

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**REMOÇÃO DO CORANTE TÊXTIL PRETO DE
REMAZOL B DE SOLUÇÕES AQUOSAS USANDO
ADSORVENTES A BASE DE CASCA DE PINHÃO**

Rodrigo Barbosa Pinto

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre-RS

Julho de 2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Rodrigo Barbosa Pinto

**REMOÇÃO DO CORANTE TÊXTIL PRETO DE
REMAZOL B DE SOLUÇÕES AQUOSAS USANDO
ADSORVENTES A BASE DE CASCA DE PINHÃO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof. Dr. Éder Cláudio Lima

Orientador

**Porto Alegre-RS
Julho de 2012**

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre agosto/2010 e julho/2012, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Éder Cláudio Lima. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Profª. Dra. Leliz Ticona Arenas

Profª. Dra. Tania Maria Haas Costa

Prof. Dr. Silvio Luis Pereira Dias

Prof. Dr. Éder Cláudio Lima

Rodrigo Barbosa Pinto

Ao meu Deus, que nunca me abandonou,

*A minha esposa Angélica, que sempre esteve
ao meu lado durante a confecção
deste trabalho,*

Aos meus pais, que sempre me incentivaram a estudar,

Dedico este trabalho.

*“Bem-aventurados os que habitam em tua casa;
louvam-te perpetuamente.*

*Bem-aventurado o homem cuja força está em ti,
em cujo coração se encontram os caminhos aplanados,
o qual, passando pelo vale árido,
faz dele um manancial;
de bênçãos o cobre a primeira chuva.*

*Vão indo de força em força;
cada um deles aparece diante de Deus em Sião.”*

(Salmos 84:4-7)

AGRADECIMENTOS

Ao Deus verdadeiro, fonte da minha vida, alegria e adoração; Jeovah-Nissi, do Hebraico - “O Senhor Deus que é a minha bandeira”, pelo que Ele é e pelo que Ele faz! A Ele seja toda glória e honra e louvor para todo o sempre. Amém!

Ao meu orientador, Professor Dr. Éder Cláudio Lima, hoje um amigo, pela compreensão, pela amizade, pela condução dos meus ideais e pela confiança que me dedicou.

“Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina.” Cora Coralina

Ao CNPq que apoiou meu projeto de pesquisa, financiando-o.

Aos membros do grupo de pesquisa do LATAMA (Laboratório de Tecnologia Ambiental e Analítica) do IQ-UFRGS, em especial a Betina, Thais Helena, Camila, Marta, Tatiana e Natali.

Ao Dr. Júlio César Pacheco Vaguetti, pela amizade dedicada.

A minha família, meus pais, Maria de Fátima e Vanderlei; minha irmã Renata, minha Madrinha Maria José, a minha avó Aguimar, mesmo tão longe... minha gratidão!

Meus mais sinceros agradecimentos aos irmãos da minha pequena congregação, Igreja Evangélica Luterana da Paz, pelas preces, pelo carinho, pelo apoio e amizade durante estes dois anos de trabalho acadêmico. Esta casa sempre será minha casa.

Ao meu sogro Ubirá e à minha sogra Maria Madalena por cada oração, por cada palavra de apoio e por todo carinho e amor a mim dedicados. Amo vocês.

Aos amigos que se tornaram irmãos, padrinhos, cunhados e sobrinhos, de longe e de perto, muito obrigado por compor parte da minha vida, por participar desta conquista partilhando de meus ideais.

TRABALHO GERADO

A PARTIR DOS RESULTADOS DESCRITOS NA DISSERTAÇÃO

Cardoso, Natali F. ; Pinto, Rodrigo B. ; Lima, Eder C. ; Calvete, Tatiana ; Amavisca, Camila V. ; Royer, Betina ; Cunha, Marta L. ; Fernandes, Thais H.M. ; Pinto, Isis S. . Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption. Desalination (Amsterdam), v. 269, p. 92-103, 2011.

[DOI: 10.1016/j.desal.2010.10.047](https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.10.047)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE TABELAS	XIV
RESUMO	XV
ABSTRACT	XVI
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 HISTÓRICO DOS CORANTES	5
3.2 DEFINIÇÃO DE CORANTES.....	6
3.3 CLASSIFICAÇÃO DOS CORANTES UTILIZADOS NA INDÚSTRIA TÊXTIL ..	6
3.3.1 Corantes Reativos.....	7
3.4 FIXAÇÃO DOS CORANTES.....	8
3.4.1 Interações Iônicas.....	8
3.4.2 Interações de Van der Waals.....	8
3.4.3 Ligações de Hidrogênio	8
3.4.4 Interações Covalentes.....	9
3.5 CONSEQUÊNCIAS DO USO DE CORANTES PELA INDÚSTRIA TÊXTIL.....	9
3.5.1 Aspectos Ecológicos e Toxicológicos:.....	9
3.6 TRATAMENTOS PARA A REMOÇÃO DE CORANTES EM EFLUENTES	11
3.6.1 Tratamento biológico	11
3.6.2 Tratamento químico	11
3.6.2.1 Oxidação.....	11
3.6.3 Tratamento físico-químico	12
3.6.3.1 Tratamento eletroquímico.....	12
3.6.4 Adsorção.....	12
3.7 ADSORVENTES.....	14

3.8	ADSORVENTE NATURAL: CASCA DA SEMENTE DO PINHÃO (<i>ARAUCARIA ANGUSTIFOLIA</i>).....	14
3.9	CARVÃO E CARVÃO ATIVADO	15
3.10	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	16
3.10.1	Modelo de Isoterma de Langmuir:	17
3.10.2	Modelo de Isoterma de Freundlich.....	17
3.10.3	Modelo de Isoterma de Sips	18
3.10.4	Modelo de Isoterma de Redlich-Peterson	18
3.11	MODELOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO	19
3.11.1	Modelo cinético de pseudo-primeira ordem:	19
3.11.2	Modelo cinético de pseudo-segunda ordem:.....	20
3.11.3	Modelo cinético Elovich (Quimiossorção):	20
3.11.4	Modelo de difusão intra-partícula:	21
3.11.5	Modelo de Ordem Fracionária	21
4	PARTE EXPERIMENTAL	22
4.1	MATERIAIS E MÉTODOS	22
4.1.1	Corante	22
4.2	PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES	23
4.3	CAPACIDADE DE REMOÇÃO DE CORANTES DE UM EFLUENTE SINTÉTICO	24
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	24
4.4.1	Análise Granulométrica.....	24
4.4.2	Determinação da Área Superficial Específica dos Adsorventes	25
4.4.3	Determinação do Volume e Distribuição dos Poros dos Adsorventes.....	26
4.4.4	Microscopia Eletrônica de Varredura	28
4.4.5	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho.....	28
4.4.6	Estudos de Adsorção	29
4.4.7	Avaliação Estatística dos Parâmetros Cinéticos e das Isotermas de Adsorção..	30

4.4.8	Potencial de Carga Zero (pH_{PZC}).....	31
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	31
5.2	EFEITOS DA ACIDEZ NA ADSORÇÃO	36
5.3	DOSAGEM DE ADSORVENTE	38
5.4	ESTUDOS CINÉTICOS.....	40
5.5	ESTUDOS DE EQUILÍBRIO	47
5.6	ESTUDOS TERMODINÂMICOS	54
5.7	TRATAMENTO DE SIMULADOS DE EFLUENTES DE UMA TINTURARIA..	56
6	CONCLUSÕES	59
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Processo de tintura do algodão contendo o grupo sulfatoetilsulfonila como centro reativo da molécula.	8
Figura 2.	Exemplo de uma ligação de hidrogênio envolvendo um corante sulfonado e um grupo carbonílico da fibra de lã.....	9
Figura 3.	Exemplo de uma interação covalente envolvendo um corante contendo grupos de saída (cloro ligado a triazina) e grupos hidroxila presentes na celulose da fibra de algodão.	9
Figura 4.	Fórmula estrutural plana do corante têxtil Preto de Remazol B (RB).	22
Figura 5.	Espectro de Infravermelho (FTIR) para PW.	33
Figura 6.	Espectro de Infravermelho (FTIR) para PW+RB.....	33
Figura 7.	Espectro de Infravermelho (FTIR) para AC-PW.	34
Figura 8.	Espectro de Infravermelho (FTIR) para AC-PW+RB.	34
Figura 9.	MEV para PW com ampliação de 2000×.	35
Figura 10.	MEV para AC-PW com ampliação de 2000×.....	35
Figura 11.	Efeito do pH sobre a remoção do corante RB partindo de soluções aquosas usando PW como adsorvente.	37
Figura 12.	Efeito do pH sobre a remoção do corante RB partindo de soluções aquosas usando AC-PW como adsorvente.....	37
Figura 13.	Efeito da massa de adsorvente sobre o percentual de remoção e quantidade adsorvida do corante RB usando PW como adsorvente.....	39
Figura 14.	Efeito da massa de adsorvente sobre o percentual de remoção e quantidade adsorvida do corante RB usando AC-PW como adsorvente.	39
Figura 15.	Modelos cinéticos para a adsorção de RB com concentração de 100 mg.L ⁻¹ por PW.	43
Figura 16.	Modelos cinéticos para a adsorção de RB com concentração de 200 mg.L ⁻¹ por PW.	43
Figura 17.	Modelo cinético de difusão intra-partícula para a adsorção de RB com concentração de 100 mg.L ⁻¹ por PW.....	44

Figura 18.	Modelo cinético de difusão intra-partícula para a adsorção de RB com concentração de 200 mg.L ⁻¹ por PW.....	44
Figura 19.	Modelos cinéticos para a adsorção de RB com concentração de 100 mg.L ⁻¹ por AC-PW.....	45
Figura 20.	Modelos cinéticos para a adsorção de RB com concentração de 200 mg.L ⁻¹ por AC-PW.....	45
Figura 21.	Modelo cinético de difusão intra-partícula para a adsorção de RB com concentração de 100 mg.L ⁻¹ por AC-PW.....	46
Figura 22.	Modelo cinético de difusão intra-partícula para a adsorção de RB com concentração de 200 mg.L ⁻¹ por AC-PW.....	46
Figura 23.	Isoterma de adsorção a 298 K do adsorvente PW em RB, usando o procedimento de adsorção por contato. Condições: massa de adsorvente 50,0 mg; pH 2,0 para PW e usando um tempo de contato de 12 h para PW.....	48
Figura 24.	Isoterma de adsorção a 303 K do adsorvente PW em RB, usando o procedimento de adsorção por contato. Condições: massa de adsorvente 50,0 mg; pH 2,0 para PW e usando um tempo de contato de 12 h para PW.....	49
Figura 25.	Isoterma de adsorção a 308 K do adsorvente PW em RB, usando o procedimento de adsorção por contato. Condições: massa de adsorvente 50,0 mg; pH 2,0 para PW e usando um tempo de contato de 12 h para PW.....	49
Figura 26.	Isoterma de adsorção a 313 K do adsorvente PW em RB, usando o procedimento de adsorção por contato. Condições: massa de adsorvente 50,0 mg; pH 2,0 para PW e usando um tempo de contato de 12 h para PW.....	50
Figura 27.	Isoterma de adsorção a 318 K do adsorvente PW em RB, usando o procedimento de adsorção por contato. Condições: massa de adsorvente 50,0 mg; pH 2,0 para PW e usando um tempo de contato de 12 h para PW.....	50
Figura 28.	Isoterma de adsorção a 323 K do adsorvente PW em RB, usando o procedimento de adsorção por contato. Condições: massa de adsorvente 50,0 mg; pH 2,0 para PW e usando um tempo de contato de 12 h para PW.....	51

Figura 29.	Isoterma de adsorção a 298 K do adsorvente AC-PW em RB, usando o procedimento de adsorção por contato. Condições: massa de adsorvente 50,0 mg; pH 6,0 para AC-PW e usando um tempo de contato de 4 h para AC-PW.	51
Figura 30.	Isoterma de adsorção a 303 K do adsorvente AC-PW em RB, usando o procedimento de adsorção por contato. Condições: massa de adsorvente 50,0 mg; pH 6,0 para AC-PW e usando um tempo de contato de 4 h para AC-PW.	52
Figura 31.	Isoterma de adsorção a 308 K do adsorvente AC-PW em RB, usando o procedimento de adsorção por contato. Condições: massa de adsorvente 50,0 mg; pH 6,0 para AC-PW e usando um tempo de contato de 4 h para AC-PW.	52
Figura 32.	Isoterma de adsorção a 313 K do adsorvente AC-PW em RB, usando o procedimento de adsorção por contato. Condições: massa de adsorvente 50,0 mg; pH 6,0 para AC-PW e usando um tempo de contato de 4 h para AC-PW.	53
Figura 33.	Isoterma de adsorção a 318 K do adsorvente AC-PW em RB, usando o procedimento de adsorção por contato. Condições: massa de adsorvente 50,0 mg; pH 6,0 para AC-PW e usando um tempo de contato de 4 h para AC-PW.	53
Figura 34.	Isoterma de adsorção a 323 K do adsorvente AC-PW em RB, usando o procedimento de adsorção por contato. Condições: massa de adsorvente 50,0 mg; pH 6,0 para AC-PW e usando um tempo de contato de 4 h para AC-PW.	54
Figura 35.	Espectro de UV-VIS de simulado de efluentes antes e após o tratamento de adsorção com PW em pH 2,0.	57
Figura 36.	Espectro de UV-VIS de simulado de efluentes antes e após o tratamento de adsorção com AC-PW em pH 2,0.	57
Figura 37.	Espectro de UV-VIS de simulado de efluentes antes e após o tratamento de adsorção com PW em pH 5,8.	58
Figura 38.	Espectro de UV-VIS de simulado de efluentes antes e após o tratamento de adsorção com AC-PW em pH 5,8.	58

LISTA DE TABELAS

Tabela I.	Composição química do efluente sintético	24
Tabela II.	Abertura das malhas da série de Tyler	25
Tabela III.	Parâmetros cinéticos para a remoção de RB usando PW e AC-PW como adsorventes.	42
Tabela IV.	Parâmetros da Isoterma de Sips para a adsorção de RB usando PW e AC-PW como adsorventes. Condições: massa de adsorvente 50,0 mg; pH 2,0 para PW e pH 6,0 para AC-PW.	48
Tabela V.	Parâmetros termodinâmicos da adsorção de RB nos adsorventes PW e AC-PW. Condições: massa de adsorvente 50,0 mg; pH 2,0 para PW e pH 6,0 para AC-PW e usando um tempo de contato de 12 e 4 h para PW e AC-PW, respectivamente.	55

RESUMO

A casca da semente do fruto da pinha (*Araucaria angustifolia*), *in natura* e na forma de carvão ativado foi testada como adsorvente para a remoção do corante têxtil Preto de Remazol B (RB) de efluentes aquosos. Os efeitos do tempo de agitação, da dosagem do adsorvente e o pH na capacidade de adsorção foram estudados. A adsorção do RB foram favoráveis em valores de pH variando entre 2,0 até 2,5 e de 2,0 até 7,0 para o biossorvente e o carvão ativado, respectivamente. O tempo de contato necessário para a obtenção do equilíbrio usando o biossorvente e o carvão ativado foram 12 e 4 horas, respectivamente, a 298 K. O modelo cinético de ordem-fracionária foi o que melhor se ajustou aos resultados experimentais, comparado a outros modelos. Os resultados de equilíbrio foram melhores ajustados através das isotermas de Sips, tanto usando o biossorvente quanto o carvão ativado. A entalpia e a entropia de adsorção do RB foram obtidas pelos experimentos de adsorção no intervalo de temperatura de 298 até 323 K. Simulações de efluentes de tinturaria foram feitos para averiguar a aplicabilidade proposta para os adsorventes no tratamento de efluentes.

ABSTRACT

Brazilian pine-fruit shells (*Araucaria angustifolia*) in natural form and as activated carbon were tested as adsorbents for the removal of remazol black B (RB) textile dye from aqueous effluents. The effects of shaking time, adsorbent dosage and pH on the adsorption capacity were studied. RB uptake was favorable at pH values ranging from 2.0 to 2.5 and from 2.0 to 7.0 for the biosorbent and the activated carbon, respectively. The contact time required to obtain the equilibrium using the biosorbent and the activated carbon was 12 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 the biosorbent as well as the activated carbon. The enthalpy and entropy of adsorption of RB were obtained from adsorption experiments ranging from 298 to 323 K. Simulated dyehouse effluents were used to check the applicability of the proposed adsorbents for effluent treatment.

1. INTRODUÇÃO

A água sempre foi considerada, por sua essencialidade, fonte inesgotável de vida e saúde para todos os seres vivos, dentre todos os povos. O rio, principal elemento da bacia hidrográfica - o conjunto de meios hídricos cujos cursos se interligam, fornece água para toda população, para as indústrias e seus processos de produção, para técnicas de irrigação aplicada à agricultura e para abastecimento da pecuária. Trata-se de um ecossistema complexo, que serve de berçário para muitas espécies e para a manutenção da vida na terra [1].

A oferta de água mudou de forma devastadora nos últimos anos e é perceptível em todos os cantos do planeta. A poluição atmosférica provoca superaquecimento. A redução da cobertura vegetal da terra, o uso abusivo dos recursos hídricos e a impermeabilização do solo, causada pela urbanização, pode ter interferido decisivamente no ciclo da água. A degradação dos recursos hídricos gera inúmeros prejuízos para a economia e para o meio ambiente. Poderíamos elencar, dentre as principais ações predatórias, as identificadas como mais danosas: o descarte de dejetos oriundos do beneficiamento do carvão e pelas atividades das usinas termoeletricas e a intensa e repetitiva utilização de agrotóxicos na agricultura e os resíduos/dejetos de toda a cadeia produtiva do criadouro ao abatedouro, depositados nos cursos d'água. Contribuem, ainda, para o agravamento do problema, o descarte indiscriminado dos resíduos sólidos domésticos e hospitalares; a emissão de poluentes oriundos das indústrias têxteis, que será tratado com maior cuidado neste estudo, além de citar as indústrias cerâmicas, moveleiras, metais-mecânicas, entre outras [1].

Na atualidade, o rigor das leis ambientais e a exigibilidade de sua aplicação mais severa, aliada ao esforço de instituições públicas e privadas, fez com que o depósito de lixo e os resíduos tóxicos despejados diretamente na água sejam considerados crimes na maioria dos países. Ações bem-sucedidas em países da Comunidade Européia, como França e Alemanha, que enfrentaram questões semelhantes, serviram de referência para o desenvolvimento de instituições que agem para proteção e na recuperação de bacias hidrográficas, através do tratamento dos efluentes domésticos e industriais [2, 3].

Segundo conclusão da Organização das Nações Unidas (ONU), baseada em pesquisas específicas, a água é o bem mais precioso do mundo nos dias de hoje. Uma resolução das Nações Unidas, aprovada no dia 28 de julho de 2010, declarou o acesso à água potável e ao saneamento básico um direito de todo ser humano. Segundo o documento votado pelos países-membros da ONU, na Assembleia Geral, é motivo de extrema preocupação o fato de 884 milhões de pessoas não terem acesso à água potável e/ou saneamento básico (Assembleia

Geral da ONU N° 10.967 “General Assembly Adopts Resolution Recognizing Access to Clean Water, Sanitation”).

Segundo o IBGE, entre 2000 e 2008, o percentual de municípios que descarta esgoto doméstico em vazadouros a céu aberto caiu de 72,3% para 50,8% [4]. Mesmo sendo uma queda considerável nos índices - 21,5%, ainda estamos longe de obter melhor qualidade em nossos rios, lagos e açudes, que são os responsáveis por nosso abastecimento de água. Outro fato alarmante nesta pesquisa é que apenas 28,5% dos municípios brasileiros com esgotamento por rede geral realiza o tratamento de esgotos, o que pode ser constatado pela reportagem do Jornal a Folha de São Paulo do dia 25 de julho de 2004 [5], onde mostram que os esgotos doméstico e industriais encarecem o tratamento da água na grande São Paulo; conforme a matéria, o custo para o tratamento de água nos rios chega a ter aumentos de 133% devido à poluição no sistema de águas.

Pode-se dizer, concretamente, que o Brasil é o país mais rico em água disponível do planeta e pode-se dizer, também, que nossa água é de boa qualidade porque nossa abundância ainda não foi afetada em demasiado pela nossa irresponsabilidade no uso de nossa maior riqueza. É simples avaliar que não temos problemas tão graves e ainda a mídia não propaga com tão grande veemência esse problema, como a imprensa e os órgãos governamentais europeus, porque ainda temos tantos mananciais intocados, seja no meio da Amazônia ou no berço pantaneiro.

Dentre os maiores poluidores de nossos recursos hídricos encontramos as indústrias têxteis, produtoras de grandes quantidades de efluentes contendo corantes sintéticos que, em sua maioria não são biodegradáveis e também outros produtos químicos, tanto orgânicos quanto inorgânicos que despejados em rios, lagos, córregos e açudes, provocam a morte da flora aquática, pois impedem a penetração da luz reduzindo a fotossíntese da flora aquática e causando também a destruição da fauna aquática devido à baixa quantidade de oxigênio dissolvido na água [6].

Efluentes provenientes da indústria de corante ou de processos envolvendo tingimento têxteis não tratados convenientemente, antes de serem lançados em águas naturais, são capazes de atingir reservatórios e estações de tratamento de água sendo uma preocupação ecológica mais emergente. Esses efluentes, em sua maioria, são rejeitos de diversas substâncias químicas (corantes, umectantes, antiespumantes, eletrólitos, dispersantes, óleos lubrificantes e de equipamentos, etc.) as quais são utilizadas nas etapas de montagem e fixação, sendo os corantes, os mais preocupantes; estima-se que atualmente cerca de 8.000 tipos de corantes estão disponíveis para a indústria têxtil [7, 8].

Corante Reativo é uma classe de corante que apresenta grupos sulfatoetilsulfona e grupos clorotriazinila para a fixação desses nas fibras têxteis. Alguns problemas envolvendo a classe de corantes reativos são preocupantes, principalmente, se considerarmos que este grupo de corantes constitui-se em um dos mais utilizados no Brasil para a tintura do algodão [9], e o setor têxtil e de vestuário no Brasil, representa a força produtiva de 30 mil empresas instaladas por todo o território nacional, empresas de todos os portes que empregam mais de 1,7 milhão de trabalhadores e geram, todas juntas, um faturamento anual de 47 bilhões de dólares [10].

Do ponto de vista ambiental, a remoção de corantes do banho de lavagem é um dos grandes problemas do setor têxtil. Estima-se que aproximadamente 15% da produção mundial de corantes é descartada no meio ambiente, seja durante a síntese, processamento ou aplicação desses corantes [7, 11, 12]. Isso é muito preocupante, se considerarmos que isso representa um lançamento de cerca de 1,20 toneladas por dia desta classe de compostos para o meio ambiente. A principal fonte desta perda corresponde à incompleta fixação dos corantes, durante a etapa de tingimento das fibras têxteis [13].

Os corantes azóicos são compostos aromáticos onde anéis benzênicos encontram-se ligados por um ou mais grupos (-N=N-), esses são a maior e mais importante classe de corantes sintéticos utilizados em aplicações comerciais. A indústria têxtil responde por dois terços do mercado total do corante e durante o processo de tingimento, cerca de 10 a 15% dos corantes utilizados são libertados em águas residuais. A presença desses corantes em ecossistemas aquosos são a causa de sérias preocupações ambientais e de saúde. Vários métodos são usados para tratar efluentes têxteis para obter a descoloração [14], entre eles a adsorção por carvão ativado, por derivados de celulose e por derivados de lignina.

