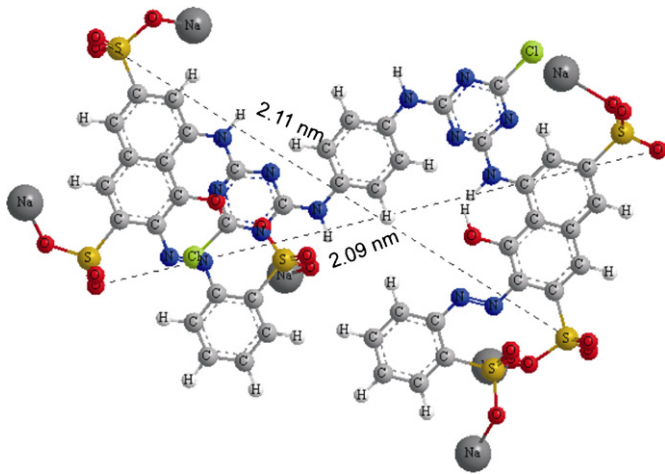


Fig. 4. Optimized three-dimensional structural formulae of PR-3B. The dimensions of the chemical molecule were calculated using ChemBio 3D[®] version 11.0.1.

Table 6

Isotherm parameters for PR-3B adsorption, using C-PW and AC-PW as adsorbents. Conditions: adsorbent mass of 50.0 mg; pH fixed at 2.5 and 6.0 for C-PW and AC-PW, respectively; and using a contact time of 6 and 4 h for C-PW and AC-PW, respectively.

	C-PW						AC-PW					
	298 K	303 K	308 K	313 K	318 K	323 K	298 K	303 K	308 K	313 K	318 K	323 K
Langmuir												
Q_{max} (mg g ⁻¹)	195	196	196	197	198	198	268	275	267	265	244	240
K_L (L g ⁻¹)	0.0937	0.0878	0.0861	0.0808	0.0758	0.0741	0.138	0.147	0.161	0.180	0.210	0.229
R^2	0.9858	0.9917	0.9953	0.9982	0.9996	1.000	0.9956	0.9921	0.9826	0.9759	0.9581	0.9294
F_{error} (%)	31.1	8.25	4.91	4.91	1.86	0.249	2.96	4.85	3.27	3.74	4.67	4.29
Freudlich												
K_F (mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{-1/n_F})	43.4	41.8	43.1	41.8	40.0	39.3	75.0	81.5	86.4	90.5	90.3	97.7
n_F	3.15	3.13	3.19	3.12	3.03	3.01	3.57	3.72	3.90	4.16	4.51	5.00
R^2	0.8496	0.8937	0.9074	0.9212	0.9340	0.9430	0.9521	0.9498	0.9564	0.9660	0.9810	0.9798
F_{error} (%)	97.3	23.5	16.65	25.7	19.2	19.4	7.53	8.83	4.77	4.25	3.14	2.33
Sips												
Q_{max} (mg g ⁻¹)	176	180	183	188	193	197	292	306	312	317	323	328
K_S ((g L ⁻¹) ^{-1/n_S})	0.0417	0.0477	0.0528	0.0595	0.0671	0.0735	0.173	0.195	0.221	0.251	0.283	0.318
n_S	0.695	0.744	0.790	0.861	0.937	0.995	1.25	1.33	1.46	1.59	1.93	2.15
R^2	1.000	1.000	1.000	1.000	0.9999	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
F_{error} (%)	0.751	0.331	0.284	0.367	0.343	0.225	0.159	0.119	0.125	0.145	0.119	0.0953
Redlich-Peterson												
K_{RP} (L g ⁻¹)	18.3	17.2	16.9	15.9	15.0	14.7	48.7	60.3	78.1	98.8	138	188
a_{RP} (mg L ⁻¹) ^{-g}	0.0937	0.0878	0.0861	0.0808	0.0758	0.0741	0.261	0.341	0.503	0.674	1.10	1.50
g	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.919	0.902	0.876	0.867	0.850	0.855
R^2	0.9859	0.9917	0.9953	0.9982	0.9996	1.000	0.9994	0.9990	0.9987	0.9985	0.9987	0.9989
F_{error} (%)	32.5	8.62	5.12	5.13	1.94	0.235	0.639	0.883	1.07	1.20	1.07	0.915

mined by the following equations:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (5)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K) \quad (6)$$

The combination of Eqs. (5) and (6), gives:

$$\ln(K) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} \quad (7)$$

where R is the universal gas constant (8.314 J K⁻¹ mol⁻¹), T is the absolute temperature (Kelvin) and K represents that adsorption constants of the isotherm fits (K_S —Sips equilibrium constant, which must be converted to SI units, by using the molecular mass of the dye) obtained from the isotherm plots. The ΔH° and ΔS° values can be calculated from the slope and intercept of the linear plot of $\ln(K)$ versus $1/T$.

The thermodynamic results are depicted in Table 7. Taking into account that the Langmuir isotherm parameters were not confident at 3% level for temperature range (298–323 K) using both the adsorbents (C-PW and AC-PW), the thermodynamic parameters were only obtained using the values of Sips equilibrium constant (K_S). The R^2 values of the linear fit were at least 0.99, indicating that the values of enthalpy and entropy calculated for both adsorbents are fairly confident.

The magnitude of enthalpy is consistent with a physical interaction of an adsorbent with an adsorbate as already reported in the literature [34,35]. The enthalpy changes (ΔH°) indicate that adsorption followed endothermic processes. Negative values of ΔG indicated that the PR-3B reactive dye adsorption by C-PW and AC-PW adsorbents were spontaneous and favorable processes for all studied temperatures. The positive values of ΔS° confirm a high preference of PR-3B molecules for the carbon surface of C-PW and AC-PW and also suggest the possibility of some structural changes or readjustments in the dye–carbon adsorption complex [35], and also is consistent with the dehydration of dye molecule before its adsorption to carbon surface, and the releases of these water molecules to the bulk solution.

The increase in adsorption capacities of C-PW and AC-PW at higher temperatures may be attributed to the enhanced mobility and penetration of dye molecules within the adsorbent porous

Table 7
Thermodynamic parameters of the adsorption of PR-3B on C-PW and AC-PW adsorbents. Conditions: adsorbent mass of 50.0 mg; pH fixed at 2.5 and 6.0 for C-PW and AC-PW, respectively; and using a contact time of 6 and 4 h for C-PW and AC-PW, respectively.

Sips	Temperature (K)					
	298	303	308	313	318	323
C-PW						
$K_S ((\text{mol L}^{-1})^{-1/n_s})$	6.13×10^4	7.00×10^4	7.76×10^4	8.75×10^4	9.87×10^4	1.08×10^5
$\Delta G (\text{kJ mol}^{-1})$	-27.3	-28.1	-28.8	-29.6	-30.4	-31.1
$\Delta H^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	18.2	-	-	-	-	-
$\Delta S^\circ (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$	153	-	-	-	-	-
R^2	0.9988	-	-	-	-	-
AC-PW						
$K_S ((\text{mol L}^{-1})^{-1/n_s})$	2.54×10^5	2.86×10^5	3.25×10^5	3.69×10^5	4.16×10^5	4.67×10^5
$\Delta G (\text{kJ mol}^{-1})$	-30.8	-31.6	-32.5	-33.4	-34.2	-35.1
$\Delta H^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	19.6	-	-	-	-	-
$\Delta S^\circ (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$	169	-	-	-	-	-
R^2	0.9996	-	-	-	-	-

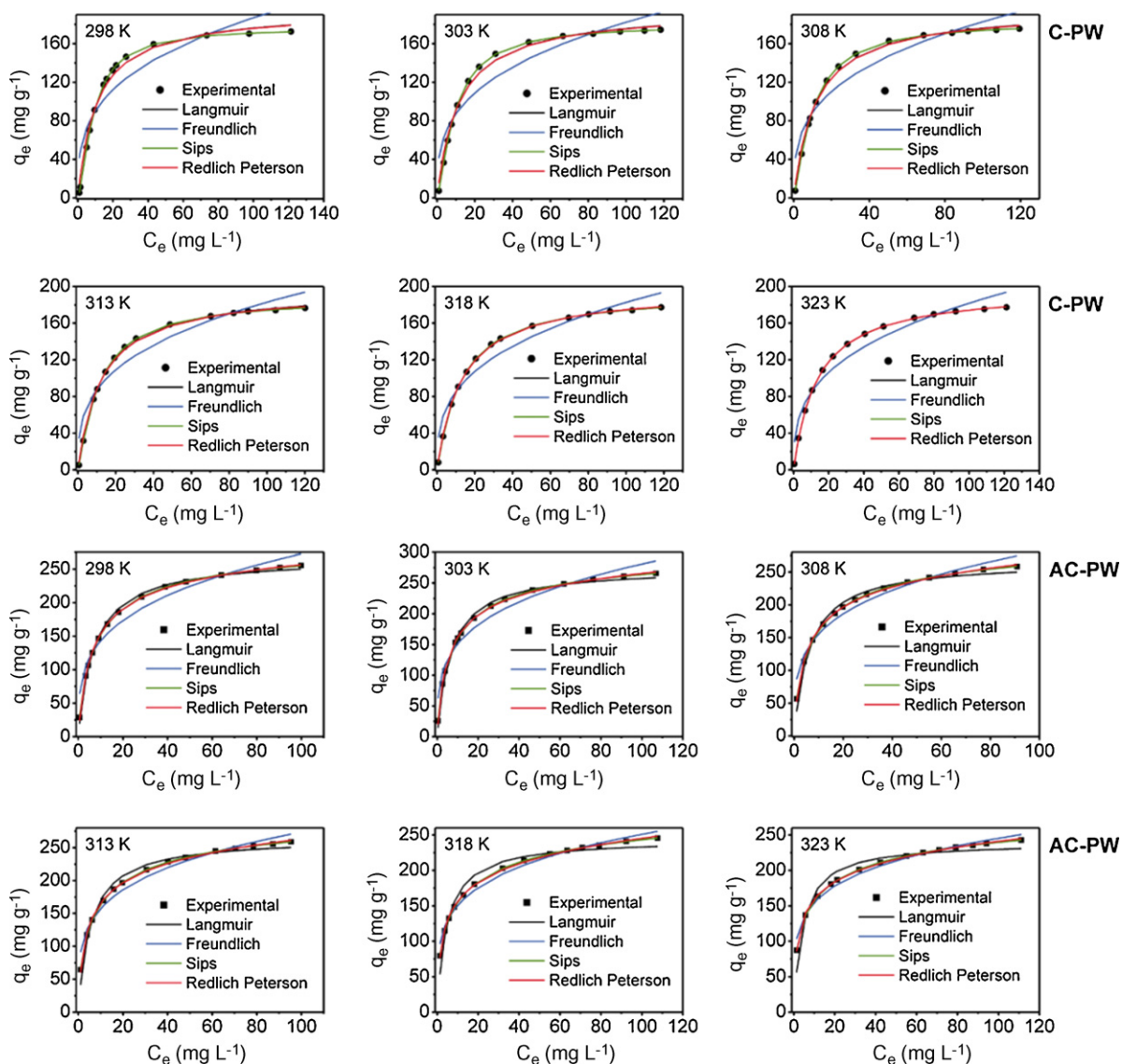


Fig. 5. The equilibrium isotherm for PR-3B adsorption on C-PW and AC-PW adsorbents, using batch contact adsorption procedure. Conditions adsorbent mass of 50.0 mg; pH fixed at 2.5 and 6.0 for C-PW and AC-PW, respectively; and using a contact time of 6 and 5 h for C-PW and AC-PW, respectively.

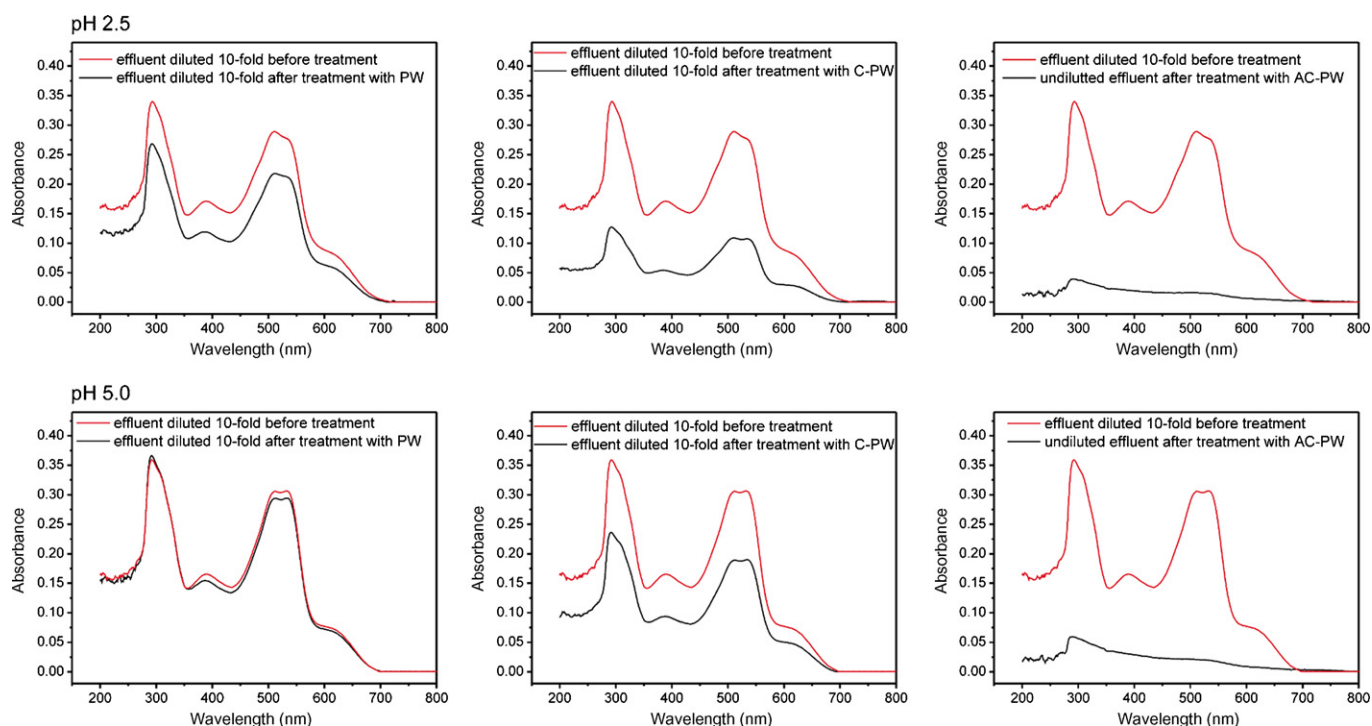


Fig. 6. UV-vis spectra of simulated dye effluents before and after adsorption treatments.

structures by overcoming the activation energy barrier and enhancing the rate of intra-particle diffusion [34,35].

3.7. Treatment of a simulated dyehouse effluent

In order to verify the efficiency of the Brazilian pine-fruit-shell in natural (PW), carbonized form (C-PW) and activated carbon (AC-PW) as adsorbents for the removal of dyes from textile effluents, simulated dyehouse effluents were prepared (see Table 3). The UV-vis spectra of the untreated effluents (pH 2.5 and 5.0) and treated with PW, C-PW and AC-PW were recorded from 200 to 800 nm (Fig. 6). The absorption bands at 293, 389, 511, 535 and 623 nm were utilized to monitor the percentage of dyes mixture removed from the simulated dye effluents. The PW adsorbent removed 26.1% of the dye mixture at pH 2.0 and only 3.9% at pH 5.0. The untreated Brazilian pine-fruit-shell (PW), included in this part of the work, shows the lowest sorption capacity and performance for the removal of dyes from industrial effluents (see Fig. 6A and D) when compared with the two other adsorbents. Its low sorption capacity could be related with this fibrous and compact structure with low specific surface area and low average pore volume and pore diameter, as reported earlier [1]. The C-PW material presents an intermediate performance for the treatment of simulated dye effluents. At pH 2.5, C-PW removed 64.7% of the dye mixture (Fig. 6B), but its value was decreased to 37.7% for dye effluent at pH 5.0. These removal data are consistent with the pH effects on the sorption capacity, and also with the pH_{PZC} describe above for C-PW. On the other hand, AC-PW material was efficient for the treatment of simulated dye effluents at pH values of 2.5 (99.2% removal) as well as 5.0 (98.8% removal). Taking into account that in real applications the pH of effluent for being released to the environment should be close to the natural waters (pH 5.0–6.0), the AC-PW adsorbent is a very good adsorbent for treatment of industrial effluents contaminated with dyes.

The better characteristics of AC-PW such as, higher value of pH_{PZC} , higher specific surface area, higher average pore volume, higher average pore diameter (see Table 4) when compared to C-

PW are responsible for its better performance for treatment of dye effluents.

4. Conclusion

The carbonized Brazilian pine-fruit-shell (C-PW) and the activated carbon prepared from Brazilian pine-fruit-shell (AC-PW) are good alternative adsorbents to remove Procion Red MX 3B (PR-3B) from aqueous solutions. Both adsorbents interact with the dye at the solid/liquid interface when suspended in water. The best conditions were established with respect to pH and contact time to saturate the available sites located on the adsorbent surface. Five kinetic models were used to adjust the adsorption and the better fit was the Avrami (fractionary-order) kinetic model, however, the intra-particle diffusion model gave two linear regions, which suggested that the adsorption could be also followed by multiple adsorption rates. The maximum adsorption capacities were 197 and 328 $mg\ g^{-1}$ for C-PW and AC-PW, respectively. The increased adsorption capacity of AC-PW could be related to the improvements on the textural characteristics (specific surface area, average pore volume, average pore diameter) of the material after the activation process with CO_2 .

The thermodynamic parameters of adsorption (ΔH° ; ΔS° and ΔG) were calculated and it was observed that increases on the adsorption temperature lead to increases on the amount adsorbed, indicating that the adsorption of PR-3B on C-PW and AC-PW followed endothermic processes.

For treatment of simulated industrial textile effluents, the AC-PW adsorbent presented very good performance for removing at least 98% of the mixture of dyes in a medium containing high saline concentrations.

Notations

a_{RP} the Redlich-Peterson constants ($mg\ L^{-1}$)^{-g}
 C constant related with the thickness of boundary layer ($mg\ g^{-1}$)

C_f	dye concentration at ending of the adsorption (mg L^{-1})
C_e	dye concentration at the equilibrium (mg L^{-1})
C_0	initial dye concentration put in contact with the adsorbent (mg L^{-1})
g	dimensionless exponent of Redlich-Peterson equation
h_0	the initial sorption rate ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$) of pseudo-second order equation
k_{AV}	is the Avrami kinetic constant (h^{-1})
k_f	the pseudo-first-order rate constant (h^{-1})
K_F	the Freundlich equilibrium constant ($\text{mg g}^{-1}(\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F}$)
k_{id}	the intra-particle diffusion rate constant ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-0.5}$)
K_L	the Langmuir equilibrium constant (L mg^{-1})
K_{RP}	the Redlich-Peterson equilibrium constant (L g^{-1})
K_S	the Sips equilibrium constant ($(\text{mg L}^{-1})^{-1/n_S}$)
k_s	the pseudo-second order rate constant ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$)
m	mass of adsorbent (g)
n_{AV}	is a fractionary reaction order (Avrami) which can be related, to the adsorption mechanism
n_F	dimensionless exponent of the Freundlich equation
n_S	dimensionless exponent of the Sips equation
q	amount adsorbed of the dye by the adsorbent (mg g^{-1})
q_e	amount adsorbate adsorbed at the equilibrium (mg g^{-1})
Q_{\max}	the maximum adsorption capacity of the adsorbent (mg g^{-1})
q_t	amount of adsorbate adsorbed at time (mg g^{-1})
t	time of contact (h)
V	volume of dye solution put in contact with the adsorbent (L)

Greek letters

α	the initial adsorption rate ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$) of the Elovich Equation
β	Elovich constant related to the extent of surface coverage and also to the activation energy involved in chemisorption (g mg^{-1})

Acknowledgements

The authors are grateful to Ministério de Ciência e Tecnologia (MCT), and to Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) for financial support and fellowships. We also thank to Dr. Ryan Coleman White for language improvements.

