

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL



INSTITUTO DE QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Remoção do Corante Azul de Metileno de
Efluentes Aquosos Utilizando Casca de Pinhão *in*
Natura e Carbonizada como Adsorvente**

Mestranda: **Natali Farias Cardoso**

Março de 2010

Porto Alegre-RS

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL



INSTITUTO DE QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Mestranda: Natali Farias Cardoso

Orientador: Prof. Dr. Éder Cláudio Lima

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química como parte dos requisitos para a obtenção do grau Mestre em Química.

Março de 2010

Porto Alegre-RS

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre Março/2008 e Março/2010, 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:

Prof. Dr. Daniel Eduardo Weibel

Prof. Dra. Irene Teresinha Santos Garcia

Prof. Dr. Silvio Luis Pereira Dias

Prof. Dr. Éder Cláudio Lima

Natali Farias Cardoso

AGRADECIMENTOS

Ao **CNPq** pela bolsa de mestrado concedida. Processo **CNPq 550117/2008-3**, Edital MCT/CNPq nº 27/2007 – Mestrado.

Ao meu orientador Prof. Dr. Éder Cláudio Lima pelos ensinamentos, confiança e apoio.

Aos professores da banca pelas valiosas contribuições.

Aos colegas de laboratório pela amizade e auxílio durante os trabalhos.

Aos demais colegas da UFRGS e amigos pela amizade, apoio e coleguismo.

A todos que de alguma forma contribuíram.

Agradecimentos especiais:

- Ao meu amor pelo apoio, paciência e compreensão.
- Ao meu filhotinho, platéia oficial dos meus ensaios, pelos momentos de alegria proporcionados.
- As minhas amigas Bruna Martins, Carolina Trindade, Fabiane Porto e Tatiana Calvete pela ajuda, apoio, compreensão e amizade.

**TRABALHO GERADO A PARTIR DOS RESULTADOS DESCRITOS NA
PRESENTE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO.**

Royer, B., Cardoso, N.F., Lima, E.C., Vaghetti, J.C.P., Simon, N.M., Calvete, T., Veses, R.C., "*Applications of Brazilian-pine fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions - Kinetic and equilibrium study*". **Journal of Hazardous Materials**, 2009, v. 164, pp. 1213-1222.
DOI: [10.1016/j.jhazmat.2008.05.039](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.039)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 CORANTES E A INDÚSTRIA TÊXTIL.....	3
2.1.1 TIPOS DE FIXAÇÃO DOS CORANTES NAS FIBRAS TÊXTEIS.....	3
2.1.2 CLASSIFICAÇÃO DOS CORANTES	4
2.2 IMPORTÂNCIA E MÉTODOS DE REMOÇÃO DE CORANTES DE EFLUENTES.	5
2.3 MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	10
2.4 MODELOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO.....	12
2.5 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DAS ISOTERMAS	14
3. MATERIAIS E MÉTODOS	16
3.1 SOLUÇÕES E REAGENTES	16
3.2 ADSORVENTES	16
3.3 ESTUDOS ADSORÇÃO	18
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	19
4.2. EFEITOS DA ACIDEZ SOBRE A ADSORÇÃO	22
4.3. QUANTIDADE DE ADSORVENTE	24
4.4. ESTUDOS CINÉTICOS	25
4.5 ESTUDOS DE EQUILÍBRIO	31
5. CONCLUSÃO	37
REFERENCIAS	38

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. FÓRMULA ESTRUTURAL PLANA DO CORANTE AZUL DE METILENO, MB.....	16
FIGURA 2. ESPECTRO VIBRACIONAL FTIR DAS CASCAS DO PINHÃO (PW).....	19
FIGURA 3. ESPECTRO VIBRACIONAL FTIR DAS CASCAS DO PINHÃO CARBONIZADA E NÃO ATIVADA (C-PW).....	20
FIGURA 4. MICROSCOPIA DE VARREDURA ELETRÔNICA DO PW.....	21
FIGURA 5. MICROSCOPIA DE VARREDURA ELETRÔNICA DO C-PW.....	21
FIGURA 6. EFEITOS DO PH INICIAL NA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO CORANTE MB USANDO 30,0 MG DE PW E C-PW COMO ADSORVENTE.....	23
FIGURA 7. EFEITO DA MASSA DE ADSORVENTE NA PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DE MB, UTILIZANDO PH FIXADO EM 8,5 E CONCENTRAÇÃO INICIAL DE MB DE 500 MG L ⁻¹ EM AMBOS OS EXPERIMENTOS.....	24
FIGURA 8. MODELO CINÉTICO DE AVRAMI DO CORANTE MB NAS CONCENTRAÇÕES DE 300 E 500 MG.L ⁻¹ , RESPECTIVAMENTE, UTILIZANDO 60,0 MG DE PW COMO ADSORVENTE A TEMPERATURA CONSTANTE DE 25 °C.....	28
FIGURA 9. MODELO CINÉTICO DE AVRAMI DO CORANTE MB NAS CONCENTRAÇÕES DE 300 E 500 MG.L ⁻¹ , RESPECTIVAMENTE, UTILIZANDO 60,0 MG DE C-PW COMO ADSORVENTE A TEMPERATURA CONSTANTE DE 25 °C.....	29
FIGURA 10. MODELO DE DIFUSÃO INTRA-PARTÍCULA DO CORANTE MB NAS CONCENTRAÇÕES DE 300 (ESQUERDA) E 500 MG.L ⁻¹ (DIREITA), UTILIZANDO PW COMO ADSORVENTE A TEMPERATURA CONSTANTE DE 25 °C.....	29
FIGURA 11. MODELO DE DIFUSÃO INTRA-PARTÍCULA DO CORANTE MB NAS CONCENTRAÇÕES DE 300 (ESQUERDA) E 500 MG L ⁻¹ (DIREITA), UTILIZANDO C-PW COMO ADSORVENTE A TEMPERATURA CONSTANTE DE 25 °C.....	30
FIGURA12. COMPRIMENTO LONGITUDINAL E AXIAL DO CORANTE MB, CALCULADO UTILIZANDO O SOFTWARE AC/LABS VERSÃO 10.0.....	31
FIGURA13. ISOTERMA DE ADSORÇÃO PARA REMOÇÃO DE MB UTILIZANDO PW COMO ADSORVENTE. O TEMPO DE CONTATO FOI DE 6 H, PH 8,5, MASSA DE ADSORVENTE DE 60,0 MG E TEMPERATURA DE 25 °C.....	33
FIGURA14. ISOTERMA DE ADSORÇÃO PARA REMOÇÃO DE MB UTILIZANDO C-PW COMO ADSORVENTE. O TEMPO DE CONTATO FOI DE 4 H, PH 8,5, MASSA DE ADSORVENTE DE 60,0 MG E TEMPERATURA DE 25 °C.....	34

LISTA DE TABELAS

TABELA I. PROPRIEDADES FÍSICAS DOS ADSORVENTES.	22
TABELA II. PROPRIEDADES QUÍMICAS DOS ADSORVENTES.	22
TABELA III. PARAMETROS CINÉTICOS PARA REMOÇÃO DE MB UTILIZANDO PW E C-PW COMO ADSORVENTES. CONDIÇÕES: TEMPERATURA FOI FIXADA EM 25 °C; PH 8,5; MASSA DO ADSORVENTE 60.0 MG. .	26
TABELA IV. PARÂMETROS DAS ISOTERMAS PARA ADSORÇÃO DE MB UTILIZANDO PW E C-PW COMO ADSORVENTES. CONDIÇÕES: TEMPERATURA FOI FIXADA EM 25 °C; TEMPO DE CONTATO FOI FIXADO EM 6 H PARA PW E 4H PARA C-PW; PH FOI FIXADO EM 8,5; MASSA DO ADSORVENTE FOI FIXADA EM 60,0 MG. 32	
TABELA V. COMPARAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO MÁXIMA DE MB.....	35

ABREVIATURAS

PW: casca de pinhão.

C-PW: casca de pinhão carbonizada.

MB: Azul de Metileno

F_{error} : Função erro

FTIR: Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier

MEV : Microscopia Eletrônica de varredura

BET: Método de Brunauer, Emmet e Teller para determinação de áreas superficiais

BJH: Método de Barret, Joyner e Halenda para determinação de tamanho de poros

C_o : concentração inicial do corante (mg L^{-1})

C_e : concentração do corante no equilíbrio (mg L^{-1})

m : massa do adsorvente (g)

v : volume do corante quando em contato com o adsorvente (L)

q : quantidade adsorvida de corante pelo adsorvente (mg g^{-1})

t : tempo de contato (h)

dq : diferencial de q

K_f : constante de pseudo primeira ordem (h^{-1})

q_t : quantidade de adsorvato adsorvido num certo tempo t (mg g^{-1})

q_e : quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1})

K_s : constante de pseudo segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$)

h_0 : taxa inicial de adsorção da equação de pseudo segunda ordem ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$)

α : taxa inicial de adsorção da equação de Elovich ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$)

β : constante de Elovich relacionada com a extensão da superfície de cobertura e também com a energia de ativação envolvida na quimiossorção (g mg^{-1})

K_{id} : constante da difusão intra-partícula ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-0,5}$)

C : constante relacionada com a espessura da camada de difusão (mg g^{-1})

Q_{max} : capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg g^{-1})

K_L : constante de afinidade de Langmuir (L mg^{-1})

n : expoentes adimensionais das equações de Freundlich e de Sips

K_F : constante de Freundlich relacionada com a capacidade de adsorção
[$\text{mg}^{-1} \text{g}(\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$]

K_S : constante de Sips relacionada com a constante de afinidade $(\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$

K_{RP} : constante de Redlich-Peterson (L g^{-1})

a_{RP} : constante de Redlich-Peterson $(\text{mg L}^{-1})^{-\beta}$

g : expoente de Redlich-Peterson (adimensional)

ABSTRACT.