Os métodos de adsorção [15] têm se baseado na remoção do corante através da passagem da amostra em carvão ativo, derivados de celulose, entre outros, onde as moléculas do corante interagem com os grupos funcionais do adsorvente.

Tem-se visto que a utilização de adsorventes a partir de materiais alternativos e de baixo custo, ou seja, cinzas de bagaço de cana [18, 19], cascas carbonizadas [18], sedimento de esgoto carbonizado [18], arbustos [20], serragem de madeira [40], casca de eucalipto [18], turfa [18], musgos [18], mistura de resíduos de biogás [17], mistura de resíduos de carvão [21], sedimento reciclado de alumínio [24], solos [20, 22, 23], bagaço de maçã [25], palha de trigo [25], cinzas volantes [18,26], raízes de plantas aquáticas [27], casca de laranja [17, 28], casca de tangerina [16], cascas de maracujá [16], casca de banana [17], casca de amendoim [29], microorganismos tipo fungos [17, 18], bactérias [18], algas [30], quitina [18], quitosana

[31], borra de café [32], casca de arroz [18] e cinzas de casca de arroz [33], em sua forma *in natura* ou na forma de carvão ativado, tem se mostrado muito eficiente na remoção de corantes de efluentes da indústria têxtil, e isso demonstra que com recursos relativamente baixos é possível minimizar a agressão aos recursos hídricos de nosso planeta.

A *Araucaria angustifolia syn Araucaria brasiliensis* é uma árvore de aproximadamente 30-52 m do gênero *Araucaria* e são espécies típicas do sul e do sudeste do Brasil, podendo também ser encontradas no leste da Argentina [16]. A florada da *Araucaria angustifolia* produz cachos recobertos por escamas, que são chamados de pinhas. Cada uma destas pinhas apresenta um diâmetro de 10 a 25 cm e contém de 700 a 1200 escamas com aproximadamente 150 sementes, chamadas de pinhões, pesando de 4 a 7 Kg [16].

Portanto, o biossorvente escolhido, a casca da semente do fruto do pinheiro brasileiro ou subproduto do pinheiro-do-paraná (*Araucaria angustifolia*), ou simplesmente a casca do pinhão, é riquíssima em celulose e derivados de lignina, o que nos fez acreditar que os resultados dos estudos realizados seriam satisfatórios, utilizando-se preparo, métodos e temperatura adequados [16].

É importante crer que o desenvolvimento tecnológico que tanto nos traz benefícios e agrega riquezas econômicas possam representar um meio de destruição desmedida do planeta. A riqueza econômica do mundo deve resultar de desenvolvimento aliado à tecnologia consciente, limpa, e respeito pela sobrevivência das gerações futuras.

2 OBJETIVOS

A presente pesquisa objetiva produzir adsorventes para promover adsorção de corantes de efluentes têxteis. O método utilizado é a adsorção por batelada utilizando resíduos de origem vegetal e carvão ativado. Objetivos específicos:

- Desenvolver adsorventes, com alta capacidade de adsorção e 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 de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich (quimiossorção) e difusão intra-partícula;
- Determinar as isotermas de equilíbrio para a adsorção de corantes têxteis ajustando os resultados experimentais aos modelos teóricos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson;

- Contribuir para a pesquisa de materiais ecologicamente corretos que estabeleçam tecnologias mais limpas tanto na preparação de adsorventes como em sua aplicação;
- Avaliar a capacidade de remoção de corantes em um efluente sintético.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 HISTÓRICO DOS CORANTES

Não é possível dar exatidão sobre a origem dos primeiros corantes utilizados para o tingimento de tecidos. Entretanto, existem indicações de seu uso pelo homem desde os primórdios das antigas civilizações, sendo que, a presença foi detectada nas pinturas em cavernas. Sabe-se que os caçadores do Período Glacial pintavam com fuligem e ocre as paredes das cavernas reservadas ao culto, criando obras que resistem há milênios, em amostras de tecidos de tumbas egípcias e em antigos hieróglifos [34].

O primeiro corante a ser conhecido pela humanidade foi o **Negro de Fumo** (*Carbon Black*). O negro de fumo consiste em carvão leve, finamente pulverizado – fuligem - que se obtêm por combustão incompleta de compostos orgânicos, tais como resinas, alcatrões e, sobretudo, acetileno. As suas aplicações são diversas, ressaltando entre elas a utilização em pintura e no fabrico de tintas [35]. Na Antiguidade, foram produzidos os primeiros corantes inorgânicos sintéticos, como o **Azul Egípcio**; os antigos artesãos egípcios esmagavam areia com sal e acrescentavam um pouco de pedra calcária pulverizada e cobre. Essa mistura, quando aquecida, produzia a cobertura azul brilhante característica da faiança, sendo esta uma forma de cerâmica branca, que possui uma massa cerâmica menos rica em caulim do que a porcelana e é associada a argilas mais plásticas. São massas porosas de coloração branca ou marfim e precisam de posterior vitrificação [36], estes materiais eram misturados em proporções diferentes para criar o “azul egípcio” que também foi usado para fazer objetos com uma superfície azul sem brilho, similar na aparência à pedra preciosa chamada lápis-lazúli [37].

Até a metade do século XIX só existiam pigmentos naturais provenientes de vegetais, insetos, moluscos e minerais, cujas fórmulas de extração e aplicação eram guardadas secretamente. A grande revolução na história desses compostos ocorreu quando o químico inglês William H. Perkin (1838-1907) descobriu em 1856 o primeiro corante sintético *Mauve* ou Malva que é o resíduo sólido do coque da anilina com o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$). Este precipitado, em solução alcoólica, apresentou uma cor púrpura muito semelhante ao

corante natural Púrpura de Tiro, extraído de moluscos encontrados na ilha de Tiro. Esse foi o primeiro passo para a produção de corantes orgânicos sintéticos em grande escala [38, 34].

No fim do século XIX, fabricantes de **corantes sintéticos** estabeleceram-se na Alemanha, Inglaterra, França e Suíça, suprimindo as necessidades das indústrias que, na época, fabricavam tecidos, couro e papel [39]. Diante disso, conclui-se claramente a importância, necessidade e extremo uso do corante sintético pela humanidade através dos tempos.

3.2 DEFINIÇÃO DE CORANTES

Por sua definição, os corantes podem ser definidos como substâncias intensamente coloridas que quando aplicadas a um material lhe conferem cor. Sendo que esses se apresentam retidos no material através dos processos de: adsorção, solução, retenção mecânica ou por ligações químicas iônicas ou covalentes [41].

3.3 CLASSIFICAÇÃO DOS CORANTES UTILIZADOS NA INDÚSTRIA TÊXTIL

Os corantes têxteis podem ser classificados como:

- a) Corantes básicos: também conhecidos como corantes catiônicos, por apresentarem cargas positivas em sua estrutura e apresentam grande solubilidade em água. Os corantes básicos dividem-se em diversas classes químicas: azo, antraquinona, triarilmetano, triazina, oxima, acridina e quinolina [42].
- b) Corantes ácidos: também chamados de corantes aniônicos, por apresentarem cargas negativas em sua estrutura. Muitos dos corantes ácidos são sais de ácido sulfônico. Estes são solúveis em água. Quimicamente os corantes ácidos são classificados em azo, antraquinona, trimetilmetano, xanteno, nitro, quinolina e ftalocianinas [42].
- c) Corantes diretos: são corantes aniônicos solúveis em água e diferem dos corantes ácidos por apresentarem alta afinidade por fibras celulósicas. A maioria são azo-compostos, similares a constituição dos corantes ácidos, não existindo uma clara delimitação entre as duas classes. São aplicados em fibras celulósicas, viscose e polinósica [42].
- d) Mordentes: nesta categoria incluem-se muitos corantes, naturais e sintéticos. O corante mordente se liga à fibra têxtil por meio de um mordente, o qual pode ser uma substância orgânica ou inorgânica. O mordente inorgânico mais comumente utilizado é o cromo, na forma de óxido; mordente orgânico é o ácido tânico. São aplicados no tingimento de fibras celulósicas, proteicas e poliamida [42].

- e) Corantes ao enxofre: uma característica principal desta classe é presença de enxofre na molécula. São insolúveis em água, mas podem ser dissolvidos em uma solução de sulfito de sódio (Na_2SO_3) ou de hidrossulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) que atuam como agentes redutores [42].
- f) Corantes de cuba: são corantes insolúveis em água e podem ser convertidos em compostos leuco-solúveis, por ação de um meio alcalino (NaOH) e um agente redutor, como exemplo o hidrossulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$). Esses corantes tem afinidade com a celulose, são absorvidos pela fibra e subsequentemente oxidados quando expostos ao ar formando um pigmento insolúvel no interior da fibra [42].
- g) Corantes dispersos: são denominados corantes não-iônicos. São suspensões de compostos orgânicos insolúveis em água finamente divididos. São aplicados em fibras sintéticas, como poliéster, nylon, diacetato de celulose e fibras acrílicas [42].
- h) Corantes reativos: são compostos que contém um ou mais grupos reativos capazes de formar ligações covalentes, através de reações de substituição, com sítios reativos de substratos como fibras celulósicas, fibras proteicas e poliamidas [42].

3.3.1 Corantes Reativos

São corantes que contém um grupo eletrofilico capaz de formar ligações covalentes com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e também, com grupos amino das poliamidas. Existem numerosos tipos de corantes reativos, porém, os principais contém a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos. Neste tipo de corante, a reação química se processa diretamente através da substituição do grupo nucleofilico pelo grupo hidroxila da celulose. Um exemplo é aquele do tingimento usando compostos contendo sulfatoetilsulfona, como exemplo o corante preto reativo 5, cuja adição do corante à fibra requer apenas a prévia eliminação do grupo sulfato em meio alcalino gerando o composto vinilsulfona [9], como exemplificado na figura abaixo:

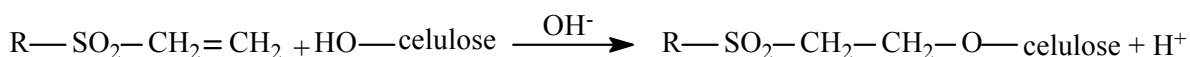
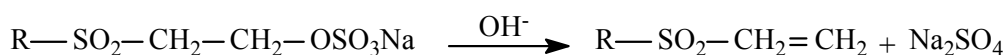


Figura 1. Processo de tintura do algodão contendo o grupo sulfatoetilsulfonila como centro reativo da molécula.

Esta classe de corantes apresenta como característica uma alta solubilidade em água e a formação de ligações covalentes entre o corante e a fibra. Este tipo de ligação confere maior estabilidade na cor do tecido tingido quando comparado a outros tipos de corantes em que o processo de coloração é realizado através de ligações mais fracas entre o corante e a fibra em questão [43].

3.4 FIXAÇÃO DOS CORANTES

A fixação da molécula do corante as fibras têxteis geralmente é feita em solução aquosa e envolve basicamente um destes quatro tipos de interação: iônica, de Van der Waals, ligação de hidrogênio e ligação covalente.

3.4.1 Interações Iônicas

São tingimentos baseados em interações mútuas entre as cargas iônicas presentes na fibra e as cargas iônicas da molécula do corante. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura da lã, seda e poliamida [9].

3.4.2 Interações de Van der Waals

São tingimentos baseados na interação proveniente da aproximação máxima entre orbitais π do corante e da molécula da fibra, de tal modo que as moléculas do corante são fixadas firmemente sobre a fibra por um processo de afinidade, sem formar uma ligação propriamente dita. Esta atração é especialmente efetiva quando a molécula do corante é linear/longa e/ou achatada e pode assim se aproximar o máximo possível da molécula da fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura de lã e poliéster com corantes com alta afinidade por celulose [9].

3.4.3 Ligações de Hidrogênio

São tinturas provenientes da ligação entre átomos de hidrogênio covalentemente ligados no corante e pares de elétrons livres de átomos doadores em centros presentes na fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontradas na tintura de lã, seda e fibras sintéticas como acetato de celulose [9].

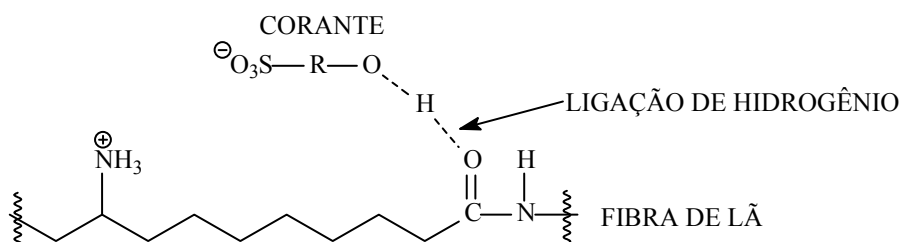


Figura 2. Exemplo de uma ligação de hidrogênio envolvendo um corante sulfonado e um grupo carbonílico da fibra de lã.

3.4.4 Interações Covalentes

São provenientes da formação de uma ligação covalente entre a molécula do corante contendo um bom grupo de saída e grupos nucleofílicos localizados nas fibras, caracterizando assim uma reação de substituição nucleofílica. Este tipo de interação ocorre com corantes reativos. Exemplos característicos deste tipo de interação são tinturas de fibra de algodão [9].

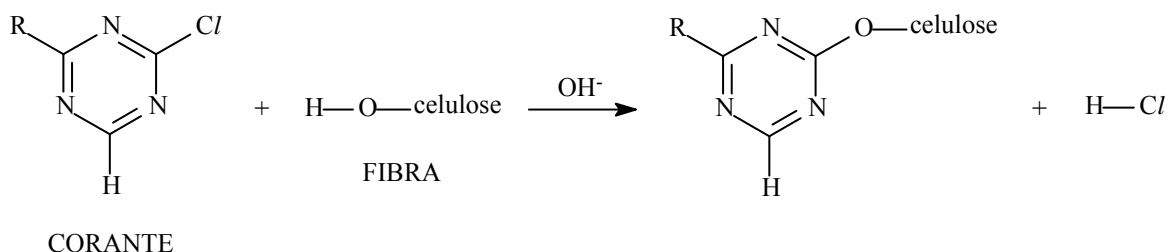


Figura 3. Exemplo de uma interação covalente envolvendo um corante contendo grupos de saída (cloro ligado a triazina) e grupos hidroxila presentes na celulose da fibra de algodão.

3.5 CONSEQUÊNCIAS DO USO DE CORANTES PELA INDÚSTRIA TÊXTIL

A utilização de corantes reativos em grande escala pela indústria têxtil ocasiona a produção de um grande volume de efluentes contaminados durante o tingimento de tecidos. Esta contaminação se dá pelas perdas ocorridas durante o processo de lavagem/fixação do corante às fibras e pode ser facilmente detectada sem o auxílio de instrumentos, sendo visível mesmo em concentrações tão baixas quanto 1 mg.L^{-1} .

Diante disto, uma pequena quantidade de corantes lançada em meios aquáticos promove uma alteração na coloração da água, gerando comprometimento do sistema aquático [9]. Este fato tornou-se um dos aspectos mais importantes do ponto de vista ambiental, uma vez que alterações ecológicas e toxicológicas podem ser observadas após a contaminação de efluentes gerados pelo uso de corantes em indústrias têxteis [44, 45].

3.5.1 Aspectos Ecológicos e Toxicológicos:

Sempre que não houver tratamento adequado dos efluentes das indústrias têxteis ou da indústria de corantes, tais efluentes poderão atingir reservatórios e estações de tratamento de água e isto poderá colocar em risco todo o sistema aquático, gerando, um comprometimento

ecológico e toxicológico, de acordo com o volume de efluente que for descartado no ambiente [9].

A contaminação dos sistemas aquáticos por efluentes não tratados contendo corantes possui características visuais e organolépticas diferenciadas daquelas dos sistemas de água potável e não poderão ser utilizados para o consumo humano ou seu uso de um modo geral, pelo simples fato de que há uma redução drástica na transparência da água e também alteração de sua cor [44].

A alta solubilidade dos corantes reativos proporciona alta biodisponibilidade que possibilita a contaminação aos seres vivos. Essa contaminação pode ocorrer pela reação destes corantes reativos com substâncias que contenham grupos amina e hidroxila [44].

Se uma pessoa for exposta a estes efluentes poderá apresentar riscos no sistema respiratório, tais como: asma e rinite alérgica, porém, os efeitos mais graves e comprometedores são aqueles resultantes de dermatites, irritações e alergias pelo contato contínuo com estes resíduos que se desprendem das fibras e que ficam em contato direto com as zonas cutâneas sujeitas à transpiração, entretanto, um risco muito maior a saúde ocorre quando estes compostos são ingeridos, isto por que, corantes se catalisados por enzimas específicas do organismo, podem gerar substâncias com propriedades carcinogênicas e mutagênicas, como por exemplo, toluidinas, benzidinas, radicais ativos, entre outros. Portanto, conclui-se que, a exposição humana a estes produtos, seja através da pele, vias respiratórias ou via oral acarretam altos riscos toxicológicos [9, 44, 45].

Pode-se afirmar então que os corantes reativos descartados e presentes em sistemas aquáticos provocam a alteração do mais importante processo realizado pela flora aquática – ou seja, ao impedir a penetração da luz solar dificulta a atividade de fotossíntese pela turbidez da água – ou mesmo, trazendo sérios e comprometedores riscos a saúde humana, através de sua fácil solubilidade e também simples absorção pelo organismo; estes efluentes promovem, ainda, distúrbios na solubilidade dos gases, causando danos ao sistema respiratório de pequenos organismos aquáticos provocando ainda a desorganização de seus locais habituais de desova e refúgio [44, 16].

O impacto destrutivo dos efluentes de corantes na qualidade da água e em ecossistemas aquáticos permanece por cerca de 50 anos na biota terrestre e aquática, pondo em risco a estabilidade desses sistemas e todo conjunto vivo ao seu redor [9].

3.6 TRATAMENTOS PARA A REMOÇÃO DE CORANTES EM EFLUENTES

A alta estabilidade apresentada pelos corantes têxteis é um dos maiores problemas observados no tratamento de efluentes da indústria têxtil, sendo esses corantes extremamente resistentes à luz e a agentes oxidantes moderados, logo o desenvolvimento de uma tecnologia adequada para o tratamento de efluentes, tem sido objeto de grande interesse nos últimos anos pela comunidade científica.

Vários métodos para a remoção de coloração de efluentes vêm sendo utilizados, os quais podem ser divididos em: biológicos, químicos e físico-químicos. Dentre eles, alguns dos encontrados na literatura, são citados a seguir.

3.6.1 Tratamento biológico

O tratamento biológico é geralmente a alternativa mais econômica quando comparado com outros processos químicos e físico-químicos [46, 17]. Alguns métodos de biodegradação, tais como descoloração por fungos, algas e bactérias, adsorção por biomassa microbiana e sistemas de bioremediação, são frequentemente aplicados para tratamento de efluentes industriais, pois muitos microrganismos como bactérias, algas e fungos são capazes de acumular e degradar diferentes poluentes [47]. Entretanto, suas aplicações são geralmente restritas. O tratamento biológico requer uma grande extensão de área e é limitado pela sensibilidade das variações climáticas, bem como pela toxicidade de alguns produtos químicos e os resíduos gerados por estes organismos. Uma vantagem do tratamento biológico sobre outros métodos de tratamentos físicos e químicos é que grande parte do material orgânico presente, que é medido por testes de Demanda Química de Oxigênio (DQO), pode ser convertido em material sólido [47].

3.6.2 Tratamento químico

Alguns métodos químicos para tratamento de efluentes industriais incluem coagulação ou floculação [48], combinados com flotação e filtração, métodos de oxidações convencionais por agentes oxidantes [50], ozonização [49, 50]. Estas técnicas químicas são geralmente dispendiosas e, embora o corante seja removido, ocorre geração de lodos, que é outro resíduo. Existe também a possibilidade de um problema de poluição secundária aparecer devido ao excessivo uso de produtos químicos.

3.6.2.1 Oxidação

O processo químico de oxidação para remoção de cor geralmente é o mais usado devido ao seu simples manejo. Os corantes modernos são resistentes a condições moderadas

de oxidação, como ocorre em sistemas de tratamento biológico. Então, uma remoção de cor adequada deve ser realizada por agentes oxidantes mais poderosos, como por exemplo ozônio [49, 50] ou até mesmo pelo processo de decomposição oxidativa utilizando processo Fenton, apresentando eficácia consideravelmente satisfatória [50].

3.6.3 Tratamento físico-químico

Diferentes métodos físicos são também amplamente usados para a remoção de cor, tais como processos eletroquímicos [47] processos de filtração com membrana [51] (nanofiltração, osmose reversa, eletrodialise), troca iônica e técnicas de adsorção por carvão ativado, por exemplo [52]. A maior inconveniência do processo de membrana é o custo da realização do processo e o custo de reposição periódica da membrana, inviabilizando economicamente sua utilização.

3.6.3.1 Tratamento eletroquímico

O tratamento eletroquímico de efluentes coloridos é considerado um processo moderno e um método poderoso de controle de poluição, oferecendo boa eficiência de remoção. Este processo não requer nenhum tipo de produto químico adicional. Os equipamentos necessários e a operação são geralmente simples. Porém, são processos que podem promover a formação de substâncias indesejáveis que podem ser mais nocivos do que as espécies iniciais do processo [9].

3.6.4 Adsorção

De acordo com a literatura, a adsorção em fase sólida é um dos métodos mais eficientes para remoção de corantes presentes em efluentes. O processo de adsorção sólido-líquido explora a capacidade que certos sólidos apresentam em concentrar na sua superfície substâncias específicas presentes em soluções aquosas. Dessa forma, os componentes das soluções aquosas podem ser separados. O material inicial a ser adsorvido é o adsorvato, e o material sólido onde em sua superfície ocorre a adsorção é chamado de adsorvente. Devido às diferentes forças de interações envolvidas no fenômeno de adsorção, este geralmente apresenta duas denominações: física (fisiossorção) ou química (quimiossorção). Adsorção física, ou adsorção de Van der Waals, é um fenômeno reversível. A fisiossorção é o resultado de forças intermoleculares de atração relativamente fracas entre as moléculas do sólido e a substância adsorvida [53, 54].

Adsorção química é o resultado da interação química oriunda de uma reação de substituição entre o sólido e a substância adsorvida. O processo é frequentemente irreversível.

Na quimiossorção as forças de interação adsorvato-adsorvente são relativamente superiores quando comparadas às forças observadas na adsorção física, sendo que nessa ocorre à formação de uma ligação química entre a molécula do adsorvato e a superfície do adsorvente. A descoloração do efluente é o resultado de dois mecanismos, a adsorção e a troca iônica (sítios com cargas no adsorvente) e é influenciada por fatores físico-químicos, tais como a interação entre adsorvato e o adsorvente, área superficial do adsorvente, tamanho de partícula, tamanho de poros do adsorvente, temperatura, acidez da solução do adsorvato (pH) e tempo de contato entre adsorvente e adsorvato.