References

- [1] E.C. Lima, B. Royer, J.C.P. Vaghetti, N.M. Simon, B.M. da Cunha, F.A. Pavan, E.V. Benvenuti, R.C. Veses, C. Airolti, Application of Brazilian-pine fruit coat as a biosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution. Kinetics and equilibrium study, *J. Hazard. Mater.* 155 (2008) 536–550.
- [2] F.A. Pavan, Y. Gushikem, A.S. Mazzocato, S.L.P. Dias, E.C. Lima, Statistical design of experiments as a tool for optimizing the batch conditions to methylene blue biosorption on yellow passion fruit and mandarin peels, *Dyes Pigments* 72 (2007) 256–266.
- [3] R.O.A. de Lima, A.P. Bazo, D.M.F. Salvadori, C.M. Rech, D.P. Oliveira, G.A. Umbuzeiro, Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source, *Mutat. Res.* 626 (2007) 53–60.
- [4] F.A. Pavan, S.L.P. Dias, E.C. Lima, E.V. Benvenuti, Removal of congo red from aqueous solution by anilinepropylsilica xerogel, *Dyes Pigments* 76 (2008) 64–69.
- [5] V.K. Gupta, I.A. Suhas, D. Mohan, Equilibrium uptake and sorption dynamics for the removal of a basic dye (basic red) using low-cost adsorbents, *J. Colloid Interface Sci.* 265 (2003) 257–264.
- [6] V.K. Gupta, D. Mohan, V.K. Saini, Studies on the interaction of some azo dyes (naphthol red-J and direct orange) with nontronite mineral, *J. Colloid Interface Sci.* 298 (2006) 79–86.
- [7] S. Wang, H.T. Li, Kinetic modelling and mechanism of dye adsorption on unburned carbon, *Dyes Pigments* 72 (2007) 308–314.
- [8] F.A. Pavan, E.C. Lima, S.L.P. Dias, A.C. Mazzocato, Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste, *J. Hazard. Mater.* 150 (2008) 703–712.
- [9] B. Royer, N.F. Cardoso, E.C. Lima, V.S.O. Ruiz, T.R. Macedo, C. Airolti, Organofunctionalized kenyaite for dye removal from aqueous solution, *J. Colloid Interface Sci.* 336 (2009) 398–405.
- [10] D. Kavitha, C. Namasivayam, Capacity of activated carbon in the removal of acid brilliant blue: Determination of equilibrium and kinetic model parameters, *Chem. Eng. J.* 139 (2008) 453–461.
- [11] H. Marsh, F.R. Reinoso, Activated Carbon, Elsevier, Amsterdam, 2006, p. 554.
- [12] A.N.A. El-Hendawy, An insight into the KOH activation mechanism through the production of microporous activated carbon for the removal of Pb^{2+} cations, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 3723–3730.
- [13] W. Li, K. Yang, J. Peng, L. Zhang, S. Guo, H. Xia, Effects of carbonization temperatures on characteristics of porosity in coconut shell chars and activated carbons derived from carbonized coconut shell chars, *Ind. Crops Prod.* 28 (2008) 190–198.
- [14] A.S. Alberio, J.S. Alberio, A.S. Escribano, F.R. Reinoso, Ethanol removal using activated carbon: effect of porous structure and surface chemistry, *Micropor. Mesopor. Mater.* 120 (2009) 62–68.
- [15] J.M. Dias, M.C.M. Alvim-Ferraz, M.F. Almeida, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review, *J. Environ. Manage.* 85 (2007) 833–846.
- [16] M.P. Elizalde-González, J. Mattusch, A.A. Peláez-Cid, R. Wennrich R., Characterization of adsorbent materials prepared from avocado kernel seeds: natural, activated and carbonized forms, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 78 (2007) 185–193.
- [17] B. Royer, N.F. Cardoso, E.C. Lima, J.C.P. Vaghetti, N.M. Simon, T. Calvete, R.C. Veses, Applications of Brazilian-pine fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions—kinetic and equilibrium study, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 1213–1222.
- [18] J.L. Brasil, R.R. Ev. C.D. Milcharek, L.C. Martins, F.A. Pavan, A.A. dos Santos-Jr, S.L.P. Dias, J. Dupont, C.P.Z. Noreña, E.C. Lima, Statistical design of experiments as a tool for optimizing the batch conditions to Cr(VI) biosorption on *Araucaria angustifolia* wastes, *J. Hazard. Mater.* 133 (2006) 143–153.
- [19] E.C. Lima, B. Royer, J.C.P. Vaghetti, J.L. Brasil, N.M. Simon, A.A. dos Santos-Jr, F.A. Pavan, S.L.P. Dias, E.V. Benvenuti, E.A. da Silva, Adsorption of Cu(II) on *Araucaria angustifolia* wastes: determination of the optimal conditions by statistic design of experiments, *J. Hazard. Mater.* 140 (2007) 211–220.
- [20] L.T. Arenas, J.C.P. Vaghetti, C.C. Moro, E.C. Lima, E.V. Benvenuti, T.M.H. Costa, Dabco/silica sol–gel hybrid material. The influence of the morphology on the CdCl_2 adsorption capacity, *Mater. Lett.* 58 (2004) 895–898.
- [21] R.A. Jacques, R. Bernardi, M. Caovila, E.C. Lima, F.A. Pavan, J.C.P. Vaghetti, C. Airolti, Removal of Cu(II), Fe(III) and Cr(III) from aqueous solution by aniline grafted silica gel, *Sep. Sci. Technol.* 42 (2007) 591–609.
- [22] L.T. Arenas, E.C. Lima, A.A. dos, J.C.P. Santos-Junior, T.M.H. Vaghetti, E.V. Costa, Benvenuti, Use of statistical design of experiments to evaluate the sorption capacity of 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octane/silica chloride for Cr(VI) adsorption, *Colloids Surf. A* 297 (2007) 240–248.
- [23] A.E. Ofomaja, Y.S. Ho, Effect of pH on cadmium biosorption by coconut copra meal, *J. Hazard. Mater.* 139 (2007) 356–362.
- [24] E.C. Lima, F.J. Krug, M.A.Z. Arruda, Direct determination of lead in sweet fruit-flavored powder drinks by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta B* 53 (1998) 601–611.
- [25] J.C.P. Vaghetti, E.C. Lima, B. Royer, B.M. da Cunha, N.F. Cardoso, J.L. Brasil, S.L.P. Dias, Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 270–280.
- [26] J.C.P. Vaghetti, E.C. Lima, B. Royer, J.L. Brasil, B.M. da Cunha, N.M. Simon, N.F. Cardoso, C.P.Z. Noreña, Application of Brazilian-pine fruit coat as a biosorbent to removal of Cr(VI) from aqueous solution. Kinetics and equilibrium study, *Biochem. Eng. J.* 42 (2008) 67–76.
- [27] J.C.P. Vaghetti, E.C. Lima, B. Royer, N.F. Cardoso, B. Martins, T. Calvete, Pecan nutshell as biosorbent to remove toxic metals from aqueous solution, *Sep. Sci. Technol.* 44 (2009) 615–644.
- [28] E.C.N. Lopes, F.S.C. dos Anjos, E.F.S. Vieira, A.R. Cestari, An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes, *J. Colloid Interface Sci.* 263 (2003) 542–547.
- [29] A.R. Cestari, E.F.S. Vieira, J.D.S. Matos, D.S.C. dos Anjos, Determination of kinetic parameters of Cu(II) interaction with chemically modified thin chitosan membranes, *J. Colloid Interface Sci.* 285 (2005) 288–295.
- [30] A.R. Cestari, E.F.S. Vieira, A.A. Pinto, E.C.N. Lopes, Multistep adsorption of anionic dyes on silica/chitosan hybrid 1. Comparative kinetic data from liquid- and solid-phase models, *J. Colloid Interface Sci.* 292 (2005) 363–372.
- [31] A.R. Cestari, E.F.S. Vieira, G.S. Vieira, L.E. Almeida, The removal of anionic dyes from aqueous solutions in the presence of anionic surfactant using aminopropylsilica—a kinetic study, *J. Hazard. Mater.* 138 (2006) 133–141.
- [32] E.F.S. Vieira, A.R. Cestari, E.C.N. Lopes, L.S. Barreto, G.S. Lázaro, L.E. Almeida, Determination of kinetic parameters from isothermal calorimetry for interaction processes of pyrimethamine with chitosan derivatives, *React. Funct. Polym.* 67 (2007) 820–827.
- [33] C.E. Zubieta, P.V. Messina, C. Luengo, M. Dennehy, O. Pieroni, P.C. Schulz, Reactive dyes removal by porous TiO_2 -chitosan materials, *J. Hazard. Mater.* 152 (2008) 765–777.
- [34] P. Leechart, W. Nakbanpote, P. Thiravetyan, Application of 'waste' wood-shaving bottom ash for adsorption of azo reactive dye, *J. Environ. Manage.* 90 (2009) 912–920.
- [35] D.D. Asouhidou, K.S. Triantafyllidis, N.K. Lazaridis, K.A. Matis, S.S. Kim, T.J. Pinnaiva, Sorption of reactive dyes from aqueous solutions by ordered hexagonal and disordered mesoporous carbons, *Micropor. Mesopor. Mater.* 117 (2009) 257–267.

ANEXO 2

Tatiana Calvete, Eder C. Lima, Natali F. Cardoso, Júlio C.P. Vaghetti, Silvio L.P. Dias, Flavio A. Pavan, “*Application of carbon adsorbents prepared from Brazilian-pine fruit shell for the removal of reactive orange 16 from aqueous solution: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies.*” **Journal of Environmental Management** 2010, 91, 1695-1706.

[DOI:10.1016/j.jenvman.2010.03.013](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.03.013).



Application of carbon adsorbents prepared from Brazilian-pine fruit shell for the removal of reactive orange 16 from aqueous solution: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies

Tatiana Calvete^a, Eder C. Lima^{a,*}, Natali F. Cardoso^a, Júlio C.P. Vaghetti^a, Silvio L.P. Dias^a, Flavio A. Pavan^b

^a Institute of Chemistry, Federal University of Rio Grande do Sul, UFRGS, Av. Bento Gonçalves 9500, Caixa Postal 15003, CEP 91501-970, Porto Alegre, RS, Brazil

^b Federal University of Pampa, UNIPAMPA, Bagé, RS, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 September 2009

Received in revised form

3 March 2010

Accepted 23 March 2010

Keywords:

Adsorption

Brazilian-pine fruit shell

Activated carbon

Reactive orange 16

Nonlinear isotherms

ABSTRACT

Activated (AC-PW) and non-activated (C-PW) carbonaceous materials were prepared from the Brazilian-pine fruit shell (*Araucaria angustifolia*) and tested as adsorbents for the removal of reactive orange 16 dye (RO-16) from aqueous effluents. The effects of shaking time, adsorbent dosage and pH on the adsorption capacity were studied. RO-16 uptake was favorable at pH values ranging from 2.0 to 3.0 and from 2.0 to 7.0 for C-PW and AC-PW, respectively. The contact time required to obtain the equilibrium using C-PW and AC-PW as adsorbents was 5 and 4 h at 298 K, respectively. The fractionary-order kinetic model provided the best fit to experimental data compared with other models. Equilibrium data were better fit to the Sips isotherm model using C-PW and AC-PW as adsorbents. The enthalpy and entropy of adsorption of RO-16 were obtained from adsorption experiments ranging from 298 to 323 K.

© 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Dyes are a kind of organic compound with a complex aromatic molecular structure that can bring bright and firm color to other substances. However, the complex aromatic molecular structures of dyes make them more stable and more difficult to biodegrade (Wang and Li, 2007). The extensive use of dyes in different kinds of industries often poses pollution problems in the form of colored wastewater discharged into environmental water bodies.

The most efficient method for the removal of synthetic dyes from aqueous effluents is the adsorption procedure (Pavan et al., 2007, 2008a; Gupta and Suhas, 2009). This process transfers the dye species from the water effluent to a solid phase thereby keeping the effluent volume to a minimum (Wang and Zhu, 2006, 2007). Subsequently, the adsorbent can be regenerated or stored in a dry place without direct contact with the environment (Gupta et al., 2006; Pavan et al., 2008b; Wang and Li, 2007).

Activated carbon is the most employed adsorbent for toxic species removal from aqueous effluents because of well-developed pore structures and a high internal surface area that leads to its

excellent adsorption properties (Kavitha and Namasivayam, 2008; Marsh and Reinoso, 2006). Besides these physical characteristics, the adsorption capacity is also dependent on the source of organic material employed for the production of the activated carbon (Marsh and Reinoso, 2006; Olivares-Marín et al., 2006; Tan et al., 2008), as well as the experimental conditions employed in the activation processes (Marsh and Reinoso, 2006).

Activated carbon can be prepared using a variety of chemical (El-Hendawy, 2009) and physical (Yang et al., 2008) activation methods and in some cases using a combination of both types of methods (Albero et al., 2009). Chemical activation is the process where the carbon precursor material is firstly treated with aqueous solutions of dehydrating agents such as H₃PO₄, ZnCl₂, H₂SO₄, and KOH. Afterwards, the carbon material is dried at 373–393 K to eliminate the water. In a subsequent step, the chemically treated carbon material is heated between 673 and 1073 K under nitrogen atmosphere (Marsh and Reinoso, 2006; Faria et al., 2008). The physical activation consists of a thermal treatment of previously carbonized material with suitable oxidizing gases, such as air at temperatures in the 623–823 K range or 1073–1373 K using steam and/or carbon dioxide (Marsh and Reinoso, 2006; Li et al., 2008).

In recent years, a considerable number of studies have focused on low cost alternative materials for the production of activated

* Corresponding author. Tel.: +55 51 3308 7175; fax: + 55 51 3308 7304.
E-mail addresses: eder.lima@ufrgs.br, profederlima@gmail.com (E.C. Lima).

carbons from agricultural wastes such as, coconut shell (Albero et al., 2009; Mohan et al., 2005; Mohan et al., 2008; Vieira et al., 2006; Tan et al., 2008), coffee beans (Nunes et al., 2009), corn grain (Balathanigaimani et al., 2009), bamboo (Ip et al., 2008; Chan et al., 2008), gingelly (sesame), cotton, seed shells (Thinakaran et al., 2008), cherry stones (Olivares-Marín et al., 2006), apricot stones (Demirbas et al., 2008), nutshell (Guo and Rockstraw, 2007), oil-palm fiber (Hameed et al., 2008), vine shoots (Corcho-Corral et al., 2006), rice husk (Mohan et al., 2008), and coir pitch (Kavitha and Namasivayam, 2008).

Alternatively to activated carbon, non-activated carbonized materials also present some ability for the removal of dyes from aqueous solutions (Elizalde-González et al., 2007; Elizalde-González and Hernández-Montoya, 2009; Royer et al., 2009a). Besides, these materials do not require an activation process at higher temperatures in the presence of special gases.

In a previous paper (Calvete et al., 2009) it was proposed, the use of Brazilian-pine fruit shell (*Araucaria angustifolia* syn. *Araucaria brasiliensis*) as a precursor for the preparation of non-activated carbonaceous materials (C-PW) as well as the activated carbonaceous materials (AC-PW). These adsorbents were efficient to remove the Procion Red MX 3B reactive dye from aqueous solutions. Continuing the application of these adsorbents, in the present work, C-PW and AC-PW were employed for the removal of reactive orange 16 (RO-16) from aqueous effluents.

2. Materials and methods

2.1. Solutions and reagents

De-ionized water was used throughout the experiments for all solution preparations. Reactive orange 16 (RO-16) (C.I. 17757; $C_{20}H_{17}N_3O_{10}S_3Na_2$, 601.54 g mol⁻¹, see Scheme 1), was obtained from Sigma Chemical Co., USA, (50% dye content) and used without further purification. The stock solution was prepared by dissolving dye in distilled water to the concentration of 5.00 g L⁻¹. Working solutions were obtained by diluting the dye stock solution to the required concentrations. To adjust the pH solutions, 0.10 mol L⁻¹ sodium hydroxide or hydrochloric acid solutions was used. The pH of the solutions was measured using a Hanna (HI 255) pH meter.

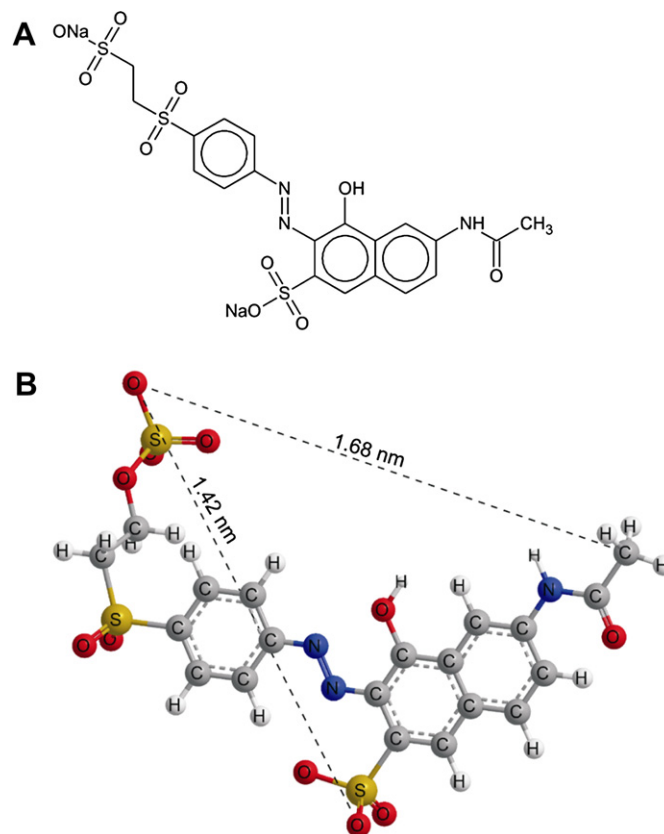
2.2. Adsorbents preparation and characterization

The Brazilian-pine fruit (piñon) shell was dried and milled as previously reported (Brasil et al., 2006; Lima et al., 2007). The carbonization of the Brazilian-pine fruit shells was achieved by the procedure already reported in the literature (Royer et al., 2009a), obtaining the non-activated carbonaceous material designed as C-PW.

To prepare the activated carbon adsorbent, an amount of previously non-activated carbonized material (C-PW) was activated as reported in the literature (Calvete et al., 2009). The activated carbon obtained was assigned as AC-PW.

The adsorbents C-PW and AC-PW were characterized by FTIR using a Nicolet FTIR, model 6700. Spectra were obtained with a resolution of 4 cm⁻¹ over 100 cumulative scans (Passos et al., 2006).

Adsorbent samples were also analyzed by scanning electron microscopy (SEM) in a Jeol microscope, model JEOL JSM 6060, using an acceleration voltage of 20 kV and magnification ranging from 100 to 20,000-fold (Lima et al., 2008).



Scheme 1. (A) Structural formulae of reactive orange 16. (B) Optimized three-dimensional structural formulae of RO-16. The dimensions of the chemical molecule were calculated using ChemBio 3D Ultra version 11.0.

Thermogravimetric (TGA) and derivative thermogravimetric (DTG) curves were obtained on a TA Instruments model TGA Q5000, with a heating rate of 10 °C min⁻¹, under 100 mL min⁻¹ of an nitrogen flow, varying from room temperature to 700 °C, with an initial mass of approximately 3.00–20.00 mg of solid (Royer et al., 2009b).

2.3. Adsorption studies

Adsorption studies for the evaluation of the C-PW and AC-PW adsorbents for the removal of RO-16 dye from aqueous solutions were carried out in triplicate using the batch contact adsorption. For these experiments, fixed amounts of adsorbents (20.0–200.0 mg) were placed in a 50 mL glass Erlenmeyer flasks containing 20.0 mL of dye solutions (20.00–1500.0 mg L⁻¹), which were agitated for a suitable time (0.25–8 h) from 298 to 323 K. The pH of the dye solutions ranged from 2.0 to 10.0. Subsequently, in order to separate the adsorbents from the

Table 1
Kinetic adsorption models.

Kinetic model	Nonlinear equation
Avrami	$q_t = q_e \{1 - \exp[-(k_{AV}t)]\}^{n_{AV}}$
Pseudo-first-order	$q_t = q_e [1 - \exp(-k_t t)]$
Pseudo-second-order	$q_t = \frac{k_s q_e^2 t}{1 + k_s q_e t}$ $h_o = k_s q_e^2$
Elovich	initial sorption rate $q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \times \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$
Intra-particle diffusion	$q_t = k_{id} \sqrt{t} + C$

Table 2
Isotherm models.

Isotherm model	Equation
Langmuir	$q_e = \frac{Q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e}$
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n_F}$
Sips	$q_e = \frac{Q_{max}K_S C_e^{1/n_S}}{1 + K_S C_e^{1/n_S}}$
Redlich–Peterson	$q_e = \frac{K_{RP}C_e}{1 + a_{RP}C_e^b}$ where $0 \leq b \leq 1$

aqueous solutions, the flasks were centrifuged at 3600 rpm for 10 min, and aliquots of 1–10 mL of the supernatant were properly diluted with water. The final concentrations of the dye remaining in the solutions were determined by visible spectrophotometry, using a Femto spectrophotometer provided with optical-glass cells. Absorbance measurements were made at the maximum wavelength of RO-16 which was 493 nm. The RO-16 detection limit using the spectrophotometric method, determined according to IUPAC (Lima et al., 1998), was 0.12 mg L⁻¹. The amount of the dye uptake and percentage of the removal of dye by the adsorbents was calculated by applying the Eqs. (1) and (2), respectively:

$$q = \frac{(C_o - C_f)V}{m} \quad (1)$$

$$\% \text{ Removal} = 100 \frac{(C_o - C_f)}{C_o} \quad (2)$$

where *q* is the amount of dye taken up by the adsorbents (mg g⁻¹); *C*₀ is the initial RO-16 concentration put in contact with the adsorbent (mg L⁻¹), *C*_f is the dye concentration (mg L⁻¹) after the batch adsorption procedure, *V* is the volume of dye solution (L) put in contact with the adsorbent, and *m* is the mass (g) of the adsorbent.

2.4. Kinetic and equilibrium models

Avrami, pseudo-first-order, pseudo-second-order, Elovich and intra-particle diffusion model kinetic equations are given in Table 1 (Vaghetti et al., 2009a).

Langmuir, Freundlich, Sips and Redlich–Peterson isotherm equations are given in Table 2 (Vaghetti et al., 2009a).

2.5. Statistical evaluation of the kinetic and isotherm parameters

Kinetic and equilibrium models were fit employing the nonlinear fitting method using the nonlinear fitting facilities of the software Microcal Origin 7.0. In addition, models were also evaluated by an error function (Vaghetti et al., 2009b) that measures the differences in the amount of dye taken up by the adsorbent predicted by the models and the actual *q* measured experimentally.

Table 3
FTIR bands (cm⁻¹) of the adsorbents C-PW and AC-PW before and after the adsorption of RO-16 dye.