The Brazilian pine-fruit shell (*Araucaria angustifolia*) is a food residue, which was used in natural and carbonized forms, as low-cost adsorbents for the removal of methylene blue (MB) from aqueous solutions. Chemical treatment of Brazilian pine-fruit shell (PW), with sulfuric acid produced a non-activated carbonaceous material (C-PW). Both PW and C-PW were tested as low-cost adsorbents for the removal of MB from aqueous effluents. It was observed that C-PW led to a remarkable increase in the specific surface area, average porous volume, and average porous diameter of the adsorbent when compared to PW. The effects of shaking time, adsorbent dosage and pH on adsorption capacity were studied. In basic pH region (pH 8.5) the adsorption of MB was favorable. The contact time required to obtain the equilibrium was 6 and 4 hours at 25°C, using PW and C-PW as adsorbents, respectively. Based on error function values (F_{error}) the kinetic data were better fitted to fractionary-order kinetic model when compared to pseudo-first order, pseudo-second order, and chemisorption kinetic models. The equilibrium data were fitted to Langmuir, Freundlich, Sips and Redlich-Peterson isotherm models. For MB dye the equilibrium data were better fitted to the Sips isotherm model using PW and C-PW as adsorbents.

RESUMO

A casca de pinhão (*Araucaria angustifolia*), é um resíduo alimentar, que foi usada *in natura* (PW) e carbonizado (C-PW), como adsorvente de baixo custo para a remoção do corante azul de metileno (MB) de soluções aquosas. O PW foi tratado quimicamente com ácido sulfúrico produzindo um material carbonizado e não ativado (C-PW). Tanto PW como C-PW foram testados como adsorventes de baixo custo para a remoção de MB de efluentes aquosos. Foi observado um aumento notável na área específica, volume médio dos poros e diâmetro médio dos poros do C-PW quando comparado a PW. Os efeitos do tempo de agitação, dosagem do adsorvente e do pH sobre a capacidade de adsorção foram estudados. Na região de pH básico (pH 8,5) a adsorção do MB foi favorável. O tempo de contato necessário para se atingir o equilíbrio foi de 6 e 4 horas a 25 °C, utilizando-se PW e C-PW como adsorventes, respectivamente. Baseado em valores de função de erro (F_{error}), os dados cinéticos foram melhores ajustados para o modelo cinético de ordem fracionária quando comparado aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e quimissorção. Os dados de equilíbrio foram ajustados para os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson. Para o corante MB os dados de equilíbrio foram melhores ajustados para o modelo de isoterma de Sips utilizando PW e C-PW como adsorventes.

1. INTRODUÇÃO

Grandes quantidades de efluentes contaminados com corantes são geradas por diferentes indústrias. A remoção dos corantes do ambiente aquático é extremamente importante já que a maioria deles são tóxicos, mutagênicos e/ou cancerígenos, causando alergias e irritações na pele. Também a coloração em águas residuais é um aspecto que precisa ser tratada, porque a presença de corantes na água reduz a penetração da luz, o que impede a fotossíntese da flora aquosa [1,2,3].

Corantes sintéticos pertencem a uma classe de compostos orgânicos que apresentam uma estrutura molecular aromática complexa que pode torna-los mais estáveis e, portanto, mais difícil de se biodegradarem. Os corantes podem ser classificados em duas categorias principais: solúvel e insolúveis em água. Corantes solúveis são mais difíceis de eliminar, sendo utilizados para dar cor ao produto final em indústrias têxteis, de couro, papel, plástico, alimentícia, etc [3,4,5].

Como os corantes são amplamente utilizados em diversas indústrias para dar acabamentos finais em vários produtos industrializados, há uma grande geração de efluentes contaminados com esses compostos, gerando um problema de poluição. O tratamento de efluentes industriais contaminados com corantes tem recebido uma atenção considerável em estudos ambientais [6].

Vários métodos foram desenvolvidos para a remoção dos corantes sintéticos de efluentes, com intuito de diminuir seu impacto ambiental. Tratamentos biológicos e químicos são métodos de remoção de corantes de efluentes aquosos. Tratamento biológico é um método de biodegradação utilizando microorganismos aeróbios e anaeróbios. Os microorganismos mais utilizados incluem bactérias, leveduras e fungos. Vários pesquisadores têm também utilizado sistemas enzimáticos para a descoloração e degradação dos corantes. No entanto, para corantes sintéticos, mais resistentes, tratamentos físicos ou físico-químicos vêm sendo utilizados [6,7]. Os processos físico-químicos explorados incluem: floculação combinado com flotação, eletro-flotação, membrana de filtração de troca iônica, irradiação com luz ultravioleta, precipitação e adsorção.

Os procedimentos de adsorção são os mais eficientes para a remoção de corantes sintéticos de efluentes industriais, porque os corantes são transferidos do

efluente aquoso para uma fase sólida, diminuindo o volume de efluente a uma quantidade mínima retida num sólido. Subsequentemente, o adsorvente pode ser regenerado ou ainda mantido em um lugar sem contato com o meio ambiente [2,8].

Carvão ativado é o adsorvente mais empregado para remoção de corantes de soluções aquosas porque ele possui excelentes propriedades adsorventes. A alta capacidade de adsorção do carvão ativado está associada à elevada área superficial e a estrutura dos poros. Além dessas características físicas, a capacidade de adsorção é dependente da fonte de matéria orgânica empregada para produção do carvão ativo bem como às condições experimentais empregadas no processo de ativação [8-11].

Contudo, o uso extensivo do carvão ativado para remoção de corantes de efluentes industriais é dispendioso, limitando sua larga aplicação para o tratamento de efluentes industriais. Portanto, há um crescente interesse em encontrar adsorventes alternativos de baixo custo para remoção de corantes de solução aquosa [6,7]. Entre os adsorventes alternativos, podem ser citados: microorganismos tais como fungos [12] e bactérias [13], zeólitas naturais [14], lama vermelha [15], matéria orgânica carbonizada não ativada [16-19] e resíduos agrícolas [2, 11, 20-25].

No presente trabalho é proposto o uso da casca de pinhão (*Araucaria angustifolia* syn. *Araucaria brasiliensis*), na forma natural (PW) ou carbonizada (C-PW), como adsorvente de baixo custo para remoção do corante azul de metileno (MB) de soluções aquosas. O equilíbrio e a cinética dos processos de adsorção do corante foram estudados.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CORANTES E A INDÚSTRIA TÊXTIL

O uso de corantes pela humanidade é bastante antigo, existindo relatos de hábitos de colorir tecidos no Egito cerca de 3200 a.C e na Índia há 2000 anos a.C. Nessa época os corantes naturais, provenientes de plantas, predominavam e os processos de tingimento eram bastante rudimentares [26]. Atualmente, a tecnologia de tingimento consiste de várias etapas que são escolhidas de acordo com a natureza da fibra têxtil, características estruturais, classificação e disponibilidade do corante para aplicação, considerações econômicas entre outras. Devido a exigências do mercado consumidor em relação à diversidade de cores, tonalidades, resistência da cor à exposição à luz, lavagem, transpiração, etc, estima-se que cerca de dez mil tipos de corantes sejam produzidos em escala industrial, sendo cerca de 30 % destes disponíveis para a indústria têxtil [27]. A maior parte dos corantes fabricados destina-se a indústria têxtil, mas as indústrias de artefatos de couro ou de papel, indústrias alimentícias, de cosméticos, tintas e plásticos também utilizam grandes quantidades de corantes [28].

As fibras têxteis podem ser divididas em dois grandes grupos denominadas fibras naturais e sintéticas. As fibras naturais mais utilizadas são baseadas em celulose e proteína, presentes na lã, seda, algodão e linho. As fibras sintéticas são comercializadas como viscose, acetato de celulose, poliamida, poliéster e acrílico [28].

A forma de fixação da molécula do corante a essas fibras geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente 4 tipos de interações: iônicas, de hidrogênio, de Van der Waals e covalentes [27, 28].

2.1.1 TIPOS DE FIXAÇÃO DOS CORANTES NAS FIBRAS TÊXTEIS

Interações Iônicas: baseadas nas interações mútuas entre o centro positivo ou negativo presentes na fibra e a carga oposta do corante. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura da lã, seda e poliamida [27,28].

Interações de Hidrogênio: baseados na interação entre átomos de hidrogênio covalentemente ligados ao corante com pares de elétrons livres de átomos doadores presentes na fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura de lã, seda e fibras sintéticas como acetato de celulose [28].