A adsorção é atualmente considerada superior a outras técnicas tanto para reutilização de águas como para regeneração de muitos adsorventes após seu uso. Contudo, o princípio de um processo de adsorção eficiente consiste na escolha de um adsorvente com alta capacidade de adsorção e elevada eficiência para a remoção do adsorvato. Este deve estar disponível a um baixo custo e em grandes quantidades. O adsorvente mais utilizado para remoção de corantes é o carvão ativado devido a sua eficiência e grande área superficial [49, 55, 56]. Esta capacidade é devida, principalmente, por sua estrutura de poros, o que dá ao adsorvente uma grande área superficial e um volume médio de poros apropriado. Ao mesmo tempo, sua natureza química permite que sua superfície seja facilmente modificada por tratamento químico melhorando assim suas propriedades [55, 52]. Contudo, o carvão ativado apresenta desvantagens, tais como o alto custo, ineficiência com alguns tipos de corantes, e em alguns casos existe certa dificuldade no processo de regeneração com perda de adsorvente [56].

Recentemente, devido a estes inconvenientes encontrados no uso do carvão ativado, pesquisadores procuram produzir adsorventes alternativos para substituí-lo. A atenção tem sido direcionada para vários materiais sólidos naturais capazes de remover poluentes de água contaminada a um custo relativamente baixo. Um adsorvente pode ser considerado de baixo custo, se ele requerer pouco processamento para ser empregado; estar disponível em abundância (na natureza ou ser um subproduto industrial).

Dentre os adsorventes a partir de materiais alternativos e de baixo custo, podemos apontar cinzas de bagaço de cana [18, 19], cascas carbonizadas [18], sedimento de esgoto carbonizado [18], arbustos [20], serragem de madeira [40], casca de eucalipto [18], turfa [18], musgos [18], mistura de resíduos de biogás [17], solos [20, 22, 23], bagaço de maçã [25], palha de trigo [25], cinzas volantes [18,26], raízes de plantas aquáticas [27], casca de laranja [17, 28], casca de tangerina [16], cascas de maracujá [16], casca de banana [17], casca de amendoim [29], microorganismos tipo fungos [17, 18], bactérias [18], algas [30], quitina [18], quitosana [31], borra de café [32], casca de arroz [18] e cinzas de casca de arroz [33].

Outro adsorvente alternativo usado como alternativa para a remoção de cor de efluentes industriais é a casca da semente do pinhão brasileiro (*Araucaria angustifolia*), cujo o qual será objeto de estudo neste trabalho.

3.7 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 [57,58].

Dentre os adsorventes mais empregados industrialmente destacam-se o carvão ativado, a alumina ativada, a sílica gel, as peneiras moleculares e algumas argilas ativadas [59]. Uma variedade de estudos disponíveis na literatura apresenta a adsorção de corantes com os mais diversos materiais. Al-Degs e colaboradores [60] utilizaram carvão ativado granular para extrair corantes reativos, Dallago e Smaniotto [61] removeram corantes reativos de soluções aquosas por adsorção em aparas de couro natural e wet blue. Özcan e Özcan [62], por sua vez, estudaram a adsorção de corantes ácidos em argila bentonita ativada por ácido sulfúrico, enquanto que Bilgic [63] utilizou argilas bentonita e sepiolita, para remoção de corante básico.

Demirbas [64] apresentou uma revisão que avalia a viabilidade de empregar resíduos agrícolas como adsorventes, procurando diminuir ao máximo a contaminação do efluente [65,66]. Muitos adsorventes podem ser regenerados após o uso ou permanecerem armazenados em locais secos, sem causar danos ao meio-ambiente [67,68].

3.8 ADSORVENTE NATURAL: CASCA DA SEMENTE DO PINHÃO (*ARAUCARIA ANGUSTIFOLIA*)

A *Araucaria angustifolia syn Araucaria brasiliensis*, é uma espécie da família *Araucariaceae*. É uma gimnosperma e pode atingir até 52 m de altura. São espécies exclusivas do hemisfério sul, abrangendo o sul e o sudeste do Brasil, bem como o leste da Argentina [69, 70].

A florada da *Araucaria angustifolia* produz cachos recobertos por escamas, que são chamadas de pinhas. A árvore produz 40 pinhas por ano ao longo de sua vida (que pode chegar a 200 anos). Cada pinha apresenta um diâmetro que varia de 10 a 25 cm, peso de 4 a 7 Kg e contém de 100 a 150 sementes - o pinhão. São chamados pseudo-frutos e são muito nutritivos, servindo de alimento a aves, animais selvagens e ao homem [71].

A *Araucaria angustifolia* cresce em solo fértil e profundo, em climas tropical úmido, subtropical úmido e subtropical de altitude, geralmente em altitudes superiores a 500 m e atingem bom desenvolvimento em aproximadamente 50 anos. O pinhão é utilizado na culinária e é largamente consumido no Brasil, principalmente no sul e no sudeste, sua casca geralmente é descartada e leva muito tempo para se decompor. Anualmente no Brasil, são descartadas aproximadamente 15 toneladas em cascas de semente de pinhão [69, 71].

Estas cascas são fontes de lignina e celulose que são materiais muito utilizados nos processos de adsorção devido à presença de grupos fenólicos e de hidroxilas [69, 71].

3.9 CARVÃO E CARVÃO ATIVADO

Carvões são rochas sólidas caracterizadas por uma alta quantidade 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) [72].

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) [72].

O carvão ativado é uma forma porosa de carvão, de origem animal, vegetal ou mineral, que apresenta sítios reativos, grupos hidroxílica por exemplo. 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 [73].

Quase todos os materiais que possuem alto teor de carbono podem ser carbonizados e ativados. Os precursores mais 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 [74,75]. 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 [74].

A partícula de carvão ativado é formada por uma complexa rede de poros classificados, segundo a IUPAC [76], 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 de forma mais frequente. 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 [76].

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 [74].

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.

3.10 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Uma descrição matemática exata da capacidade de adsorção no equilíbrio é indispensável para prever a confiabilidade dos parâmetros de adsorção e a comparação quantitativa do comportamento de adsorção para os diferentes sistemas de adsorção ou para as várias condições dentro de um mesmo sistema, para isto, são usadas as isotermas de adsorção

que representam as relações do equilíbrio entre a concentração de um componente na fase líquida e nas partículas do adsorvente numa determinada temperatura [77].

Estes parâmetros utilizados nas isotermas de equilíbrio geralmente fornecem percepções sobre a adsorção, ambas sobre o mecanismo de sorção e propriedades superficiais bem como a afinidade do adsorvente. Deste modo, pode-se dizer que são muito importantes para estabelecer uma correlação mais adequada das curvas de equilíbrio de adsorção, aperfeiçoando as condições para projetar sistemas de adsorção.

Existem muitas equações para analisar os dados experimentais de equilíbrio de adsorção. Neste trabalho foram testados quatro modelos de isotermas: Langmuir [78], Freundlich [79], Sips [80] e Redlich-Peterson [81].

3.10.1 Modelo de Isoterma de Langmuir:

Este modelo de isoterma está baseado na hipótese de que os adsorvatos são quimicamente adsorvidos por um número fixo de sítios bem definidos, sendo que cada sítio pode reter somente uma única espécie adsorvente, todos os sítios são energeticamente equivalentes e não há interação entre as espécies adsorventes.

A isoterma de Langmuir [78] é representada pela equação:

$$q_e = \frac{Q_{m\acute{a}x} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{Equação 1}$$

onde:

- 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 equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);
- $Q_{m\acute{a}x}$ é a capacidade máxima de adsorção do material ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) admitindo uma monocamada de recobrimento do adsorvato sobre o adsorvente;
- K_L é a constante de equilíbrio de Langmuir relacionada com a energia livre de adsorção ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) e cresce com o aumento das forças das ligações da adsorção.

3.10.2 Modelo de Isoterma de Freundlich

Este modelo de isoterma foi desenvolvido para superfícies heterogêneas de uma forma empírica. 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 [79]. Esse modelo não prevê saturação do adsorvente.

A isoterma de Freundlich [79] é representada pela equação:

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

onde:

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

3.10.3 Modelo de Isoterma de Sips

Este modelo de isoterma é a combinação do modelo de Langmuir com o de Freundlich [80].

A isoterma de Sips [80] é representada pela equação:

$$q_e = \frac{Q_{\text{máx}} \cdot K_S \cdot C_e^{\frac{1}{n_S}}}{1 + K_S \cdot C_e^{\frac{1}{n_S}}} \quad \text{Equação 3}$$

onde:

- K_S é a constante de equilíbrio de adsorção de Sips relacionada com a constante de afinidade ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{-1/n_S}$;
- $Q_{\text{máx}}$ 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 [79].

3.10.4 Modelo de Isoterma de Redlich-Peterson

Este modelo descreve uma isoterma de equilíbrio através da seguinte equação:

$$q_e = \frac{K_{RP} \cdot C_e}{1 + a_{RP} \cdot C_e^g}, \text{ sendo } 0 \leq g \leq 1 \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

- K_{RP} e a_{RP} são as constantes de Redlich-Peterson, com as respectivas unidades ($L.g^{-1}$) e $(mg.L^{-1})^{-g}$;
- 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 ($mg.g^{-1}$).

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 [81].

3.11 MODELOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO

O estudo da cinética de adsorção é muito importante, devido ao fato de fornecer informações a respeito do mecanismo da reação de adsorção, permitindo avaliar a eficácia do processo. Para caracterizar o comportamento cinético da adsorção é necessário determinar como varia a taxa de adsorção em relação ao tempo. 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 do processo de adsorção [82].

Considerando sólidos porosos, o mecanismo de adsorção pode ser desmembrado em quatro etapas:

- Transferência do soluto presente na solução até o filme na interface sólido-líquido que engloba o adsorvente (esta etapa é a etapa rápida caso a agitação do sistema seja eficiente);
- Difusão do soluto pelo filme até a superfície do adsorvente, também chamada transferência de massa no filme ou difusão através da camada interfacial;
- Difusão do soluto pelos poros do adsorvente (difusão intrapartícula);
- 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 [83].

3.11.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem:

Este modelo cinético pode ser descrito através da equação de Lagergren [84] que é uma equação muito utilizada para entender o mecanismo de adsorção de adsorvatos em fase líquida e é utilizado para descrever o processo de difusão entre o adsorvato e a superfície do adsorvente.

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

Onde:

- q_t é a quantidade de adsorvato que foi adsorvido em um determinado tempo t (mg g^{-1});
- q_e é a capacidade de adsorção no estado de equilíbrio (mg g^{-1});
- k_f é a constante de pseudo-primeira ordem (h^{-1});
- t é o tempo de contato (h).

Integrando a equação (5) definindo as condições iniciais em $q_t=0$ para $t=0$ e $q_t= q_t$ para $t=t$, tem-se:

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

Após rearranjar a equação (6) em uma equação cinética não-linear de pseudo-primeira ordem, obtém-se a equação:

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

3.11.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem:

Neste modelo a taxa de adsorção depende da quantidade adsorvida ao quadrado [85].

$$\frac{dq_e}{dt} = k_s \cdot (q_e - q_t)^2 \quad \text{Equação 8}$$

Onde:

- k_s é a constante de pseudo-segunda ordem ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$).

Integrando a equação (8), com as condições iniciais $q_t=0$ para $t=0$ e $q_t= q_t$ para $t=t$, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem não-linear é:

$$q_t = \frac{k_s \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_s \cdot t} \quad \text{Equação 9}$$

Pode-se obter a taxa de adsorção inicial (h_0 , expressa em $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) quando o valor de t aproxima-se de zero.

$$h_0 = k_s \cdot q_e^2 \quad \text{Equação 10}$$

3.11.3 Modelo cinético Elovich (Quimiossorção):

A equação de Elovich é uma equação cinética envolvendo o processo de quimiossorção [86]. Essa equação é frequentemente validada para sistemas em que a superfície adsorvente é heterogênea e se apresenta na forma:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \cdot e^{-(\beta \cdot q_t)} \quad \text{Equação 11}$$

Integrando, nas condições limite, esta equação tem-se:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \cdot \ln(t) \quad \text{Equação 12}$$

onde,

- α é a taxa de adsorção inicial ($\text{mg.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$);
- β é a relação entre o grau de cobertura da superfície e a energia de ativação envolvida na quimiossorção (g.mg^{-1}).

3.11.4 Modelo de difusão intra-partícula:

A possibilidade da resistência da difusão intra-partículas influencia na adsorção e foi investigada utilizando-se o modelo de difusão intra-partícula [86] dado por:

$$q_t = k_{id} \cdot \sqrt{t} + C \quad \text{Equação 13}$$

onde:

- k_{id} é a constante da difusão intra-partícula ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$);
- C é a constante relacionada com a espessura da camada de difusão (mg.g^{-1}).

3.11.5 Modelo de Ordem Fracionária

Ainda que os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem sejam os mais empregados nos trabalhos envolvendo cinética de adsorção, a determinação de alguns parâmetros ainda precisa ser explorada com mais minúcia 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 [87], na qual se fez uma adaptação à função exponencial de Avrami, utilizada para estudar cinética de decomposição térmica.

$$\alpha = 1 - e^{[-(k_{AV} \cdot t)]^{n_{AV}}} \quad \text{Equação 14}$$

Onde:

- α é a fração de adsorção (q_t/q_e) no tempo t ;
- k_{AV} é a constante cinética de Avrami (h^{-1});
- n_{AV} 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.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{AV}^{n_{AV}} \cdot t^{(n_{AV}-1)} \cdot (q_e - q_t) \quad \text{Equação 15}$$

Integrando-se essa equação nas condições iniciais $t=0$, $q_t=0$ e $t=t$, $q_t=q_t$, tem-se:

$$q_t = q_e \cdot \{1 - e^{[-(k_{AV} \cdot t)]^{n_{AV}}}\} \quad \text{Equação 16}$$

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão abordados o corante, os 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.

4.1.1 Corante

Para o preparo das soluções foi utilizada água desionizada. O corante têxtil Preto de Remazol B (RB) (C.I. 20505; $C_{26}H_{21}N_5O_{19}S_6Na_4$, $991,82 \text{ g.mol}^{-1}$, $\lambda_{\text{máx}} = 598 \text{ nm}$, Figura 4) empregado nos experimentos foi obtido da Sigma Chemical Co., USA, com 55% de pureza.

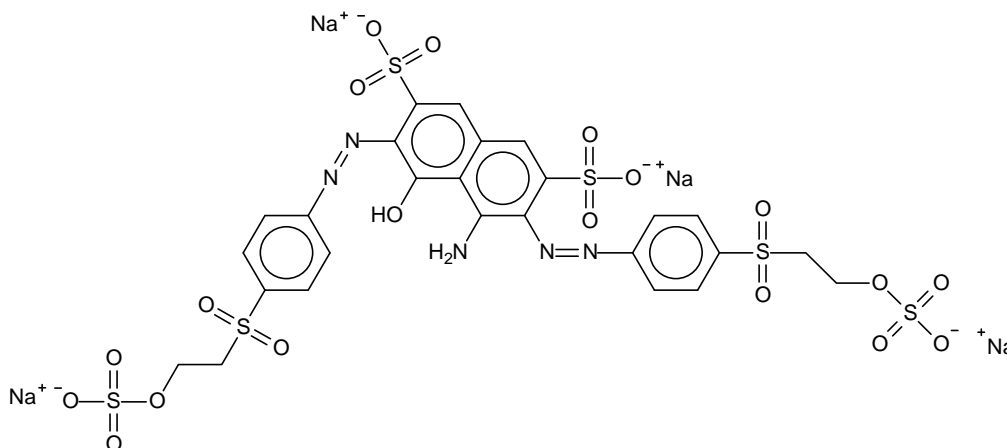


Figura 4. Fórmula estrutural plana do corante têxtil Preto de Remazol B (RB).

As soluções estoque foram preparadas pela dissolução dos corantes, precisamente pesados, em água destilada numa concentração de $5,00 \text{ g.L}^{-1}$. O corante tem dois grupos sulfonato e outros dois grupos sulfatoetilsulfona, com cargas negativas, mesmo em soluções altamente ácidas, devido ao seu pK_a com valores menores que zero [88]. As soluções de trabalho do RB foram obtidas por diluição serial da solução estoque. Os ajustes de pH das soluções foram feitos com alíquotas de soluções de HCl e NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, utilizando um pHmetro de bancada Schott modelo Lab 850 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.

O pinhão, semente do fruto produzido pela *Araucaria angustifolia*, 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 [89]. As cascas foram imersas em 2 L de água deionizada 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 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 [89].

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 deionizada. 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%.

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 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 no trabalho com o corante RB assim como em outros deste grupo de pesquisa.

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 cinco corantes reativos, um corante direto e seus referidos auxiliares químicos. De forma geral, 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) apresenta-se na Tabela 1.

Tabela I. Composição química do efluente sintético

Corante	λ (nm)	Concentração (mg.L ⁻¹)	
		pH 2,0*	pH 5,8
Corantes Reativos			
Preto de Remazol B	598	50	50
Vermelho de Basilen E-B	535	10	10
Alaranjado Brillhante de Everzol 3R	493	10	10
Vermelho Reativo 194	505	10	10
Corante Direto			
Amarelo Direto 4	403	10	10
Auxiliares Químicos			
Na ₂ SO ₄		100	100
NaCl		100	100
Na ₂ CO ₃		25	25
CH ₃ COONa		50	50
CH ₃ COOH		12	900

* pH da solução ajustado com HCl 0,10 mol.L⁻¹

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

4.4.1 Análise Granulométrica

A análise granulométrica ou peneiração consistiu na passagem da partícula através de malhas progressivamente menores, até que ela ficasse retida. O tamanho da partícula obtêve-se pela média aritmética da malha que reteve (D_1) e a malha imediatamente anterior (D_2). Esta média da abertura dessas malhas serviu para caracterizar o tamanho físico da partícula (D).

$$D = \frac{D_1 + D_2}{2} \quad \text{Equação 17}$$

As peneiras foram ordenadas da maior (parte superior) para a menor malha (parte inferior). A amostra foi pesada e colocada na peneira do topo e, a seguir, agitada mecanicamente para separar as partículas com diâmetro menor ou igual a 250 μm .

Selecionaram-se 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 de forma resumida na tabela 2 [90].

Tabela II. Abertura das malhas da série de Tyler.

Fonte: <http://www.bertel.com.br/tolparci.pdf>

Nº da série Tyler	Abertura da malha (mm)
3,5	5,600
4	4,750
6	3,350
8	2,360
10	1,700
14	1,180
20	0,850
28	0,600
35	0,425
48	0,300
65	0,212
100	0,150
150	0,106
200	0,075
Fundo	< 0,075

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 (77K), 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 obtidas através de cálculos baseados na metodologia proposta por Brunauer, Emmett e Teller (BET) [91]. Os resultados foram analisados pelo software NOVA, versão 2.13, software utilizado para processar os dados experimentais obtidos pelo equipamento.

A partir deste método, foram obtidos os seguintes valores:

- $64 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para PW
- $1436 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para AC-PW.

Pela metodologia proposta por BET [91], para obter o cálculo da área da superfície total dos adsorventes deve-se determinar o volume de nitrogênio necessário para formar uma monocamada sobre o material adsorvido em diversas pressões. A Equação 18 representa o cálculo em relação ao peso [92].

$$\frac{P}{W \cdot [(P_0 - P) - 1]} = \frac{1}{C \cdot W_m} + \frac{(C - 1)}{C \cdot W_m} \times \frac{P}{P_0} \quad \text{Equação 18}$$

Onde:

- 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 ($g_{\text{nitrogênio}}/g_{\text{amostra}}$);
- P_0 é a pressão nas condições normais;
- P é a pressão aplicada;
- C é o calor de sorção.

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

$$W_m = \frac{1}{s + i} \quad \text{Equação 19}$$

$$S_t = \frac{W_m \cdot N \cdot A_{cs}}{M} \quad \text{Equação 20}$$

Onde:

- 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);
- 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 seguinte equação

$$S = \frac{S_t}{W_s} \quad \text{Equação 21}$$

4.4.3 Determinação do Volume e Distribuição dos Poros dos Adsorventes

Por definição, os poros de um material são aberturas contínuas e interconectadas 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 [92].

A determinação do volume de poros pode ser realizada através de três métodos: líquido inerte, porosimetria e condensação de nitrogênio líquido. Nesse último, o volume total de poros é resultado da quantidade adsorvida de nitrogênio, na temperatura deste na fase líquida, 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 corresponde ao volume dos poros, conforme Equação 22.

$$V_{liq} = \frac{P_a \cdot V_{ads} \cdot V_m}{RT} \quad \text{Equação 22}$$

Onde:

- 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 ($34,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}_{\text{Nitrogênio}}$ (Tabelado));
- R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ cm}^3 \cdot \text{MPa} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

De acordo com a Equação 23, a média entre o diâmetro dos poros (r_p) é calculada levando em consideração o 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 [92].

$$r_p = \frac{2 \cdot V_{liq}}{S} \quad \text{Equação 23}$$

Levando em consideração o método proposto por Barrett, Joyner e Halenda, BJH [93], a pressão relativa inicial (P/P_0) deve ser próxima à 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 , conforme Equação 24.

$$r_k = \frac{-2 \cdot \gamma \cdot V_m}{R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad \text{Equação 24}$$

Onde:

- γ é a tensão superficial do nitrogênio na temperatura de evaporação ($8,85 \cdot 10^{-7} \text{ Mpa} \cdot \text{cm}^{-3}$, à 77 K);

- V_m é o volume molar do nitrogênio líquido ($34,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (Tabelado));
- R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ cm}^3 \cdot \text{MPa} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$);
- T é a temperatura de evaporação do nitrogênio (77 K (Tabelado));
- P/P_0 é a pressão relativa do nitrogênio;
- 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 através da Equação 25:

$$V_{pn} = \left(\frac{r_{pn}}{r_{kn} + \frac{\Delta t_n}{2}} \right)^2 \cdot \left(\Delta V_n - \Delta t_n \cdot \sum_{j=1}^{n-1} A c_j \right) \quad \text{Equação 25}$$

A distribuição mencionada na Equação 25 não é utilizada na determinação de poros com diâmetros menores do que 20 \AA , quando o adsorvato for N_2 . Para isso, utiliza-se o cálculo da equação da reta linear entre dois pontos [93].

A partir deste método, foram obtidos os seguintes valores:

- Volume médio de poros:
 - $0,07 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ para PW;
 - $0,56 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ para AC-PW;
- Diâmetro médio de poros:
 - 2 nm para PW;
 - 8 nm para AC-PW.

4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras dos adsorventes foram coladas com fita dupla-face de carbono nos stubs de alumínio (diâmetro $0,7 \text{ cm}$) 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 $0,1 \text{ kV}$ 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 cm² 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 [94,95].

4.4.6 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 mg.L⁻¹ a 1500,0 mg.L⁻¹). Os frascos foram deixados sob agitação por um período adequado de tempo (de 5 minutos a 24 horas), a 298 K. O pH das soluções de corante variaram de 2,0 a 10,0.

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 do corante RB, em 598 nm. O limite de detecção de RB usando o método espectrofotométrico, determinado de acordo com a IUPAC foi de 0,14 mg.L⁻¹ [97].

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 (i) é [98]:

$$LD = \frac{3s}{m} \quad \text{Equação 26}$$

Onde:

- s é o desvio padrão de 20 leituras consecutivas do branco;
- m é o coeficiente angular da curva analítica de calibração.

Para o cálculo do desvio padrão utiliza-se a Equação 27.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad \text{Equação 27}$$

Para converter os sinais de absorvância obtidos em unidades de concentração (mg.L⁻¹, neste caso) basta empregar a equação de regressão linear da curva de calibração [98].