C-PW		AC-PW	
Before	After	Before	After
3432	3408	3432	3420
1707	1701	1641–1400	1634–1395
1165–1034	1161–1031	1094	1051

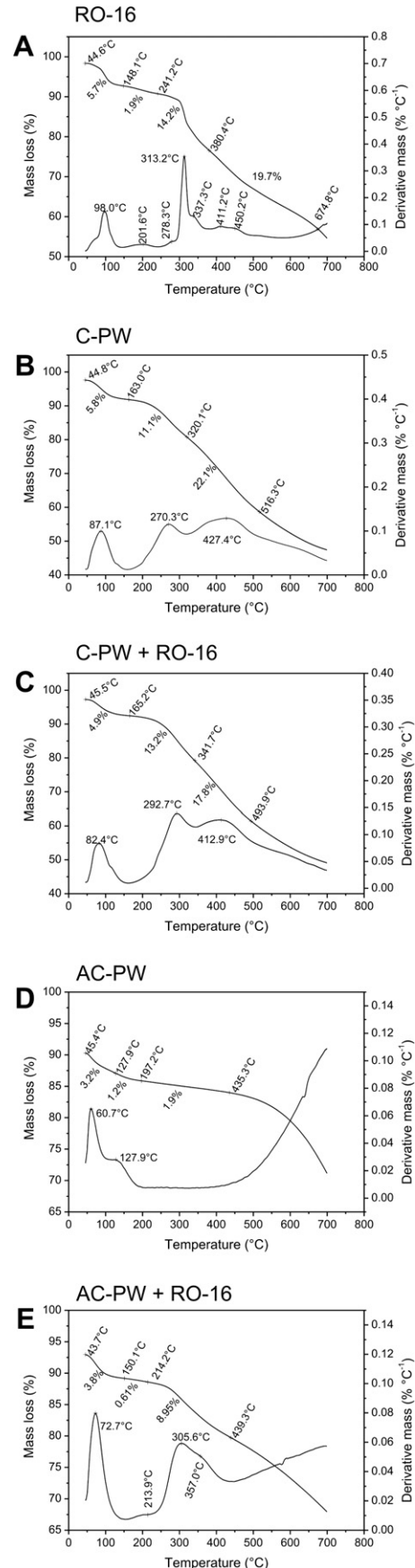


Fig. 1. Thermogravimetric (TGA) and derivative thermogravimetric (DTG) curves for: A, RO-16; B, C-PW; C, C-PW + RO-16; D, AC-PW; E, AC-PW + RO-16.

$$F_{\text{error}} = \sqrt{\sum_i^p \left(\frac{q_{i,\text{model}} - q_{i,\text{experimental}}}{q_{i,\text{experimental}}} \right)^2 \cdot \left(\frac{1}{p-1} \right)} \quad (3)$$

where $q_{i,\text{model}}$ is the value of q predicted by the fitted model and $q_{i,\text{experimental}}$ is the value of q measured experimentally, and p is the number of experiments performed.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the adsorbents

FTIR technique was used to examine the surface groups of adsorbents (C-PW and AC-PW) and to identify the groups responsible for dye adsorption. Infrared spectra of the adsorbents and dye-loaded adsorbent samples, before and after the adsorption process, were recorded in the range 4000–400 cm^{-1} (Table 3). As previously observed for a fly ash adsorbent (Kara et al., 2007) after the adsorption procedure, the functional groups that interacted with the dye suffered a shift to lower wavenumbers.

Table 3 presents the significant changes of FTIR vibrational spectra of C-PW and AC-PW before the adsorption and loaded with the dye RO-16 after the adsorption. For C-PW, the intense absorption bands at 3432 and 3408 cm^{-1} are assigned to O–H bond stretching, before and after adsorption, respectively (Smith, 1999; Vagheti et al., 2008; Pavan et al., 2006). Small bands at 1707 and 1701 cm^{-1} , before and after absorption, respectively, are assigned to carbonyl groups of carboxylic acid. Small bands ranging from 1165 to 1034 cm^{-1} and 1161 to 1031 cm^{-1} before and after adsorption, respectively, are assigned to C–O stretching vibrations of lignin (Smith, 1999). FTIR results indicate that the

dehydration of the Brazilian-pine fruit shell with sulfuric acid producing a carbonized material (C-PW) does not completely destroy all the chemical functions of the original biomaterial without chemical treatment, as previously reported (Lima et al., 2007; Vagheti et al., 2008). Besides, the interaction of the dye with the C-PW adsorbent should occur with the O–H bonds of phenols and carboxylate groups.

The activation process to produce activated carbon from Brazilian-pine fruit shell (AC-PW) decreased the amount and intensity of vibrational bands when compared to C-PW adsorbent. This indicates that the oxidation and activation processes for the production of AC-PW were efficient and lead to the oxidation of the functional groups of the starting material, as already observed by the FTIR spectra of cherry stones activated by KOH (Olivares-Marín et al., 2006). Absorption bands at 3432 and 3420 cm^{-1} are assigned to O–H bond stretching, before and after adsorption, respectively (Smith, 1999), indicating that this group plays a role on the adsorption of the RO-16 dye. Bands ranging from 1641 to 1400 cm^{-1} and 1634 to 1395 cm^{-1} before and after absorption, respectively are assigned to C=C of aromatic rings. The shifts of these bands to lower wavenumbers after the adsorption of the dye indicate that the mechanism of interaction of the RO-16 dye with the activated carbon AC-PW should also occur by the π – π interaction of the dye with the aromatic rings of the activated carbon (Zhang et al., 2008), besides the interaction with its functional groups (carboxylate, OH). In addition, strong bands of 1094 and 1051 cm^{-1} , before and after adsorption, respectively, confirm the presence of C–O bond (Fig 1B) (Smith, 1999) reinforcing the interaction of the dye with carboxylate groups.

Figure 1 shows the thermogravimetric (TGA) and derivative thermogravimetric (DTG) curves of RO-16 (Fig 1A), C-PW (Fig 1B), C-PW + RO-16 (Fig 1C), AC-PW (Fig 1D) and AC-PW + RO-16 (Fig 1E).

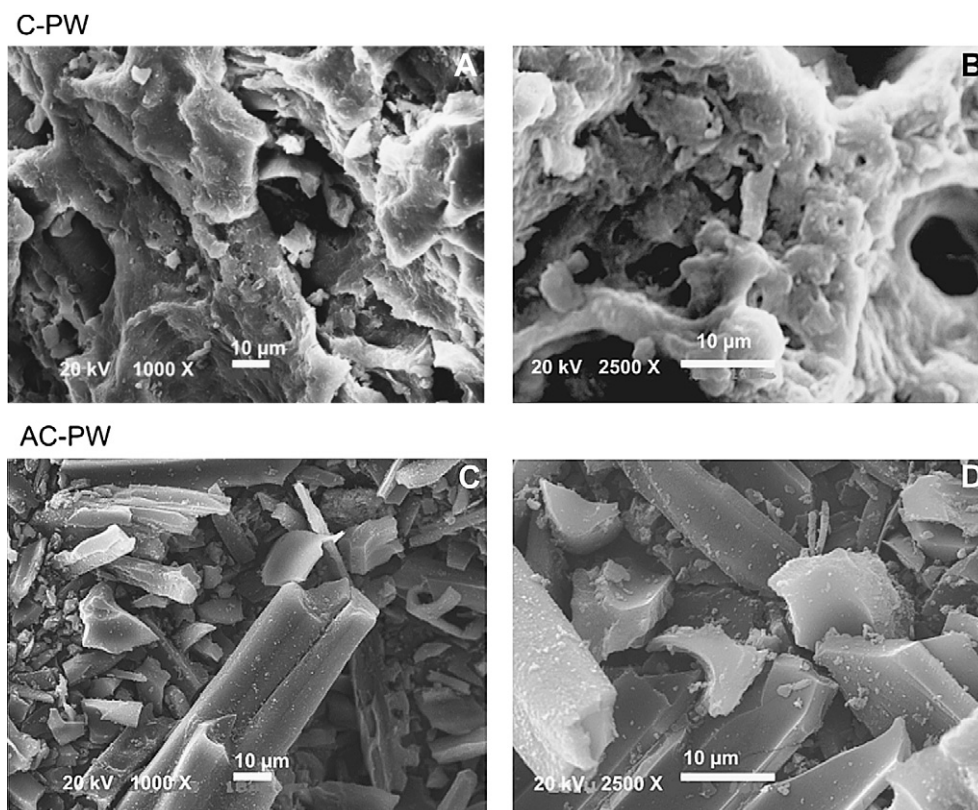


Fig. 2. (A) SEM for C-PW with magnification of 1.000 \times . (B) SEM for C-PW with magnification of 2.500 \times . (C) SEM for AC-PW with magnification of 1.000 \times . (D) SEM for AC-PW with magnification of 2.500 \times .

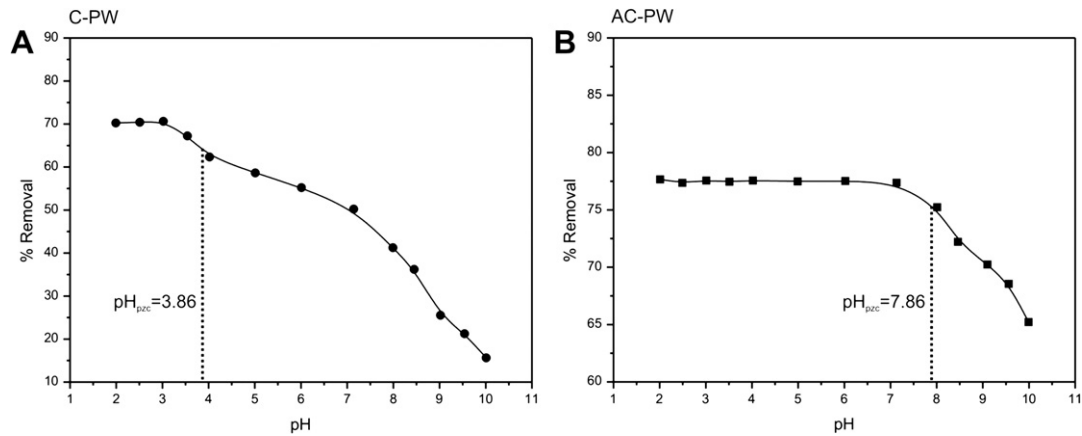


Fig. 3. Effect of pH on the removal of RO-16 from aqueous solution. C-PW (A); AC-PW (B). The initial RO-16 concentrations and adsorbent masses were fixed at 200.0 mg L⁻¹ and 30.0 mg for both adsorbents. The contact time between adsorbent and adsorbate was fixed at 4.0 h.

The DTG curve of RO-16 (Fig 1A) shows basically three peaks with several shoulders. These shoulders should correspond to the isomers of RO-16, since their purity is about 50%. The first mass loss region (45–148 °C) is consistent with the elimination of moisture (5.7%). From 148 to 241 °C the small mass loss (1.9%) is consistent with the elimination of hydration water bound to the solid dye. There is a mass loss of 14.2% and 19.7% from 241 to 380 °C and from 380 to 675 °C, respectively, leading to the carbonization of the product. There is no further decomposition above this temperature and the total mass losses were 43.8%. Similar results of decomposition of dyes were reported in the literature (Ma and Sun, 2004).

The DTG curve of C-PW (Fig 1B) shows basically three main decomposition steps 87.1, 270.3 and 427.4 °C and above this temperature a gradual mass loss is observed up to 700 °C. The first mass loss corresponds to the elimination of the moisture of the material. The second and third decompositions of C-PW are consistent with the degradation of partially carbonized ligninocellulosic materials, as already reported by Macedo et al. (2008). In general, the pyrolysis of lignocellulosics start with the decomposition of hemicellulose (200–260 °C), followed by the decomposition of cellulose and lignin in the ranges 240–350 °C and 280–500 °C, respectively (Macedo et al., 2008). Therefore, the second mass loss of C-PW may be the elimination of hemicellulose plus cellulose and the third mass loss may be the elimination of lignin.

The thermal curves of C-PW + RO-16 (Fig 1C) are very similar to C-PW curves; however, due to the presence of RO-16 adsorbed, the second DTG peak that corresponds to the elimination of hemicellulose plus cellulose is mixed with the thermal decomposition of the dye, shifting the peak from 270.3 to 292.7 °C. The elimination of the second part of lignin plus the remaining decomposed dye occurs at 412.9 °C. At 700 °C, practically all the organic compounds of C-PW plus of RO-16 dye were carbonized, leading to a residue that corresponds to 49.1% of the original sample mass.

Thermal curves of AC-PW (Fig 1D) associated with the previous results of FTIR depicted above (Table 3) show clearly the difference between the activated carbon AC-PW and the partially oxidized C-PW material, which keep its ligninocellulosic structure of the starting material. From 45 to 197 °C the mass loss corresponds to only 4.4%, which may be associated with moisture losses. From 197 to 435 °C the AC-PW presents a remarkable thermal stability (mass loss 1.9%), and above this temperature, the activated carbon is destroyed. AC-PW + RO-16 thermal curves (Fig 1E) show clearly that the adsorbed dye is

decomposed at 305.6 °C, which should be associated with the thermal decomposition DTG peak of the dye that appears at 313.2 °C (Fig 1A).

Scanning electron micrographs of C-PW (Fig. 2A and B) and AC-PW (Fig. 2C and D) show the drastic differences of these materials. C-PW is a more compact material presenting numerous cavities (macroporous) that were originated from the treatment

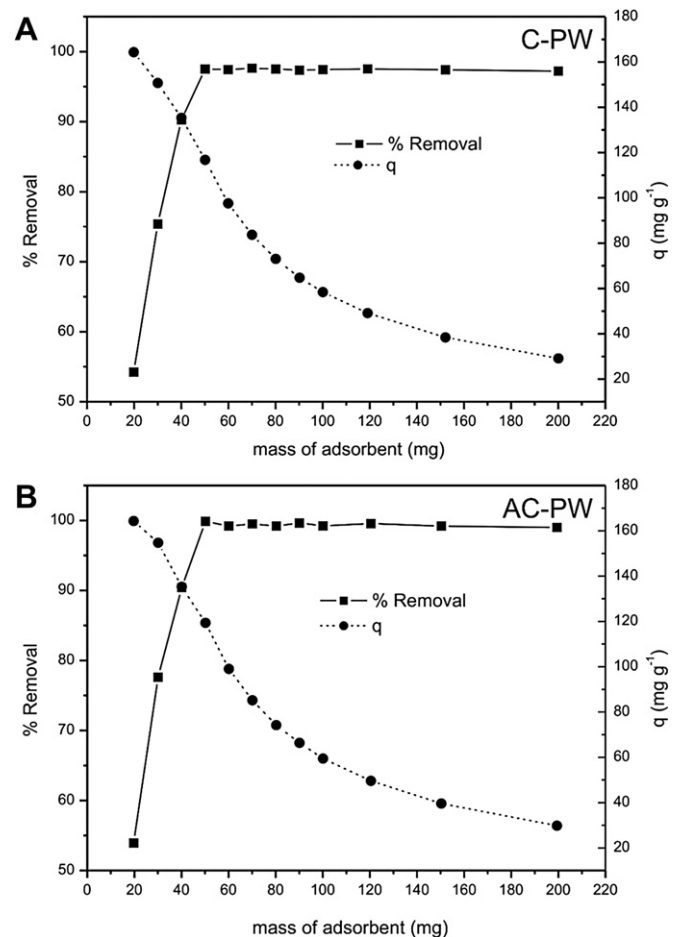


Fig. 4. Adsorbent dosage. -■- % RO-16 removal; -●- amount adsorbed per gram (q). C-PW (A); and AC-PW (B). Time of contact 4 h.

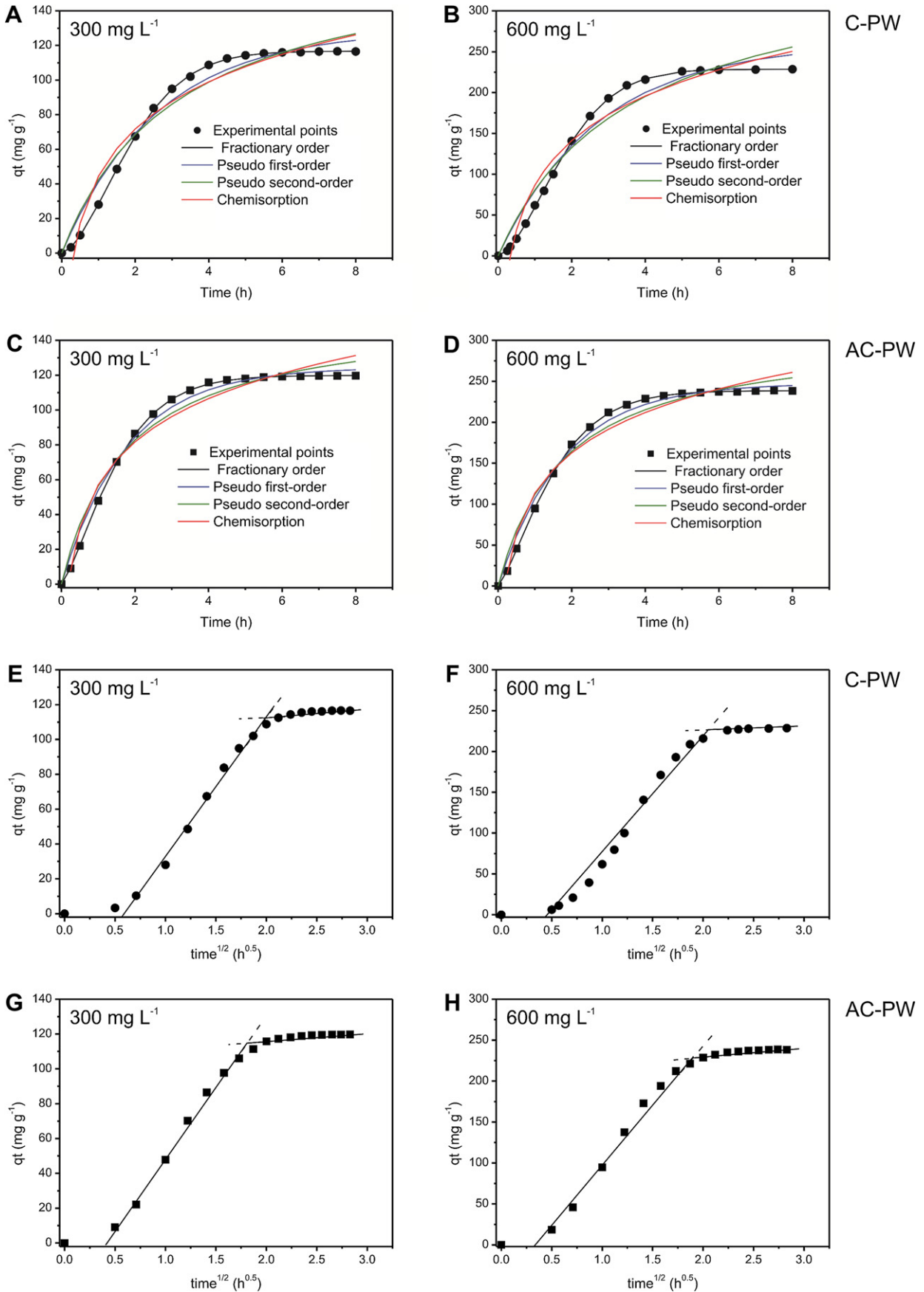


Fig. 5. Kinetic models for the adsorption of RO-16. ■ - C-PW; ● - AC-PW. (A) C-PW 300 mg L⁻¹; (B) C-PW 600 mg L⁻¹; (C) AC-PW 300 mg L⁻¹; (D) AC-PW 600 mg L⁻¹; (E) C-PW 300 mg L⁻¹; (F) C-PW 600 mg L⁻¹; (G) AC-PW 300 mg L⁻¹; (H) AC-PW 600 mg L⁻¹.

of the biomaterial with sulfuric acid; however, it also presents similarities with the natural Brazilian-pine fruit shell fiber (Lima et al., 2008). On the other hand, AC-PW is a material that seems to have a high surface area (subdivided pieces of carbon) that could lead to an increase in the maximum amount adsorbed of the RO-16 dye.

3.2. Effects of acidity on adsorption

One of the most important factors in adsorption studies is the effect of the acidity of the medium (Royer et al., 2009b). Different species may present divergent ranges of suitable pH depending on which adsorbent is used. Effects of initial pH on percentage of removal of RO-16 dye using C-PW and AC-PW were evaluated within the pH range between 2 and 10 (Fig. 3A and B, respectively). For C-PW as adsorbent, the percentage of removal of RO-16 dye was kept constant in the pH range of 2.0–3.0. When the pH was increased from 3.5 to 10.0 the percentage of dye removal decreased by 54%. For AC-PW, the percentage of dye removal was constant for pH solutions ranging from 2.0 up to 7.1. In the pH interval between 8.0 and 10.0, a 13% decrease in the percentage of adsorption was observed. AC-PW adsorbent shows a larger optimal pH interval for adsorption of RO-16 when compared with C-PW, which could be associated with the remaining functional groups of C-PW materials that present similarities with the unmodified natural material (Lima et al., 2008).