Interações de Van der Waals: 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 [28].

Interações Covalentes: baseadas na formação de uma ligação covalente entre a molécula do corante contendo o grupo reativo (grupo eletrofílico) e o resíduo nucleofílico da fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são tinturas de fibra de algodão [28].

2.1.2 CLASSIFICAÇÃO DOS CORANTES

A classificação baseada na aplicação é bastante útil devido aos corantes possuírem estruturas químicas complexas. Também é importante apontar que a classificação por aplicação é o principal sistema adotado pelo *Colour Index* (CI), porém os corantes podem ser classificados ainda pela estrutura química e solubilidade. As principais classes são apresentadas abaixo [26, 28, 29].

Corantes Ácidos: apresentam grupo aniônico através dos quais estabelece a ligação com as fibras, por formação de ligações iônicas. Utilizados para colorir nylon, lã, seda, acrílicos modificados, papel, couro, tintas de cartuchos jato de tinta, produtos alimentares, e cosméticos. São corantes hidrossolúveis. [26, 28, 29].

Corantes Dispersos: possuem agentes dispersantes com longas cadeias que normalmente estabilizam a suspensão do corante facilitando o contato entre o corante e a fibra hidrofóbica. Utilizados principalmente em poliéster, nylon, celulose, acetato de celulose e fibras acrílicas. Estes corantes são insolúveis em água [26,

29].

Corantes Diretos: são solúveis em água e caracterizam-se por tingir fibras de celulose através de interações de Van der Waals. Utilizados também no tingimento de algodão, papel, couro, e nylon [28, 29].

Corantes Reativos: possuem um grupo eletrofílico capaz de formar ligação covalente com os grupos das fibras. Utilizados para colorir algodão e outras celulosas [28, 29].

Corantes Solventes: utilizados para plásticos, gasolina, lubrificantes, óleos, e ceras. Esses corantes são insolúveis em água, geralmente apolares ou pouco polares [29].

Corantes de enxofre: apresentam compostos macromoleculares que formam pontes de polissulfeto. São altamente insolúveis em água. Utilizados principalmente em algodão e rayon [28, 29].

Corantes Catiônicos: apresentam grupo catiônico, assim como os corantes ácidos se ligam através de ligações iônicas com grupos de carga oposta presentes nas fibras. Utilizados para colorir papel, poliácridonitrila, náilons modificados, poliésteres modificados, e para a coloração de células. São corantes hidrosolúveis. [28, 29]. Um exemplo típico de corante catiônico é o azul de metileno (MB) que apresenta amplas aplicações, incluindo coloração de papel, tintura temporária de cabelo, tingimento algodões e lãs [30-32].

2.2 IMPORTÂNCIA E MÉTODOS DE REMOÇÃO DE CORANTES DE EFLUENTES.

Processos de tingimento industrial lançam, mundialmente nos corpos receptores, cerca de 100.000 toneladas de corantes anualmente, que podem ser tóxicos e cancerígenos, dependendo do tipo de corante [33,34].

A poluição de corpos d'água com estes compostos provocam, além da poluição visual, alterações em ciclos biológicos afetando principalmente processos de fotossíntese. Nos seres humanos, estudos têm mostrado que algumas classes de corantes podem acarretar irritação na pele, vias aéreas e, quando ingeridos podem gerar substâncias com propriedades carcinogênicas e mutagênicas, como, por

exemplo, toluidinas, benzidinas, radicais livres, entre outros. Alguns casos de câncer em órgãos como rins, bexiga e fígado foram relatados em trabalhadores de indústrias relacionadas com corantes [30, 33, 35].

No tratamento de águas residuais, tecnologias tradicionais são ineficazes para remoção de corantes sintéticos, pois a maioria desses compostos é altamente resistente à luz e a agentes oxidantes moderados, sendo os tratamentos biológicos, químicos e físicos convencionais ineficazes. O uso de métodos acoplados e de novas tecnologias tem sido testado. Portanto, uma ampla gama de métodos tem sido desenvolvida incluindo processos fisico-químicos e biológicos, tais como a exposição a fungos e bactérias [33, 34].

Os métodos de tratamento biológico são métodos de biodegradação que utilizam microorganismos aeróbios e anaeróbios. Os microorganismos mais utilizados incluem bactérias, actinomicetos, leveduras e fungos. Entre os vários fungos, o tratamento aeróbico com *Phanerochaete chrysosporium* tem sido extensivamente investigado pela capacidade de descoloração de uma vasta gama de corantes estudados por vários pesquisadores [6,7]. Além disso, microorganismos, incluindo *Rhizopus oryzae*, *Cyathus bulleri*, *Coriolus versicolour*, *Funalia trogii*, *Laetiporous sulphureus*, *Streptomyces sp.* e *Trametes versicolour* também foram testados obtendo bons resultados na remoção de corantes [29].

O potencial do tratamento anaeróbio para a degradação de uma ampla variedade de corantes sintéticos tem sido demonstrado. Um estudo comprovou a viabilidade da aplicação da técnica anaeróbia para a descoloração de 20 corantes azóicos [29]. A fim de se obter os melhores resultados principalmente para corantes azóicos, técnicas combinadas de tratamento aeróbio e anaeróbio foram testados obtendo a mineralização completa de alguns corantes que com tratamentos isolados (aeróbios ou anaeróbios) não eram obtidos. O principal inconveniente do tratamento biológico é a baixa biodegradabilidade dos corantes [29].

A utilização de bactérias, como *Pseudomonas sp* e *Sphingomonas sp* têm sido reportadas na degradação de corantes. Esses microorganismos são particularmente úteis para degradação de azocorantes, pois tem a capacidade de realizar a clivagem redutiva nas ligações azo desse tipo de composto, fato este que geralmente está associado à enzima azoredutase [35].

A aplicação da fotocatalise no tratamento de efluentes têxteis tem sido estudada para a degradação de poucos corantes isolados [35]. Embora a elevada eficiência da fotocatalise heterogênea permita uma rápida mineralização de inúmeras espécies químicas de relevância ambiental, existem vários inconvenientes de ordem prática que tem dificultado bastante a sua consolidação como alternativa de tratamento em grande escala [35].

Dentre as mais importantes limitações destaca-se [35]:

- Necessidade de fontes artificiais de radiação, uma vez que grande parte dos fotocatalisadores apresenta um “*band gap*” correspondente à região ultravioleta;
- Dificuldade na penetração da radiação no meio de reação e dificuldade na separação dos fotocatalisadores, uma vez que esses são utilizados na forma de finas suspensões;
- Dificuldades na implementação de sistemas contínuos em grande escala, principalmente em função dos inconvenientes anteriores.

Estão sendo realizados muitos estudos para contornar os inconvenientes no tratamento de efluentes contaminados com corantes. Dentre as várias alternativas estudadas destacam-se [29,35]:

- Desenvolvimento de fotocatalisadores de maior eficiência (dopagem);
- Implementação de sistemas que operem com fotocatalisadores imobilizados;
- Utilização de fotocatalisadores passíveis de ativação por luz solar ou de sistemas assistidos por agentes sensibilizadores.

A oxidação é um método pelo qual o efluente é tratado através da utilização de agentes oxidantes. Geralmente, usam-se duas formas, oxidação química e oxidação assistida por radiação ultravioleta. A oxidação química emprega o uso de cloro, água oxigenada, reagente de Fenton (H_2O_2 e Fe), ozônio, ou permanganato de potássio. O tratamento por oxidação é mais comumente utilizado, para a descoloração de efluentes, uma vez que exige baixa quantidade de reagente e é relativamente rápido. Esse tipo de processo é usado para degradar parcialmente ou completamente os corantes de menor peso molecular [29].

A combinação de processos oxidativos avançados (POAs) utilizando-se peróxido de hidrogênio, ozônio e luz ultravioleta, tem sido testada como alternativa aos processos de tratamento estabelecidos atualmente, com resultados promissores. Processos físicos utilizando-se tecnologias de membranas combinadas principalmente com ozônio também têm recebido atenção especial devido à possibilidade de reuso da água [35].

Os métodos de tratamento químico de efluentes têxteis com agentes coaguladores/floculantes também são uma das formas de remover corantes de efluentes industriais. O processo envolve a adição de agentes, tais como íons alumínio (Al^{3+}), cálcio (Ca^{2+}) ou ferro (Fe^{3+}), no efluente e induz a floculação. Geralmente, o processo é economicamente viável, mas às vezes se torna caro devido aos custos dos produtos químicos. Com este tipo de tratamento se obtêm remoção satisfatória de corantes dispersos. Essa técnica não é boa para corantes altamente solúveis, tais como corantes azo, reativos, ácidos e básicos [29].

A tecnologia de filtração é um componente integral no tratamento de água potável e residuária. O tratamento inclui aplicações de microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa. Essa técnica tem sido investigada para remoção de coloração de efluentes. Cada tipo de membrana é aplicada para uma função específica no tratamento de águas. A microfiltração, a ultrafiltração e a nanofiltração são técnicas eficazes para a remoção de todas as classes de corantes, entretanto, alguns inconvenientes ocorrem, tais como o frequente entupimento da membrana, limitando sua larga aplicação para tratamento de efluentes industriais.