A quantidade do corante adsorvido e a porcentagem de remoção de corante pelos adsorventes foram calculadas mediante aplicação das Equações 28 e 29, respectivamente:

$$q = \frac{(C_0 - C_f)}{m} \cdot V \quad \text{Equação 28}$$

$$\% \text{ Remoção} = 100 \cdot \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \quad \text{Equação 29}$$

Onde:

- q é a quantidade de corante adsorvido pelos adsorventes (mg.g^{-1});
- C_0 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;
- m é a massa (g) do adsorvente.

4.4.7 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 através do programa Microcal Origin 7.0.

A avaliação dos modelos de cinética e equilíbrio de adsorção foi realizada pela função erro (F_{erro}) apresentada na Equação 30, que compara ponto a ponto os dados experimentais com os obtidos pelo modelo ajustado [99]. Os modelos que apresentarem menor valor de F_{erro} são os mais adequados para descrever o comportamento experimental.

$$F_{\text{erro}} = \sqrt{\sum_i^p \left(\frac{q_{i \text{ modelo}} - q_{i \text{ experimental}}}{q_{i \text{ experimental}}} \right)^2 \cdot \left(\frac{1}{p-1} \right)} \quad \text{Equação 30}$$

Onde:

- $q_{i \text{ modelo}}$ 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;
- p é o número de pontos experimentais realizados.

Para avaliação da F_{erro} 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.

$$R^2 = \frac{\sum_i^n (q_{i \text{ experimental}} - \bar{q}_{\text{experimental}})^2 - \sum_i^n (q_{i \text{ experimental}} - q_{\text{modelo}})^2}{\sum_i^n (q_{i \text{ experimental}} - \bar{q}_{\text{experimental}})^2} \quad \text{Equação 31}$$

Onde $\bar{q}_{\text{experimental}}$ 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 [99].

4.4.8 Potencial de Carga Zero (pH_{PZC})

Para a determinação do potencial de carga zero (pH_{pzc}) dos adsorventes, foram adicionados 20,00 mL de solução de NaCl $0,050 \text{ mol.L}^{-1}$ com pH inicial (pH_i) previamente ajustado (o pH_i foi ajustado de 2 a 10 pela adição de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de HCl e NaCl) a vários frascos cilíndricos, com volume de 50,0 mL, de poliestireno de alta densidade (altura de 117 milímetros de diâmetro e 30 mm). Os valores do pH_i das soluções foram medidos sem que a solução tivesse contato com o adsorvente. Em cada um dos frascos foram acrescentados 50,0 mg dos adsorventes e, imediatamente, os mesmos foram tampados. As suspensões foram deixadas sob agitação constante em um agitador 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 final das soluções (pH_f) sobrenadantes foram registrados. O valor de pH_{pzc} é o ponto em que a curva de ΔpH ($\text{pH}_f - \text{pH}_i$) em função do pH_i cruza a linha de zero [96].

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

Para examinar os grupos funcionais presentes na superfície dos adsorventes (PW e AC-PW) e para identificar os grupos responsáveis pela adsorção do corante, foi utilizada a técnica de Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). O espectro de FTIR dos adsorventes e das amostras de adsorvente carregadas com corante, antes e depois do processo de adsorção, foram registrados na faixa entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} (Figuras 5, 6, 7 e 8). Como foi constatado no artigo de Kara e colaboradores [102], os grupos funcionais que interagiram com o corante sofreram uma diminuição em seus números de onda.

As figuras 5 e 6 mostram o espectro vibracional de infravermelho da casca de pinhão (PW) antes da adsorção e carregado com o corante RB (PW+RB), e depois da adsorção, respectivamente. As bandas intensas de absorção em 3427 e 3417 cm^{-1} são atribuídos ao estiramento da ligação O–H, antes e depois da adsorção, respectivamente [100, 103, 104]. A banda de estiramento CH_2 em 2922 cm^{-1} é atribuída ao estiramento assimétrico dos grupos

CH₂ [101, 103] que apresentam os mesmos números de onda antes e depois da adsorção, indicando que estes grupos não participam do processo de adsorção. Bandas pequenas em 1740 cm⁻¹ e 1731 cm⁻¹, antes e depois da adsorção, respectivamente, são atribuídas aos grupos carbonila de ácido carboxílico [103, 104]. Os picos intensos e finos observados em 1633 cm⁻¹ e 1627 cm⁻¹, antes e depois da adsorção, respectivamente, são atribuídos ao estiramento C=C de anel aromático [103, 104].

Além disso, existem várias bandas pequenas e ombros na região entre 1510–1424 cm⁻¹ que são atribuídos aos modos dos anéis aromáticos [103]. Os números de onda dessas bandas foram praticamente as mesmas antes e depois da adsorção do corante. Bandas pequenas que variam de 1160–1031 cm⁻¹ e 1158–1027 cm⁻¹ antes e depois da adsorção, respectivamente, são atribuídos aos estiramentos vibracionais C–O da lignina de acordo Smith [103] e por Calvete e colaboradores [104]. Os resultados do FTIR indicaram que a interação entre o adsorvente PW e o corante ocorrem entre as ligações O–H de fenóis e grupos carboxilatos.

O processo de ativação para a produção de carvão ativado a partir da casca de pinhão (AC-PW) diminuiu a quantidade de bandas vibracionais comparando com o adsorvente PW (Figura 7), evidenciado pelo fato de que algumas bandas desaparecem do espectro de FTIR. Isto indica que o processo de oxidação e de ativação para a produção de AC-PW foram eficientes e levam à oxidação dos grupos funcionais do material de partida, como já foi observado nos espectros de FTIR de caroços de cereja ativados por KOH [106]. As bandas de absorção em 3433 cm⁻¹ e 3427 cm⁻¹ são atribuídas ao estiramento de ligações O–H, antes (Figura 7) e depois da adsorção (Figura 8), respectivamente [103], indicando que este grupo desempenha um papel importante na adsorção do corante RB. As duas bandas de estiramento do CH₂ em 2921 cm⁻¹ e 2852 cm⁻¹ são atribuídas aos estiramentos simétricos e assimétricos de grupos CH₂, respectivamente [101, 103], que apresentam os mesmo números de onda antes e após a adsorção, indicando que estes grupos não participam do processo de adsorção, como observado para o adsorvente PW. As bandas estreitas em 1645 cm⁻¹ e 1632 cm⁻¹ antes e depois da adsorção, respectivamente, são atribuídas às ligações C=C de anel aromático. O deslocamento desta banda para números de onda menores após a adsorção (Figura 8) do corante indicam que o mecanismo de interação entre o corante RB e o adsorvente AC-PW podem ocorrer também pela interação entre os orbitais π (π–π) do corante com os anéis aromáticos do carvão ativado [105], além da interação com outros grupos funcionais (OH, COOH).

Além disso, bandas fortes em $1116\text{--}1061\text{ cm}^{-1}$ e $1100\text{--}1026\text{ cm}^{-1}$, antes e depois da adsorção, respectivamente, confirma a presença da ligação C–O (Figura 6) [101, 103] reforçando a interação entre o corante e grupos carboxilato.

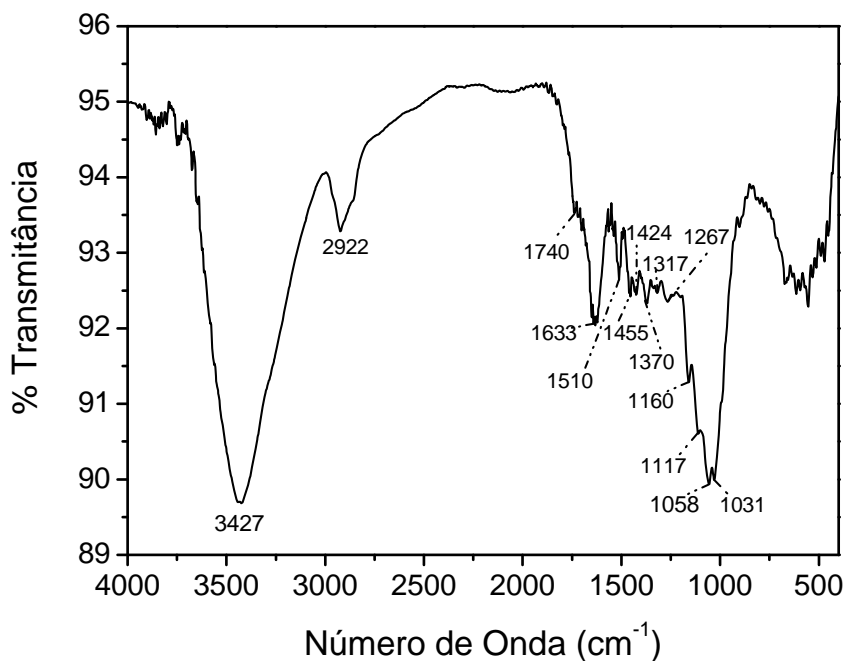


Figura 5. Espectro de Infravermelho (FTIR) para PW.

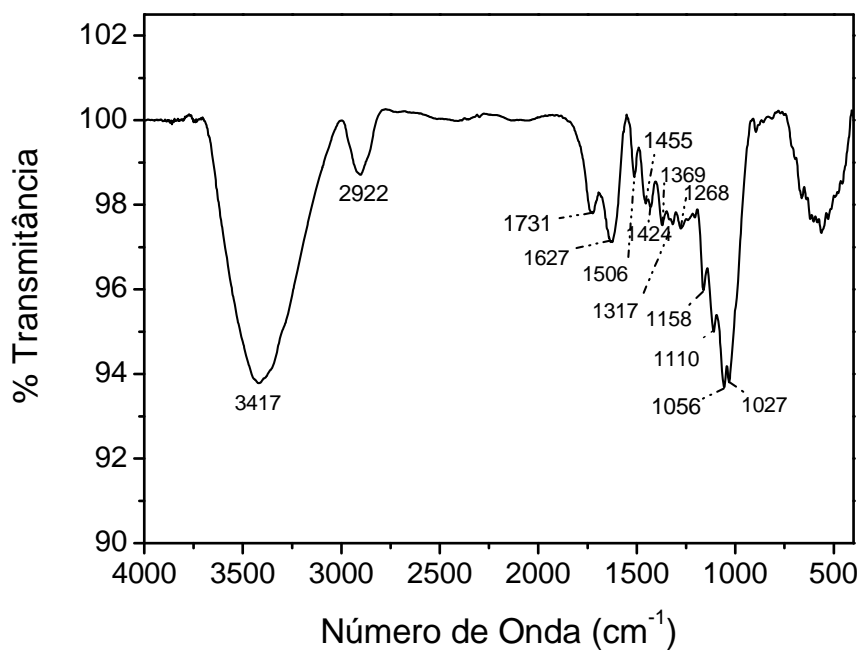


Figura 6. Espectro de Infravermelho (FTIR) para PW+RB em pH 2,0.

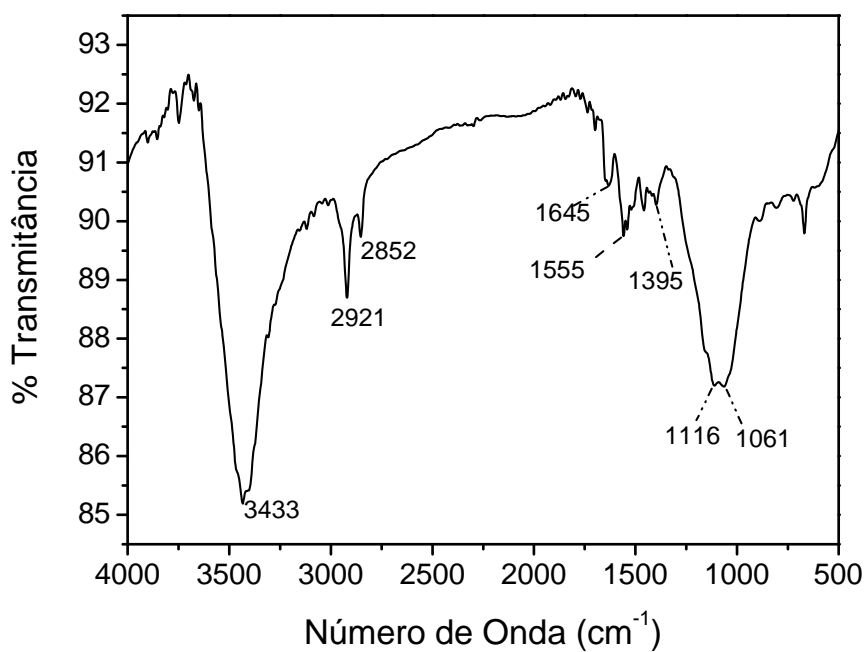


Figura 7. Espectro de Infravermelho (FTIR) para AC-PW.

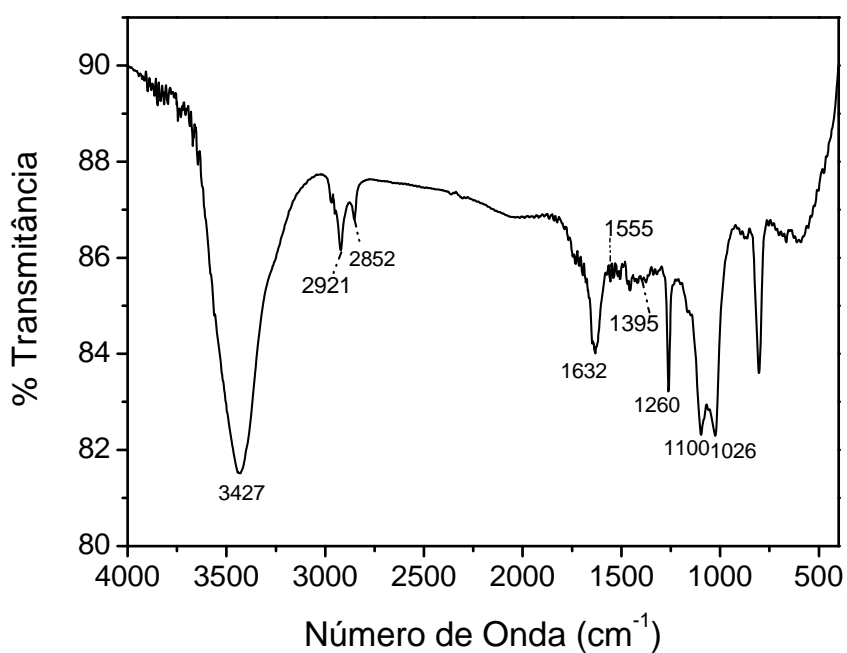


Figura 8. Espectro de Infravermelho (FTIR) para AC-PW+RB em pH 6,0.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) do PW (Figura 9) e AC-PW (Figura 10) mostrou diferenças drásticas entre estes materiais. PW é um material de fibra compacta que

apresenta algumas fissuras. Por sua vez, o AC-PW é um material altamente fragmentado que poderia levar a um aumento da quantidade máxima adsorvida do corante RB.

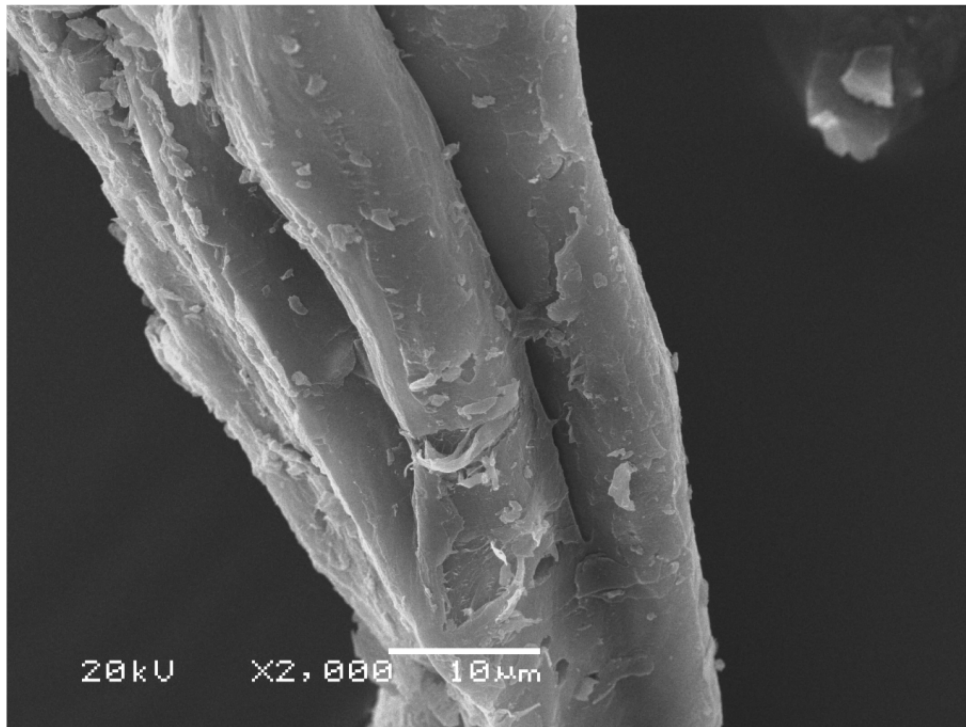


Figura 9. MEV para PW com ampliação de 2000×.

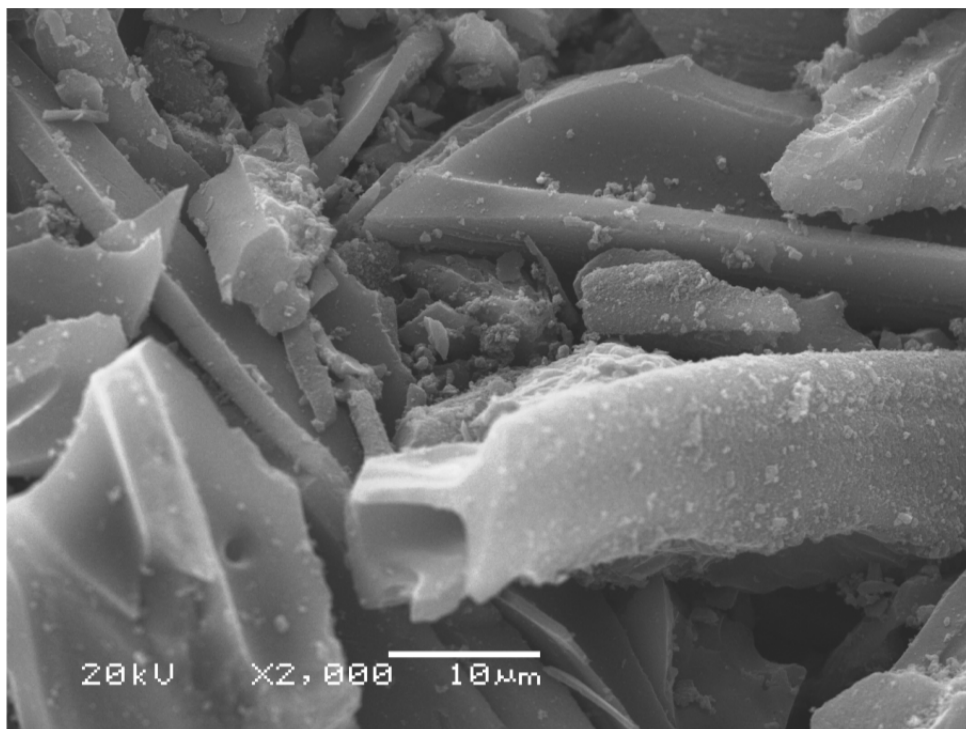


Figura 10. MEV para AC-PW com ampliação de 2000×.

5.2 EFEITOS DA ACIDEZ NA ADSORÇÃO

Um dos fatores mais importantes nos estudos de adsorção é o efeito da acidez no meio [107,108]. Espécies diferentes podem apresentar faixas divergentes de pH adequado, dependendo do adsorvente utilizado. Efeitos do pH inicial na porcentagem de remoção do corante RB usando PW e AC-PW foram avaliados em uma faixa de pH entre 2 e 10 (Figura 11 e 12, respectivamente). Para PW como adsorvente, o percentual de remoção de corante RB foi mantido constante em aproximadamente 50 % na faixa de pH entre 2,0 e 2,5. Quando o pH foi aumentado para a faixa de pH entre 3,0 e 10,0 o percentual de remoção do corante diminuiu 48%. Para AC-PW, o percentual de remoção do corante foi constante em aproximadamente 70% para soluções de pH variando de 3,0 até 7,8. No intervalo de pH entre 7,8 e 10,0, houve uma redução de 62% no percentual de adsorção. O AC-PW como adsorvente mostra um maior intervalo de pH ideal para a adsorção de RB e também uma maior porcentagem de remoção quando comparado com o PW.

Os valores de pH_{PZC} para PW [109] e AC-PW [110], foram determinados em trabalhos anteriores, com os valores de 4,73 e 7,86, respectivamente. Estes valores confirmam os intervalos de pH ideal para a remoção de RB em soluções aquosas (Figuras 11 e 12). Para valores de pH mais baixos que o pH_{PZC} , o adsorvente apresenta uma carga superficial positiva [111]. O corante RB dissolvido apresenta carga negativa em soluções aquosas. A adsorção do corante RB ocorre quando o adsorvente apresenta uma carga superficial positiva. Para PW, a interação eletrostática ocorre para valores de $pH < 4,73$, e para AC-PW essa interação ocorre para valores de $pH < 7,86$. Os valores de pH inicial das soluções de corante foram fixados em 2,0 e 6,0, para PW e AC-PW, respectivamente.

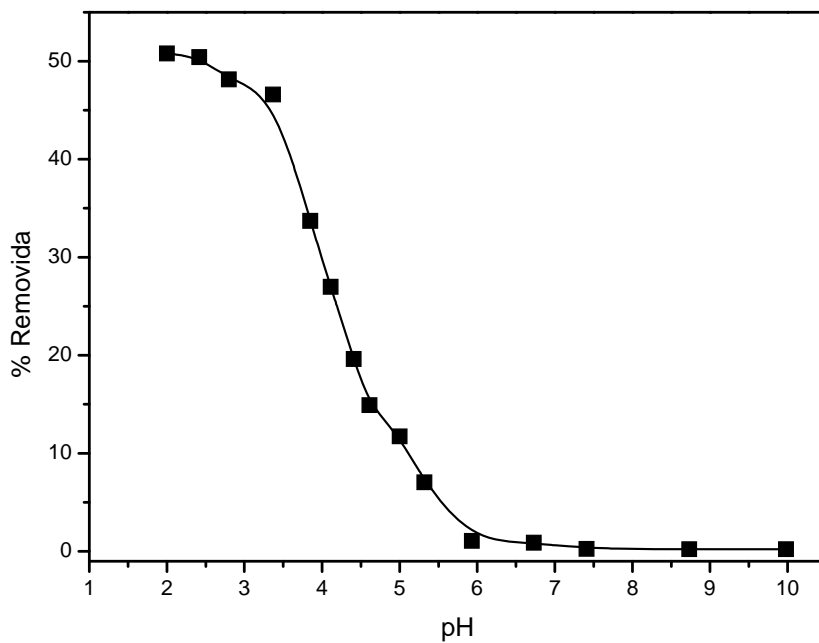


Figura 11. Efeito do pH sobre a remoção do corante RB partindo de soluções aquosas usando PW como adsorvente, tempo: 12 horas.