The pH_{PZC} values for C-PW and AC-PW, were determined in a previous paper (Calvete et al., 2009), being these values 3.86 and 7.86, respectively. These values confirm the ranges of optimal pH values for RO-16 removal from aqueous solutions (Fig. 3). For pH values lower than pH_{PZC} , the adsorbent presents a positive surface charge (Lima et al., 2008). The dissolved RO-16 dye is negatively charged in water solutions (Roberts and Caserio, 1977). The adsorption of the RO-16 dye takes place when the adsorbent presents a positive surface charge. For C-PW, the electrostatic interaction occurs for $pH < 3.86$, and for AC-PW this interaction occurs for $pH < 7.86$. The initial pH values of the dye solutions were fixed at 2.5 and 6.0, for C-PW and AC-PW, respectively.

3.3. Adsorbent dosage

The study of adsorbent dosages for the removal of the dye from aqueous solution was carried out using quantities of C-PW and AC-PW adsorbents ranging from 20.0 to 200.0 mg and fixing the volume and initial dye concentration at 20.0 mL and 300.0 $mg L^{-1}$, respectively. For these experiments, the contact time was fixed at 4.0 h. The highest amount of dye removal was attained for adsorbent masses of at least 50.0 mg of each adsorbent (Fig. 4A and B, on the left). For adsorbent quantities higher than these values, the dye removal remained almost constant. Increases in the percentage of the dye removal with adsorbent masses could be attributed to increases in the adsorbent surface areas, augmenting the number of adsorption sites available for adsorption, as already reported in several papers (Lima et al., 2008; Royer et al., 2009a, b; Vaghetti et al., 2008, 2009a, b). On the other hand, the increase in the adsorbent mass promotes a remarkable decrease in the amount of dye uptake per gram of adsorbent (q), (Fig. 4, on the right), an effect that can be mathematically explained by combining Eqs. (1) and (2):

$$q = \frac{\% \text{ Removal} \times C_0 \times V}{100 \times m} \quad (4)$$

As observed in Eq. (4), the amount of dye uptake (q) and the mass of adsorbent (m) are inversely proportional. For a fixed dye

percentage removal, the increase of adsorbent mass leads to a decrease in q values, since the volume (V) and initial dye concentrations (C_0) are always fixed. These values clearly indicate that the adsorbent mass must be fixed at 50.0 mg, which is the mass that corresponds to the minimum amount of adsorbent that leads to constant dye removal. Adsorbent masses were therefore fixed at 50.0 mg for both C-PW and AC-PW.

3.4. Kinetic studies

Adsorption kinetic studies are important in the treatment of aqueous effluents because they provide valuable information on the mechanism of the adsorption process (Lima et al., 2008).

It is important to point out that the initial RO-16 concentrations employed during the kinetic studies are relatively high (300.0 and 600.0 $mg L^{-1}$) when compared with other studies reported in the literature (Pavan et al., 2007, 2008b; Royer et al., 2009b). AC-PW has a very high adsorption capacity and adsorbs practically all RO-16 when initial adsorbent concentrations are lower than 200 $mg L^{-1}$. In order to study the mechanism of dye adsorption, kinetic data were fit using the four kinetic models depicted in Table 1 (Fig. 5)A–D.

As can be seen, only the Avrami fractionary kinetic model showed the best fit, presenting low error function values and also high R^2 values, for the two initial concentration levels of the dye with both adsorbents. Table 4 shows the Avrami fractionary kinetic order in separate, since the other kinetic models presented F_{error} values at least 8.6 times higher than the Avrami fractionary kinetic model. The lower the error function, the lower the difference of the q calculated by the model from the experimentally measured q (Vaghetti et al., 2009b). Additionally, it was verified that the q_e values found in the fractionary-order were closer to the experimental q_e values, when compared with all other kinetic models. These results indicate that the fractionary-order kinetic model should explain the adsorption process of RO-16 taken up by the C-PW and AC-PW adsorbents.

The Avrami kinetic equation has been successfully employed to explain several kinetic processes of different adsorbents and adsorbates (Cestari et al., 2004; Lopes et al., 2003; Vieira et al., 2007). The Avrami exponent (n_{AV}) is a fractionary number related with the possible changes of the adsorption mechanism that takes place during the adsorption process (Cestari et al., 2004; Lopes et al., 2003). Instead of following only an integer-kinetic order, the mechanism adsorption could follow multiple kinetic orders that are changed during the contact of the adsorbate with the adsorbent (Cestari et al., 2004; Lopes et al., 2003). n_{AV} is a resultant of the multiple kinetic order of the adsorption procedure.

Table 4

Kinetic parameters for RO-16 removal using C-PW and AC-PW as adsorbents. Conditions: temperature was fixed at 298 K; pH 2.5 for C-PW and pH 6.0 for AC-PW; adsorbent mass 50.0 mg.

	C-PW		AC-PW	
	300.0 $mg L^{-1}$	600.0 $mg L^{-1}$	300.0 $mg L^{-1}$	600.0 $mg L^{-1}$
Fractionary-order				
k_{AV} (h^{-1})	0.457	0.485	0.601	0.600
q_e ($mg g^{-1}$)	117	229	120	239
n_{AV}	1.63	1.65	1.32	1.31
R^2	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999
F_{error}	3.67×10^{-3}	1.10×10^{-2}	2.61×10^{-3}	2.55×10^{-3}
Intra-particle diffusion				
$k_{i,1}$ ($mg g^{-1} h^{-0.5}$) ^a	76.5	155	7946.1	157

^a First stage.

Table 5

Isotherm parameters for RO-16 adsorption, using C-PW and AC-PW as adsorbents. Conditions: adsorbent mass of 50.0 mg; pH fixed at 2.5 and 6.0 for C-PW and AC-PW, respectively; and using a contact time of 6 and 5 h for C-PW and AC-PW, respectively.

	C-PW						AC-PW					
	298 K	303 K	308 K	313 K	318 K	323 K	298 K	303 K	308 K	313 K	318 K	323 K
Langmuir												
Q_{\max} (mg g^{-1})	258	272	283	288	302	314	425	426	427	448	445	456
K_L (L g^{-1})	0.844	0.874	0.943	1.04	1.11	1.20	0.986	1.20	1.46	1.36	1.74	1.81
R^2	0.9895	0.9915	0.9960	0.9992	0.9981	0.9947	0.9910	0.9841	0.9728	0.9915	0.9770	0.9868
F_{error}	4.98×10^{-2}	4.97×10^{-2}	2.63×10^{-2}	1.19×10^{-2}	2.34×10^{-2}	1.96×10^{-2}	3.89×10^{-2}	5.16×10^{-2}	5.22×10^{-2}	3.77×10^{-2}	6.68×10^{-2}	3.3×10^{-2}
Freudlich												
K_F ((mg g^{-1}) ($\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F}$)	151	156	164	174	179	202	242	250	260	271	278	294
n_F	10.0	9.52	9.73	10.6	9.71	11.5	8.80	8.99	9.76	9.71	9.80	10.4
R^2	0.6849	0.6850	0.7425	0.7380	0.7529	0.8106	0.8345	0.8370	0.8893	0.8276	0.8238	0.8438
F_{error}	0.280	0.311	0.219	0.217	0.272	0.119	0.183	0.168	0.110	0.166	0.187	0.118
Sips												
Q_{\max} (mg g^{-1})	253	267	279	287	305	320	436	443	450	458	465	472
K_S ($(\text{g L}^{-1})^{-1/n_S}$)	0.801	0.862	0.942	1.03	1.09	1.20	0.963	1.09	1.23	1.29	1.45	1.57
n_S	0.786	0.793	0.843	0.944	1.10	1.21	1.25	1.37	1.58	1.23	1.40	1.36
R^2	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999	0.9994	0.9999	1.000	0.9999	0.9999	1.000
F_{error}	4.21×10^{-3}	5.73×10^{-3}	4.79×10^{-3}	3.91×10^{-3}	2.85×10^{-3}	2.01×10^{-3}	9.63×10^{-3}	3.05×10^{-3}	2.01×10^{-3}	3.06×10^{-3}	2.65×10^{-3}	1.72×10^{-3}
Redlich–Peterson												
K_{RP} (L g^{-1})	218	238	265	299	358	418	496	625	845	715	1015	992
a_{RP} (mg L^{-1}) ^{-g}	0.844	0.874	0.935	1.04	1.24	1.41	1.30	1.66	2.33	1.75	2.60	2.39
g	1.00	1.00	1.00	1.00	0.991	0.987	0.976	0.972	0.964	0.980	0.969	0.977
R^2	0.9898	0.9918	0.9962	0.9993	0.9994	0.9989	0.9988	0.9968	0.9970	0.9980	0.9957	0.9981
F_{error}	4.96×10^{-2}	4.96×10^{-2}	2.56×10^{-2}	1.19×10^{-2}	1.20×10^{-2}	9.11×10^{-3}	1.41×10^{-2}	2.32×10^{-2}	1.74×10^{-2}	1.67×10^{-2}	2.71×10^{-2}	1.29×10^{-2}

Since kinetic results fit very well to the fractionary kinetic model (Avrami model) for the RO-16 dye using C-PW and AC-PW adsorbents (Table 4, Fig. 5), the intra-particle diffusion model (Vagheti et al., 2009a) was used to verify the influence of mass transfer resistance on the binding of RO-16 to both adsorbents (Table 4 and Fig 5E–H). The intra-particle diffusion constant, k_{id} ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-0.5}$) (Table 1), can be obtained from the slope of the plot of q_t (uptake at any time, mg g^{-1}) versus the square root of time. Fig. 5E–H shows the plots of q_t versus $t^{1/2}$, with multi-linearity for the RO-16 dye using C-PW and AC-PW adsorbents. These results imply that the adsorption processes involve more than one single kinetic stage (or adsorption rate) (Vagheti et al., 2009a). For instance, the adsorption process exhibits two stages, which can be attributed to two linear parts (Fig. 5E–H). The first linear part can be attributed to intra-particle diffusion, which causes a delay in the process (Vagheti et al., 2009a). The second stage is the diffusion through smaller pores, which is followed by the establishment of equilibrium (Vagheti et al., 2009a–D).

It was observed in Fig. 5 that the minimum contact time of RO-16 with the adsorbents to reach the equilibration was about 5 and 4 h, using C-PW and AC-PW as adsorbents, respectively (Fig. 5A–D). The longer required contact time to reach the equilibrium for C-PW, in comparison with AC-PW, could be attributed to the textural characteristics of the non-activated carbon such as lower average pore volume and average pore diameter, as already reported (Calvete et al., 2009). Extreme distances between the atoms of RO-16 dye are 1.68 and 1.42 nm (see Scheme 1B) while BJH average pore diameters of the adsorbents are 3.65 and 5.32 nm for C-PW and AC-PW, respectively (Calvete et al., 2009). Ratios of average pore diameter of the adsorbents to the maximum distance among the atoms of the molecule of RO-16 dye are 2.17 and 3.17, for C-PW and AC-PW, respectively. Therefore, the diffusion of RO-16 dye from the bulk adsorbate solution to the pores of C-PW adsorbent may have been limited, thereby delaying the adsorption process. The average pore diameter of the C-PW adsorbent could accommodate only two RO-16 molecules which were diffused from the bulk of the adsorbate solution to the pores of the adsorbent. When the AC-PW adsorbent was used, up to three RO-16 molecules could be accommodated by each adsorbent pore. This interpretation is also corroborated by the intra-particle diffusion constant (k_{id}) reported in Table 4, where the obtained values of k_{id} for C-PW were slightly lower than those obtained with AC-PW (Lima et al., 2008).

3.5. Equilibrium studies

An adsorption isotherm describes the relationship between the amount of adsorbate taken up by the adsorbent and the adsorbate concentration remaining in solution. There are several equations for analyzing experimental adsorption equilibrium data. The equation parameters of these equilibrium models often provide some insight into the adsorption mechanism, the surface properties and affinity of the adsorbent. In this work, the Langmuir, Freundlich, Sips and Redlich–Peterson isotherm models were tested (Vagheti et al., 2009a)

The isotherms of adsorption carried out from 298 to 323 K, of RO-16 on the two adsorbents were performed using the best experimental conditions described previously (Table 5, Fig 6). Based on the F_{error} , the Sips model is the best isotherm model for both adsorbents at all the six temperatures studied. The Sips model showed (Fig 6) the lowest F_{error} values, which means that the q fit by the isotherm model was close to the q measured experimentally. Although the Langmuir and the Redlich–Peterson isotherm models presented simulated the data very well for some adsorbents at

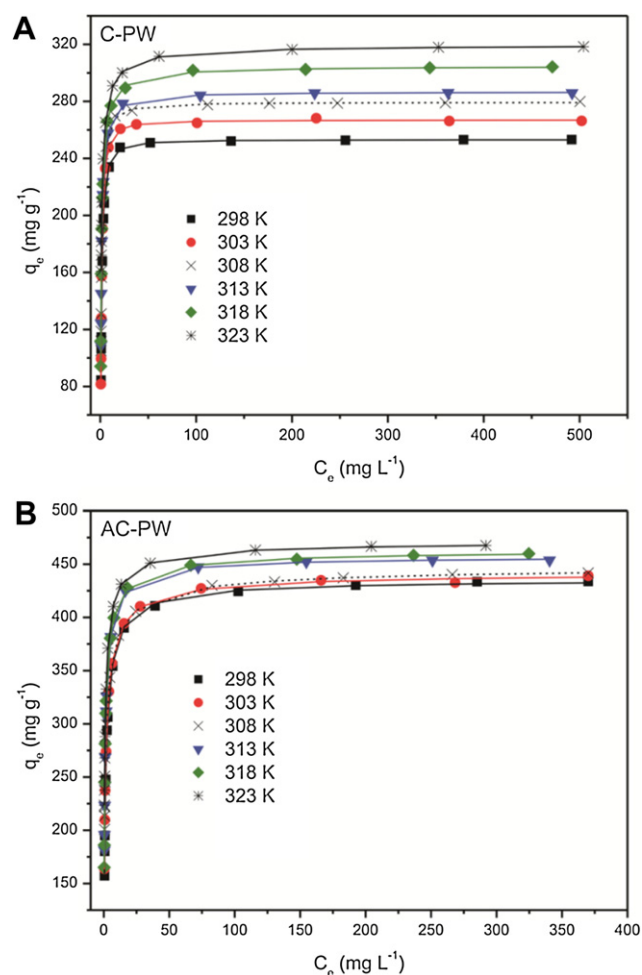


Fig. 6. The Sips isotherm for RO-16 adsorption on C-PW and AC-PW adsorbents, using batch contact adsorption procedure. Conditions adsorbent mass of 50.0 mg; pH fixed at 2.5 and 6.0 for C-PW and AC-PW, respectively; and using a contact time of 6 and 5 h for C-PW and AC-PW, respectively.

some temperatures, these models did not present a regular pattern of suitable fitting at all the temperatures for both adsorbents. Similar results using different activated carbons for the adsorption of RO-16 simulated by the Sips isotherm model have been reported

Table 6

Comparison of maxima adsorption capacities for RO-16 taken up. The values were obtained at the best experimental conditions of each work.

Adsorbent	Q_{max} (mg g^{-1})	Reference
Powdered activated carbon	628	Lee et al., 2006a
Activated carbon from wood	367.5	Lee et al., 2006b
Activated carbon from coal	326.4	Lee et al., 2006b
Activated carbon from coconut	509.0	Lee et al., 2006b
Waterworks sludge	86.8	Won et al., 2006
Sewage sludge	47.0	Won et al., 2006
Digested sludge	159	Won et al., 2006
Landfill sludge	114.7	Won et al., 2006
Polysulfone-immobilized protonated <i>C. glutamicum</i> biomass	94.4	Vijayaraghavan and Yun, 2008
Quaternary chitosan salt cross-linked	1060	Rosa et al., 2008
Chitosan cross-linked (beads)	30	Kimura et al., 2002
Chitosan cross-linked (beads)	5.6	Kimura et al., 2002
<i>Corynebacterium glutamicum</i>	156.6	Won et al., 2009
Chitosan	30.4	Crini and Badot, 2008
Carbonized Brazilian-pine fruit shell (C-PW)	320	This work
Activated carbon from Brazilian-pine fruit shell (AC-PW)	472	This work

Table 7
Thermodynamic parameters of the adsorption of RO-16 on C-PW and AC-PW adsorbents. Conditions: adsorbent mass of 50.0 mg; pH fixed at 2.5 and 6.0 for C-PW and AC-PW, respectively; and using a contact time of 6 and 5 h for C-PW and AC-PW, respectively.

	Temperature (K)					
	298	303	308	313	318	323
<i>Langmuir</i>						
<i>C-PW</i>						
K_L (L mol ⁻¹)	5.08×10^5	5.26×10^5	5.67×10^5	6.23×10^5	6.68×10^5	7.20×10^5
ΔG (kJ mol ⁻¹)	-32.5	-33.2	-33.9	-34.7	-35.5	-36.2
ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	11.7	–	–	–	–	–
ΔS^0 (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	148	–	–	–	–	–
R^2	0.9860	–	–	–	–	–
<i>AC-PW</i>						
K_L (L mol ⁻¹)	5.93×10^5	7.20×10^5	8.78×10^5	8.21×10^5	1.05×10^6	1.09×10^6
ΔG (kJ mol ⁻¹)	-32.9	-34.0	-35.0	-35.4	-36.6	-37.3
ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	18.7	–	–	–	–	–
ΔS^0 (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	174	–	–	–	–	–
R^2	0.9137	–	–	–	–	–
<i>Sips</i>						
<i>C-PW</i>						
K_S ((mol L ⁻¹) ^{-1/n_s})	4.82×10^5	5.19×10^5	5.67×10^5	6.21×10^5	6.58×10^5	7.22×10^5
ΔG (kJ mol ⁻¹)	-32.4	-33.1	-33.9	-34.7	-35.4	-36.2
ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	12.9	–	–	–	–	–
ΔS^0 (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	152	–	–	–	–	–
R^2	0.9973	–	–	–	–	–
<i>AC-PW</i>						
K_S ((mol L ⁻¹) ^{-1/n_s})	5.79×10^5	6.54×10^5	7.41×10^5	7.75×10^5	8.72×10^5	9.42×10^5
ΔG (kJ mol ⁻¹)	-32.9	-33.7	-34.6	-35.3	-36.2	-36.9
ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	15.3	–	–	–	–	–
ΔS^0 (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	162	–	–	–	–	–
R^2	0.9899	–	–	–	–	–

in the literature (Lee et al., 2006a, b). The worst isotherm model was the Freundlich, which presented higher F_{error} values, besides presenting the lowest R^2 values.

The maximum amounts of RO-16 uptake were 320 and 472 mg g⁻¹ for C-PW and AC-PW, respectively. These values indicate that these adsorbents are good adsorbents for RO-16 removal from aqueous solutions. As can be seen in Table 6, C-PW and AC-PW adsorbents showed higher absorption when compared with several adsorbents. Out of sixteen different adsorbents, only six presented higher adsorption capacity than C-PW and just three presented higher adsorption capacity than AC-PW. These outstanding adsorption capacities for RO-16 place AC-PW as one of the best adsorbents for the RO-16 removal from aqueous solutions.

3.6. Thermodynamic studies

Thermodynamic parameters related to the adsorption process, i. e., Gibb's free energy change (ΔG^0 , kJ mol⁻¹), enthalpy change (ΔH^0 , kJ mol⁻¹), and entropy change (ΔS^0 , J mol⁻¹ K⁻¹) are determined by the following equations:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (5)$$

$$\Delta G^0 = -RT\ln(K) \quad (6)$$

The combination of Eqs. (5) and (6) gives:

$$\ln(K) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} \times \frac{1}{T} \quad (7)$$

where R is the universal gas constant (8.314 J K⁻¹ mol⁻¹), T is the absolute temperature (Kelvin) and K represents the equilibrium adsorption constants of the isotherm fits (K_L , Langmuir equilibrium constant and K_S , Sips equilibrium constant, which must be

converted to SI units, by using the molecular mass of the dye) obtained from the isotherm plots. ΔH^0 and ΔS^0 values can be calculated from the slope and intercept of the linear plot of $\ln(K)$ versus $1/T$.

Thermodynamic results are depicted in Table 7. As can be seen for both adsorbents, the enthalpy and entropy of adsorption values were in fair agreement using both Langmuir (K_L) and Sips (K_S) equilibrium constants, although results were slightly better fit using the Sips equilibrium constants (based on R^2 values), confirming the equilibrium studies described above. In addition, the magnitude of enthalpy is consistent with a physical interaction of an adsorbent with an adsorbate as already reported in the literature (Leechart et al., 2009; Asouhidou et al., 2009). Enthalpy changes (ΔH^0) indicate that adsorption followed endothermic processes. Negative values of ΔG indicate that the RO-16 reactive dye adsorption by C-PW and AC-PW adsorbents is spontaneous and favorable processes for all studied temperatures. The positive values of ΔS^0 confirm a high preference of RO-16 molecules for the carbon surface of C-PW and AC-PW and also suggest the possibility of some structural changes or readjustments in the dye-carbon adsorption complex (Asouhidou et al., 2009). Besides, it is consistent with the dehydration of dye molecule before its adsorption to carbon surface, and the releases of these water molecules to the bulk solution.

The increase in the adsorption capacities of C-PW and AC-PW at higher temperatures may be attributed to the enhanced mobility and penetration of dye molecules within the adsorbent porous structures by overcoming the activation energy barrier and enhancing the rate of intra-particle diffusion (Leechart et al., 2009; Asouhidou et al., 2009).