Outro processo também utilizado para o tratamento de efluentes é a osmose reversa, o qual força a fase aquosa, sob pressão, através de uma membrana que é impermeável à maioria dos contaminantes, a passar para o lado mais diluído do efluente, vindo a fase aquosa a ficar com uma concentração menor do contaminante. Essa técnica é relativamente bem sucedida para tratamentos de efluentes que não requerem um grau elevado de pureza final da água. As principais desvantagens desse processo são as altas pressões de trabalho, significativo consumo de energia, alto custo de membrana, e tempo de vida relativamente curto da membrana [29, 35].

Além dos métodos já mencionados acima, o processo de adsorção tem sido largamente utilizado para a remoção de corantes. Adsorção é a acumulação de uma

substância (adsorvato) numa superfície sólida (adsorvente). Ocorre com todos os tipos de interface, tais como gás-sólido, solução-sólido, solução-gás, solução-solução [35, 36].

Um bom adsorvente geralmente possui uma estrutura porosa adequada que serve para reter o adsorvato, o que faz com que o tempo para se alcançar o equilíbrio de adsorção seja curto. O processo de adsorção pode ser físico ou químico. A adsorção física também conhecida como fisiossorção, não-específica, é rápida e reversível. Nessa o adsorvato encontra-se ligado à superfície somente por forças de Van der Waals (forças dipolo-dipolo e forças de polarização, envolvendo dipolos induzidos). A adsorção química, também chamada de quimissorção, é específica. Nela as moléculas unem-se à superfície do adsorvente através da formação de ligações químicas, geralmente covalentes [29, 37].

Carvão ativado é o adsorvente mais antigo conhecido, e é geralmente preparado a partir de carvão mineral, cascas de coco, lenhite, madeira, etc., utilizando métodos de ativação: físico [35, 39], químico [35, 38] e em alguns casos uma combinação de ambos [40]. A ativação química é um processo no qual o material precursor é primeiramente tratado com soluções aquosas de agentes desidratantes (H_3PO_4 , $ZnCl_2$, H_2SO_4 , KOH). Posteriormente o precursor de carbono é seco entre 373 K a 393 K para eliminar a água. Numa etapa posterior o material quimicamente tratado é aquecido entre 673 K e 1073 K sob atmosfera de nitrogênio, produzindo o carvão ativo [38,41]. A ativação física consiste no tratamento térmico de um material de carbono previamente carbonizado, sob atmosfera de gases oxidantes tais como, ar em temperaturas entre 623K e 823 K ou vapor de água e/ou dióxido de carbono entre 1073 K e 1373 K, produzindo carvão ativo [39,41].

Carvão ativado é o adsorvente mais utilizado para remoção de corantes de solução aquosa por causa de suas excelentes propriedades adsorventes. Entretanto, o uso extensivo de carvão ativado para remoção de corante de efluentes industriais é muito caro, limitando a sua aplicação em grande escala. Em consequência deste fato existe um grande interesse de encontrar adsorventes alternativos de baixo custo para remoção de corantes [6, 7].

Recentemente, um número considerável de trabalhos focando o uso de resíduos agrícolas como material precursor para a preparação de carvão ativo tem sido empregado. Entre os tais pode se citar: casca de coco [42], grão de milho [43],

bambo [44], gergelim [45], algodão [45], casca de sementes [45], caroço de cereja [46], caroço de azeitona [47] e fibra da casca de coco [48].

2.3 MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.

Uma das características mais importantes de um adsorvente é a quantidade de adsorvato que pode adsorver. Essa determinada quantidade normalmente é calculada a partir das isotermas de adsorção [29].

As isotermas de adsorção expressão a quantidade (mg) de adsorvato removido da fase líquida por unidade de massa de adsorvente (g). São também requisitos básicos para projetar um sistema de adsorção [32,49,50].

A descrição matemática quantidade adsorvida em equilíbrio é utilizada para prever quantitativamente o comportamento de adsorção de diferentes sistemas adsorvato-adsorvente ou para várias condições dentro de um mesmo sistema [32,49,50].

Os parâmetros de isotermas de equilíbrio podem fornecer algumas informações sobre o mecanismo de adsorção e propriedades superficiais bem como a afinidade do adsorvente [32,49,50].

Vários modelos são relatados na literatura e neste trabalho foram testados quatro modelos de isotermas de adsorção: de Langmuir [51], Freundlich [52], Sips [53] e Redlich-Peterson [54].

O modelo de isoterma de Langmuir está baseado na proposição de que os adsorvatos são quimicamente adsorvidos por um número fixo de sítios bem definidos; cada sítio pode reter somente uma única espécie adsorvente; todos os sítios são energeticamente equivalentes e não há interação entre as espécies adsorvidas [49,51].

A equação da isoterma de Langmuir é:

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

Onde C_e é a concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio (mg L^{-1}), K_L é a constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir (L mg^{-1}), Q_{\max} é a capacidade máxima de adsorção do material (mg g^{-1}) assumindo uma

monocamada do adsorvato sobre o adsorvente [49,50].

O modelo de isoterma de Freundlich [32,52] assume que a concentração do adsorvato na superfície do adsorvente aumenta infinitamente com a concentração do adsorvato. Teoricamente, esse comportamento é amplamente aplicado a sistemas heterogêneos. Esse modelo segue um comportamento exponencial dado pela equação:

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

Sendo K_F é a constante de Freundlich relacionada com a capacidade de adsorção [$\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F}$] e n_F é o expoente de Freundlich (adimensional) [32,52].

O modelo de Isoterma de Sips combina os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich [32,53].

A equação é:

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

Na qual K_S é a constante de equilíbrio de adsorção de Sips ($\text{mg L}^{-1})^{-1/n_S}$ e Q_{\max} é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), e n_S é o expoente de Sips (adimensional). Em baixas concentrações de adsorvato esse modelo assume a forma de Freundlich, enquanto que em altas concentrações assume a forma de adsorção de Langmuir em monocamadas [32,49,53].

O modelo de Isoterma de Redlich-Peterson descreve uma isoterma de equilíbrio por meio de uma equação empírica [49,54].

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

Onde K_{RP} e a_{RP} são constantes de Redlich-Peterson, com as respectivas unidades (L g^{-1}) e (mg L^{-1}) e g é o expoente de Redlich-Peterson (adimensional), cujo valor deve ser entre zero e um. Esta 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 1 [49,54].

2.4 MODELOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO.

O estudo cinético de adsorção é importante no tratamento de efluentes aquosos porque ele fornece informações valiosas a respeito do mecanismo de adsorção [55].

Vários modelos foram desenvolvidos para encontrar as constantes intrínsecas das taxas cinéticas de adsorção. Tradicionalmente, as cinéticas de adsorções dos adsorvatos são descritas pelas expressões originalmente desenvolvidas por Lagergren [49,56]. Uma cinética de adsorção simples é a equação de pseudo-primeira ordem, dada abaixo:

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

Na qual q_t é a quantidade de adsorvato adsorvida em qualquer tempo t (mg g^{-1}), q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), k_f é a constante da taxa de pseudo-primeira ordem (min^{-1}), e t é o tempo de contato (min) entre o adsorvente e o adsorvato. A integração da equação (3) nas condições de contorno, $q_t = 0$ em $t = 0$, e $q_t = q_t$ em $t = t$ origina [49,56]:

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

Após rearranjar essa equação numa forma não linear, a equação cinética de pseudo-primeira ordem torna-se [49,56]:

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

A cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem [49,57] baseia-se em:

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

Na qual, k_s é a constante da taxa de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$). A integração da equação (6) com as condições de contorno, $q_t = 0$ em $t = 0$, e $q_t = q_t$

em $t=t$ dá origem a [49,57]:

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

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

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

A equação de Elovich é aplicada para cinética de quimiossorção [62]. Essa equação tem sido aplicada satisfatoriamente em alguns processos de quimiossorção e tem sido aplicada com sucesso em processos de cinética de adsorção lenta [59]. A equação cinética é válida para sistemas nos quais a superfície do adsorvente é heterogênea e é formulada como:

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

Integrando essa equação nas condições de contorno, $q_t = 0$ em $t=0$ e $q_t = q_t$ para $t = t$, origina-se:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(t + t_0) - \frac{1}{\beta} \ln(t_0) \quad \text{Equação 12}$$

Na qual α é a taxa inicial de adsorção ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) e β é uma constante relacionada ao grau de cobertura e a energia de ativação envolvida no processo de quimiossorção (g mg^{-1}) e $t_0 = 1/\alpha\beta$.

Se t for muito maior que t_0 , a equação cinética pode ser simplificada como:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad \text{Equação 13}$$

Apesar dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem serem os modelos cinéticos de adsorção mais comumente empregados nos trabalhos de cinética de adsorção, a determinação de alguns parâmetros cinéticos tais como, as possíveis mudanças das taxas de adsorção em função da concentração inicial do adsorvato e do tempo de contato entre adsorvente e

adsorvato, como também a determinação de modelos cinéticos de ordem fracionária ainda precisam ser melhores explorados na literatura. Dessa forma, uma equação cinética alternativa de ordem fracionária foi proposta inicialmente por Lopes e colaboradores [55], na qual se fez uma adaptação à função exponencial de Avrami, utilizada para estudar cinética de decomposição térmica [55].

$$\alpha = 1 - \exp[-(k_{AV}.t)^n] \quad \text{Equação 14}$$

Na qual α é a fração de adsorção (q_t/q_e) no tempo t , e k_{AV} é a constante cinética de Avrami (min^{-1}), e n a ordem fracionária do processo de adsorção que está associada as mudanças de ordem de adsorção de acordo com o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato [55].