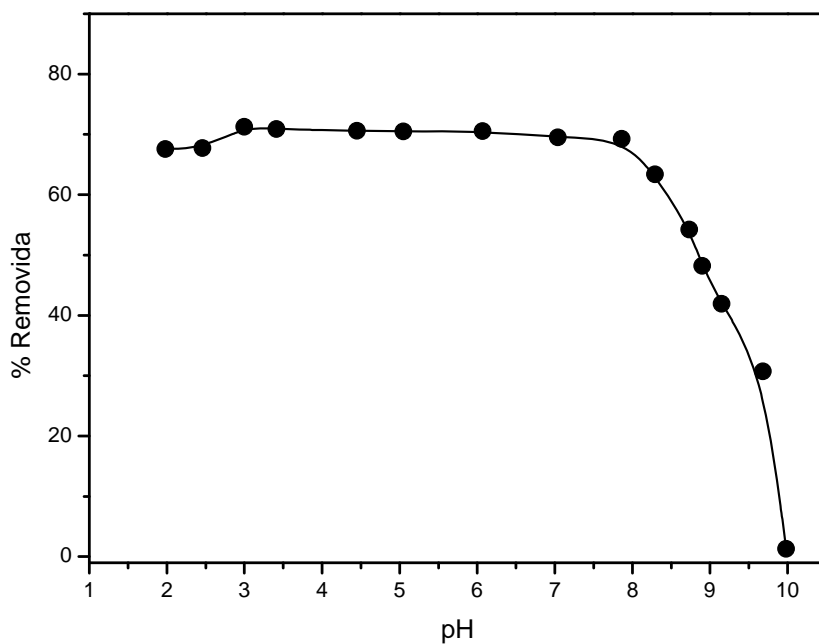


Figura 12. Efeito do pH sobre a remoção do corante RB partindo de soluções aquosas usando AC-PW como adsorvente, tempo: 4 horas.

5.3 DOSAGEM DE ADSORVENTE

O estudo da dosagem do adsorvente para a remoção do corante em solução aquosa foi realizado com quantidades de adsorventes PW e AC-PW variando entre 20,0 e 200,0 mg e fixado o volume e a concentração inicial do corante em 20,0 mL e 100,0 mg.L⁻¹, respectivamente. A maior quantidade de corante removido foi obtida para massa do adsorvente de pelo menos 50,0 mg de cada adsorvente (Figura 13 e 14, para PW e AC-PW, respectivamente). Para quantidades de adsorvente superiores a esses valores, o percentual da remoção do corante permaneceu praticamente constante. Aumentos na porcentagem de remoção do corante com massas adsorvente de até 50,0 mg pode ser atribuída ao aumento na área superficial de adsorvente, aumentando o número de sítios de adsorção disponíveis para o processo, como já relatado em vários trabalhos [88,108,109,112,113]. Por outro lado, o aumento na massa de adsorvente promove uma diminuição notável na quantidade de adsorção do corante por grama de adsorvente (q), (Figura 13 e 14). A explicação se dá por dois fatores. Primeiro, o aumento da massa de adsorvente com a concentração de corante e o volume fixos levará a uma insaturação de sítios de adsorção através deste processo e, segundo, a redução da capacidade adsorvente pode ser devido à agregação das partículas, resultantes da alta massa de adsorvente. Esta agregação conduziria a uma diminuição na área total da superfície do adsorvente e um aumento no comprimento do caminho difusional [114]. Portanto, a massa de adsorvente deve ser fixada em 50,0 mg, que corresponde à quantidade mínima de adsorvente que leva à remoção constante do corante. As massas dos adsorventes foram então fixadas em 50,0 mg para ambos PW e AC-PW.

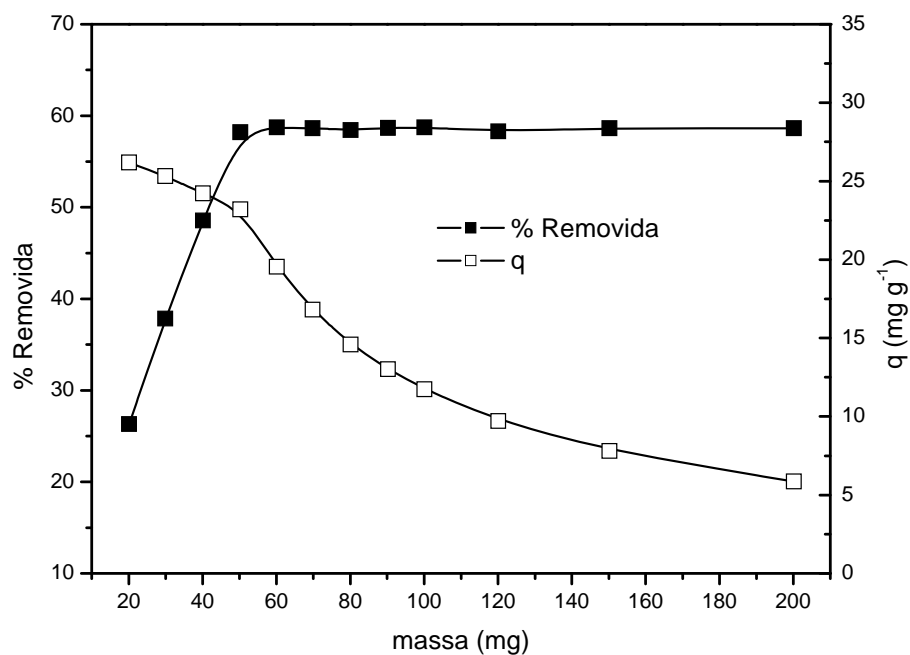


Figura 13. Efeito da massa de adsorvente sobre o percentual de remoção e quantidade adsorvida do corante RB usando PW como adsorvente, tempo: 12 horas.

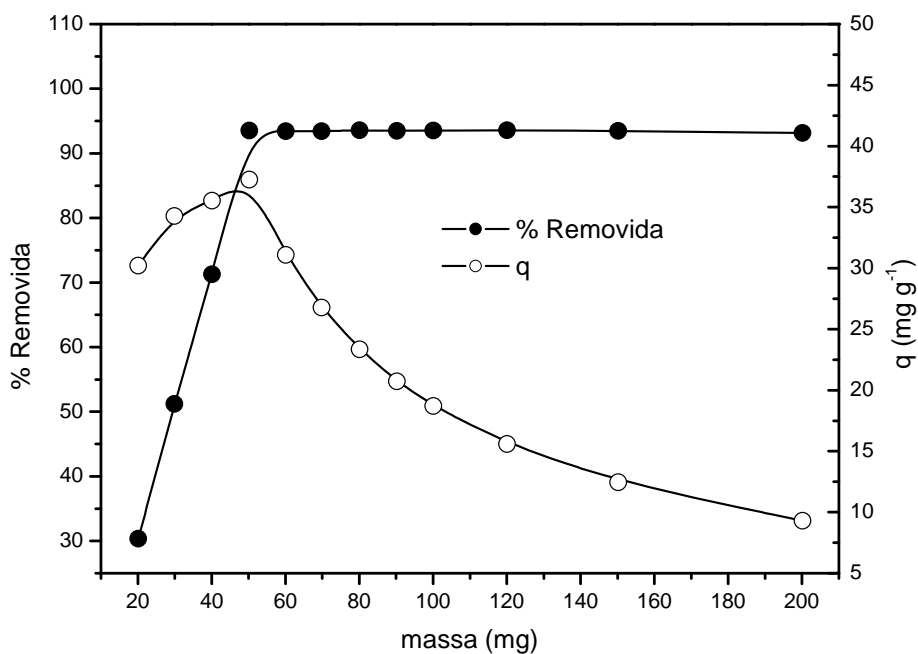


Figura 14. Efeito da massa de adsorvente sobre o percentual de remoção e quantidade adsorvida do corante RB usando AC-PW como adsorvente, tempo: 4 horas.

5.4 ESTUDOS CINÉTICOS

Os estudos sobre a cinética de adsorção são importantes no tratamento de efluentes aquosos, pois fornecem informações valiosas sobre o mecanismo deste processo [101].

É importante ressaltar que as concentrações iniciais do corante empregados durante os estudos cinéticos são relativamente elevadas (100,0 e 200,0 mg.L⁻¹) quando comparado com outros estudos relatados na literatura [108,111,112,113]. O AC-PW tem uma capacidade de adsorção muito alta e adsorve praticamente todas as concentrações iniciais RB quando inferiores a 50 mg.L⁻¹. O PW, outro lado, não apresenta a mesma capacidade de adsorção de AC-PW, embora a concentração de corante inicial empregada nos experimentos de cinética foram os mesmos, para facilitar a comparação entre os dois adsorventes. Para estudar o mecanismo de adsorção de corantes, os dados cinéticos foram ajustados usando os cinco modelos cinéticos descritos na Tabela III (Figuras 15 a 18 para PW e 19 a 22 para AC-PW).

A Tabela III mostra os valores dos parâmetros cinéticos dos modelos testados, foi mostrado que somente o modelo de cinética fracionária de Avrami mostrou o melhor ajuste, apresentando valores elevados R^2 (Equação 31) e também baixos valores da função erro (Equação 30), para as concentrações iniciais do corante com ambos os adsorventes. Para o adsorvente PW os valores da F_{erro} do modelo de cinética fracionária foi, pelo menos, 2,1 vezes menor do que a de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e o modelo cinético de quimissorção. Para AC-PW, os valores da F_{erro} do modelo de cinética fracionária foi, pelo menos, 14,7 vezes menor do que os outros três modelos de adsorção cinética testados. Quanto menor a função de erro, menor será a diferença do q calculado pelo modelo e do q medido experimentalmente [104,108,109,110,111,112,113,115]. Além disso, verificou-se que os valores encontrados de q_e na ordem fracionária eram mais próximos dos valores experimentais de q_e , quando comparado com todos os outros modelos cinéticos. Estes resultados indicam que o modelo cinético de ordem fracionária pode explicar o processo de adsorção de RB pelos adsorventes PW e AC-PW.

A equação cinética de Avrami tem sido empregada com sucesso para explicar vários processos cinéticos de diferentes adsorventes e adsorvatos [87,101,104,108,109,110,111,112,113,116,117,118]. O expoente de Avrami (n_{AV}) é um número fracionário relacionado com as possíveis alterações do mecanismo de adsorção que ocorre durante este processo [87,108]. Em vez de seguir apenas uma cinética de ordem inteira, o mecanismo de adsorção pode seguir várias ordens cinéticas que são alteradas durante o contato do adsorvato com o adsorvente [87,108]. O expoente n_{AV} é uma resultante da cinética de ordem múltipla do processo de adsorção.

Como os resultados cinéticos se encaixam muito bem ao modelo cinético fracionário (modelo Avrami) para o corante RB usando PW e AC-PW como adsorventes (Tabela III e Figuras 15 a 18 para PW e 19 a 22 para AC-PW), o modelo de difusão intra-partícula [119] foi utilizado para verificar a influência da resistência de transferência de massa sobre a ligação do RB para ambos adsorventes (Tabela III e Figuras 17 e 18 para PW, 21 e 22 para AC-PW). A constante de difusão intra-partícula k_{id} ($\text{mg.g}^{-1}.\text{h}^{-0.5}$) (seção 2.11.4), pode ser obtido a partir da inclinação do gráfico de q_t (captado a qualquer momento, mg.g^{-1}) versus a raiz quadrada de tempo. As Figuras 17, 18, 21 e 22 mostram os gráficos de q_t contra $t^{1/2}$, com multi-linearidade para o corante RB usando PW e AC-PW como adsorventes. Estes resultados implicam que os processos de adsorção envolvem mais de uma única etapa cinética (ou taxa de adsorção) [101,116].

Para PW, o processo de adsorção apresenta três fases, que podem ser atribuídas a cada porção linear das Figuras 17 e 18. A primeira parte linear foi atribuída ao processo de difusão do corante à superfície do biossorvente PW [101,116], este foi o mais rápido no processo de sorção. A segunda parte, atribuída à difusão intra-partícula, foi um processo lento. A terceira etapa pode ser considerada como a difusão através de poros menores, o que é seguida pelo estabelecimento de equilíbrio.

Para AC-PW, o processo de adsorção apresenta apenas duas fases, sendo a primeira parte linear atribuída à difusão intra-partícula, e a segunda etapa é a difusão através de poros menores, o que é seguida pelo estabelecimento de equilíbrio [101,116]. Foi observado na Figura 15, 16, 19 e 20, que o tempo mínimo de contato de RB com os adsorventes para alcançar o equilíbrio foi aproximadamente de 12 e 4 h, usando PW e AC-PW como adsorventes, respectivamente. O maior tempo de contato necessário para alcançar o equilíbrio com PW, em comparação com AC-PW, poderia ser atribuído às características de textura do biossorvente (PW), tais como menor volume médio de poros. Os valores do volume médio dos poros de PW e AC-PW, são, respectivamente: 0,07 [109] e 0,56 cm^3g^{-1} [110]. A relação de volume de poros médio de AC-PW dividido pelo volume de poros médio de PW é 8,0. Tendo em conta que as moléculas do corante devem ser acomodadas nos poros do adsorvente, para ocorrer a adsorção, a expectativa é de que adsorventes com maiores volumes de poros adsorvem mais moléculas do adsorvato em menos tempo [88,104,109]. Esta interpretação é também corroborada pela constante de difusão intra-partícula (k_{id}), onde os valores obtidos de k_{id} , mostrados na Tabela III, para PW foram, pelo menos, 8,3 vezes menor do que aqueles obtidos com o AC-PW [88,104,109].

A fim de continuar este trabalho, o tempo de contato entre o adsorvente e adsorvato foi fixado em 12,0 e 4,0 h usando PW e AC-PW como adsorventes, respectivamente.

Tabela III. Parâmetros cinéticos para a remoção de RB usando PW e AC-PW como adsorventes.

Condições: A temperatura foi fixada em 298 K; pH 2,0 para PW e pH 6,0 para AC-PW; massa de adsorvente 50,0 mg.

	PW		AC-PW	
	100 mg.L ⁻¹	200 mg.L ⁻¹	100 mg.L ⁻¹	200 mg.L ⁻¹
Ordem fracionária				
k_{AV} (h ⁻¹)	0,411	0,385	0,827	0,842
q_e (mg.g ⁻¹)	22,5	40,2	39,6	78,5
n_{AV}	0,613	0,644	1,30	1,33
h_0 (mg.g ⁻¹ .h ⁻¹)	9,2475	15,477	32,7492	66,097
R^2	0,9986	0,9999	0,9999	0,9999
F_{erro}	0,210	0,0880	0,0844	0,145
Pseudo-primeira ordem				
k_f (h ⁻¹)	0,522	0,481	0,809	0,824
q_e (mg.g ⁻¹)	20,2	36,3	40,4	80,0
h_0 (mg.g ⁻¹ .h ⁻¹)	10,5444	17,4603	32,6836	65,92
R^2	0,9617	0,9695	0,9911	0,9899
F_{erro}	1,011	1,783	1,244	2,632
Pseudo-segunda ordem				
k_s (g.mg ⁻¹ .h ⁻¹)	0,0298	0,0147	0,0194	0,0101
q_e (mg.g ⁻¹)	23,2	42,1	47,8	94,5
h_0 (mg.g ⁻¹ .h ⁻¹)	16,0	26,0	44,4	89,8
R^2	0,9938	0,9963	0,9662	0,9638
F_{erro}	0,444	0,624	2,425	4,980
Quimiossorção				
α (mg.g ⁻¹ .h ⁻¹)	47,0	71,1	87,7	176,5
β (g.mg ⁻¹)	0,230	0,123	0,0954	0,0483
R^2	0,9938	0,9951	0,9406	0,9396
F_{erro}	0,443	0,715	3,215	6,576
Difusão intra-partícula				
k_{id} (mg.g ⁻¹ .h ^{-0,5})	3,98 ^a	6,71 ^a	33,0 ^b	62,0 ^b

^a Segundo estágio; ^b Primeiro estágio

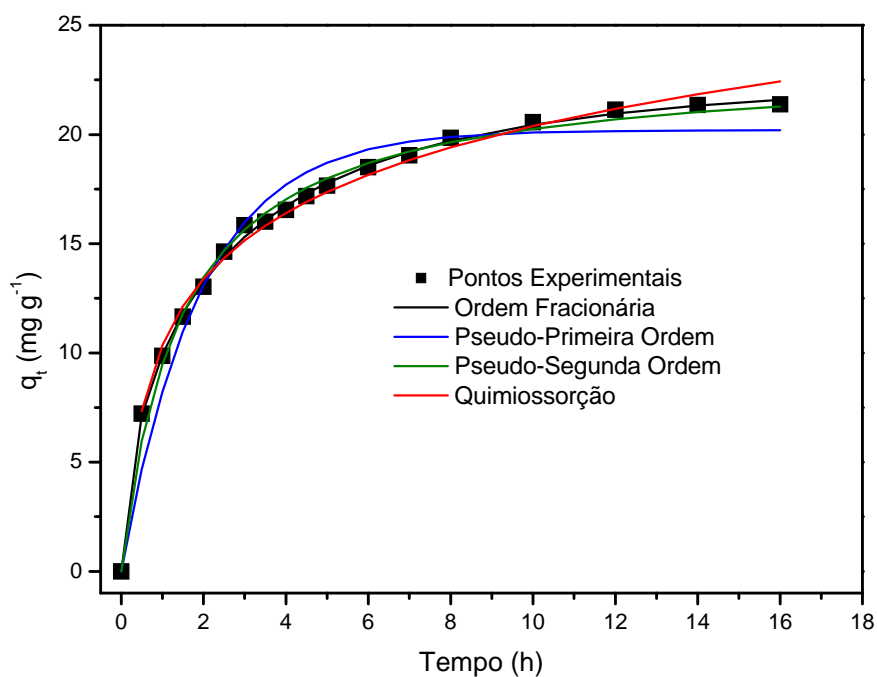


Figura 15. Modelos cinéticos para a adsorção de RB com concentração de 100 mg.L^{-1} por PW.

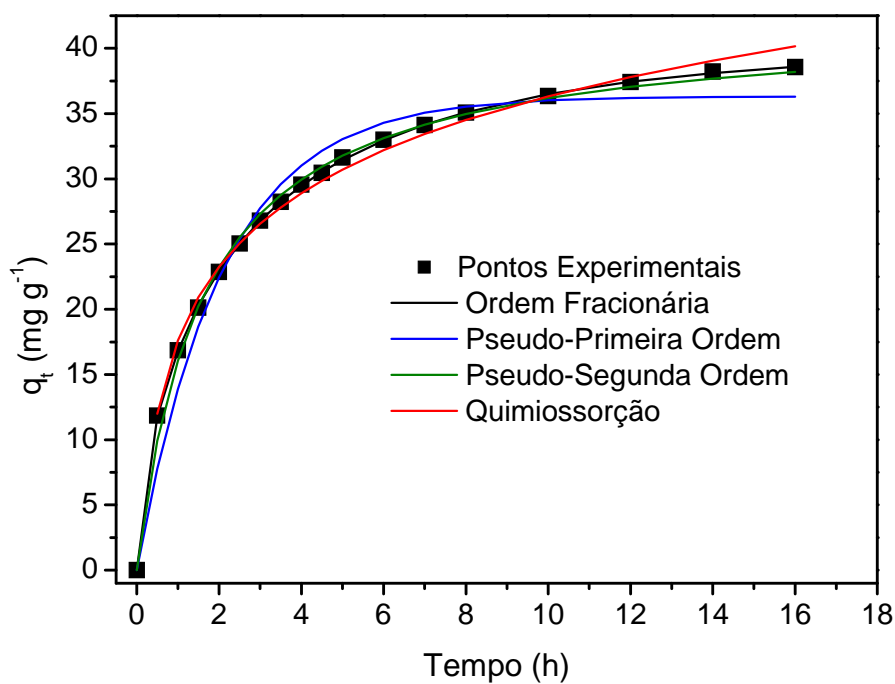


Figura 16. Modelos cinéticos para a adsorção de RB com concentração de 200 mg.L^{-1} por PW.

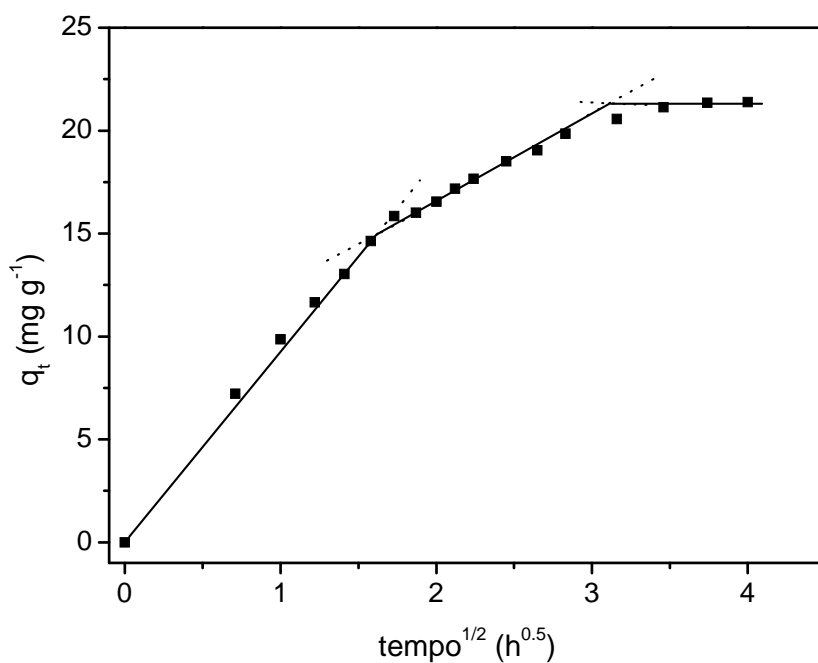


Figura 17. Modelo cinético de difusão intra-partícula para a adsorção de RB com concentração de 100 mg.L⁻¹ por PW.

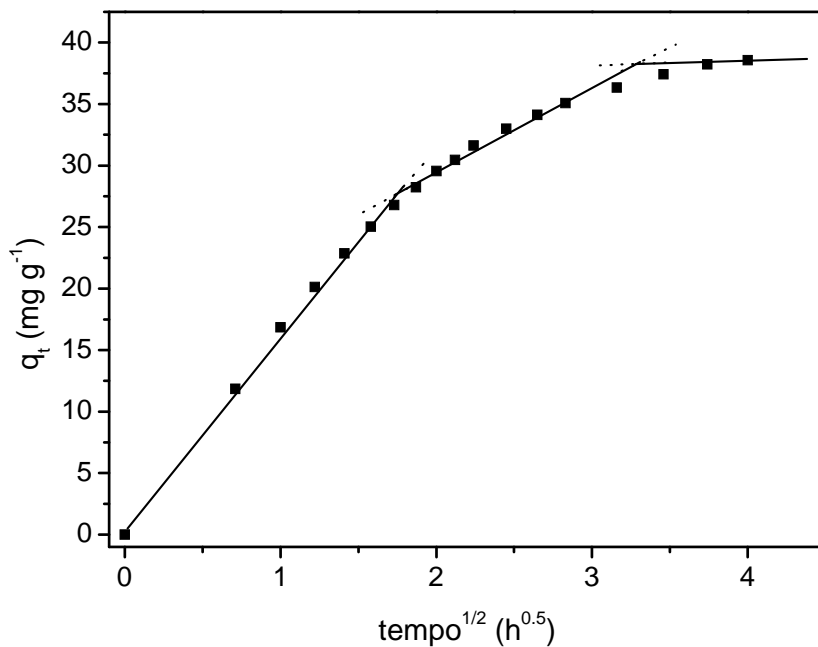


Figura 18. Modelo cinético de difusão intra-partícula para a adsorção de RB com concentração de 200 mg.L⁻¹ por PW.