4. Conclusion

The carbonized Brazilian-pine fruit shell (C-PW) and the activated carbon prepared from Brazilian-pine fruit shell (AC-PW) are

good alternative adsorbents to remove reactive orange 16 (RO-16) from aqueous solutions. Both adsorbents interact with the dye at the solid/liquid interface when suspended in water. The best conditions were established with respect to pH and contact time to saturate the available sites located on the adsorbent surface. Five kinetic models were used to adjust the adsorption and the best fit was the Avrami (fractionary-order) kinetic model; however, the intra-particle diffusion model gave two linear regions, which suggested that the adsorption can also be followed by multiple adsorption rates. The maximum adsorption capacities were 320 and 472 mg g⁻¹ for C-PW and AC-PW, respectively. The increased adsorption capacity of AC-PW could be related to the improvement on the textural characteristics (specific surface area, average pore volume, average pore diameter) of the material after the activation process with CO₂. AC-PW is an activated carbon prepared from the Brazilian-pine fruit shell. On the other hand, the carbonized material C-PW presents some similarities with the unmodified shell material, which was verified by the FTIR spectra, thermal gravimetric curves and SEM images. These textural properties explain the difference of maximum adsorption capacity of AC-PW being much higher than C-PW adsorbent.

Thermodynamic parameters of adsorption (ΔH° , ΔS° and ΔG) were calculated. Increases in the adsorption temperature lead to increases in the amount adsorbed, indicating that the adsorption of RO-16 on C-PW and AC-PW follows endothermic processes.

Acknowledgements

The authors are grateful to Ministério de Ciência e Tecnologia (MCT), to Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), and to Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) for financial support and fellowships. We are also grateful to Centro de Microscopia Eletrônica (CME-UFRGS) for the use of the SEM microscope.

References

- Albero, A.S., Albero, J.S., Escibano, A.S., Reinoso, F.R., 2009. Ethanol removal using activated carbon: effect of porous structure and surface chemistry. *Microporous Mesoporous Mater.* 120, 62–68.
- Asouhidou, D.D., Triantafyllidis, K.S., Lazaridis, N.K., Matis, K.A., Kim, S.S., Pinnavaia, T.J., 2009. Sorption of reactive dyes from aqueous solutions by ordered hexagonal and disordered mesoporous carbons. *Microporous Mesoporous Mater.* 117, 257–267.
- Balathanigaimani, M.S., Shim, W.G., Park, K.H., Lee, J.W., Moon, H., 2009. Effects of structural and surface energetic heterogeneity properties of novel corn grain-based activated carbons on dye adsorption. *Microporous Mesoporous Mater.* 118, 232–238.
- Brasil, J.L., Ev, R.R., Milcharek, C.D., Martins, L.C., Pavan, F.A., dos Santos Jr., A.A., Dias, S.L.P., Dupont, J., Noreña, C.P.Z., Lima, E.C., 2006. Statistical design of experiments as a tool for optimizing the batch conditions to Cr(VI) biosorption on *Araucaria angustifolia* wastes. *J. Hazard. Mater.* 133, 143–153.
- Calvete, T., Lima, E.C., Cardoso, N.F., Dias, S.L.P., Pavan, F.A., 2009. Application of carbon adsorbents prepared from the Brazilian-pine fruit shell for removal of Procion Red MX 3B from aqueous solution – kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Chem. Eng. J.* 155, 627–636.
- Cestari, A.R., Vieira, E.F.S., dos Santos, A.G.P., Mota, J.A., de Almeida, V.P., 2004. Adsorption of anionic dyes on chitosan beads. 1. The influence of the chemical structures of dyes and temperature on the adsorption kinetics. *J. Colloid Interface Sci.* 280, 380–386.
- Chan, L.S., Cheung, W.H., McKay, G., 2008. Adsorption of acid dyes by bamboo derived activated carbon. *Desalination* 218, 304–312.
- Corcho-Corral, B., Olivares-Marín, M., Fernandez-Gonzalez, C., Gomez-Serrano, V., Macías-García, A., 2006. Preparation and textural characterisation of activated carbon from vine shoots (*Vitis vinifera*) by H₃PO₄-chemical activation. *Appl. Surf. Sci.* 252, 5961–5966.
- Crini, G., Badot, P.M., 2008. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. *Prog. Polym. Sci.* 33, 399–447.
- Demirbas, E., Kobya, M., Sulak, M.T., 2008. Adsorption kinetics of a basic dye from aqueous solutions onto apricot stone activated carbon. *Bioresour. Technol.* 99, 5368–5373.
- El-Hendawy, A.N.A., 2009. An insight into the KOH activation mechanism through the production of microporous activated carbon for the removal of Pb²⁺ cations. *Appl. Surf. Sci.* 255, 3723–3730.
- Elizalde-González, M.P., Hernández-Montoya, V., 2009. Guava seed as an adsorbent and as a precursor of carbon for the adsorption of acid dyes. *Bioresour. Technol.* 100, 2111–2117.
- Elizalde-González, M.P., Mattusch, J., Peláez-Cid, A.A., Wennrich, R., 2007. Characterization of adsorbent materials prepared from avocado kernel seeds: natural, activated and carbonized forms. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 78, 185–193.
- Faria, P.C.C., Orfão, J.J.M., Figueiredo, J.L., Pereira, M.F.R., 2008. Adsorption of aromatic compounds from the biodegradation of azo dyes on activated carbon. *Appl. Surf. Sci.* 254, 3497–3503.
- Guo, Y., Rockstraw, D.A., 2007. Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation. *Bioresour. Technol.* 98, 1513–1521.
- Gupta, V.K., Mohan, D., Saini, V.K., 2006. Studies on the interaction of some azo dyes (naphthol red-J and direct orange) with nontronite mineral. *J. Colloid Interface Sci.* 298, 79–86.
- Gupta, V.K., Suhas, I.A., 2009. Application of low-cost adsorbents for dye removal – a review. *J. Environ. Manage.* 90, 2313–2342.
- Hameed, B.H., Tan, I.A.W., Ahmad, A.L., 2008. Optimization of basic dye removal by oil palm fibre-based activated carbon using response surface methodology. *J. Hazard. Mater.* 158, 324–332.
- Ip, A.W.M., Barford, J.P., McKay, G., 2008. Production and comparison of high surface area bamboo derived active carbons. *Bioresour. Technol.* 99, 8909–8916.
- Kara, S., Aydinler, C., Demirbas, E., Kobya, M., Dizge, N., 2007. Modeling the effects of adsorbent dose and particle size on the adsorption of reactive textile dyes by fly ash. *Desalination* 212, 282–293.
- Kavitha, D., Namasivayam, C., 2008. Capacity of activated carbon in the removal of acid brilliant blue: determination of equilibrium and kinetic model parameters. *Chem. Eng. J.* 139, 453–461.
- Kimura, I.Y., Laranjeira, M.C.M., Fávère, V.T., Furlan, L., 2002. The interaction between reactive dye containing vinylsulfone group and chitosan microspheres. *Int. J. Polym. Mater.* 51, 759–768.
- Lee, J.W., Choi, S.P., Thiruvenkatachari, R., Shim, W.G., Moon, H., 2006a. Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes. *Dyes Pig.* 69, 196–203.
- Lee, J.W., Choi, S.P., Thiruvenkatachari, R., Shim, W.G., Moon, H., 2006b. Submerged microfiltration membrane coupled with alum coagulation/powdered activated carbon adsorption for complete decolorization of reactive dyes. *Water Res.* 40, 435–444.
- Leechart, P., Nakbanpote, W., Thiravetyan, P., 2009. Application of 'waste' wood-shaving bottom ash for adsorption of azo reactive dye. *J. Environ. Manage.* 90, 912–920.
- Li, W., Yang, K., Peng, J., Zhang, L., Guo, S., Xia, H., 2008. Effects of carbonization temperatures on characteristics of porosity in coconut shell chars and activated carbons derived from carbonized coconut shell chars. *Ind. Crops Prod.* 28, 190–198.
- Lima, E.C., Fenga, P.G., Romero, J.R., de Giovanni, W.F., 1998. Electrochemical behaviour of [Ru(4,4'-Me₂bpy)₂(PPh₃(H₂O))(ClO₄)₂] in homogeneous solution and incorporated into carbon paste electrodes. Application to oxidation of benzylic compounds. *Polyhedron* 17, 313–318.
- Lima, E.C., Royer, B., Vagheti, J.C.P., Brasil, J.L., Simon, N.M., dos Santos Jr., A.A., Pavan, F.A., Dias, S.L.P., Benvenuti, E.V., da Silva, E.A., 2007. Adsorption of Cu(II) on *Araucaria angustifolia* wastes: determination of the optimal conditions by statistical design of experiments. *J. Hazard. Mater.* 140, 211–220.
- Lima, E.C., Royer, B., Vagheti, J.C.P., Simon, N.M., da Cunha, B.M., Pavan, F.A., Benvenuti, E.V., Veses, R.C., Airoldi, C., 2008. Application of Brazilian-pine fruit coat as a biosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution. Kinetics and equilibrium study. *J. Hazard. Mater.* 155, 536–550.
- Lopes, E.C.N., dos Anjos, F.S.C., Vieira, E.F.S., Cestari, A.R., 2003. An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes. *J. Colloid Interface Sci.* 263, 542–547.
- Ma, M., Sun, G., 2004. Antimicrobial cationic dyes: part 2 – thermal and hydrolytic stability. *Dyes Pig.* 63, 39–49.
- Macedo, J.S., Otubo, L., Ferreira, O.P., Gimenez, I.F., Mazali, I.O., Barreto, L.S., 2008. Biomorphic activated porous carbons with complex microstructures from lignocellulosic residues. *Microporous Mesoporous Mater.* 107, 276–285.
- Marsh, H., Reinoso, F.R., 2006. Activated Carbon. Elsevier, Amsterdam, p. 554.
- Mohan, D., Singh, K.P., Sinha, S., Gosh, D., 2005. Removal of pyridine derivatives from aqueous solution by activated carbons developed from agricultural waste materials. *Carbon* 43, 1680–1693.
- Mohan, D., Singh, K.P., Singh, V.K., 2008. Wastewater treatment using low cost activated carbons derived from agricultural byproducts – a case study. *J. Hazard. Mater.* 152, 1045–1053.
- Nunes, A.A., Franca, A.S., Oliveira, L.S., 2009. Activated carbons from waste biomass: an alternative use for biodiesel production solid residues. *Bioresour. Technol.* 100, 1786–1792.
- Olivares-Marín, M., Fernández-González, C., Macías-García, A., Gómez-Serrano, V., 2006. Preparation of activated carbons from cherry stones by activation with potassium hydroxide. *Appl. Surf. Sci.* 252, 5980–5983.
- Passos, C.G., Ribaski, F., Simon, N.M., dos Santos Jr., A.A., Vagheti, J.C.P., Benvenuti, E.V., Lima, E.C., 2006. Use of statistical design of experiments to evaluate the sorption capacity of 7-amine-4-azaheptylsilica and 7-amine-4-azaheptylsilica for Cu(II), Pb(II) and Fe(III) adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* 302, 396–407.

- Pavan, F.A., Lima, I.S., Lima, E.C., Airolidi, C., Gushikem, Y., 2006. Use of ponkan mandarin peels as biosorbent for toxic metals uptake from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 137, 527–533.
- Pavan, F.A., Gushikem, Y., Mazzocato, A.S., Dias, S.L.P., Lima, E.C., 2007. Statistical design of experiments as a tool for optimizing the batch conditions to methylene blue biosorption on yellow passion fruit and mandarin peels. *Dyes Pig.* 72, 256–266.
- Pavan, F.A., Dias, S.L.P., Lima, E.C., Benvenuti, E.V., 2008a. Removal of congo red from aqueous solution by anilinepropylsilica xerogel. *Dyes Pig.* 76, 64–69.
- Pavan, F.A., Lima, E.C., Dias, S.L.P., Mazzocato, A.C., 2008b. Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste. *J. Hazard. Mater.* 150, 703–712.
- Roberts, J.D., Caserio, M.C., 1977. In: *Basic Principles of Organic Chemistry*, second ed. W.A. Benjamin Incorporation, London.
- Rosa, S., Laranjeira, M.C.M., Riela, H.G., Fávère, V.T., 2008. Cross-linked quaternary chitosan as an adsorbent for the removal of the reactive dye from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 155, 253–260.
- Royer, B., Cardoso, N.F., Lima, E.C., Vaghetti, J.C.P., Simon, N.M., Calvete, T., Veses, R.C., 2009a. Applications of Brazilian-pine fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions – kinetic and equilibrium study. *J. Hazard. Mater.* 164, 1213–1222.
- Royer, B., Cardoso, N.F., Lima, E.C., Ruiz, V.S.O., Macedo, T.R., Airolidi, C., 2009b. Organofunctionalized kenyaite for dye removal from aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.* 336, 398–405.
- Smith, B., 1999. *Infrared Spectral Interpretation – A Systematic Approach*. CRC Press, Boca Raton, p. 265.
- Tan, I.A.W., Ahmad, A.L., Hameed, B.H., 2008. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *J. Hazard. Mater.* 154, 337–346.
- Thinakaran, N., Panneerselvam, P., Baskaralingam, P., Elango, D., Sivanesan, S., 2008. Equilibrium and kinetic studies on the removal of Acid Red 114 from aqueous solutions using activated carbons prepared from seed shells. *J. Hazard. Mater.* 158, 142–150.
- Vaghetti, J.C.P., Lima, E.C., Royer, B., Brasil, J.L., da Cunha, B.M., Simon, N.M., Cardoso, N.F., Noreña, C.P.Z., 2008. Application of Brazilian-pine fruit coat as a biosorbent to removal of Cr(VI) from aqueous solution. *Kinetics and equilibrium study*. *Biochem. Eng. J.* 42, 67–76.
- Vaghetti, J.C.P., Lima, E.C., Royer, B., Cardoso, N.F., Martins, B., Calvete, T., 2009a. Pecan nutshell as biosorbent to remove toxic metals from aqueous solution. *Sep. Sci. Technol.* 44, 615–644.
- Vaghetti, J.C.P., Lima, E.C., Royer, B., da Cunha, B.M., Cardoso, N.F., Brasil, J.L., Dias, S.L.P., 2009b. Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 162, 270–280.
- Vieira, F.S., Cestari, A.R., Gimenez, I.F., Carreño, N.L.V., Barreto, L.S., 2006. Kinetic and calorimetric study of the adsorption of dyes on mesoporous activated carbon prepared from coconut coir dust. *J. Colloid Interface Sci.* 298, 515–522.
- Vieira, E.F.S., Cestari, A.R., Lopes, E.C.N., Barreto, L.S., Lázaro, G.S., Almeida, L.E., 2007. Determination of kinetic parameters from isothermal calorimetry for interaction processes of pyrimethamine with chitosan derivatives. *React. Funct. Polym.* 67, 820–827.
- Vijayaraghavan, K., Yun, Y.S., 2008. Competition of Reactive red 4, Reactive orange 16 and Basic blue 3 during biosorption of Reactive blue 4 by polysulfone-immobilized *Corynebacterium glutamicum*. *J. Hazard. Mater.* 153, 478–486.
- Wang, S., Zhu, Z.H., 2006. Characterisation and environmental application of an Australian natural zeolite for basic dye removal from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 136, 946–952.
- Wang, S., Li, H.T., 2007. Kinetic modelling and mechanism of dye adsorption on unburned carbon. *Dyes Pig.* 72, 308–314.
- Wang, S., Zhu, Z.H., 2007. Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption. *Dyes Pig.* 75, 306–314.
- Won, S.W., Choi, S.B., Yun, Y.S., 2006. Performance and mechanism in binding of Reactive Orange 16 to various types of sludge. *Biochem. Eng. J.* 28, 208–214.
- Won, S.W., Yun, H.J., Yun, Y.S., 2009. Effect of pH on the binding mechanisms in biosorption of reactive orange 16 by *Corynebacterium glutamicum*. *J. Colloid Interface Sci.* 331, 83–89.
- Yang, W., Li, K., Peng, J., Zhang, L., Guo, S., Xia, H., 2008. Effects of carbonization temperatures on characteristics of porosity in coconut shell chars and activated carbons derived from carbonized coconut shell chars. *Ind. Crops Prod.* 28, 190–198.
- Zhang, W., Xu, Z., Pan, B., Hong, C., Jia, K., Jiang, P., Zhang, Q., Pan, B., 2008. Equilibrium and heat of adsorption of diethyl phthalate on heterogeneous adsorbents. *J. Colloid Interface Sci.* 325, 41–47.

Notations

- a_{RP} : the Redlich–Peterson constants ($\text{mg L}^{-1}\text{-g}$)
- C : constant related with the thickness of boundary layer (mg g^{-1}).
- C_f : dye concentration at ending of the adsorption (mg L^{-1}).
- C_e : dye concentration at the equilibrium (mg L^{-1}).
- C_0 : initial dye concentration put in contact with the adsorbent (mg L^{-1}).
- dq : differential of q .
- g : dimensionless exponent of Redlich–Peterson equation.
- h_0 : the initial sorption rate ($\text{mg g}^{-1}\text{h}^{-1}$) of pseudo-second-order equation.
- k_{AV} : is the Avrami kinetic constant (h^{-1})
- k_f : the pseudo-first-order rate constant (h^{-1}).
- K_F : the Freundlich equilibrium constant [$\text{mg g}^{-1}(\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F}$]
- k_{id} : the intra-particle diffusion rate constant ($\text{mg g}^{-1}\text{h}^{-0.5}$).
- K_L : the Langmuir equilibrium constant (L mg^{-1}).
- K_{RP} : the Redlich–Peterson equilibrium constant (L g^{-1})
- K_S : the Sips equilibrium constant ($\text{mg L}^{-1})^{-1/n_S}$).
- k_s : the pseudo-second-order rate constant ($\text{g mg}^{-1}\text{h}^{-1}$).
- m : mass of adsorbent (g).
- n_{AV} : a fractionary reaction order (Avrami) which can be related, to the adsorption mechanism
- n_F : dimensionless exponent of the Freundlich equation
- n_S : dimensionless exponent of the Sips equation
- q : amount adsorbed of the dye by the adsorbent (mg g^{-1}).
- q_e : amount adsorbate adsorbed at the equilibrium (mg g^{-1}).
- Q_{max} : the maximum adsorption capacity of the adsorbent (mg g^{-1}).
- q_t : amount of adsorbate adsorbed at time (mg g^{-1}).
- t : time of contact (h).
- V : volume of dye solution put in contact with the adsorbent (L)
- Greek letters
- α : the initial adsorption rate ($\text{mg g}^{-1}\text{h}^{-1}$) of the Elovich equation
- β : Elovich constant related to the extent of surface coverage and also to the activation energy involved in chemisorption (g mg^{-1}).

ANEXO 3

Tatiana Calvete, Eder C. Lima, Natali F. Cardoso, Silvio L.P. Dias, Emerson S. Ribeiro, “*Removal of Brilliant Green Dye from Aqueous Solutions Using Home Made Activated Carbons.*” **CLEAN – Soil, Air, Water 2010**, 38(5–6), 521–532.
DOI: [10.1002/clen.201000027](https://doi.org/10.1002/clen.201000027).

Tatiana Calvete¹
 Eder C. Lima¹
 Natali F. Cardoso¹
 Silvio L. P. Dias¹
 Emerson S. Ribeiro²

Research Article

Removal of Brilliant Green Dye from Aqueous Solutions Using Home Made Activated Carbons

¹Institute of Chemistry, Federal University of Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brazil

²Institute of Chemistry, Federal University of Rio de Janeiro, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

Activated carbon materials were prepared from the Brazilian pine-fruit shell (*Araucaria angustifolia*) by chemically activated carbon (CAC) and chemically and physically activated carbon (CPAC), and tested as adsorbents for the removal of brilliant green (BG) dye from aqueous effluents. The mixed activation process leads to increases in the specific surface area, average porous volume, and average porous diameter of the adsorbent CPAC when compared to CAC. The effects of shaking time, adsorbent dosage and pH on the adsorption capacity were studied. BG uptake was favorable at pH values ranging from 2.0 to 10.0 for both CAC and CPAC. The contact time required to obtain the equilibrium using CAC and CPAC as adsorbents was 4 h at 298 K, respectively. The fractionary-order kinetic model provided the best fit to experimental data compared with other models. Equilibrium data were better fit to the Sips and Redlich-Peterson isotherm models using CAC and CPAC as adsorbents. The enthalpy and entropy of adsorption of BG were obtained from adsorption experiments ranging from 298 to 323 K.

Keywords: Activated carbon; Adsorption; Brilliant green; Nonlinear isotherms

Received: January 19, 2010; *revised:* March 12, 2010; *accepted:* March 31, 2010

DOI: 10.1002/clen.201000027

1 Introduction

Dyes are a kind of organic compound with a complex aromatic molecular structure that can bring bright and firm color to other substances. However, the complex aromatic molecular structures of dyes make them more stable and more difficult to biodegrade [1, 2]. The extensive use of dyes in different kinds of industries often poses pollution problems in the form of colored wastewater discharged into environmental water bodies [3].

The most efficient method for the removal of synthetic dyes from aqueous effluents is the adsorption procedure [4–6]. This process transfers the dye species from the water effluent to a solid phase thereby keeping the effluent volume to a minimum [7–9]. Subsequently, the adsorbent can be regenerated or stored in a dry place without direct contact with the environment [5–9].

Activated carbon is the most employed adsorbent for toxic species removal from aqueous effluents because of well-developed pore structures and a high internal surface area that leads to its excellent adsorption properties [10, 11]. Besides these physical characteristics, the adsorption capacity is also dependent on the source of organic material employed for the production of the activated carbon [10–13], as well as the experimental conditions employed in the activation processes [11].