Inserindo-se α na equação 14, a equação cinética de adsorção de Avrami pode ser descrita como:

$$q_t = q_e \cdot \{1 - \exp[-(k_{AV}.t)^n]\} \quad \text{Equação 15}$$

A possibilidade da resistência da difusão intra-partícula afetar a cinética do processo de adsorção é geralmente avaliado pelo modelo de difusão intra-partícula [76]:

$$q_t = k_{id} \cdot \sqrt{t} + C \quad \text{Equação 16}$$

Na qual k_{id} é a taxa de difusão intra-partícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$), e C é a constante relacionada com a espessura da camada de difusão (mg g^{-1}).

Quando se constrói um gráfico de q_t em função de \sqrt{t} espera-se um comportamento linear. Entretanto, às vezes o processo é regido por múltiplas retas, indicando que a cinética de adsorção apresenta múltiplas taxas de adsorção.

2.5 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DAS ISOTERMAS

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

A avaliação dos modelos de cinética e equilíbrio de adsorção foi realizada

pela função erro (F_{error}) [62,63] apresentada na Equação 19, que compara ponto a ponto, os dados experimentais com aqueles obtidos pelo modelo ajustado. Os modelos que possuírem menor valor de F_{error} são os mais adequados para descrever o comportamento experimental.

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

Equação 19

onde: $q_{i \text{ modelo}}$ é capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente fornecida pelo modelo, $q_{i \text{ experimental}}$ é a capacidade de adsorção experimental e p é o número de pontos experimentais realizados. Para avaliação da função erro foi utilizada a planilha Excel.

O valor do coeficiente de determinação (R^2) fornecido pelo software Origin 7.0 também foi empregado para avaliar o ajuste.

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

Equação 20

$\bar{q}_{\text{experimental}}$ é a média de todos os valores de $q_{\text{experimental}}$

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 SOLUÇÕES E REAGENTES

Água deionizada foi usada para preparo de todas as soluções.

O corante catiônico, Azul de Metileno (MB) (C.I. 52030, $C_{16}H_{18}N_3SCl$, ver Figura 1) foi obtido pela Sigma Chemical Co., USA, com grau analítico e foi usado sem purificação suplementar. A solução foi preparada pela dissolução precisa do corante em água destilada na concentração de 5000 mg L^{-1} . As soluções de trabalho foram obtidas por diluição da solução estoque do corante. A fim de ajustar o pH das soluções, soluções de hidróxido de sódio ou ácido clorídrico $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ foram utilizadas, usando um pHmetro Hanna HI 255 equipado com eletrodo de vidro combinado.

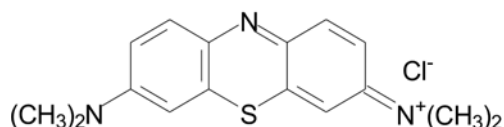


Figura 1. Fórmula estrutural plana do corante Azul de Metileno, MB.

3.2 ADSORVENTES

O pinhão foi adquirido em um mercado local em Porto Alegre, RS, Brasil. O peso de cada semente variou entre 7 e 9 gramas. A casca da semente corresponde a aproximadamente 22% do pinhão inteiro. Uma quantidade de 2 kg de pinhão foram cozidos em um béquer de vidro de 10 L por 2 horas, e foram separados das cascas. A solução aquosa marrom resultante do cozimento do pinhão contendo fenóis oxidados [48, 49] foi descartada. Posteriormente, as cascas de pinhão foram imersos em 2 L de água deionizada, e foi novamente aquecida até a fervura durante mais duas horas, a fim de remover compostos fenólicos solúveis em água que poderiam ser liberados no processo de adsorção [60,61]. Posteriormente, as cascas de pinhão foram lavadas com água destilada e secas a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ numa estufa com suprimento de ar por 8 h. Depois disso, as cascas foram moídas num moinho de

facas e posteriormente peneiradas. A porção do adsorvente de baixo custo com diâmetro de partícula $\leq 250 \mu\text{m}$ foi usada. Esse material moído foi designado PW.

A fim de aumentar a capacidade máxima de adsorção de PW foi realizada uma carbonização da casca de pinhão. Foi adicionado 5,00 g de PW e 25,0 mL de ácido sulfúrico concentrado (98 % de peso, $1,98 \text{ g mL}^{-1}$) a um béquer de vidro de 500 mL, produzindo um resíduo carbonizado de cor negra. O material sólido foi misturado com um bastão de vidro, durante 10 minutos, e depois 175 ml de água foram adicionados ao resíduo sólido negro. Em seguida o sistema foi aquecido a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ e mantido nesta temperatura durante 2 horas, sob agitação magnética. Posteriormente, a casca de pinhão carbonizada (C-PW) foi filtrada, lavada com a água, até a água de lavagem atingir o pH de água neutra (pH = 5,5). O C-PW foi então seco a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas e mantido em dessecador.

Os adsorventes PW e da C-PW foram caracterizados por Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) usando um espectrômetro da Shimadzu, modelo 8300 (Tóquio, Japão). Os espectros foram obtidos com uma resolução de 4 cm^{-1} , com 100 varreduras cumulativas.

As análises de superfície e de porosidade dos adsorventes (PW e C-PW) foram realizadas em um analisador volumétrico de adsorção ASAP 2010, fabricado pela Micromeritics, a 77 K (ponto de ebulição do N_2). As amostras foram pré-aquecidas a 373 K por 24 h sob atmosfera de nitrogênio, para eliminar a umidade adsorvida na superfície da amostra sólida. Após as amostras foram submetidas a vácuo em 298 K , alcançando uma pressão residual de 10^{-4} Pa . Para o cálculo da área superficial e da distribuição do tamanho de poros foram utilizados os métodos de Brunauer, Emmett e Teller (BET) [63], e o método de Barret, Joyner, e Halenda (BJH) [64].

As amostras adsorventes também foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio modelo JEOL JSM 6060, com uma aceleração de tensão de 20 kV e ampliação variando de 100 a 20.000 vezes [65].

Os pontos de carga zero (pH_{pzc}) dos dois adsorventes foram medidos de acordo com procedimento descrito na literatura [66].

Para a determinação dos principais componentes minerais dos adsorventes PW e do C-PW foi realizada uma digestão utilizando ácido nítrico e peróxido de

hidrogênio, tal como descrito anteriormente [67]. A composição mineral dos adsorventes PW e C-PW presentes na digestão dos biomateriais foram determinados por espectrometria de absorção atômica em chama usando um espectrômetro Analyst 200 (PerkinElmer).

3.3 ESTUDOS ADSORÇÃO

Os estudos de adsorção para avaliação dos adsorventes PW e C-PW na remoção de corante MB, a partir de soluções aquosas, foram realizados em triplicata. Para esses experimentos, foi fixado uma quantidade dos adsorventes (20,0-500,0 mg) colocados em erlenmeyers de vidro de 50,0 mL, contendo 20,0 mL de solução do corante (5,00-1500,0 mg L⁻¹). Os erlenmeyers de vidro foram agitados por um período adequado de tempo (5min-24 h) a 25 °C. O pH das soluções de corante variaram de 2,0 a 10,0. Posteriormente, a fim de separar os adsorventes das soluções aquosas, esses foram centrifugados a 2400 rpm por 10 min, e alíquotas de 1-10 mL do sobrenadante foram devidamente diluídas com água. 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 provido com cubetas de vidro. Foram feitas medições de absorbância no comprimento de onda máximo do MB que foi 660 nm, definido através de espectrometria de absorção molecular na região do ultravioleta e visível. A quantidade do corante adsorvido e a porcentagem de remoção de corante pelos adsorventes foram calculadas mediante a aplicação das equações 17 e 18, respectivamente:

$$q = \frac{(C_o - C_f)}{m} \cdot V \quad \text{Equação 17}$$

$$\% \text{Remoção} = 100 \cdot \frac{(C_o - C_f)}{C_o} \quad \text{Equação 18}$$

na qual q é a quantidade de corante adsorvido (mg g⁻¹); C_o é a concentração inicial de MB colocado 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 corante (L) colocado em contato com o adsorvente e m é a massa (g) do adsorvente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.

A Figura 2 mostra o espectro vibracional FTIR das cascas de pinhão (PW).