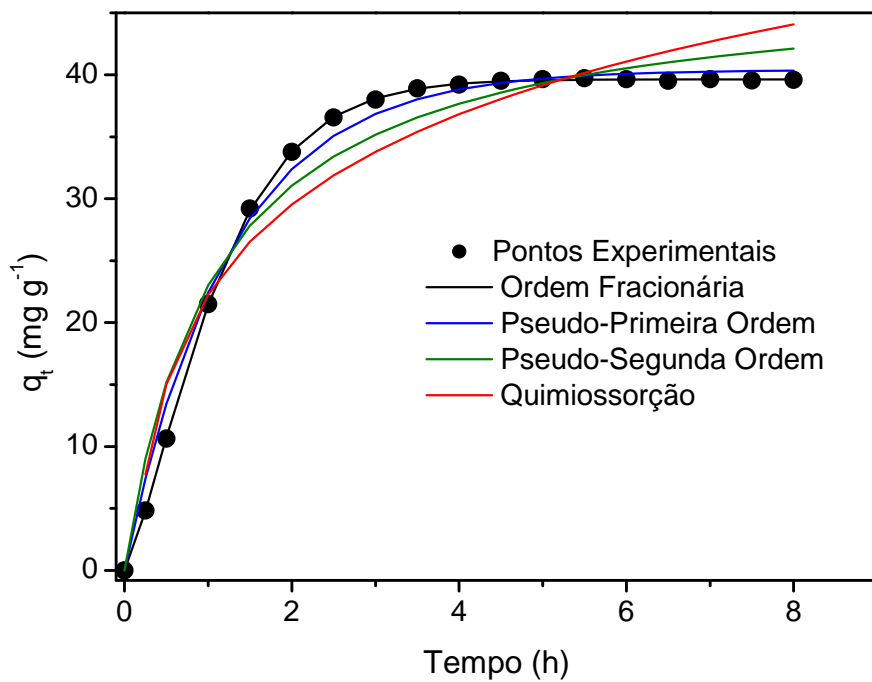


Figura 19. Modelos cinéticos para a adsorção de RB com concentração de 100 mg.L^{-1} por AC-PW.

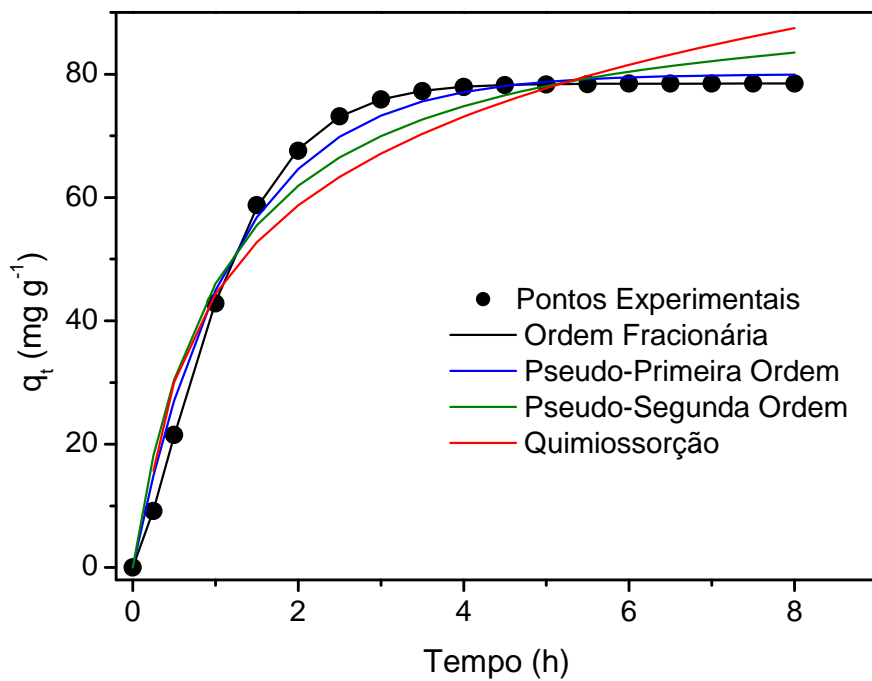


Figura 20. Modelos cinéticos para a adsorção de RB com concentração de 200 mg.L^{-1} por AC-PW.

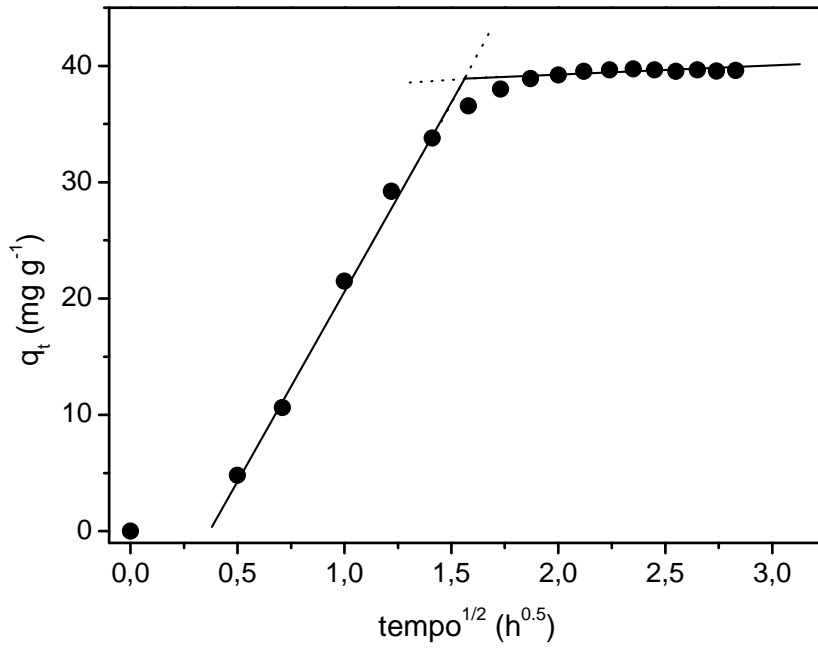


Figura 21. Modelo cinético de difusão intra-partícula para a adsorção de RB com concentração de 100 mg.L⁻¹ por AC-PW.

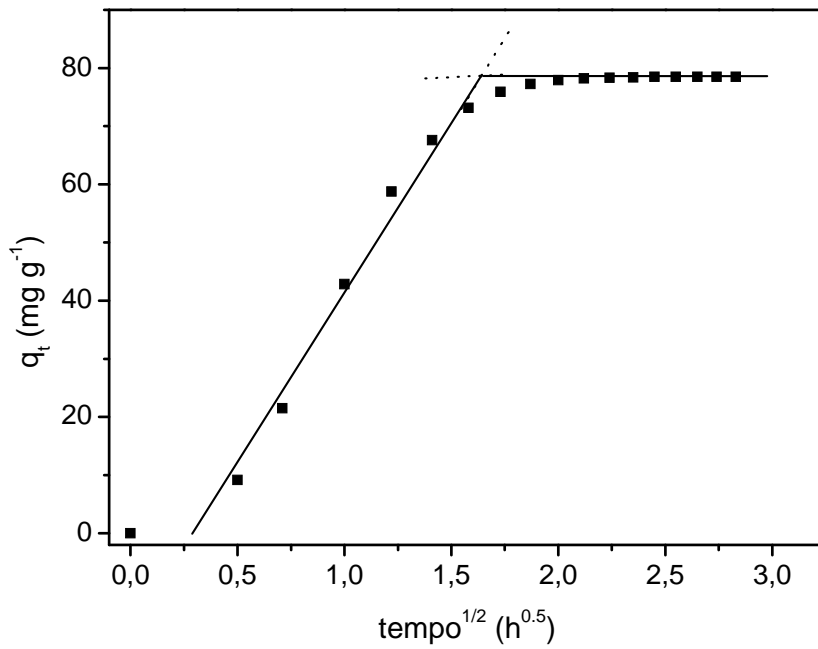


Figura 22. Modelo cinético de difusão intra-partícula para a adsorção de RB com concentração de 200 mg.L⁻¹ por AC-PW.

5.5 ESTUDOS DE EQUILÍBRIO

Uma isoterma de adsorção descreve a relação entre a quantidade de adsorvato adsorvida pelo adsorvente e a concentração de adsorvato remanescente em solução. Para isto, existem diversas equações para a análise de dados de equilíbrio experimentais de adsorção. Os parâmetros da equação desses modelos de equilíbrio geralmente fornecem uma perspectiva sobre o mecanismo de adsorção, as propriedades da superfície e afinidade do adsorvente. Neste trabalho, os modelos de isoterma de Langmuir [78], Freundlich [79], Sips [80] e o de Redlich-Peterson [81] foram testados.

As isotermas de adsorção de RB sobre os dois adsorventes foram realizadas utilizando uma faixa de temperatura de 298 a 323 K e as melhores condições experimentais descritas anteriormente (Tabela IV e Figuras 23 a 34). Com base na F_{erro} , o modelo de Sips é o melhor modelo de isoterma para ambos adsorventes em todas as seis temperaturas estudadas. O modelo de Sips apresentou (Figuras 23 a 34) os valores da F_{erro} mais baixos, o que significa que o ajuste q pelo modelo de isoterma foi perto do q medido experimentalmente. Os modelos de isoterma de Langmuir, de Freundlich e o de Redlich-Peterson não foram satisfatórios, apresentando valores da F_{erro} que variam entre 5,7 e 89,2 vezes e entre 2,0 e 24,0 vezes maiores do que os valores da F_{erro} obtidos pelo modelo de isoterma de Sips, usando PW e AC-PW como adsorvente, respectivamente. Por esta razão, os parâmetros da isoterma de Langmuir, Freundlich e os Redlich-Peterson não foram apresentados na Tabela V, porque esses valores não têm significado físico.

As quantidades máximas de adsorção à 323 K de RB foram 74,6 e 446,2 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para PW e AC-PW, respectivamente. Estes valores indicam que estes materiais são bons adsorventes para remoção de RB partir de soluções aquosas.

Tabela IV. Parâmetros da Isoterma de Sips para a adsorção de RB usando PW e AC-PW como adsorventes. Condições: massa de adsorvente 50,0 mg; pH 2,0 para PW e pH 6,0 para AC-PW.

		PW ^a					
		298 K	303 K	308 K	313 K	318 K	323 K
$Q_{\text{máx}}$ (mg.g ⁻¹)		51,7	55,6	60,6	64,8	69,9	74,6
K_S ((g.L ⁻¹) ^{-1/n_s})		0,00177	0,00160	0,00140	0,00123	0,00113	0,00107
n_S		0,593	0,608	0,621	0,629	0,642	0,653
R^2		0,9993	0,9999	0,9999	0,9999	1,0000	0,9999
Ferro		0,290	0,0352	0,0766	0,0544	0,0345	0,196
		AC-PW ^b					
		298 K	303 K	308 K	313 K	318 K	323 K
$Q_{\text{máx}}$ (mg.g ⁻¹)		376,8	397,4	415,9	428,2	432,4	446,2
K_S ((g.L ⁻¹) ^{-1/n_s})		0,0239	0,0211	0,0186	0,0164	0,0147	0,0130
n_S		1,293	1,258	1,240	1,214	1,182	1,159
R^2		1,0000	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	1,0000
Ferro		0,246	0,153	0,289	0,288	0,153	0,0457

^a tempo de contato 12 h

^b tempo de contato 4 h

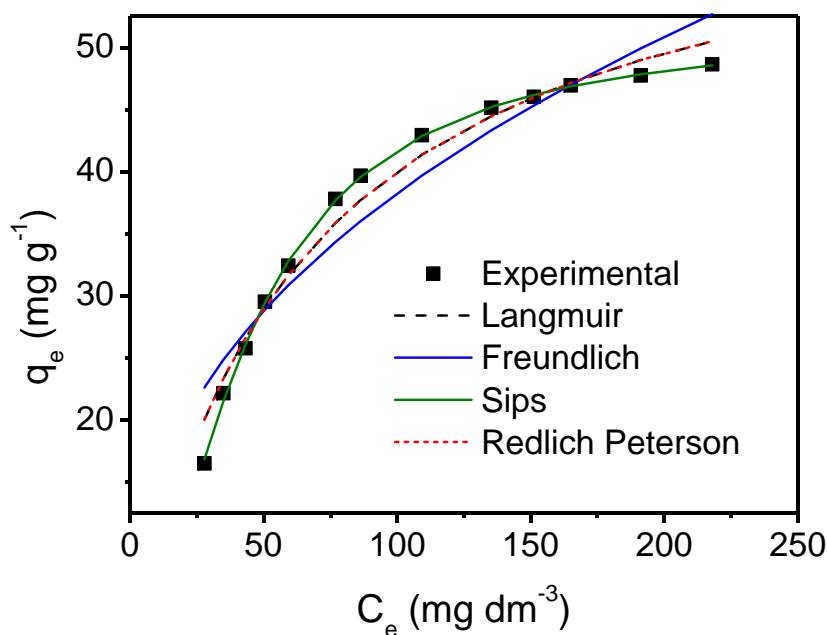


Figura 23. Isoterma de adsorção a 298 K do adsorvente PW em RB, usando o procedimento de adsorção por contato. Condições: massa de adsorvente 50,0 mg; pH 2,0 para PW e usando um tempo de contato de 12 h para PW.

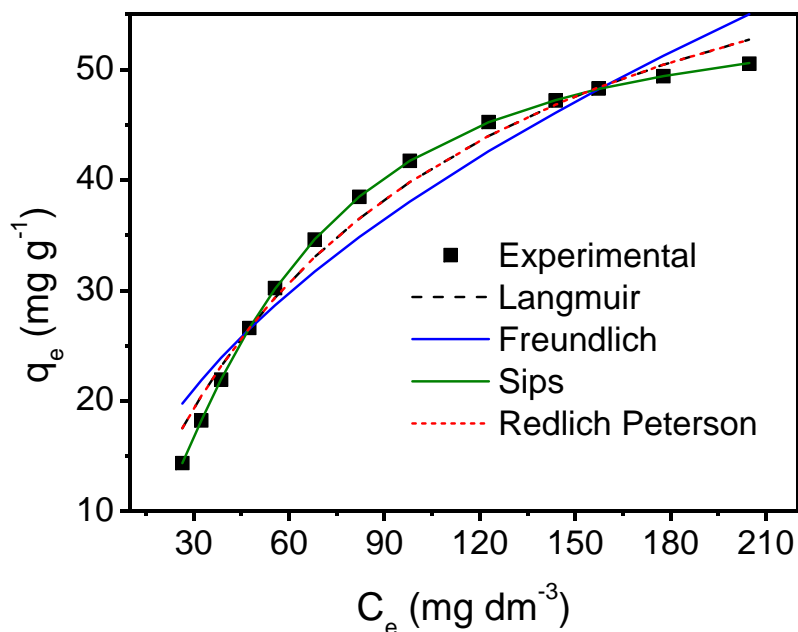


Figura 24. Isotherma de adsorção a 303 K do adsorvente PW em RB, usando o procedimento de adsorção por contato. Condições: massa de adsorvente 50,0 mg; pH 2,0 para PW e usando um tempo de contato de 12 h para PW.

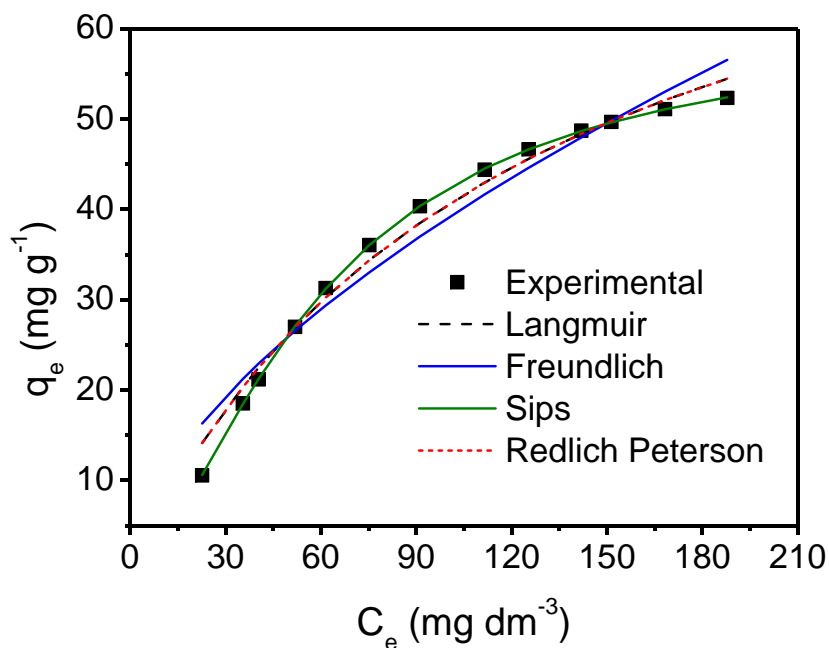


Figura 25. Isotherma de adsorção a 308 K do adsorvente PW em RB, usando o procedimento de adsorção por contato. Condições: massa de adsorvente 50,0 mg; pH 2,0 para PW e usando um tempo de contato de 12 h para PW.

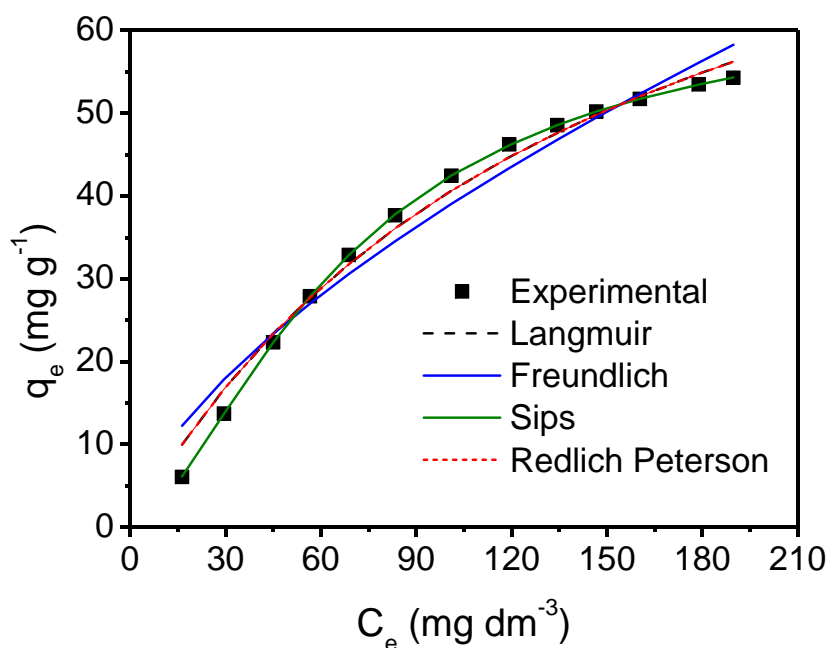


Figura 26. Isotherma de adsorção a 313 K do adsorvente PW em RB, usando o procedimento de adsorção por contato. Condições: massa de adsorvente 50,0 mg; pH 2,0 para PW e usando um tempo de contato de 12 h para PW.

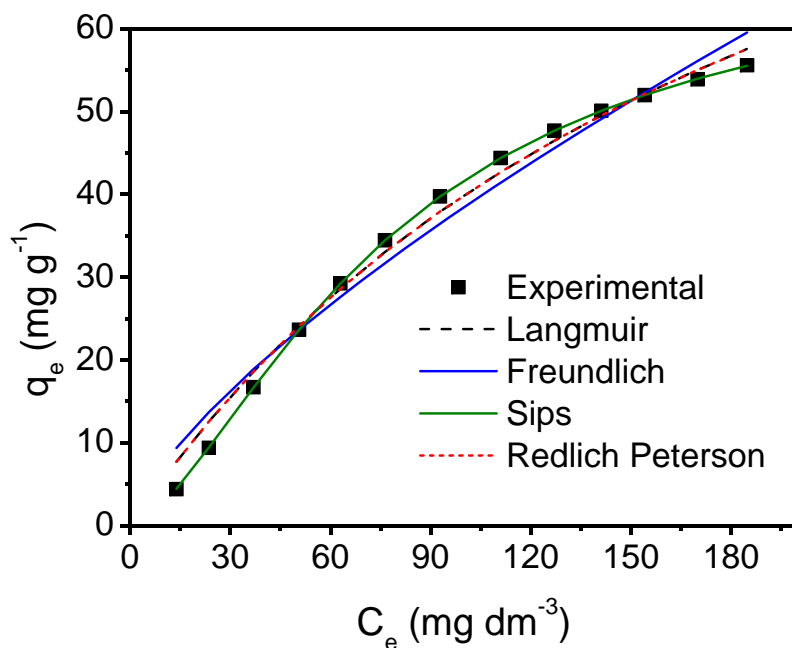


Figura 27. Isotherma de adsorção a 318 K do adsorvente PW em RB, usando o procedimento de adsorção por contato. Condições: massa de adsorvente 50,0 mg; pH 2,0 para PW e usando um tempo de contato de 12 h para PW.

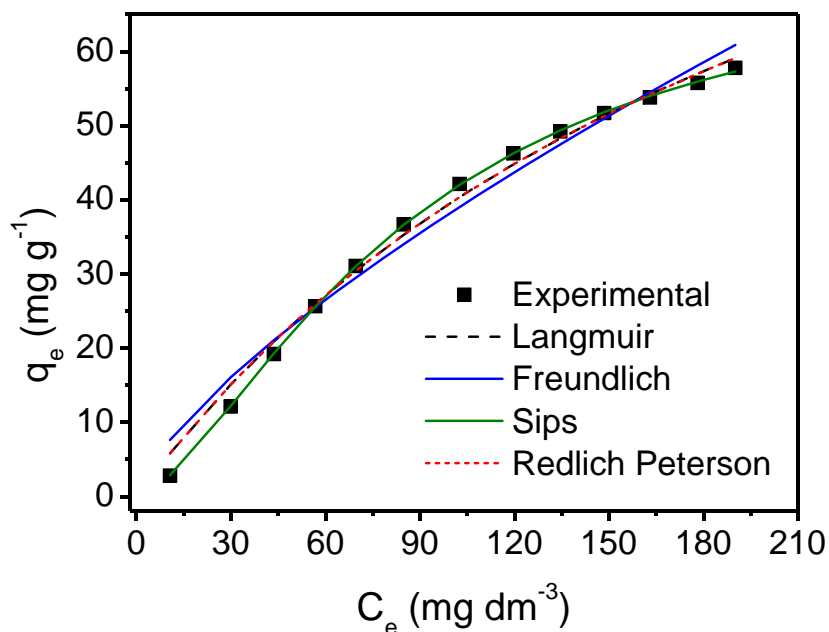


Figura 28. Isotherma de adsorção a 323 K do adsorvente PW em RB, usando o procedimento de adsorção por contato. Condições: massa de adsorvente 50,0 mg; pH 2,0 para PW e usando um tempo de contato de 12 h para PW.