Activated carbon can be prepared using a variety of chemical [14] and physical [15] activation methods and in some cases using a combination of both types of methods [16]. Chemical activation is the process where the carbon precursor material is firstly treated with aqueous solutions of dehydrating agents such as H₃PO₄, ZnCl₂, H₂SO₄, and KOH. Afterward, the carbon material is dried at 373–393 K to eliminate the water. In a subsequent step, the chemically treated carbon material is heated between 673 and 1073 K under nitrogen atmosphere [11, 17]. The physical activation consists of a thermal treatment of previously carbonized material with suitable oxidizing gases, such as air at temperatures in the range of 623–823 or 1073–1373 K using steam and/or carbon dioxide [11, 15].

In recent years, a considerable number of studies have focused on low cost alternative materials for the production of activated carbons from agricultural wastes such as, cherry stones [12], coconut shell [13, 16, 18–20], rice husk [19], coffee beans [21], corn grain [22], bamboo [23, 24], gingelly (sesame) [25], cotton [25], seed shells [25], apricot stones [26], nutshell [27], oil-palm fiber [28], and vine shoots [29].

In the present work, the use of Brazilian pine-fruit shell (*Araucaria angustifolia* syn. *A. brasiliensis*) is proposed as a precursor for the preparation of activated carbon materials by chemical (CAC) and the combination of chemical and physical activation method (CPAC). These adsorbents were successfully used to remove the brilliant green (BG) dye from aqueous solutions. BG is an organic dye belonging to the triphenylmethane family. It has extensively been used to dye silk and wool. Due to its large application for coloring special textile fibers, there is a constant interest in removing it from aqueous solutions (Uses of brilliant green: www.britannica.com/EBchecked/topic/79627/brilliant-green, accessed March 11th, 2010).

Correspondence: Professor E. C. Lima, Institute of Chemistry, Federal University of Rio Grande do Sul, UFRGS, Av. Bento Gonçalves 9500, Caixa Postal 15003, CEP 91501-970, Porto Alegre, RS, Brazil.
 E-mail: eder.lima@ufrgs.br; profederlima@gmail.com

Abbreviations: BG, brilliant green; SEM, scanning electron microscopy.

Equilibrium, kinetic, and thermodynamic data of the adsorption process of the dye onto the adsorbents were investigated.

2 Materials and Methods

2.1 Solutions and Reagents

De-ionized water was used throughout the experiments for all solution preparations. BG, also known as Basic Green 1 (C.I. 42040; C₂₇H₃₄N₄O₄S, 48 263 g/mol, see Scheme 1), was obtained from Vetec, Rio de Janeiro, Brazil (75% dye content) and used without further purification. The stock solution was prepared by dissolving dye in distilled water to the concentration of 5.00 g/L. Working solutions were obtained by diluting the dye stock solution to the required concentrations. To adjust the pH solutions, 0.10 mol/L sodium hydroxide or hydrochloric acid solutions was used. The pH of the solutions was measured using a Hanna (HI 255) pH meter.

2.2 Adsorbents Preparation

The Brazilian pine-fruit (piñon) shell was dried and milled as previously reported [30, 31]. The carbonization of the Brazilian pine-fruit shells was achieved by adding 20.0 g of milled shell and 50.0 mL of concentrated sulfuric acid (98% weight, 1.98 g/mL) in a 1 L glass beaker to produce a black carbonaceous residue. This solid material was magnetically stirred for 15 min and combined with 350 mL of water. The system was then heated to 373 K and kept at this temperature for 2 h, under magnetic agitation. Afterward, the non-activated carbonized Brazilian pine-fruit shell was filtered and washed with water, 1.0 mol/L of K₂CO₃ solution, followed by extensive washing with water until the washing liquids reached pH 6.0. C-PW was then dried at 423 K for 2 h and kept in desiccator [3]. The yield of this carbonization step was 70%.

To activate the carbon material, 10.0 g of previously non-activated carbonized material was placed in a quartz reactor provided with a gas inlet and outlet, which was then placed in a vertical cylindrical furnace. Firstly, the sample was heated from room temperature to 873 K, at a heating rate of 7 K/min under N₂ atmosphere (flow rate: 100 mL/min). Secondly, the temperature was kept isothermal for 1.0 h under N₂ atmosphere. Afterward, the system was cooled down to room temperature under N₂ atmosphere. This cool-down step last 2 h. The chemically activated carbon obtained was further grinded in a disk mill, followed by sieving, obtaining an adsorbent with size particle lower than 75 μm (200 mesh). The activated carbon chemically activated with sulfuric acid was assigned as CAC. The yield of this activation process was 60%. Considering the earlier

carbonization step carried-out with sulfuric acid, the total yield for CAC adsorbent was 42%.

The chemical and physical activation method was made in a similar way, where the previously non-activated carbonized material was heated from room temperature to 1123 K, at a heating rate of 7 K/min under N₂ atmosphere (flow rate: 100 mL/min). Secondly, the temperature was kept isothermal for 1.5 h and the gas flow was switched to CO₂ (flow rate: 150 mL/min). Afterward, the system was cooled down to room temperature for 2 h and the gas was again switched to N₂. The chemically and physically activated carbon obtained was further grinded in a disk mill, followed by sieving, obtaining an adsorbent with size particle lower than 75 μm (200 mesh). The chemically and physically activated carbon obtained was assigned as CPAC. The yield of this activation process was 45%. Considering the earlier carbonization step carried-out with sulfuric acid, the total yield for CPAC adsorbent was 32%.

2.3 Adsorbent Characterization

The adsorbents CAC and CPAC were characterized by FTIR using a Nicolet FTIR, model 6700. Spectra were obtained with a resolution of 4 cm⁻¹ over 100 cumulative scans [32].

Nitrogen adsorption/desorption isotherms of the adsorbents were obtained at the liquid nitrogen boiling point in a homemade volumetric apparatus [33] with a vacuum line system employing a turbo molecular Edwards vacuum pump. Pressure measurements were made using a capillary Hg barometer. The apparatus was frequently checked with an alumina (Aldrich) standard reference (150 mesh, 5.8 nm, and 155 m²/g). Prior to the measurements, the adsorbent samples were degassed at 250°C, in vacuum, for 3 h. Specific surface areas were determined using the Brunauer, Emmett, and Teller (BET) [34] multipoint method and pore size distribution were obtained using Barret, Joyner, and Halenda (BJH) method [35].

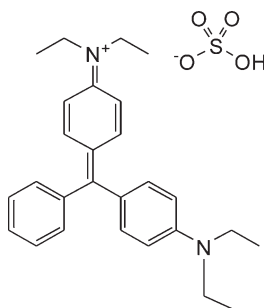
Adsorbent samples were also analyzed by scanning electron microscopy (SEM) in a Jeol microscope, model JEOL JSM 6060, using an acceleration voltage of 20 kV and magnification ranging from 100 to 20 000-fold.

2.4 Adsorption Studies

Adsorption studies for the evaluation of the CAC and CPAC adsorbents for the removal of BG dye from aqueous solutions were carried out in triplicate using the batch contact adsorption. For optimization of the adsorption conditions (effect of pH, mass of adsorbent) as well as for the kinetic experiments, fixed amounts of adsorbents varying from 20.0 to 200.0 mg were suspended in a series of 20.0 mL of dye solution with concentrations that varied from 2.00 to 1500.0 mg/L using 50 mL glass Erlenmeyer flasks. The pH of the dye solutions ranged from 2.0 to 10.5. These suspensions were stirred in a reciprocating shaker (Tecnal, Piracicaba, Brazil), placed inside a controlled-temperature chamber (Oxylab, São Leopoldo, Brazil) at 298 K, for suitable times from 0.25 to 6 h, during the experiments.

The equilibrium studies were carried out using the same apparatus described above, utilizing the previous optimized conditions, such as: pH of the dye solution fixed at 5.5; mass of adsorbent of 50.0 mg, contact time of 5 h, and temperature ranging from 298 to 323 K.

Subsequently to the batch adsorption, in order to separate the adsorbents from the aqueous solutions, the flasks were centrifuged at 3600 rpm for 10 min, and aliquots of 1–10 mL of the supernatant



Scheme 1. Structural formulae of BG.

were properly diluted with water. The final concentrations of the dye remaining in the solutions were determined by visible spectrophotometry, using a Femto spectrophotometer provided with optical-glass cells. Absorbance measurements were made at the maximum wavelength of BG which was 621 nm. The BG detection limit using the spectrophotometric method, determined according to IUPAC [36], was 0.18 mg/L. The amount of the dye uptake and percentage of the removal of dye by the adsorbents was calculated by applying the Eqs. (1) and (2), respectively:

$$q = \frac{(C_o - C_f)V}{m} \tag{1}$$

$$\% \text{Removal} = 100 \frac{(C_o - C_f)}{C_o} \tag{2}$$

where q is the amount of dye taken up by the adsorbents (mg/g); C_o the initial BG concentration put in contact with the adsorbent (mg/L), C_f the dye concentration (mg/L) after the batch adsorption procedure, V the volume of dye solution (L) put in contact with the adsorbent, and m is the mass (g) of the adsorbent.

2.5 Kinetic and Equilibrium Models

2.5.1 Equilibrium Isotherms

Avrami, pseudo first-order, pseudo second-order, Elovich and intra-particle diffusion model kinetic equations are given in Tab. 1 [37].

Langmuir, Freundlich, Sips, and Redlich-Peterson isotherm equations are given in Tab. 2 [38].

2.6 Statistical Evaluation of the Kinetic and Isotherm Parameters

Kinetic and equilibrium models were fit employing the nonlinear fitting method using the nonlinear fitting facilities of the software Microcal Origin 7.0. In addition, models were also evaluated by an error function [39] that measures the differences in the amount of dye taken up by the adsorbent predicted by the models and the actual q measured experimentally.

$$F_{\text{error}}(\%) = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_1^n \left(\frac{q_{i,\text{exp}} - q_{i,\text{model}}}{q_{i,\text{exp}}} \right)^2 \left(\frac{1}{n-p} \right)}{n}} \tag{3}$$

where $q_{i,\text{model}}$ is the value of q predicted by the fitted model and $q_{i,\text{exp}}$ is the value of q measured experimentally, and n is the number of experiments performed and p is the number of fitted parameters.

Table 1. Kinetic adsorption models.

Kinetic model	Non-linear equation
Avrami	$q_t = q_e \{ 1 - \exp[-(k_{AV} t)]^{n_{AV}} \}$
Pseudo-first order	$q_t = q_e [1 - \exp(-k_f t)]$
Pseudo second order	$q_t = \frac{k_s q_e^2 t}{1 + q_e k_s t}$ $h_o = k_s q_e^2$ initial sorption rate
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$
Intra-particle diffusion	$q_t = k_{id} \sqrt{t} + C$

Table 2. Isotherm models.

Isotherm model	Equation
Langmuir	$q_e = \frac{Q_{\text{max}} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n_F}$
Sips	$q_e = \frac{Q_{\text{max}} K_S C_e^{1/n_S}}{1 + K_S C_e^{1/n_S}}$
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^g}$ where $0 \leq g \leq 1$

3 Results and Discussion

3.1 Characterization of the Adsorbents

FTIR technique was used to examine the surface groups of adsorbents (CAC and CPAC and to identify the groups responsible for dye adsorption. Infrared spectra of the adsorbents and dye-loaded adsorbent samples, before and after the adsorption process, were recorded in the range 4000–400 cm^{-1} (Fig. 1). As previously observed for a fly ash adsorbent [40] after the adsorption procedure, the functional groups that interacted with the dye suffered a shift to lower wavenumbers.

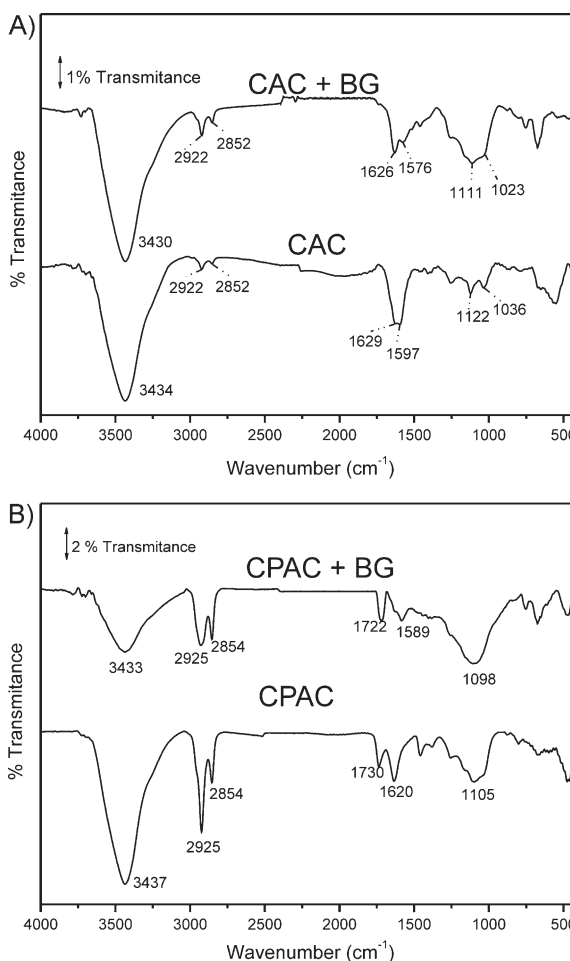


Figure 1. (A) FTIR for CAC; (B) FTIR for CPAC.

Figure 1A) shows the FTIR vibrational spectra of the activated carbon prepared from Brazilian pine-fruit shell chemically activated with sulfuric acid (CAC) before the adsorption and loaded with the dye BG (CAC + BG) after the adsorption. The intense absorption bands at 3434 and 3430 cm^{-1} are assigned to O–H bond stretching, before and after adsorption, respectively [39, 41, 42]. The two CH_2 stretching bands at 2922 and 2852 cm^{-1} are assigned to asymmetric and symmetric stretching of CH_2 groups [41] which present the same wavenumbers before and after the adsorption, indicating that these groups did not participate in the adsorption process. Sharp intense peaks observed at 1629 and 1626 cm^{-1} , before and after adsorption, respectively, are assigned to the aromatic C=C ring stretch [41, 42]. In addition, there are several small bands and shoulders in the range of 1600–1400 cm^{-1} that are assigned to ring modes of the aromatic rings [41]. The wavenumbers of these bands were not different before and after the adsorption procedure. Bands ranging from 1122 to 1036 and 1111 to 1023 cm^{-1} before and after adsorption, respectively, are assigned to C–O stretching vibrations of lignin [42]. FTIR results indicate that the CAC activated carbon does not completely destroy all the chemical functions of the original biomaterial without chemical treatment, as previously reported [3, 39]. Besides, the interaction of the dye with the CAC adsorbent should occur with the O–H bonds of lignin groups as well as by interaction with the aromatic rings of the CAC.

The activated carbon prepared from Brazilian pine fruit-shell activated by the mixture of chemical and physical activation processes (CPAC) presents absorption bands at 3434 and 3430 cm^{-1} are assigned to O–H bond stretching, before and after adsorption, respectively [41], indicating that this group plays a role on the adsorption of the BG dye. The two CH_2 stretching bands at 2925 and 2854 cm^{-1} are assigned to asymmetric and symmetric stretching of CH_2 groups, respectively [41], which present the same wavenumbers before and after the adsorption, indicating that these groups did not participate of the adsorption process, as also observed for CAC adsorbent. Small bands at 1730 and 1722 cm^{-1} , before and

after absorption, respectively, are assigned to carbonyl groups of carboxylic acid, which are usually found in lignin materials [41, 42]. Bands ranging from 1620 to 1400 and 1689 to 1395 cm^{-1} before and after absorption, respectively are assigned to C=C of aromatic rings. The shifts of these bands to lower wavenumbers after the adsorption of the dye indicate that the mechanism of interaction of the BG dye with the activated carbon CPAC should also occur by the π – π interaction of the dye with the aromatic rings of the activated carbon [43], besides the interaction with its functional groups (carboxylate, OH). In addition, strong bands of 1105 and 1098 cm^{-1} , before and after adsorption, respectively, confirm the presence of C–O bond (Fig. 1B)) [41] reinforcing the interaction of the dye with carboxylate groups.

Scanning electron micrographs of CAC (Figs. 2A) and B)) and CPAC (Figs. 2C) and D)) show the some differences of these materials. Both CAC and CPAC materials seem to have high surface areas, presenting subdivided pieces of carbon. Although both CAC and CPAC adsorbents were milled and sieved after their activation process, the pieces of carbon seem to have large size for the CAC adsorbent material when compared to CPAC material. Probably the treatment to higher temperatures and also submitting the carbon material to CO_2 atmosphere is responsible for originating smaller carbon pieces of CPAC material. Therefore, it would be expected that CPAC adsorbent would be more effective as adsorbent for BG removal from aqueous solutions.

Physical and chemical properties of CAC and CPAC are presented in Tab. 3. The combination of chemical and physical activation process for preparation of CPAC adsorbent, lead to best textural properties when compared with CAC which was activated only by chemical activation. The specific surface area of CPAC increased by 37.7%, the average pore volume increased by 16.3% and the average pore diameter increased by 18.4%, when compared to CAC material. These textural parameters suggest that CPAC could present a better performance compared with CAC as adsorbent to remove dyes from aqueous solutions, as reported previously [3, 9, 44]. In addition these textural properties are in agreement with the SEM data discussed above.

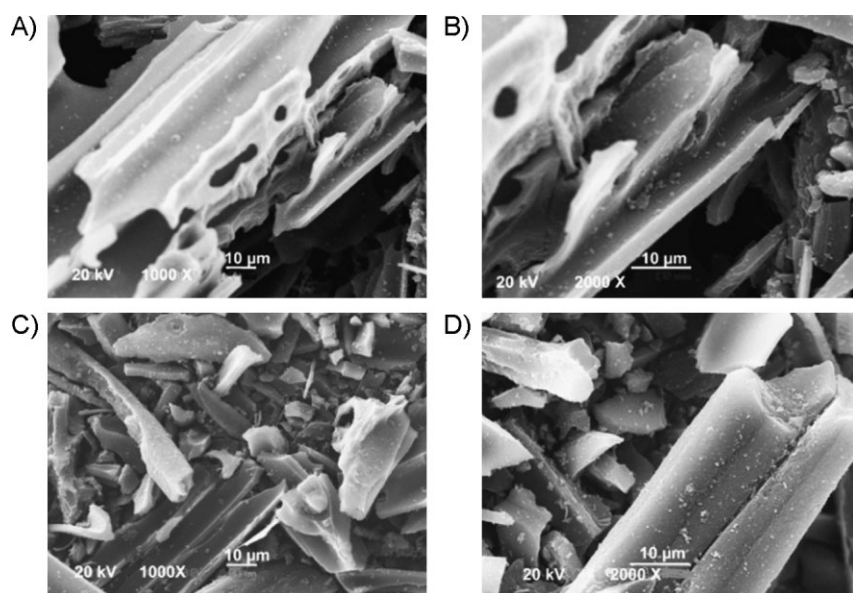


Figure 2. (A) SEM for CAC with magnification of 1000 \times ; (B) SEM for CAC with magnification of 2000 \times ; (C) SEM for CPAC with magnification of 1000 \times ; (D) SEM for CPAC with magnification of 2000 \times .

Table 3. Physical properties of the adsorbents.

Specific surface area – BET (m ² /g)	
CAC	1035
CPAC	1425
Average pore volume (cm ³ /g)	
CAC	0.43
CPAC	0.50
BJH Average pore diameter (nm)	
CAC	4.90
CPAC	5.80

3.2 Effects of Acidity on Adsorption

Effects of initial pH on percentage of removal of BG dye using CAC and CPAC adsorbents were evaluated within the pH range between 2 and 10.5 (see Fig 3). On the contrary of several already published results using activated carbon [10] the dye amount adsorbed per unit of mass was practically constant, with differences lower than 1.3 and 1.4%, for CAC and CPAC adsorbents, respectively, for pH values ranging from 2.0 to 10.5. This behavior is in agreement with the FTIR results discussed above, suggesting that the adsorption

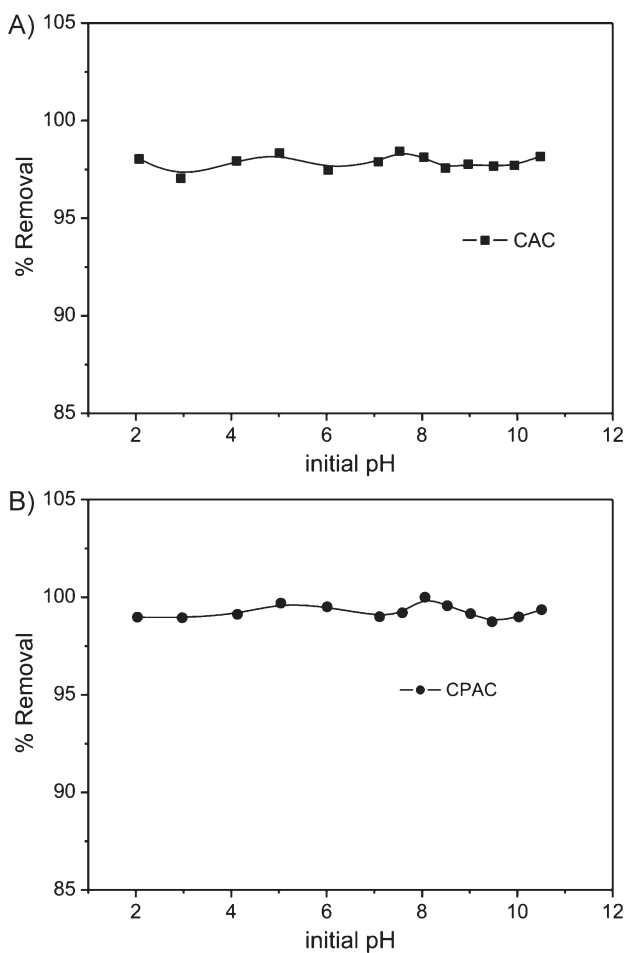


Figure 3. Effect of initial pH on the adsorption of BG dye using: CAC (A) and CPAC (B) as adsorbents. Conditions: mass of adsorbent 40.0 mg; time of contact 4 h; T 298 K; initial dye concentration 250 mg/L.

mechanism should not be electrostatic, as usually reported in the literature for several dyes using different adsorbents [3, 5, 7, 10, 44]. Otherwise, the adsorption should take place by the interaction of the dye with the aromatic rings of the activated carbon [43]. This behavior is very important from the removal point of view, since there is no need for pH adjustments for removing the BG dye using CAC and CPAC adsorbents. In addition, to confirm that the adsorption does not depend on the electrostatic attraction of the dye by the adsorbent, the final pH of the solutions, after the adsorption was measured. The variation of pH was lower than 0.05, which are not significant. These experiments reinforce the hypothesis that the mechanism of adsorption of BG using CAC and CPAC as adsorbent is not electrostatic attraction.