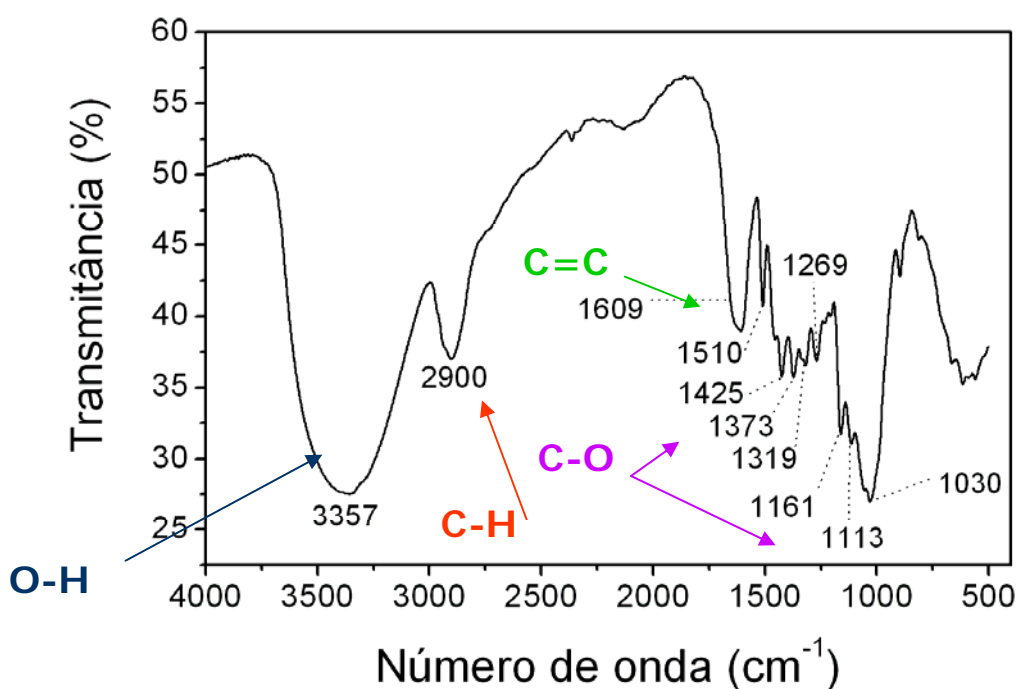


Figura 2. Espectro vibracional FTIR das cascas do pinhão (PW).

As bandas de absorção em 3357 e 2900 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento da ligação O-H e da ligação C-H, respectivamente [68,69]. A banda intensa observada em 1609 cm^{-1} é atribuída à ligação C=C dos anéis aromáticos [68]. Além disso, as bandas de 1510 e 1425 cm^{-1} confirmam a presença da ligação C=C de anéis aromáticos [68]. Diversas bandas vibracionais de 1319 a 1030 cm^{-1} referem-se ao estiramento da ligação C-O de fenóis [68]. Esse tipo de banda é característico de várias ligações C-O de diferentes fenóis, indicando que a casca de pinhão (PW) é rica em taninos, como já foi relatado anteriormente [60,67]. Essas bandas

vibracionais na região do infravermelho indicam que o PW apresenta grupos funcionais, tais como, OH fenólicos, que podem ser protonados em soluções ácidas, sendo um sítio em potencial para a interação com o grupo catiônico do corante MB [20].

A Figura 3 mostra o espectro vibracional FTIR das cascas de pinhão carbonizadas e não ativadas (C-PW). A intensa banda de absorção em 3432 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação O-H. As duas bandas em 2919 e 2851 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico de grupos CH_2 [68]. O pico intenso observado em 1620 cm^{-1} é atribuído ao estiramento da ligação $\text{C}=\text{C}$ do anel aromático [68, 69]. Além disso, existem várias pequenas bandas no intervalo de $1165\text{-}1034\text{ cm}^{-1}$ atribuídas ao estiramento da ligação $\text{C}-\text{O}$ [68]. O espectro de FTIR indica que a desidratação das cascas de pinhão não destrói completamente todas as funções químicas do biomaterial original, sem tratamento químico.

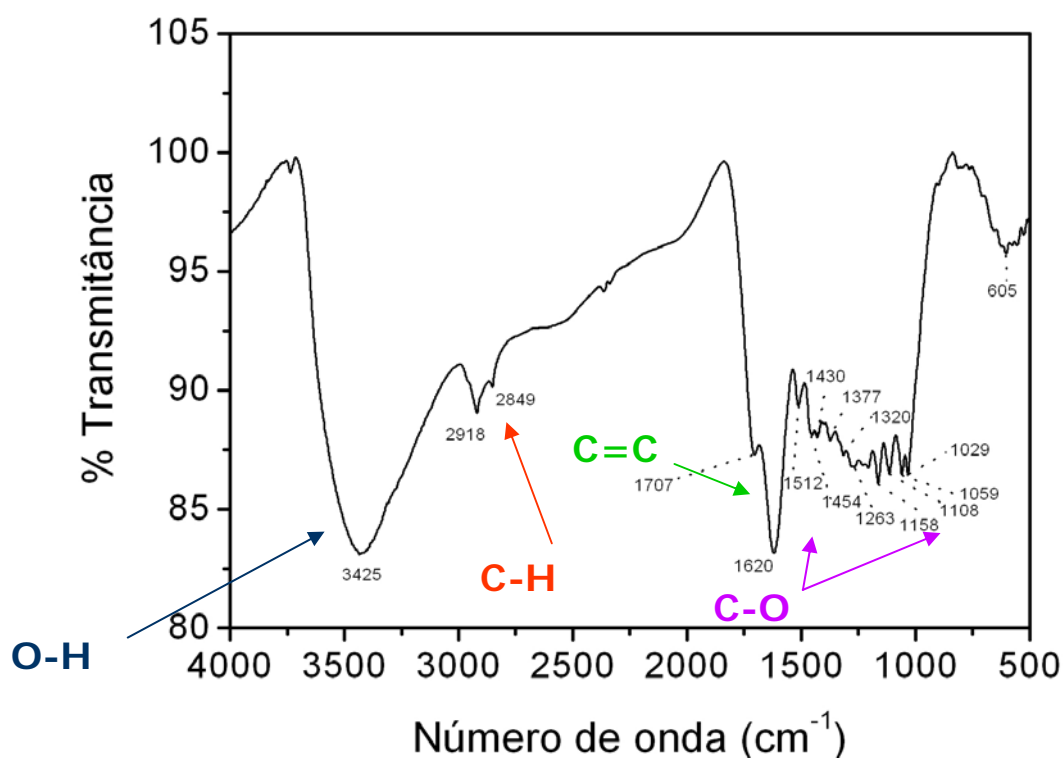


Figura 3. Espectro vibracional FTIR das cascas do pinhão carbonizada e não ativada (C-PW).

A Microscopia de Varredura Eletrônica do PW (Fig. 4) e C-PW (Fig. 5)

mostram diferenças significativas desses materiais.

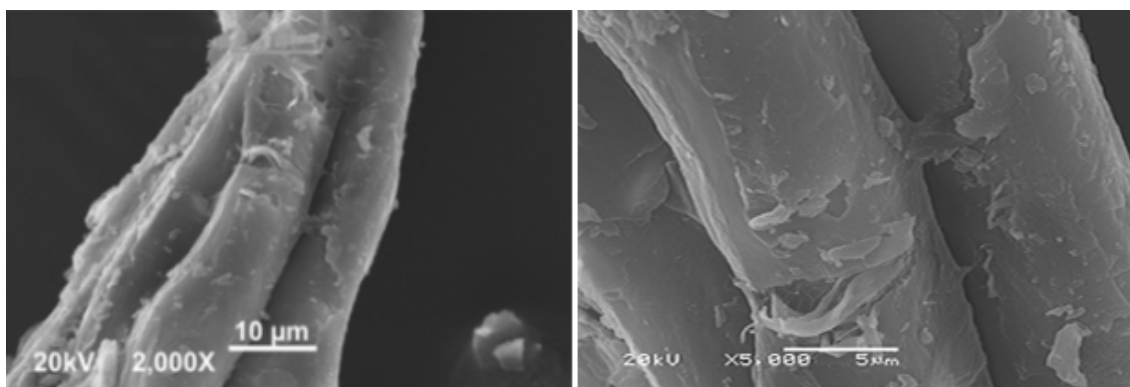


Figura 4. Microscopia de Varredura Eletrônica do PW.

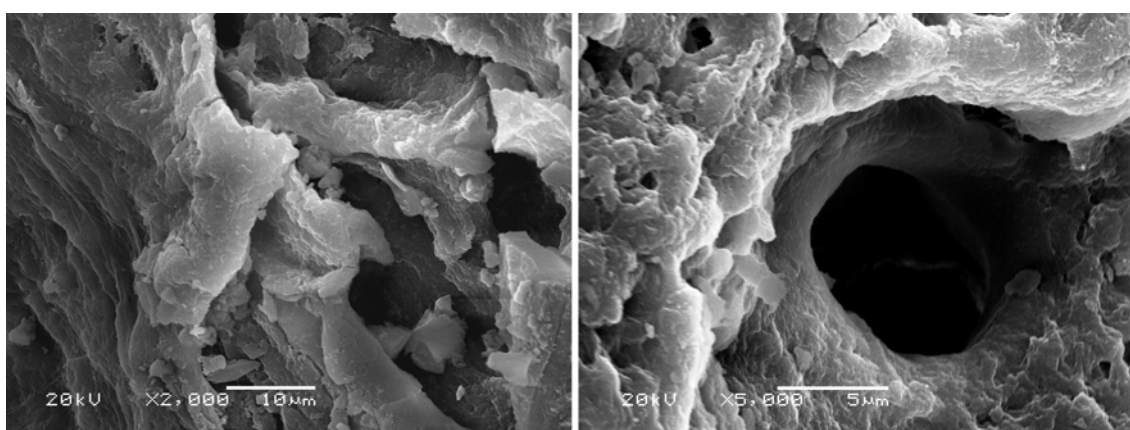


Figura 5. Microscopia de Varredura Eletrônica do C-PW.