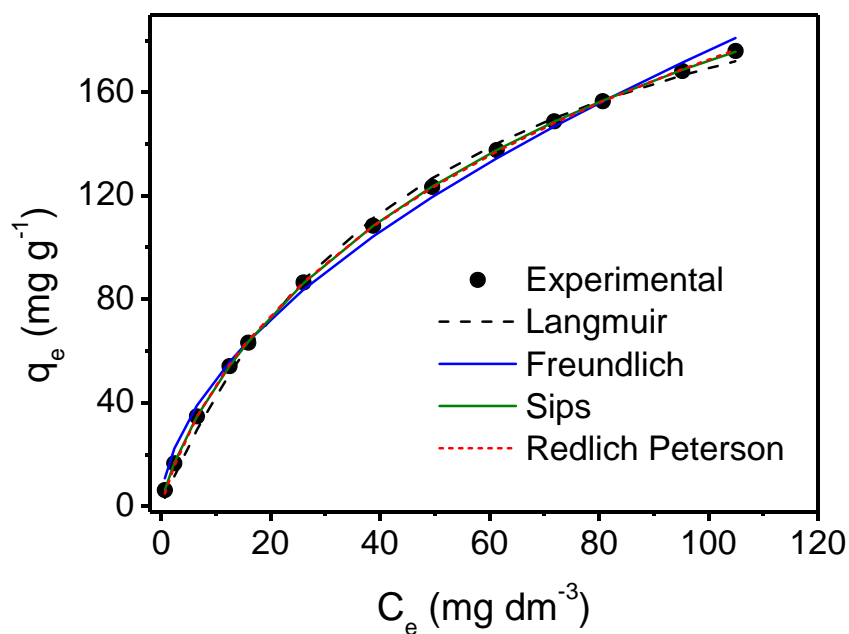


Figura 29. Isotherma de adsorção a 298 K do adsorvente AC-PW em RB, usando o procedimento de adsorção por contato. Condições: massa de adsorvente 50,0 mg; pH 6,0 para AC-PW e usando um tempo de contato de 4 h para AC-PW.

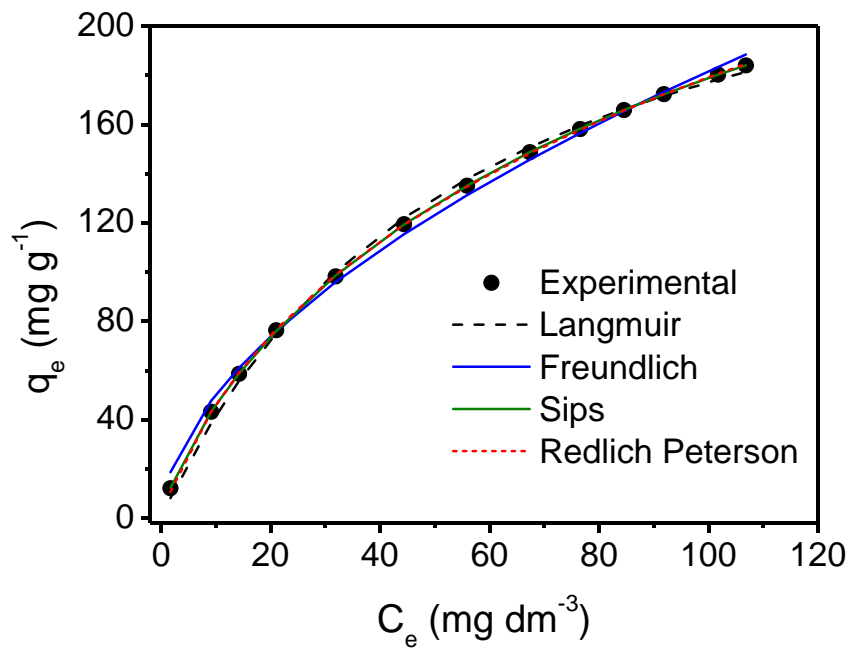


Figura 30. Isotherma de adsorção a 303 K do adsorvente AC-PW em RB, usando o procedimento de adsorção por contato. Condições: massa de adsorvente 50,0 mg; pH 6,0 para AC-PW e usando um tempo de contato de 4 h para AC-PW.

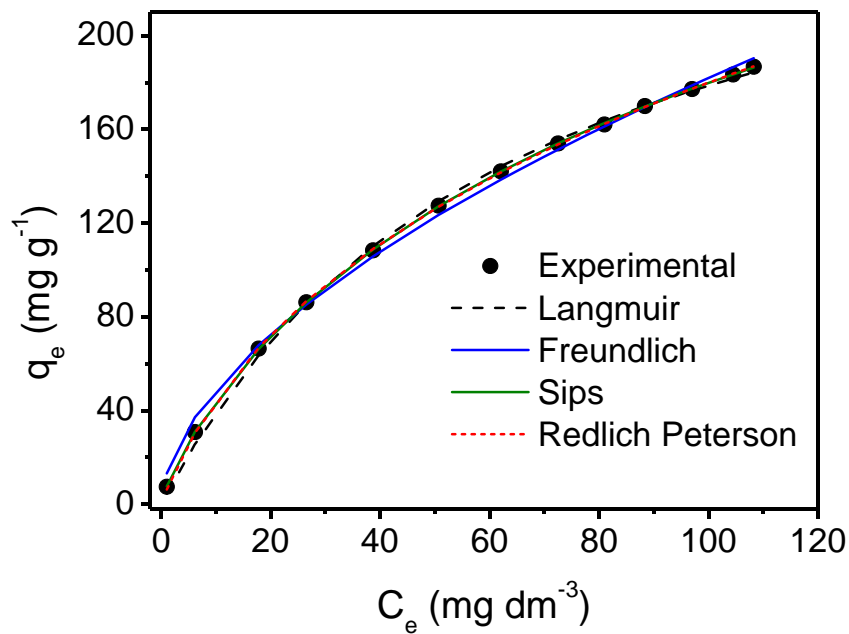


Figura 31. Isotherma de adsorção a 308 K do adsorvente AC-PW em RB, usando o procedimento de adsorção por contato. Condições: massa de adsorvente 50,0 mg; pH 6,0 para AC-PW e usando um tempo de contato de 4 h para AC-PW.

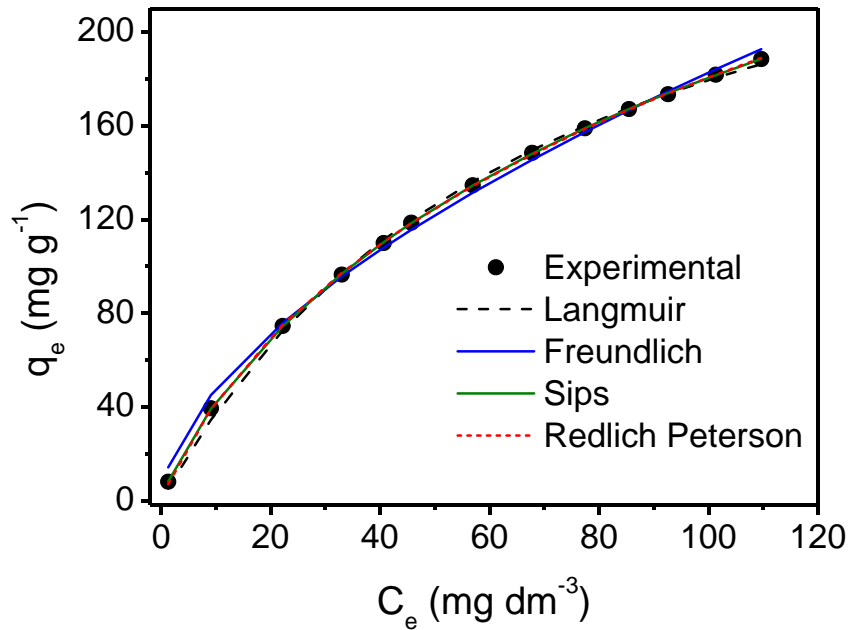


Figura 32. Isotherma de adsorção a 313 K do adsorvente AC-PW em RB, usando o procedimento de adsorção por contato. Condições: massa de adsorvente 50,0 mg; pH 6,0 para AC-PW e usando um tempo de contato de 4 h para AC-PW.

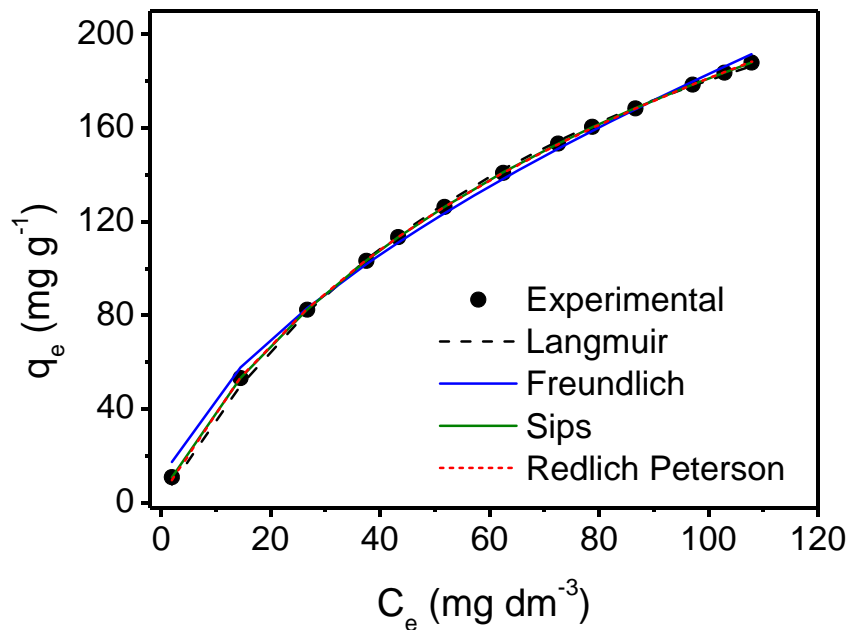


Figura 33. Isotherma de adsorção a 318 K do adsorvente AC-PW em RB, usando o procedimento de adsorção por contato. Condições: massa de adsorvente 50,0 mg; pH 6,0 para AC-PW e usando um tempo de contato de 4 h para AC-PW.

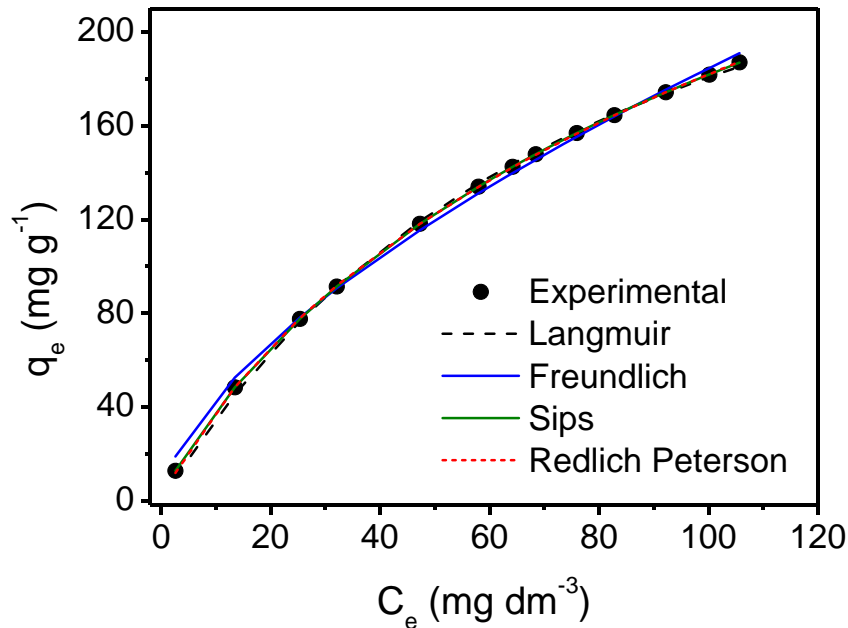


Figura 34. Isotherma de adsorção a 323 K do adsorvente AC-PW em RB, usando o procedimento de adsorção por contato. Condições: massa de adsorvente 50,0 mg; pH 6,0 para AC-PW e usando um tempo de contato de 4 h para AC-PW.

5.6 ESTUDOS TERMODINÂMICOS

Os parâmetros termodinâmicos relacionados com o processo de adsorção, ou seja, a mudança de energia livre de Gibbs (ΔG° , kJ.mol⁻¹), variação de entalpia (ΔH° , kJ.mol⁻¹), e variação de entropia (ΔS° , J.mol⁻¹.K⁻¹) são determinados pelas seguintes equações:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad \text{Equação 32}$$

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln(K) \quad \text{Equação 33}$$

A combinação das equações 32 e 33 originam:

$$\ln(K) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} \quad \text{Equação 34}$$

onde:

- R é a constante universal dos gases (8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹);
- T é a temperatura absoluta (Kelvin);
- K representa a constante de equilíbrio de adsorção na qual a isoterma se ajusta.

Tem sido relatado na literatura diferentes constantes de equilíbrio de adsorção (K), que foram obtidos a partir de diferentes modelos de isoterma [108,110, 120,121]. Parâmetros termodinâmicos de adsorção podem ser estimados a partir de K_S (constante de equilíbrio de Sips), como já relatado na literatura [108,110, 120,121]. O K_S deve ser convertido em

unidades SI, usando a massa molecular do corante, obtida nas isotermas a diferentes temperaturas [108,110, 120].

Os valores de ΔH° e ΔS° podem ser calculados a partir da inclinação e interseção do gráfico linear de $\ln(K)$ versus $1/T$. Os resultados termodinâmicos são apresentados na Tabela V. Os valores de R^2 do ajuste linear foram de pelo menos 0,98, indicando que os valores de entalpia e entropia calculados para ambos os adsorventes são relativamente confiáveis.

A amplitude da entalpia é compatível com uma interação física entre um adsorvente com um adsorvato. As mudanças de entalpia (ΔH°) indicam que a adsorção seguiu um processo exotérmico. Valores negativos de ΔG indicaram que as adsorções do corante reativo RB pelos adsorventes PW e AC-PW foram processos espontâneos e favoráveis para todas as temperaturas estudadas. Os valores positivos de ΔS° confirmam a preferência de moléculas RB para a superfície de carbono de PW e AC-PW e também sugerem a possibilidade de algumas mudanças estruturais ou reajustes na adsorção do complexo corante-adsorvente [108,120], e também é coerente com a desidratação das moléculas do corante antes de sua adsorção à superfície adsorvente, e a retirada destas moléculas de água para a solução.

O aumento da capacidade de adsorção de PW e AC-PW em temperaturas mais altas pode ser atribuída ao aumento da mobilidade e penetração de moléculas de corante dentro das estruturas porosas do adsorvente, superando a barreira da energia de ativação e aumentando a taxa da difusão intra-partícula [108,120].

Tabela V. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de RB nos adsorventes PW e AC-PW. Condições: massa de adsorvente 50,0 mg; pH 2,0 para PW e pH 6,0 para AC-PW e usando um tempo de contato de 12 e 4 h para PW e AC-PW, respectivamente.

	Temperatura (K)					
	298	303	308	313	318	323
PW						
$K_s ((\text{mol.L}^{-1})_s^{-1/n})$	$1,70 \cdot 10^3$	$1,54 \cdot 10^3$	$1,34 \cdot 10^3$	$1,18 \cdot 10^3$	$1,08 \cdot 10^3$	$1,03 \cdot 10^3$
$\Delta G (\text{kJ.mol}^{-1})$	- 18,43	- 18,48	- 18,45	- 18,41	- 18,48	- 18,62
$\Delta H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	- 16,9	-	-	-	-	-
$\Delta S^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	5,05	-	-	-	-	-
R^2	0,9874	-	-	-	-	-
AC-PW						
$K_s ((\text{mol.L}^{-1})_s^{-1/n})$	$2,29 \cdot 10^4$	$2,02 \cdot 10^4$	$1,78 \cdot 10^4$	$1,58 \cdot 10^4$	$1,41 \cdot 10^4$	$1,24 \cdot 10^4$
$\Delta G (\text{kJ.mol}^{-1})$	- 24,87	- 24,98	- 25,06	- 25,15	- 25,25	- 25,32
$\Delta H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	- 18,1	-	-	-	-	-
$\Delta S^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	21	-	-	-	-	-
R^2	0,9923	-	-	-	-	-

5.7 TRATAMENTO DE SIMULADOS DE EFLUENTES DE UMA TINTURARIA

A fim de verificar a eficiência da casca do pinhão em sua forma natural (PW), e de carvão ativado (AC-PW) como adsorventes para remoção de corantes de efluentes têxteis, foram preparadas simulações de efluentes produzidos pela indústria têxtil (ver Tabela 1). Os espectros UV-VIS dos efluentes não tratados (pH 2,0 e 5,8) e tratados com PW, AC-PW foram registrados nos comprimentos de onda entre 200 a 800 nm (Figuras 35 a 38). A área sob a bandas de absorbância nestes comprimentos de onda foram utilizados para monitorar o percentual da mistura de corantes removidos dos efluentes sintéticos. O adsorvente PW removeu 55,6% (Figura 35) da mistura de corante em pH 2,0 e apenas 24,5% em pH 5,8 (Figura 37). Estes dados são compatíveis com os efeitos do pH sobre a capacidade de adsorção, e também com a pH_{PZC} discutidos anteriormente para PW. A casca de pinhão não tratada (PW), mostra baixa capacidade de sorção e baixo desempenho para a remoção de corantes de efluentes industriais (Figura 37 e 37) quando comparadas as do carvão ativado (AC-PW). Sua baixa capacidade de sorção pode estar relacionada com sua estrutura fibrosa e compacta, com baixa área de superfície específica, baixo volume de poros médio e diâmetro dos poros. Por outro lado, o AC-PW foi eficiente para o tratamento de efluentes simulados em valores de pH de 2,0 (97,0% de remoção; Figura 36), bem como 5,8 (94,3% de remoção; Figura 38). Tendo em conta que em aplicações reais o pH dos efluentes para serem liberados para o meio ambiente deve estar perto do valor de pH das águas naturais (pH 5,0-6,0), o adsorvente AC-PW é um adsorvente muito bom para o tratamento de efluentes industriais contaminados com corantes.

As melhores características de AC-PW como, maior valor de pH_{PZC} , maior área de superfície específica, maior volume médio de poros, maior diâmetro médio de poro quando comparado o PW são responsáveis por sua melhor performance para o tratamento de efluentes com corantes.

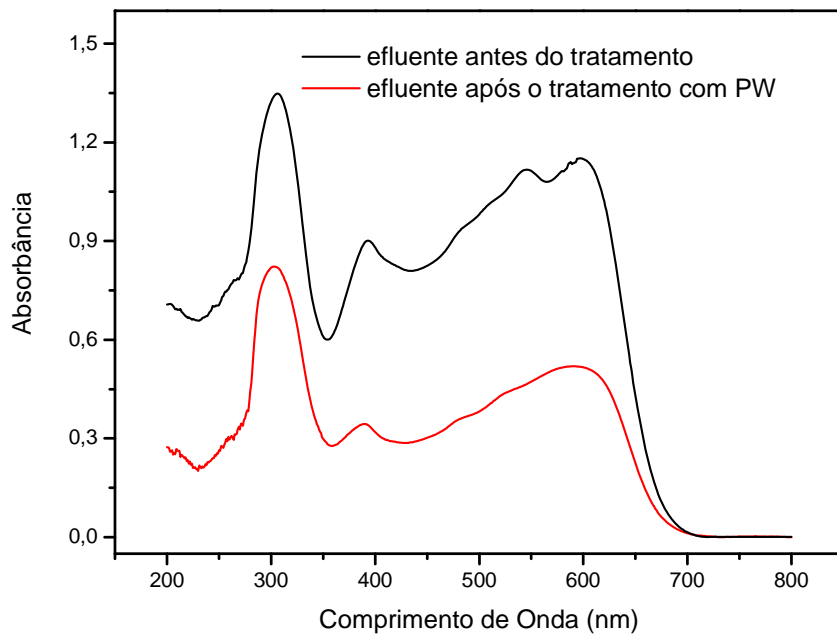


Figura 35. Espectro de UV-VIS de simulado de efluentes antes e após o tratamento de adsorção com PW em pH 2,0.

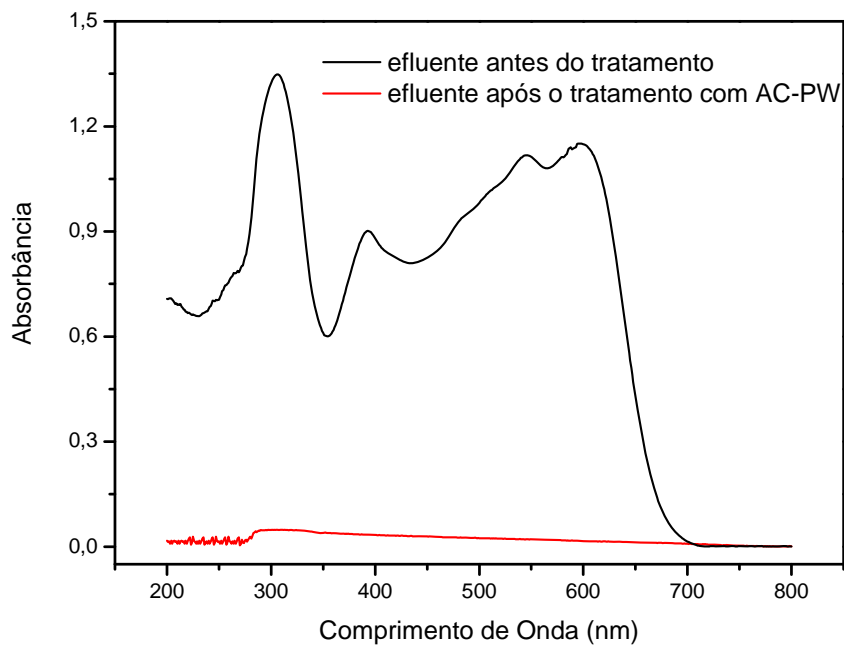


Figura 36. Espectro de UV-VIS de simulado de efluentes antes e após o tratamento de adsorção com AC-PW em pH 2,0.

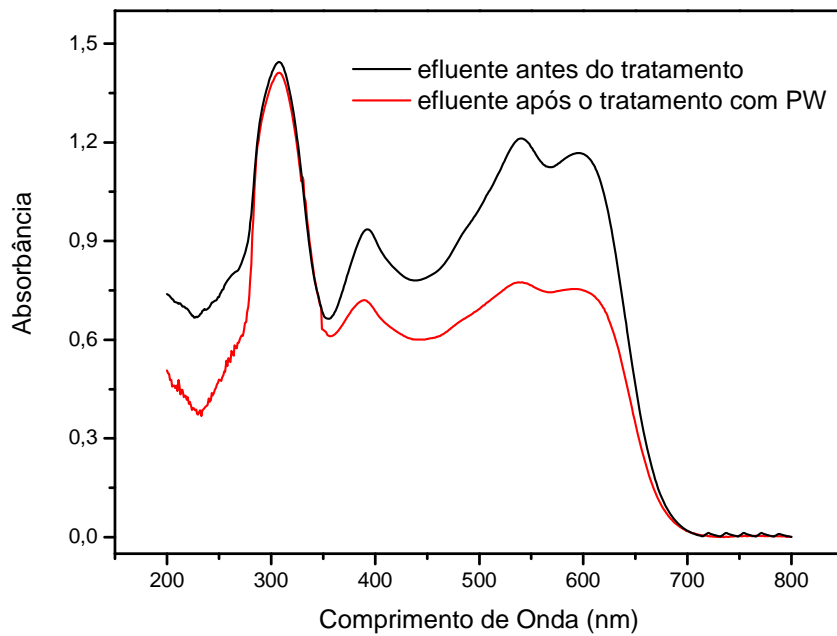


Figura 37. Espectro de UV-VIS de simulado de efluentes antes e após o tratamento de adsorção com PW em pH 5,8.