Taking into account that the pH of contaminated industrial effluent is near to 5.5–6.0 values, in the further experiments, the pH value was fixed at 5.5.

3.3 Adsorbent Dosage

The study of adsorbent dosages for the removal of the dye from aqueous solution was carried out using quantities of CAC and CPAC adsorbents ranging from 20.0 to 200.0 mg and fixing the volume and initial dye concentration at 20.0 mL and 300.0 mg/L, respectively. The highest amount of dye removal was attained for adsorbent masses of at least 50.0 mg of each adsorbent (Fig. 4). For adsorbent

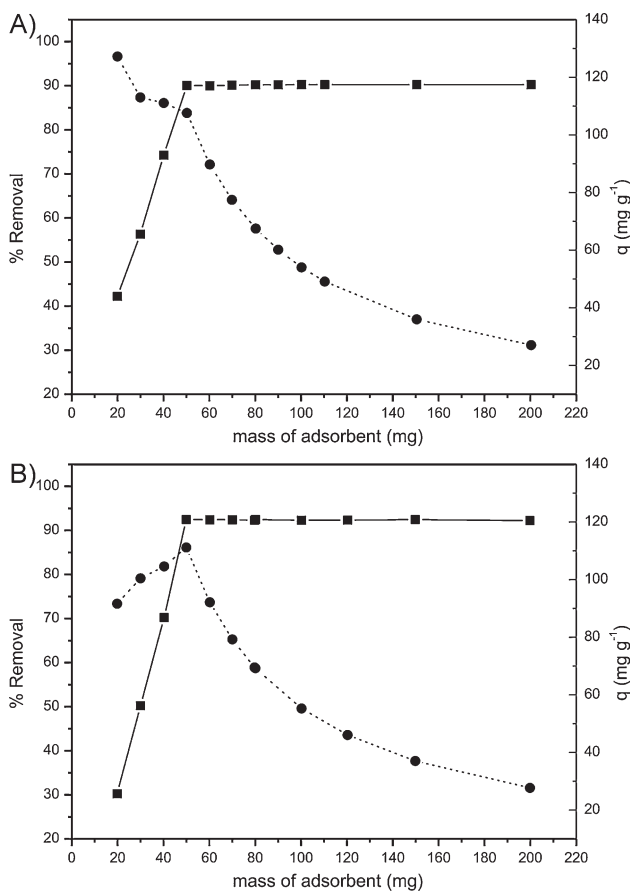


Figure 4. Adsorbent dosage. ■, % BG removal; ●, amount adsorbed per gram (q). CAC (A); and CPAC (B). Conditions: Initial dye concentration 300 mg/L; time of contact 4 h; pH 5.5; temperature 298 K.

quantities higher than these values, the dye removal remained almost constant (see Fig. 4). Increases in the percentage of the dye removal with adsorbent masses could be attributed to increases in the adsorbent surface areas, augmenting the number

of adsorption sites available for adsorption, as already reported in several papers [3, 9, 10, 44, 45]. On the other hand, the increase in the adsorbent mass promotes a remarkable decrease in the amount of dye uptake per gram of adsorbent (q) (see Fig. 4), an

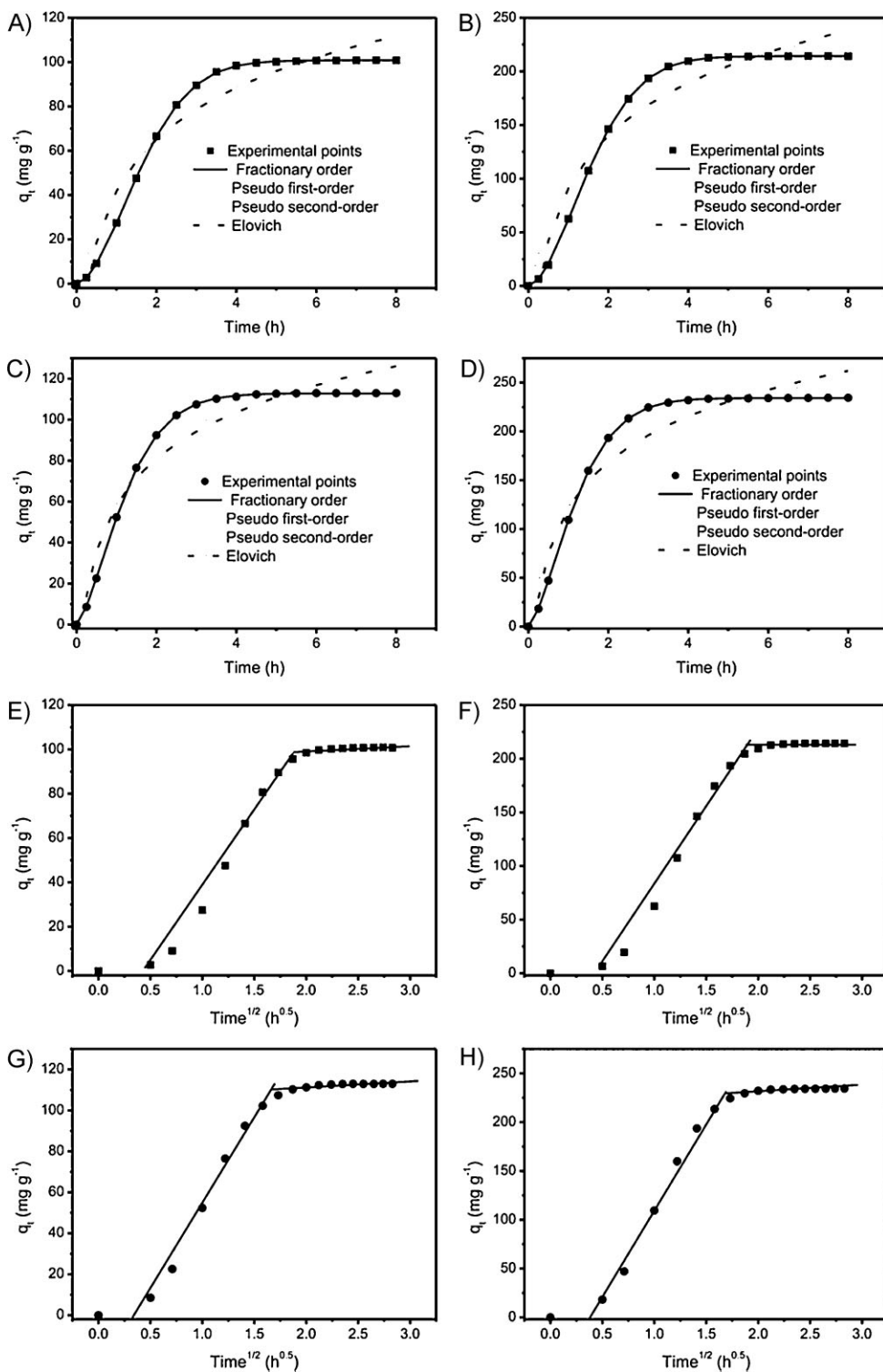


Figure 5. Kinetic models for the adsorption of BG. ■, CAC; ●, CPAC. (A) CAC 300 mg/L; (B) CAC 600 mg/L; (C) CPAC 300 mg/L; (D) CPAC 600 mg/L; (E) CAC 300 mg/L; (F) CAC 600 mg/L; (G) CPAC 300 mg/L; (H) CPAC 600 mg/L. Conditions: mass of adsorbent 50.0 mg; pH 5.5; temperature 298 K.

Table 4. Kinetic parameters for BG removal using CAC and CPAC as adsorbents. Conditions: temperature was fixed at 298 K; pH 5.5; adsorbent mass 50.0 mg.

	CAC		CPAC	
	300.0 mg/L	600.0 mg/L	300.0 mg/L	600.0 mg/L
Fractionary order				
k_{AV} (h ⁻¹)	0.5216	0.5413	0.7225	0.7307
q_e (mg/g)	100.8	214.3	112.8	234.2
n_{AV}	1.775	1.750	1.462	1.476
Adjusted R ²	1.000	1.000	1.000	1.000
F_{error}	1.13	1.71	1.04	0.197
Pseudo-first order				
k_f (h ⁻¹)	0.4623	0.4861	0.6944	0.7042
q_e (mg/g)	108.8	229.8	116.4	241.6
Adjusted R ²	0.9661	0.9671	0.9830	0.9822
F_{error}	91.5	85.4	32.2	31.6
Pseudo-second order				
k_s (g/mg/h)	0.00281	0.00145	0.00521	0.00257
q_e (mg/g)	144.1	300.8	141.6	293.1
h_o (mg/g/h)	58.34	131.2	104.5	220.8
Adjusted R ²	0.9470	0.9468	0.9578	0.9561
F_{error}	105	99.0	43.6	42.9
Elovich				
α (mg/g/h)	116.6	256.7	196.2	413.4
β (g/mg)	0.02975	0.01415	0.03072	0.01486
Adjusted R ²	0.9494	0.9494	0.9434	0.9405
F_{error}	74.7	60.3	22.2	22.7
Intra-particle diffusion				
$k_{i,1}$ (mg/g/h ^{0.5}) ^{a)}	71.1	158.5	85.9	190.8

a) First stage.

effect that can be mathematically explained by combining the Eqs. (1) and (2):

$$q = \frac{\% \text{ Removal } C_o V}{100 m} \tag{4}$$

As observed in the Eq. (4), the amount of dye uptake (q) and the mass of adsorbent (m) are inversely proportional. For a fixed dye

percentage removal, the increase in adsorbent mass leads to a decrease in q values, since the volume (V) and initial dye concentrations (C_o) are always fixed. These values clearly indicate that the adsorbent mass must be fixed at 50.0 mg, which is the mass that corresponds to the minimum amount of adsorbent that leads to constant dye removal. Adsorbent masses were, therefore, fixed at 50.0 mg for both CAC and CPAC.

Table 5. Isotherm parameters for BG adsorption, using CAC and CPAC as adsorbents. Conditions: adsorbent mass of 50.0 mg; pH fixed at 5.5; and using a contact time of 5 h.

	CAC						CPAC					
	298 K	303 K	308 K	313 K	318 K	323 K	298 K	303 K	308 K	313 K	318 K	323 K
Langmuir												
Q_{max} (mg/g)	219.1	216.1	217.5	212.8	212.0	211.7	263.4	284.3	283.6	292.7	295.5	298.5
K_L (L/g)	0.4766	0.6665	0.6662	0.9252	1.017	1.103	8.717	7.121	23.91	19.97	29.21	37.85
Adjusted R ²	0.9534	0.9318	0.9343	0.8912	0.8304	0.7519	0.8347	0.8765	0.8951	0.8820	0.8684	0.8728
F_{error}	5.96	11.0	23.0	21.9	24.4	25.6	10.95	9.62	6.11	4.97	4.42	3.25
Freundlich												
K_F ((mg/g(mg/L) ^{-1/n_F})	112.8	110.7	111.2	116.2	123.1	128.9	190.6	202.0	208.9	225.7	237.5	251.3
n_F	6.452	6.239	6.224	6.754	7.542	8.253	11.29	10.57	11.79	14.72	17.25	22.09
Adjusted R ²	0.9435	0.9439	0.9447	0.9525	0.9575	0.9599	0.9519	0.9519	0.8929	0.9172	0.9370	0.9534
F_{error}	6.94	10.2	19.5	12.7	10.1	8.22	6.19	12.60	9.64	5.23	3.62	2.17
Sips												
Q_{max} (mg/g)	250.7	255.4	259.8	263.9	270.4	273.9	307.3	313.0	317.4	323.9	331.8	335.8
K_S ((g/L) ^{-1/m_S})	0.5601	0.6213	0.6850	0.7575	0.8372	0.9131	1.851	2.100	2.384	2.715	2.905	3.320
n_S	1.755	1.932	2.111	2.409	2.809	3.125	2.874	2.091	2.600	2.869	3.433	4.131
Adjusted R ²	0.9999	1.000	1.000	1.000	0.9999	1.000	0.9999	0.9999	1.000	1.000	0.9999	1.000
F_{error}	0.21	0.13	0.21	0.12	0.22	0.11	0.30	0.15	0.04	0.08	0.13	0.04
Redlich-Peterson												
K_{RP} (L/g)	190.8	333.1	825.7	1271	2451	3677	6486	3863	10015	9854	16249	23980
a_{RP} (mg/L) ^{-g}	1.226	2.290	6.134	9.275	17.40	25.08	30.93	16.42	41.58	39.10	62.97	89.83
g	0.9189	0.9041	0.8860	0.8927	0.9010	0.9112	0.9362	0.9456	0.9529	0.9598	0.9631	0.9701
Adjusted R ²	0.9980	0.9962	0.9919	0.9939	0.9956	0.9979	0.9927	0.9922	0.9964	0.9967	0.9977	0.9984
F_{error}	1.15	2.26	4.24	2.57	1.71	1.01	2.00	1.91	1.08	0.80	0.56	0.35

3.4 Kinetic Studies

Adsorption kinetic studies are important in the treatment of aqueous effluents because they provide valuable information on the mechanism of the adsorption process [44].

It is important to point out that the initial BG concentrations employed during the kinetic studies are relatively high (300.0 and 600.0 mg/L) when compared with other studies reported in the literature [1, 5, 7, 9]. Both CAC and CPAC have very high adsorption capacities and adsorb practically all BG when initial adsorbate concentrations are lower than 200 mg/L. In order to study the mechanism of dye adsorption, kinetic data were fit using the four kinetic models depicted in Tab. 1 (Figs. 5A–D).

As can be seen, only the Avrami fractionary kinetic model showed the best fit, presenting low error function values and also high adjusted R^2 values, for the two initial concentration levels of the dye with both adsorbents. The lower the error function is, the lower will be the difference of the q calculated by the model from the experimentally measured q [39]. Additionally, it was verified that the q_e values found in the fractionary-order were closer to the experimental q_e values, when compared with all other kinetic models. These results indicate that the fractionary-order kinetic model should explain the adsorption process of BG taken up by the CAC and CPAC adsorbents.

The Avrami kinetic equation has been successfully employed to explain several kinetic processes of different adsorbents and

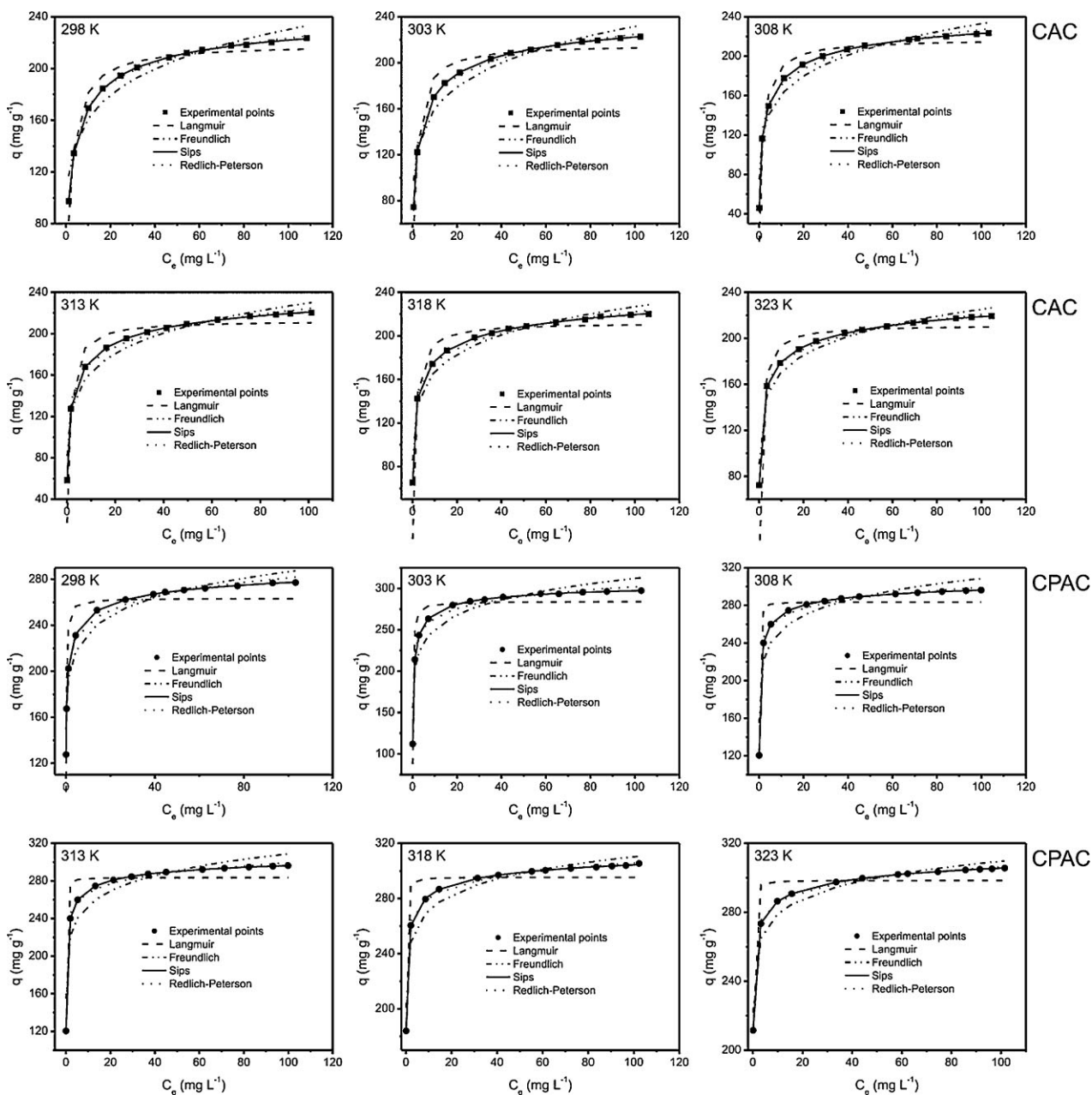


Figure 6. Isotherm models for BG adsorption on CAC and CPAC adsorbents, using batch contact adsorption procedure. Conditions: adsorbent mass of 50.0 mg; pH fixed at 5.5; and using a contact time 5 h.

adsorbates [1, 3, 9, 10, 37, 38, 44, 46, 47]. The Avrami exponent (n_{AV}) is a fractionary number related with the possible changes of the adsorption mechanism that takes place during the adsorption process [46, 47]. Instead of following only an integer-kinetic order, the mechanism adsorption could follow multiple kinetic orders that are changed during the contact of the adsorbate with the adsorbent (47, 48). n_{AV} is a resultant of the multiple kinetic order of the adsorption procedure.

Since kinetic results fit very well to the fractionary kinetic model (Avrami model) for the BG dye using CAC and CPAC adsorbents (Tab. 4 and Fig. 5), the intra-particle diffusion model (38) was used to verify the influence of mass transfer resistance on the binding of BG to both adsorbents (Tab. 4 and Figs. 5E–H). The intra-particle diffusion constant, k_{id} (mg/g h^{0.5}) (Tab. 1), can be obtained from the slope of the plot of q_t (uptake at any time, mg/g) versus the square root of time. Figures 5E–H show the plots of q_t versus $t^{1/2}$, with multi-linearity for the BG dye using CAC and CPAC adsorbents. These results imply that the adsorption processes involve more than one single kinetic stage (or adsorption rate) [37]. For instance, the adsorption process exhibits two stages, which can be attributed to two linear parts (Figs. 5E–H). The first linear part can be attributed to intra-particle diffusion, which causes a delay in the process (38). The second stage is the diffusion through smaller pores, which is followed by the establishment of equilibrium [37].

It was observed in Figs. 5A–D that the minimum contact time of BG with the adsorbents to reach the equilibration was about 4.0 h, using CAC and CPAC as adsorbents, respectively (Figs. 5A–D).