O PW é um material fibroso e compacto (praticamente não apresenta macroporos), por outro lado, o C-PW é um adsorvente com várias cavidades (macroporos) que poderiam responder a certo aumento na quantidade máxima adsorvida do corante MB.

As propriedades físicas e químicas do PW e do C-PW são apresentadas na Tabela I. As propriedades de textura das cascas de pinhão foram notavelmente alteradas com o procedimento de carbonização. A área superficial específica aumentou mais de 11 vezes, o volume médio dos poros aumentou 3,3 vezes e o diâmetro médio dos poros aumentou 2,7 vezes. Esses parâmetros texturais sugerem que C-PW poderia apresentar um melhor desempenho em comparação com PW, como adsorvente para remoção de corantes de soluções aquosas, como já relatado

anteriormente [20,64]. A composição mineral da PW é apresentada na Tabela II. Esses parâmetros não foram medidos para o C-PW, uma vez que a variação dos principais componentes minerais não deve mudar o processo de adsorção.

Tabela I. Propriedades Físicas dos Adsorventes.

Área superficial específica – BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	
PW	63,7
C- PW	702
Volume médio de poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	
PW	0,07
C-PW	0,23
Diâmetro médio de poros – BJH (nm)	
PW	1,97
C-PW	5,28
Potencial de carga zero (pH_{pzc})	
PW	4,73
C-PW	3,85

Tabela II. Propriedades Químicas dos Adsorventes.

Composição mineral do PW	
Na (%)	0,102
K (%)	0,0980
Ca (%)	0,214
Mg (%)	0,114
P (%)	0,203
Fe (%)	0,062
Al (%)	0,101
Mn (%)	0,0450
Zn (%)	0,0034
Cu (%)	0,0012

4.2. EFEITOS DA ACIDEZ SOBRE A ADSORÇÃO

Um dos fatores mais importantes nos estudos de adsorção é o efeito da acidez do meio [20]. Diferentes espécies quando adsorvidas em diversos adsorventes apresentaram diferentes regiões de pH adequados para adsorção. O

efeito do pH inicial na capacidade de adsorção do corante MB usando PW e C-PW foi avaliado na faixa de pH de 2-10 (Fig 6).

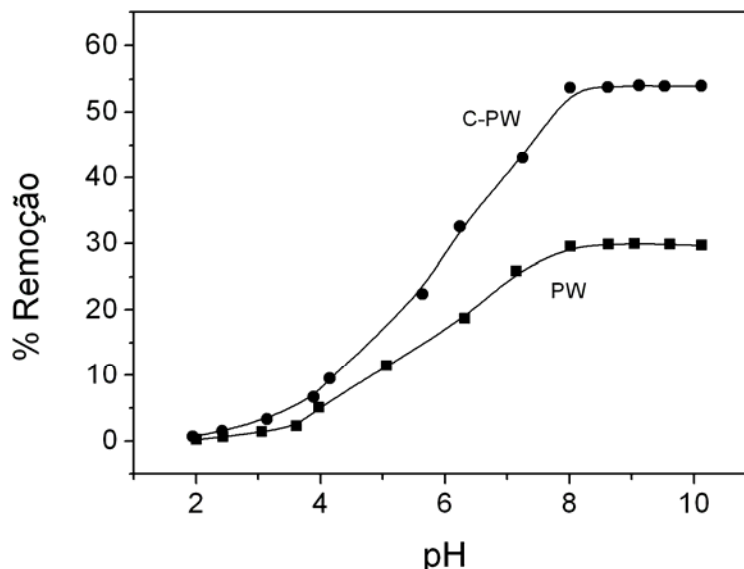


Figura 6. Efeitos do pH inicial na capacidade de adsorção do corante MB usando 30,0 mg de PW e C-PW como adsorvente.

A remoção de MB aumentou significativamente com o aumento do pH, no intervalo de 2,0 a 8,0, para PW assim como para C-PW. Para PW, a variação do percentual de remoção MB foi inferior 0,41% para valores de pH variando de 8,0 a 10,0. Para C-PW a variação do percentual de remoção MB, para o intervalo de pH de 8,0 a 10,0 foi inferior a 0,34%. Portanto, o melhor intervalo de pH de adsorção de MB sobre PW e C-PW foi de 8,0 a 10,0.

O ponto de carga zero (pH_{PZC}) para PW foi 4,73 e para C-PW foi 3,85. Para valores de pH superiores ao pH_{PZC} o adsorvente apresenta uma carga superficial negativa. A maior quantidade de corante MB adsorvido pelos dois adsorventes em valores de pH superiores a 8,0 pode ser explicado, considerando-se as interações eletrostáticas entre a carga superficial negativa do adsorvente ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$), com a carga positiva do corante MB (ver Fig 1).

Para continuar este trabalho, para os dois adsorventes, o valor do pH foi fixado em 8,5, como sendo um valor intermediário de acidez do pH otimizado.

4.3. QUANTIDADE DE ADSORVENTE

O estudo de dosagem do adsorvente para a remoção do corante MB a partir de solução aquosa foi realizada utilizando-se massas de adsorvente de PW e de C-PW variando entre 20,0 a 200,0 mg e fixando a concentração inicial de MB em 500,0 mg L⁻¹, o pH em 8,5 e o volume das soluções de MB em 20,00 mL. Foi observado que com uma massa de pelo menos 60,0 mg de adsorvente se obtém maior quantidade de remoção de corante (ver Fig. 7).

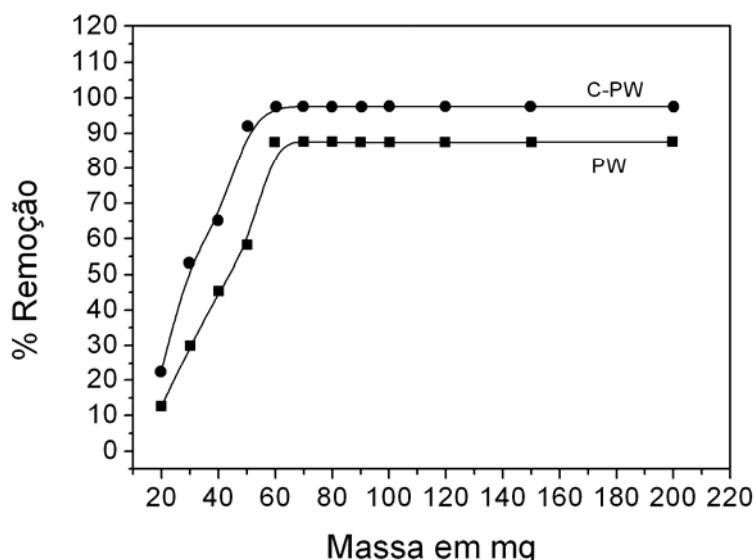


Figura 7. Efeito da massa de adsorvente na porcentagem de remoção de MB, utilizando pH fixado em 8,5 e concentração inicial de MB de 500 mg L⁻¹ em ambos os experimentos.

Para massas de adsorvente superiores a esse valor, a remoção do corante permaneceu praticamente constante. Elevações na porcentagem de remoção de corante com acréscimos de massa de adsorvente poderiam ser atribuídas ao aumento do número de sítios ativos disponíveis para adsorção, como já foi relatado em vários trabalhos [2,11,20,67].

Deve ser salientado que o aumento crescente de massas dos adsorventes (20,0 a 200,0 mg) de PW e de C-PW acrescentado à solução de MB (pH 8,5), não

promoveu mudanças notáveis no pH inicial da solução corante.

Para dar continuação a este trabalho, as massas de adsorvente foram fixadas em 60,0 mg para ambos adsorventes, PW e C-PW, uma vez que essa quantidade de adsorvente corresponde ao montante mínimo de adsorvente que propicia uma remoção constante de corante MB.

4.4. ESTUDOS CINÉTICOS

O estudo da cinética de adsorção é importante no tratamento de efluentes aquosos, uma vez que fornece informações valiosas sobre o mecanismo de adsorção do processo [20].

É importante salientar que as concentrações de MB utilizadas durante os estudos cinéticos são relativamente elevadas (300,0 e 500,0 mg L⁻¹), quando comparados com outros estudos relatados na literatura [2], pois ambos os adsorventes (PW e C-PW) apresentaram elevada capacidade de adsorção, adsorvendo praticamente todo o MB, quando a sua concentração inicial foi menor que 180 mg L⁻¹, e utilizando um tempo de contacto de cerca de 1 h.

Os parâmetros cinéticos dos modelos ajustados são apresentados na Tabela III.