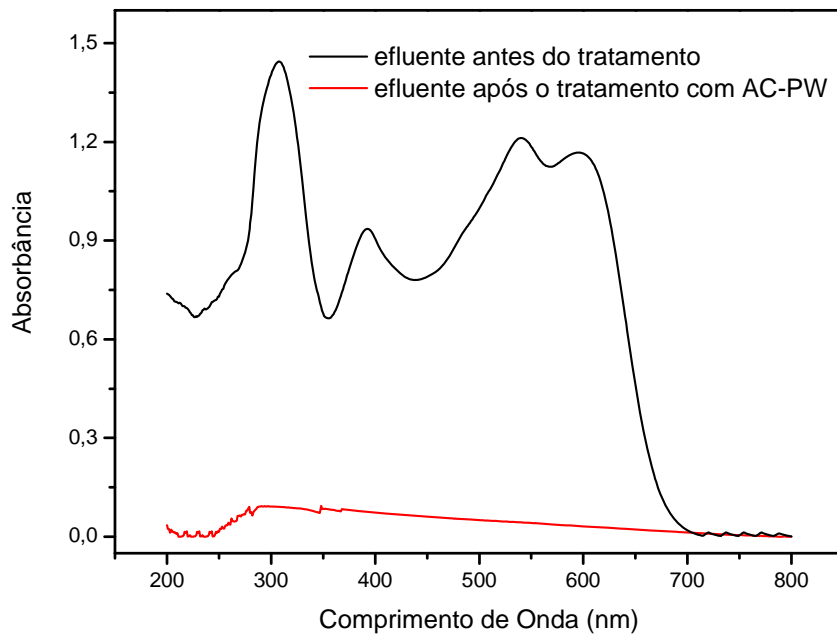


Figura 38. Espectro de UV-VIS de simulado de efluentes antes e após o tratamento de adsorção com AC-PW em pH 5,8.

6 CONCLUSÕES

De um modo geral, o estudo que reúne toda a pesquisa específica sobre a adsorção de corantes têxteis de efluentes aquosos a partir de biossorventes como a casca do pinhão, nos leva a crer que somente seremos específicos, claros e categoricamente exatos quando determinamos o tipo de adsorvente, o tratamento químico a ele aplicado, a classe de corantes têxteis a ser removida, tempo de contato e a avaliação das melhores condições de pH estabelecidas nesse processo.

Quanto ao adsorvente, é necessário dizermos que a casca do pinhão é um material de baixo custo, abundantemente encontrado na região sul do continente sulamericano e que, tanto utilizado em sua forma *in natura* quanto na forma de carvão ativado apresentam resultados altamente satisfatórios na remoção de corantes têxteis de elevada estabilidade e de difícil degradação pelos sistemas de tratamento convencionais.

A casca do pinhão *in natura* (PW) e o carvão ativado preparado a partir da casca do pinhão (AC-PW) são adsorventes alternativos para a remoção do corante têxtil Preto de Remazol B (RB) de soluções aquosas. Ambos adsorventes interagem com o corante na interface sólido/líquido, quando suspenso em água. As melhores condições foram estabelecidas com relação ao pH e tempo de contato para saturar os sítios disponíveis localizado na superfície do adsorvente.

Portanto, o estudo da capacidade de adsorção e a otimização do processo de interação entre o adsorvato e os adsorventes foram imprescindíveis para demonstrar que tais resíduos descartáveis podem ser de grande valia e resultado, economicamente viáveis e comprovadamente competitivos na substituição de materiais habitualmente empregados na adsorção realizada em efluentes contaminados por corantes têxteis.

Cinco modelos cinéticos foram usados para ajustar a adsorção e o melhor ajuste foi o modelo cinético de Avrami (ordem fracionária), no entanto, o modelo de difusão intrapartícula mostrou várias regiões lineares o que sugere que o processo de adsorção também pode ser seguido de múltiplas taxas de adsorção. O modelo de Sips é o melhor modelo de isoterma para ambos adsorventes em todas as temperaturas estudadas. As capacidades de adsorção máxima foram 74,6 e 446,2 mg.g⁻¹ para PW e AC-PW, respectivamente. A maior capacidade de adsorção de AC-PW poderia estar relacionada a melhoria das características texturais (área específica, volume médio de poros, diâmetro médio de poro) do material após o processo de ativação. AC-PW é um carvão ativado preparado a partir da casca de pinhão. Por outro lado, o PW apresenta estrutura fibrosa e compacta, com área de superfície

específica baixa e baixo volume médio de poros e baixo diâmetro dos poros. Estas propriedades texturais explicam a diferença de capacidade de adsorção máxima de AC-PW sendo muito maior do que PW.

Os parâmetros termodinâmicos de adsorção (ΔH° ; ΔS° e ΔG) foram calculados sendo que, as mudanças de entalpia (ΔH°) indicam que a adsorção seguiu um processo exotérmico e a magnitude da entalpia é compatível com uma interação física entre um adsorvente com um adsorvato.

Para o tratamento de efluentes têxteis simulados, o adsorvente AC-PW apresentou um alto desempenho removendo aproximadamente 94,3% da mistura de corantes em meio contendo altas concentrações salinas.

Diante disso, cabe-nos considerar que o percentual acima demonstrado é realmente satisfatório, foi produzido através de biossorventes que a sociedade descarta como resíduo orgânico não reaproveitável, que depois de tratado, pode ser aplicado em qualquer efluente contaminado por corante têxtil e imediatamente este poderá ser devolvido à natureza sem causar grandes alterações ao meio.

O biossorvente é de baixo custo, vantajoso, economicamente viável, ecologicamente correto e o Brasil rural o produz em abundância, portanto, o Planeta Terra agradece o que a pesquisa corrobora junto à ciência.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Disponível em <<http://www.riovivo.com.br/>>, acessado em abril de 2011.
- [2] Disponível em <<http://gold.br.inter.net/luisinfo/polution.html>>, acessado em abril de 2011.
- [3] Disponível em <<http://ec.europa.eu/research/leaflets/water/pt/02.html>>, acessado em abril de 2011.
- [4] Disponível em <http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/noticia_visualiza.php?id_noticia=1691&id_pagina=1>, acessado em abril de 2011.
- [5] Disponível em <<http://www1.folha.uol.com.br/folha/cotidiano/ult95u97316.shtml>>, acessado em abril de 2011.
- [6] Disponível em <<http://www.bairroellery.com.br/modules/news/article.php?storyid=489>> acessado em abril de 2011.
- [7] Index Colour (© Society of Dyers and Colourists and American Association of Textile Chemists and Colourists), 2002.
- [8] Costa, A.M.A.; *Quim. Nova*, 2007, 105,31-35.
- [9] C. C. I. Guaratini, M. V. B. Zanoni, *Química Nova*, 2000, 23(1), 71–78.
- [10] Disponível em <http://www.abit.org.br/site/navegacao.asp?id_menu=1&id_sub=4&idioma=PT>, acessado em abril de 2011.
- [11] Clarke, E. A.; Anliker, R.; *Organic Dyes and Pigments*; O. Hutzinger (Ed.) in *Handbook of Environmental chemistry*, Vol. 3A, Springer Berlin.
- [12] Weber, E. J.; Stickney, V. C.; *Water Res.* 1993, 27, 63.
- [13] Anliker, R.; *Ecotoxicology and Environmental Safety*; 1, 211, *Chem. Abstr.* **1978**, 88, 84102n.
- [14] Franciscon, E.; Zille, A.; Dias Guimaro, F.; Ragagnin de Menezes, C.; Durrant, L. R.; Cavaco-Paulo, A.; *Int. Biodeter. & Biodegrad.*; 2009, 63, 280–288.
- [15] Hitz, H. R.; Huber, W. e Reed, R. H.; *J. Soc. Dyes and Colour* **1978**, 94, 71.
- [16] Pavan, F.A.; Gushikem, Y.; Mazzocato, A.S.; Dias, S.L.P.; Lima, E.C.; *Dyes Pigm.* **2007**, 72, 256-266.
- [17] Forgacs, E.; Cseháti, T.; Oros, G.; *Environ. Int.*; **2004**, 30, 953-971.
- [18] Robinson, T.; McMullan, G.; Marchant, R.; Nigam, P.; *Bioresour. Technol.*; 2001,77, 247–55.
- [19] Ho, Y.S.; Chiu, W.T.; Wang, C.C.; *Bioresour. Technol.*; 2005, 96, 1285-91.
- [20] Hoa, Y.S.; Chiang, T.H.; Hsueh, Y.M.; *Process Biochem.*; 2005, 40, 119-124.

- [21] Bhatnagar, A.; Jain, A.K.; Mukul, M.K.; *Environ. Chem. Lett.*; 2005, 2,199-202.
- [22] Al-Ghouti, M.A.; Kraishah, M.A.M.; Allen, S.J.; Ahmad, M.N.; *J. Environ. Manage.*; **2003**, 69, 229-238.
- [23] Atun, G.; Hisarli, G.; Sheldrich, W.S.; Muhler, M.; *J. Colloid Interface Sci.* 2003, 261, 32-39.
- [24] Chu, W.; *Water Res.*; 2001, 35, 3147-3152.
- [25] Robinson, T.; Chandran, B.; Nigam, P.; *Water Res.*; **2002**,36, 2824-2830.
- [26] Janos, P.; Buchtová, H.; Rýznarová, M.; *Water Res.*; **2003**,37, 4938-4944.
- [27] Low, K.S.; Lee, C.K.; Tan, K.K.; *Bioresour. Technol.*; **1995**, 52, 79-83.
- [28] Sivaraj, R.; Namasivayam, C.; Kadirvelu, K.; *Waste Manage.*; **2001**,21, 105-110.
- [29] Gong, R.; Ding, Y.; Li, M.; Yang, C.; Liu, H.; Sun, Y.; *Dyes Pigm.*; **2005**,64,187-192.
- [30] Aksu, Z.; Tezer, S.; *Process Biochem.*; **2005**,40, 1347-1361.
- [31] Trung, T.S.; Chuen-How, N.G.; Stevens, W.F.; *Biotechnol. Lett.*; **2003**,25,1185-1190.
- [32] Hirata, M.; Kawasaki, N.; Nakamura, T.; Matsumoto, K.; Kabayama, M.; Tamura, T.; Tanada, S.; *J. Colloid Interface Sci.*; **2002**, 254,17-22.
- [33] Chou, K.S.; Tsai, J.C.; Lo, C.T.; *Bioresour. Technol.*; **2001**,78, 217- 219.
- [34] Brown, M. A.; Vazoller, R. F.; *Rev. Environ. Sci. Technol.*; 1993, 23-249.
- [35] Disponível em: <[http://www.infopedia.pt/\\$negro-de-fumo](http://www.infopedia.pt/$negro-de-fumo)>, acessado em abril de 2011.
- [36] Disponível em: <<http://www.porcelanabrasil.com.br/biblio.htm>>, acessado em abril de 2011.
- [37] Disponível em: < <http://www.fascinioegito.sh06.com/fatos7.htm>>, acessado em abril de 2011.
- [38] Zanoni, M. V. B.; Carneiro, P. A. O descarte dos corantes têxteis. *Revista Ciência Hoje*. São Paulo. Ago. 2001. Disponível em: <<http://www.uol.com.br/cienciahoje/chmais/pass/ch174/primeira.pdf>>, acessado em abril de 2011.
- [39] Disponível em: <http://www.abiquim.org.br/corantes/cor_historia.asp>, acessado em abril de 2011.
- [40] Garg, V.K.; Amita, M.; Kumar, R.; Gupta, R.; *Dyes Pigm.*; **2004**, 63, 243-250.
- [41] Disponível em: <<http://www.abiquim.org.br/corantes/cor.asp>>, acessado em maio de 2011.
- [42] José Luciano Soares, Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas, Universidade Federal de Santa Catarina, Dissertação de Mestrado, 100p.
- [43] Matyjas, E.; Rybicki, E.; *Autex Res. J.*; 2003, 3, 90-95.

- [44] Gregory, A.R.; Elliot, S.; Kluge, P.; *J. Appl. Toxicol.*; 1991, 1, 308-313.
- [45] Sponza, D.T.; *J. Hazard. Mater.*; 2006, 138, 438 - 447.
- [46] Seshadri, S.; Bishop, P.I.; Agha, A.M.; *Waste Manage.*; 1994, 15, 127-137.
- [47] Crini, G.; *Biores. Technol.*; 2005, 97, 1061-1085.
- [48] Golob, V.; Vinder, A.; Simonic, M.; *Dyes Pigm.*; 2005, 67,93-97.
- [49] Oguz, E.; Keskinler, B.; Celik, Z.; *Dyes Pigm.*; 2005, 64,101-108.
- [50] Józwiak, W.K.; Mitros, M.; Kaluzna-Czaplinska, J.; Tosik, R.; *Dyes Pigm.*; 2007, 74, 9-16.
- [51] Mo, J.H.; Lee, Y.H.; Kim, J.; Jeong, J.Y.; Jegal, J.; *Dyes Pigm.*; 2008, 76, 429-434.
- [52] Lorenc-Grabowska, E.; Gryglewicz, G.; *Dyes Pigm.*; 2007, 74, 34 - 40.
- [53] Skoog, et al. *Fundamentos de Química Analítica*. 8 ed. Editora Thomson
- [54] Netz, P. A.; Ortega, G. G.; *Fundamentos de Físico-Química - Uma abordagem conceitual para as ciências farmacêuticas*. Porto Alegre: Artmed, 2002.
- [55] Rajkumar, D.; Song, B.J.; Kim, J.G.; *Dyes Pigm.*; 2007, 72, 1-7.
- [56] Chun, H.; Yizhong, W.; *Chemosphere*; 1999, 39, 2107-2115.
- [57] Demirbas, E.; Kobya, M.; Sulak, M.; *Bioresour. Technol.*; 2008, 99, 5368.
- [58] Kavitha, D.; Namasivayam, C.; *Chem. Eng. J.*; 2008, 139, 453.
- [59] Tan, I.; Ahmad, A.; Hameed, B.; *J. Hazard. Mater.*; 2008, 154, 337.
- [60] Al-Degs, Y.; Khraisheh, A.M.; Allen, S.J.; Ahmad, M.N.; *Water Res.*; 2000, 34, 927.
- [61] Dallago, R.M.; Smaniotto, A.; *Quim. Nova*; 2005, 28, 433.
- [62] Özcan, A.S.; Özcan, A.; *J. Colloid Interface Sci.*; 2004, 276, 39.
- [63] Bilgic, C.; *J. Colloid Interface Sci.*; 2005, 281, 33.
- [64] Demirbas, A.; *J. Hazard. Mater.*; 2009, 167, 1.
- [65] Babel, S.; Kurniawan, T. A.; *J. Hazard. Mater.*; 2003, 97, 219.
- [66] Arrascue, M. L.; Garcia, H. M.; Horna, O.; Guilbal, E.; *Hydrometallurgy*; 2003, 71, 191.
- [67] Pavan, F. A.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; Jacques, R. A.; Cordova, M. C.; *Quim. Nova*; 2004, 27, 730.
- [68] Moraes, S.V.M.; Tisott, M.M.; Milcharek, C.D.; Brasil, J.L.; Costa, T.M.H.; Gallas, M.R.; Benvenuti, E.V.; Lima, E.C.; *Anal. Sci.*; 2005, 21, 573.
- [69] 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.; *J. Hazard. Mater.*; 2006,133,143-153.

- [70] Lima, E.C.; Royer, B.; Vaghetti, 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- 220
- [71] Aquino, F.M.; Cultivo da *Araucaria angustifolia*: Análise de viabilidade econômica-financeira. BRDE, 2005, 53p.
- [72] 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.
- [73] Harland, C.E.; Ion Exchange Theory and Practice; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1994.
- [74] Marsh, H.; Reinoso, F.R.; Activated Carbon; Elsevier: Amsterdam, 2006.
- [75] Mohan, D.; Singh, K.P.; Singh, V.K.; J. Hazard. Mater. 2008, 152, 1045.
- [76] Rouquerol, J.; Pure and Appl. Chem. 1994, 66, 1739.
- [77] McCabe, W.L.; Smith, J.C.; Harriot, P., Unit Operations of Chemical Engineering; McGraw-Hill Book Company: New York, 1985.
- [78] Langmuir, I., J. Am. Chem. Soc.;1918, 40, 1361-1403.
- [79] Freundlich, H.M.F., Z. Phys. Chem.;1906, 57A, 385-470.
- [80] Sips, R., J. Chem. Phys.; 1948, 16, 490-495.
- [81] Redlich, O., Peterson, D.L., J. Chem. Phys.; 1959, 63, 1024-1027.
- [82] Ho, Y.S.; Mckay, G.; Process Biochem.; 1999, 34, 451.
- [83] Basibuyuk, M.; Forster, C.F.; Process Biochem.; 2003, 38, 1311.
- [84] Largegren, S.; Handlingar. 1898, 24, 1-39.
- [85] Ho, Y.S.; Mckay, G.M.; Process Biochem.; 1999, 34,451-465.
- [86] Perez-Marin, A.B.; Meseguer-Zapata, V.; Ortuño, J.F.; Aguilar, M.; Sáes, J.; Lloréns, M.; Journal of Hazardous Materials. 2007,139, 122-131.
- [87] Lopes, E.C.N.; dos Anjos, F.S.C.; Vieira, E.F.S.; Cestari, A.R.; J. Colloid Interface Sci. 2003, 263, 542.
- [88] 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.; Airoidi, C.; J. Hazard. Mater.; 2008, 155, 536-550.
- [89] Vaghetti, J.C.P; Tese de Doutorado, UFRGS; 2009.
- [90] Richter, C.A.; Água Métodos e Tecnologia de Tratamento; Blucher: São Paulo, 2009, p. 91.
- [91] Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E.; J. Am. Chem. Soc.; 1938, 60, 309.

- [92] 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.
- [93] Barret, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P.; *J. Am. Chem. Soc.* 1951, 73, 373.
- [94] Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; *Introduction to Spectroscopy: a Guide for Students of Organic Chemistry*; Brooks Cole: South Melbourne, 2001.
- [95] Royer, B.; Cardoso, N.F.; Lima, E.C.; Ruiz, V.S.O.; Macedo, T.R.; Airoidi, C.; *J. Colloid Interface Sci.* 2009, 336, 398.
- [96] Ofomaja, A.E.; Ho, Y.S.; *J. Hazard. Mater.* 2007, 139, 356.
- [97] Cardoso, N. F.; Pinto, R. B.; Lima, E. C.; Calvete, T.; Amavisca, C. V.; Royer, B.; Cunha, M. L.; Fernandes, T. H. M.; Pinto, I. S.; *Desalination* 2011, 269, 92-103
- [98] Harris, D.C.; *Quantitative Chemical Analysis*; W.H. Freeman and Company: New York, 1999.
- [99] Jacques, R.; Lima, E.C.; Dias, S.; Mazzocato, A.; Pavan, F.; *Sep. Purif. Technol.*; 2007, 57, 193.
- [100] 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.; *Biochem. Eng. J.*; 2008, 42, 67–76.
- [101] Vaghetti, J.C.P.; Lima, E.C.; Royer, B.; Cardoso, N.F.; Martins, B.; Calvete, T.; *Sep. Sci. Technol.*; 2009, 44, 615–644.
- [102] Kara, S.; Aydiner, C.; Demirbas, E.; Kobya, M.; Dizge, N.; *Desalination*; 2007, 212, 282–293.
- [103] B. Smith, *Infrared spectral Interpretation – a systematic approach*, CRC Press, Boca Raton; 1999.
- [104] Calvete, T.; Lima, E.C.; Cardoso, N.F.; Vaghetti, J.C.P.; Dias, S.L.P.; Pavan, F.A.; *J. Environ. Manage.*; 2010, 91, 1695–1706.
- [105] Zhang, W.; Xu, Z.; Pan, B.; Hong, C.; Jia, K.; Jiang, P.; Zhang, Q.; Pan, B.; *J. Colloid Interface Sci.*; 2008, 325, 41–47.
- [106] Olivares-Marín, M.; Fernández-González, C.; Macías-García, A.; Gómez-Serrano, V.; *Appl. Surf. Sci.*; 2006, 252, 5980–5983.
- [107] Abdel-Ghani, N. T.; Hegazy, A. K.; El-Chaghaby, G. A.; Lima, E. C.; *Desalination* 2009, 249, 343–347.
- [108] Gay, D.S.F.; Fernandes, T.H.M.; Amavisca, C.V.; Cardoso, N.F.; Benvenutti, E.V.; Costa, T.M.H.; Lima, E.C.; *Desalination* 2010, 258; 128–135.
- [109] Royer, B.; Cardoso, N.F.; Lima, E.C.; Vaghetti, J.C.P.; Simon, N.M.; Calvete, T.; Veses, R.C.; *J. Hazard. Mater.*; 2009, 164, 1213-1222.

- [110] Calvete, T.; Lima, E. C.; Cardoso, N. F.; Dias, S. L. P.; Pavan, F. A.; Chem. Eng. J. 2009, 155, 627–636.
- [111] Royer, B.; Cardoso, N. F.; Lima, E. C.; Ruiz, V. S. O.; Macedo, T. R.; Airoidi, C.; J. Colloid Interface Sci.; 2009, 336, 398–405.
- [112] Royer, B.; Cardoso, N. F.; Lima, E. C.; Macedo, T. R.; Airoidi, C.; J. Hazard. Mater.; 2010, 181, 366–374.
- [113] Royer, B.; Cardoso, N. F.; Lima, E. C.; Macedo, T. R.; Airoidi, C.; Sep. Sci. Technol.; 2010, 45, 129–141.
- [114] Oladoja, N. A.; Akinlabi, A. K.; Ind. Eng. Chem. Res.; 2009, 48, 6188-6196.
- [115] Jacques, R. A.; Bernardi, R.; Caovila, M.; Lima, E. C.; Pavan, F. A.; Vaghetti, J. C. P.; Airoidi, C.; Sep. Sci. Technol.; 2007, 42, 591–609.
- [116] Vaghetti, J. C. P.; Lima, E. C.; Royer, B.; da Cunha, B. M.; Cardoso, N. F.; Brasil, J. L.; Dias, S. L. P.; J. Hazard. Mater.; 2009, 162, 270–280.
- [117] Cestari, A. R.; Vieira, E. F. S.; Vieira, G. S.; Almeida, L. E.; J. Hazard. Mater.; 2006, 138, 133–141.
- [118] Serna-Guerrero, R.; Sayari, A.; Chem. Eng. J.; 2010, 161, 182–190.
- [119] Weber Jr., W. J.; Morris, J. C.; J. Sanitary Eng. Div. Am. Soc. Civil Eng.; 1963, 89, 31-59.
- [120] Leechart, P.; Nakbanpote, W.; Thiravetyan, P.; J. Environ. Manage.; 2009, 90, 912-920.
- [121] Gupta, V. K.; Jain, R.; Malathi, S.; Nayak, A.; J. Colloid Interface Sci.; 2010, 348, 628-633.