3.5 Equilibrium Studies

An adsorption isotherm describes the relationship between the amount of adsorbate taken up by the adsorbent and the adsorbate concentration remaining in solution. There are several equations for analyzing experimental adsorption equilibrium data. The equation parameters of these equilibrium models often provide some insight into the adsorption mechanism, the surface properties and affinity of the adsorbent. In this work, the Langmuir, Freundlich, Sips, and Redlich-Peterson isotherm models were tested [38]

The isotherms of adsorption of BG on the two adsorbents were carried out from 298 to 323 K, using the best experimental conditions described previously (Tab. 5 and Fig. 6). Considering that for a good fitting of a nonlinear model, the F_{error} values should be $\leq 3.0\%$

[38, 39]. Based on this confident limit value for F_{error} , for both adsorbents, the isotherm parameters obtained for Langmuir, and Freundlich have no physical meaning, because the amount adsorbed (q) fitted by the models present an average difference higher than 3.0% of the actual q measured. Based on the F_{error} values analysis the isotherm models that were well fitted for all temperatures (298–323 K) and both adsorbents were the Sips and the Redlich-Peterson isotherm models, being the F_{error} values of Sips model lower than the F_{error} values of Redlich-Peterson isotherm model.

Based on the Sips isotherm model, the maximum amounts of BG uptake were 273.9 and 335.8 mg/g for CAC and CPAC, respectively. These values indicate that these adsorbents are good adsorbents for BG removal from aqueous solutions.

3.6 Thermodynamic Studies

Thermodynamic parameters related to the adsorption process, i.e., Gibb's free energy change (ΔG° , kJ/mol), enthalpy change (ΔH° , kJ/mol), and entropy change (ΔS° , J/mol/K) are determined by the following equations:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (5)$$

$$\Delta G^\circ = -RT\ln(K) \quad (6)$$

The combination of Eqs. (5) and (6) gives:

$$\ln(K) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} \quad (7)$$

where R is the universal gas constant (8.314 J/K mol), T the absolute temperature (Kelvin), and K represents the equilibrium adsorption constants of the isotherm fits (K_S – Sips equilibrium constant, which must be converted to SI units, by using the molecular mass of the dye) obtained from the isotherm plots. ΔH° and ΔS° values can be calculated from the slope and intercept of the linear plot of $\ln K$ versus $1/T$.

The thermodynamic results are depicted on Tab. 6. Taking into account that the Langmuir isotherm parameters were not confident at 3% level for temperature range (298–323 K) using both the adsorbents (CAC and CPAC), the thermodynamic parameters were only obtained using the values of Sips equilibrium constant (K_S). The adjusted R^2 values of the linear fit were at least 0.99, indicating that the values of enthalpy and entropy calculated for both adsorbents

Table 6. Thermodynamic parameters of the adsorption of BG on CAC and CPAC adsorbents. Conditions: adsorbent mass of 50.0 mg; pH fixed at 5.5; and using a contact time of 5 h.

	Temperature (K)					
	298	303	308	313	318	323
CAC						
K_L (L/mol)	$2.703 \cdot 10^5$	$2.999 \cdot 10^5$	$3.306 \cdot 10^5$	$3.656 \cdot 10^5$	$4.040 \cdot 10^5$	$4.407 \cdot 10^5$
ΔG (kJ/mol)	-30.99	-31.77	-32.54	-33.33	-34.13	-34.90
ΔH° (kJ/mol)	15.73	-	-	-	-	-
ΔS° (kJ/K mol)	0.157	-	-	-	-	-
Adjusted R^2	0.9998	-	-	-	-	-
CPAC						
K_L (L/mol)	$8.935 \cdot 10^5$	$1.013 \cdot 10^6$	$1.151 \cdot 10^6$	$1.311 \cdot 10^6$	$1.442 \cdot 10^6$	$1.602 \cdot 10^6$
ΔG (kJ/mol)	-33.95	-34.84	-35.74	-36.66	-37.49	-38.37
ΔH° (kJ/mol)	18.80	-	-	-	-	-
ΔS° (kJ/K mol)	0.177	-	-	-	-	-
Adjusted R^2	0.9983	-	-	-	-	-

are fairly confident. In addition, the magnitude of enthalpy is consistent with a physical interaction of an adsorbent with an adsorbate as already reported in the literature [48, 49]. Enthalpy changes (ΔH°) indicate that adsorption followed endothermic processes. Negative values of ΔG indicate that the BG reactive dye adsorption by CAC and CPAC adsorbents is a spontaneous and favorable process for all studied temperatures. The positive values of ΔS° confirm a high preference of BG molecules for the carbon surface of CAC and CPAC and also suggest the possibility of some structural changes or readjustments in the dye-carbon adsorption complex [49]. Besides, it is consistent with the dehydration of dye molecule before its adsorption to carbon surface, and the releases of these water molecules to the bulk solution.

The increase in the adsorption capacities of CAC and CPAC at higher temperatures may be attributed to the enhanced mobility and penetration of dye molecules within the adsorbent porous structures by overcoming the activation energy barrier and enhancing the rate of intra-particle diffusion [48, 49].

4 Conclusions

Activated carbon materials prepared from the Brazilian pine-fruit shell (*A. angustifolia*) by chemical (CAC) and by the combination of chemical and physical activation (CPAC) are good alternative adsorbents to remove BG dye from aqueous solutions. Both adsorbents interact with the dye at the solid/liquid interface when suspended in water. The best conditions were established with respect to pH and contact time to saturate the available sites located on the adsorbent surface. Five kinetic models were used to adjust the adsorption and the best fit was the Avrami (fractionary-order) kinetic model; however, the intra-particle diffusion model gave two linear regions, which suggested that the adsorption can also be followed by multiple adsorption rates. The maximum adsorption capacities were 273.9 and 335.8 mg/g for CAC and CPAC, respectively. The increased adsorption capacity of CPAC could be related to the improvement on the textural characteristics (specific surface area, average pore volume, average pore diameter) of the material after the combination of chemical and physical activation process. On the other hand CAC is activated carbon prepared only by chemical activation.

Thermodynamic parameters of adsorption (ΔH° ; ΔS° and ΔG°) were calculated. Increases in the adsorption temperature lead to increases in the amount adsorbed, indicating that the adsorption of BG on CAC and CPAC follows endothermic processes.

5 Nomenclatures

a_{RP}	the Redlich-Peterson constants (mg/L) ^{-g}
C	constant related with the thickness of boundary layer (mg/g)
C_f	dye concentration at ending of the adsorption (mg/L)
C_e	dye concentration at the equilibrium (mg/L)
C_o	initial dye concentration put in contact with the adsorbent (mg/L)
dq	differential of q
g	dimensionless exponent of Redlich-Peterson equation
h_o	the initial sorption rate (mg/g/h) of pseudo-second order equation
k_{AV}	is the Avrami kinetic constant (h ⁻¹)
k_f	the pseudo-first order rate constant (h ⁻¹)
K_F	the Freundlich equilibrium constant (mg/g (mg/L) ^{-1/nF})

k_{id}	the intra-particle diffusion rate constant (mg/g/h ^{0.5})
K_L	the Langmuir equilibrium constant (L/mg)
K_{RP}	the Redlich-Peterson equilibrium constant (L/g)
K_S	the Sips equilibrium constant (mg/L) ^{-1/ns}
k_s	the pseudo-second order rate constant (g/mg h)
m	mass of adsorbent (g)
n_{AV}	is a fractionary reaction order (Avrami) which can be related to the adsorption mechanism
n_F	dimensionless exponent of the Freundlich equation
n_S	dimensionless exponent of the Sips equation
q	amount adsorbed of the dye by the adsorbent (mg/g)
q_e	amount adsorbate adsorbed at the equilibrium (mg/g)
Q_{max}	the maximum adsorption capacity of the adsorbent (mg/g)
q_t	amount of adsorbate adsorbed at time (mg/g)
t	time of contact (h)
V	volume of dye solution put in contact with the adsorbent (L)
α	the initial sorption rate (mg/g/h) of the Elovich Equation
β	Elovich constant related to the extent of surface coverage and also to the activation energy involved in chemisorption (g/mg)

Acknowledgments

The authors are grateful to Ministério de Ciência e Tecnologia (MCT), to Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), for financial support and fellowships. We are also grateful to Centro de Microscopia Eletrônica (CME-UFRGS) for the use of the SEM microscope.

The authors have declared no conflict of interest.

References

- [1] B. Royer, N. F. Cardoso, E. C. Lima, T. R. Macedo, C. Airoldi, Sodic and Acidic Crystalline Lamellar Magadiite Adsorbents for Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions. *Kinetic and Equilibrium Studies, Sep. Sci. Technol.* **2010**, *45*, 129–141.
- [2] S. Wang, H. T. Li, Kinetic Modelling and Mechanism of Dye Adsorption on Unburned Carbon, *Dyes Pigm.* **2007**, *72*, 308–314.
- [3] B. Royer, N. F. Cardoso, E. C. Lima, J. C. P. Vagheti, N. M. Simon, T. Calvete, R. C. Veses, Applications of Brazilian-Pine Fruit Shell in Natural and Carbonized Forms as Adsorbents to Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions – Kinetic and Equilibrium Study, *J. Hazard. Mater.* **2009**, *164*, 1213–1222.
- [4] F. A. Pavan, S. L. P. Dias, E. C. Lima, E. V. Benvenutti, Removal of Congo Red from Aqueous Solution by Anilinepropylsilica Xerogel, *Dyes Pigm.* **2008**, *76*, 64–69.
- [5] B. Royer, E. C. Lima, N. F. Cardoso, T. Calvete, R. E. Bruns, Statistical Design of Experiments for Optimization of Batch Adsorption Conditions for Removal of Reactive Red 194 Textile Dye from Aqueous Effluents, *Chem. Eng. Commun.* **2010**, *197*, 775–790.
- [6] V. K. Gupta, I. A. Suhas, Application of Low-cost Adsorbents for Dye Removal – A Review, *J. Environ. Manage.* **2009**, *90*, 2313–2342.
- [7] F. A. Pavan, Y. Gushikem, A. S. Mazzocato, S. L. P. Dias, E. C. Lima, Statistical Design of Experiments as a Tool for Optimizing the Batch Conditions to Methylene Blue Biosorption on Yellow Passion Fruit and Mandarin Peels, *Dyes Pigm.* **2007**, *72*, 256–266.
- [8] S. Wang, Z. H. Zhu, Effects of Acidic Treatment of Activated Carbons on Dye Adsorption, *Dyes Pigm.* **2007**, *75*, 306–314.
- [9] B. Royer, N. F. Cardoso, E. C. Lima, V. S. O. Ruiz, T. R. Macedo, C. Airoldi, Organofunctionalized Kenyaite for Dye Removal from Aqueous Solution, *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *336*, 398–405.

- [10] T. Calvete, E. C. Lima, N. F. Cardoso, S. L. P. Dias, F. A. Pavan, Application of Carbon Adsorbents Prepared from the Brazilian-Pine Fruit Shell for Removal of Procion Red MX 3B from Aqueous Solution – Kinetic, Equilibrium, and Thermodynamic Studies, *Chem. Eng. J.* **2009**, *155*, 627–636.
- [11] H. Marsh, F. R. Reinoso, *Activated Carbon*, Elsevier, Amsterdam **2006**, pp. 554.
- [12] M. Olivares-Marín, C. Fernández-González, A. Macías-García, V. Gómez-Serrano, Preparation of Activated Carbons from Cherry Stones by Activation with Potassium Hydroxide, *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *252*, 5980–5983.
- [13] I. A. W. Tan, A. L. Ahmad, B. H. Hameed, Adsorption of Basic Dye on High-surface-area Activated Carbon Prepared from Coconut Husk: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies, *J. Hazard. Mater.* **2008**, *154*, 337–346.
- [14] A. N. A. El-Hendawy, An Insight into the KOH Activation Mechanism Through the Production of Microporous Activated Carbon for the Removal of Pb²⁺ Cations, *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255*, 3723–3730.
- [15] W. Li, K. Yang, J. Peng, L. Zhang, S. Guo, H. Xia, Effects of Carbonization Temperatures on Characteristics of Porosity in Coconut Shell Chars and Activated Carbons Derived from Carbonized Coconut Shell Chars, *Ind. Crops Prod.* **2008**, *28*, 190–198.
- [16] A. S. Albero, J. S. Albero, A. S. Escribano, F. R. Reinoso, Ethanol Removal Using Activated Carbon: Effect of Porous Structure and Surface Chemistry, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *120*, 62–68.
- [17] P. C. C. Faria, J. J. M. Orfão, J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, Adsorption of Aromatic Compounds from the Biodegradation of Azo Dyes on Activated Carbon, *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *254*, 3497–3503.
- [18] D. Mohan, K. P. Singh, S. Sinha, D. Gosh, Removal of Pyridine Derivatives from Aqueous Solution by Activated Carbons Developed from Agricultural Waste Materials, *Carbon* **2005**, *43*, 1680–1693.
- [19] D. Mohan, K. P. Singh, V. K. Singh, Wastewater Treatment Using Low Cost Activated Carbons Derived from Agricultural Byproducts – A Case Study, *J. Hazard. Mater.* **2008**, *152*, 1045–1053.
- [20] F. S. Vieira, A. R. Cestari, I. F. Gimenez, N. L. V. Carreño, L. S. Barreto, Kinetic and Calorimetric Study of the Adsorption of Dyes on Mesoporous Activated Carbon Prepared from Coconut Coir Dust, *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *298*, 515–522.
- [21] A. A. Nunes, A. S. Franca, L. S. Oliveira, Activated Carbons from Waste Biomass: An Alternative Use for Biodiesel Production Solid Residues, *Bioresour. Technol.* **2009**, *100*, 1786–1792.
- [22] M. S. Balathanigaimani, W. G. Shim, K. H. Park, J. W. Lee, H. Moon, Effects of Structural and Surface Energetic Heterogeneity Properties of Novel Corn Grain-based Activated Carbons on Dye Adsorption, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *118*, 232–238.
- [23] A. W. M. Ip, J. P. Barford, G. McKay, Production and Comparison of High Surface Area Bamboo Derived Active Carbons, *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 8909–8916.
- [24] L. S. Chan, W. H. Cheung, G. McKay, Adsorption of Acid Dyes by Bamboo Derived Activated Carbon, *Desalination* **2008**, *218*, 304–312.
- [25] N. Thinakaran, P. Panneerselvam, P. Baskaralingam, D. Elango, S. Sivanesan, Equilibrium and Kinetic Studies on the Removal of Acid Red 114 from Aqueous Solutions Using Activated Carbons Prepared from Seed Shells, *J. Hazard. Mater.* **2008**, *158*, 142–150.
- [26] E. Demirbas, M. Kobya, M. T. Sulak, Adsorption Kinetics of a Basic Dye from Aqueous Solutions onto Apricot Stone Activated Carbon, *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 5368–5373.
- [27] Y. Guo, D. A. Rockstraw, Physicochemical Properties of Carbons Prepared from Pecan Shell by Phosphoric Acid Activation, *Bioresour. Technol.* **2007**, *98*, 1513–1521.
- [28] B. H. Hameed, I. A. W. Tan, A. L. Ahmad, Optimization of Basic Dye Removal by Oil Palm Fibre-based Activated Carbon Using Response Surface Methodology, *J. Hazard. Mater.* **2008**, *158*, 324–332.
- [29] B. Corcho-Corral, M. Olivares-Marín, C. Fernandez-Gonzalez, V. Gomez-Serrano, A. Macías-García, Preparation and Textural Characterisation of Activated Carbon from Vine Shoots (*Vitis vinifera*) by H₃PO₄-Chemical Activation, *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *252*, 5961–5966.
- [30] J. L. Brasil, R. R. Ev, C. D. Milcharek, L. C. Martins, F. A. Pavan, A. A. dos Santos, Jr, S. L. P. Dias, et al., Statistical Design of Experiments as a Tool for Optimizing the Batch Conditions to Cr(VI) Biosorption on *Araucaria angustifolia* Wastes, *J. Hazard. Mater.* **2006**, *133*, 143–153.
- [31] E. C. Lima, B. Royer, J. C. P. Vagheti, J. L. Brasil, N. M. Simon, A. A. dos Santos, Jr, F. A. Pavan, et al., Adsorption of Cu(II) on *Araucaria angustifolia* Wastes: Determination of the Optimal Conditions by Statistic Design of Experiments, *J. Hazard. Mater.* **2007**, *140*, 211–220.
- [32] C. G. Passos, F. Ribaski, N. M. Simon, A. A. dos Santos, Jr, J. C. P. Vagheti, E. V. Benvenutti, E. C. Lima, Use of Statistical Design of Experiments to Evaluate the Sorption Capacity of 7-Amine-4-aza-heptylsilica and 10-Amine-4-azadecylsilica for Cu(II), Pb(II) and Fe(III) Adsorption, *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *302*, 396–407.
- [33] L. T. Arenas, J. C. P. Vagheti, C. C. Moro, E. C. Lima, E. V. Benvenutti, T. M. H. Costa, Dabco/Silica Sol-gel Hybrid Material. The Influence of the Morphology on the CdCl₂ Adsorption Capacity, *Mater. Lett.* **2004**, *58*, 895–898.
- [34] L. T. Arenas, E. C. Lima, A. A. dos Santos, Jr, J. C. P. Vagheti, T. M. H. Costa, E. V. Benvenutti, Use of Statistical Design of Experiments to Evaluate the Sorption Capacity of 1,4-Diazoniabicyclo[2.2.2]octane/Silica Chloride for Cr(VI) Adsorption, *Colloids Surf., A* **2007**, *297*, 240–248.
- [35] R. A. Jacques, R. Bernardi, M. Caovila, E. C. Lima, F. A. Pavan, J. C. P. Vagheti, C. Airolti, Removal of Cu(II), Fe(III) and Cr(III) from Aqueous Solution by Aniline Grafted Silica Gel, *Sep. Sci. Technol.* **2007**, *42*, 591–609.
- [36] E. C. Lima, P. G. Fenga, J. R. Romero, W. F. de Giovanni, Electrochemical Behaviour of [Ru(4,4'-Me₂bpy)₂(PPh₃)(H₂O)](ClO₄)₂ in Homogeneous Solution and Incorporated into Carbon Paste Electrodes. Application to Oxidation of Benzylic Compounds, *Polyhedron* **1998**, *17*, 313–318.
- [37] J. C. P. Vagheti, E. C. Lima, B. Royer, N. F. Cardoso, B. Martins, T. Calvete, Pecan Nutshell as Biosorbent to Remove Toxic Metals from Aqueous Solution, *Sep. Sci. Technol.* **2009**, *44*, 615–644.
- [38] J. C. P. Vagheti, E. C. Lima, B. Royer, B. M. da Cunha, N. F. Cardoso, J. L. Brasil, S. L. P. Dias, Pecan Nutshell as Biosorbent to Remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from Aqueous Solutions, *J. Hazard. Mater.* **2009**, *162*, 270–280.
- [39] J. C. P. Vagheti, E. C. Lima, B. Royer, J. L. Brasil, B. M. da Cunha, N. M. Simon, N. F. Cardoso, C. P. Z. Noreña, Application of Brazilian-Pine Fruit Coat as a Biosorbent to Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution. Kinetics and Equilibrium Study, *Biochem. Eng. J.* **2008**, *42*, 67–76.
- [40] S. Kara, C. Aydinler, E. Demirbas, M. Kobya, N. Dizge, Modeling the Effects of Adsorbent Dose and Particle Size on the Adsorption of Reactive Textile Dyes by Fly Ash, *Desalination* **2007**, *212*, 282–293.
- [41] B. Smith, *Infrared Spectral Interpretation – A Systematic Approach*, CRC Press, Boca Raton **1999**, p. 265.
- [42] F. A. Pavan, I. S. Lima, E. C. Lima, C. Airolti, Y. Gushikem, Use of Ponkan Mandarin Peels as Biosorbent for Toxic Metals Uptake from Aqueous Solutions, *J. Hazard. Mater.* **2006**, *137*, 527–533.
- [43] W. Zhang, Z. Xu, B. Pan, C. Hong, K. Jia, P. Jiang, Q. Zhang, B. Pan, Equilibrium and Heat of Adsorption of Diethyl Phthalate on Heterogeneous Adsorbents, *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *325*, 41–47.
- [44] E. C. Lima, B. Royer, J. C. P. Vagheti, N. M. Simon, B. M. da Cunha, F. A. Pavan, E. V. Benvenutti, et al., Application of Brazilian-pine Fruit Coat as a Biosorbent to Removal of Reactive Red 194 Textile Dye from Aqueous Solution. Kinetics and Equilibrium Study, *J. Hazard. Mater.* **2008**, *155*, 536–550.
- [45] N. T. Abdel-Ghani, A. K. Hegazy, G. A. El-Chaghaby, E. C. Lima, Factorial Experimental Design for Biosorption of Iron and Zinc Using *Typha domingensis* Phytomass, *Desalination* **2009**, *249*, 343–347.
- [46] E. C. N. Lopes, F. S. C. dos Anjos, E. F. S. Vieira, A. R. Cestari, An Alternative Avrami Equation to Evaluate Kinetic Parameters of the Interaction of Hg(II) with Thin Chitosan Membranes, *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *263*, 542–547.
- [47] A. R. Cestari, E. F. S. Vieira, A. G. P. dos Santos, J. A. Mota, V. P. de Almeida, Adsorption of Anionic Dyes on Chitosan Beads. 1. The

- Influence of the Chemical Structures of Dyes and Temperature on the Adsorption Kinetics, *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *280*, 380–386.
- [48] P. Leechart, W. Nakbanpote, P. Thiravetyan, Application of 'Waste' Wood-shaving Bottom Ash for Adsorption of Azo Reactive Dye, *J. Environ. Manage.* **2009**, *90*, 912–920.
- [49] D. D. Asouhidou, K. S. Triantafyllidis, N. K. Lazaridis, K. A. Matis, S. S. Kim, T. J. Pinnavaia, Sorption of Reactive Dyes from Aqueous Solutions by Ordered Hexagonal and Disordered Mesoporous Carbons, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *117*, 257–267.