Tabela III. Parametros cinéticos para remoção de MB utilizando PW e C-PW como adsorventes. Condições: temperatura foi fixada em 25 °C; pH 8,5; massa do adsorvente 60,0 mg.

	PW		C-PW	
	300,0 mg L ⁻¹	500,0 mg L ⁻¹	300,0 mg L ⁻¹	500,0 mg L ⁻¹
Ordem Fracionária				
k _{AV} (h ⁻¹)	2,14	2,13	9,20	9,19
q _e (mg g ⁻¹)	94,3	141	120	171
n _{AV}	0,565	0,557	0,399	0,396
R ²	0,9981	0,9998	0,9990	0,9994
F _{error}	1,07.10 ⁻²	2,74.10 ⁻³	6,76.10 ⁻³	4,87.10 ⁻³
Pseudo-primeira ordem				
k _f (h ⁻¹)	1,98	1,96	4,22	4,17
q _e (mg g ⁻¹)	92,3	138	118	169
R ²	0,9726	0,9711	0,9836	0,9836
F _{error}	4,91.10 ⁻²	5,06.10 ⁻²	2,85.10 ⁻²	2,87.10 ⁻²
Pseudo-segunda ordem				
k _s (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	0,0368	0,0244	0,0873	0,0604
q _e (mg g ⁻¹)	96,3	144	120	172
h _o (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	341	507	1266	1792
R ²	0,9978	0,9986	0,9987	0,9991
F _{error}	1,24.10 ⁻²	9,84.10 ⁻³	7,61.10 ⁻³	6,26.10 ⁻³
Quimissorção				
α (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	8,22.10 ⁴	1,21.10 ⁵	1,57.10 ¹¹	1,59.10 ¹¹
β (g mg ⁻¹)	0,125	0,0835	0,224	0,155
R ²	0,9464	0,9461	0,9822	0,9830
F _{error}	6,86.10 ⁻²	6,80.10 ⁻²	3,02.10 ⁻²	2,94.10 ⁻²
Difusão intra-partícula				
k _{id,2} (mg g ⁻¹ h ^{-0.5})	27,7	28,6	35,4	39,0

Como pode ser visto a cinética de ordem fracionária de Avrami foi o modelo

no qual os dados melhor se ajustaram, apresentando menores valores de função erro e também um alto valor de R^2 (coeficiente de determinação), para ambas as concentrações do corante com os adsorventes. Quanto menor é o valor da função erro, menor será a diferença do valor de q calculado pelo modelo e do q medido experimentalmente [64]. Convém salientar que só a análise dos valores de R^2 para a escolha de um determinado modelo, não é suficiente, porque a função erro avalia as diferenças associadas de cada ponto ajustado pelo modelo, em relação a cada ponto medido experimentalmente. Por outro lado, o valor R^2 está associado às diferenças de cada ponto individual em relação à média, ajusta a curva [64], vide equações 19 e 20 descritas no subitem 2.5.

Além disso, verificou-se que os valores encontrados em q_e na ordem fracionária estavam mais próximos dos valores de q_e experimentais, quando comparado com os outros modelos cinéticos. Esses resultados indicam que o modelo cinético de ordem fracionária deve explicar melhor o processo de adsorção de MB pelos adsorventes PW e C-PW.

Ao analisar os valores dos parâmetros cinéticos representados na Tabela III, vê-se que os valores de K_{AV} são muito melhores para a avaliação da cinética do processo do que a constante cinética de pseudo-segunda ordem (K_S), uma vez que os valores da constante de Avrami não dependem da concentração inicial de adsorvato, desde que sua unidade é h^{-1} . Por outro lado, os valores de K_S dependem fortemente da concentração inicial, uma vez que as suas unidades são $mg\ g^{-1}\ h^{-1}$. Observando os dados apresentados na Tabela III, o percentual de variação no valor de K_{AV} foi inferior a 0,47% e 0,11% para os adsorventes PW e C-PW, respectivamente, utilizando duas concentrações iniciais diferente de MB. Por outro lado, o percentual de variação no valor de K_S foi 33,7 e 30,8%, para PW e C-PW respectivamente, quando a concentração de MB foi aumentada de 300,0 para 500,0 $mg\ L^{-1}$. Portanto, o modelo cinético fracionário prevê um parâmetro fracionário constante que é muito melhor para a comparação de diferentes constantes cinéticas, utilizando vários adsorvatos e adsorventes. Deve também ser salientado que a constante de pseudo-primeira ordem (k_f) não apresenta também variações significativas quando a concentração inicial do corante foi aumentada de 300,0 para 500,0 $mg\ L^{-1}$ (para PW 1,0% e para C-PW 1,2%), uma vez que a sua unidade é h^{-1} . Por consequência, essa explicação reforça que constante de pseudo-primeira ordem

não apresenta em suas unidades a quantidade adsorvida e não depende da concentração inicial corante, como também ocorre para as cinéticas de adsorção de ordem fracionária.

A equação cinética Avrami tem sido empregada com sucesso para explicar à cinética de vários processos de adsorção envolvendo diferentes adsorventes e adsorvatos [72,73]. O expoente Avrami (n_{AV}) é um número fracionário relacionado com as possíveis alterações do mecanismo de adsorção que ocorre durante o processo de adsorção [72,73]. Em vez do mecanismo de adsorção seguir apenas uma ordem cinética inteira, o processo de adsorção poderia seguir cinéticas de múltiplas ordens que são alteradas durante o contato do adsorvato com o adsorvente [72,73]. O n_{AV} é resultante de cinéticas de múltiplas ordens do processo de adsorção.

Levando em consideração que os resultados da cinética ajustaram-se muito bem com ao modelo cinético fracionário (Modelo Avrami) para o corante MB usando PW e C-PW como adsorventes (ver Tabela III e Fig. 8 e 9), o modelo de difusão intra-partícula [59] foi aplicado a fim de verificar a influência da resistência de transferência de massa no processo de adsorção de MB com ambos adsorventes (ver Tabela III e Figuras 10 e 11).

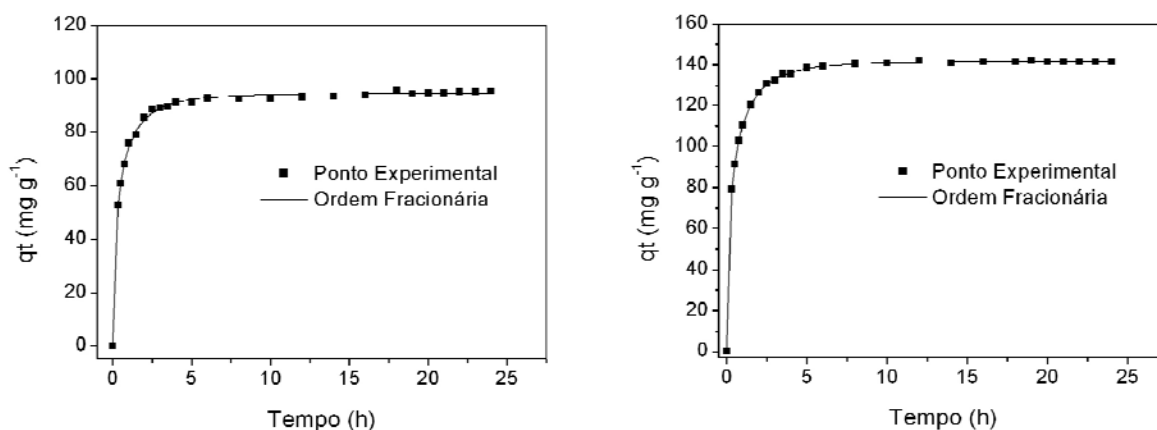


Figura 8. Modelo cinético de Avrami do corante MB nas concentrações de 300 e 500 mg.L⁻¹, respectivamente, utilizando 60,0 mg de PW como adsorvente a temperatura constante de 25 °C.

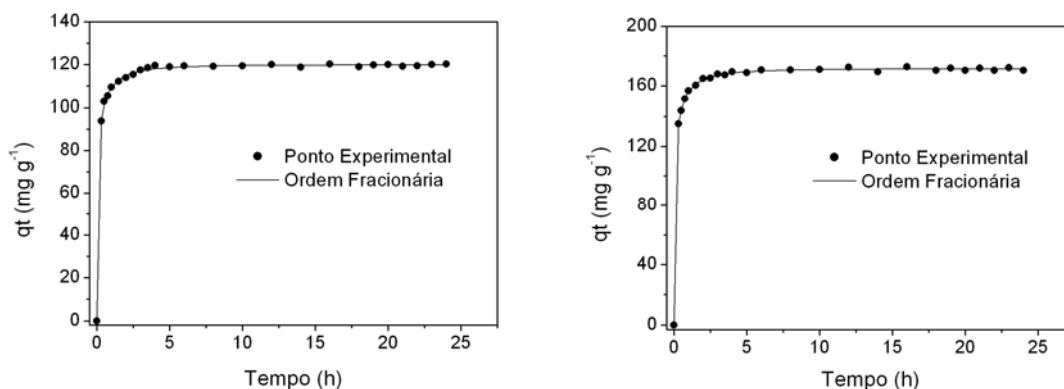


Figura 9. Modelo cinético de Avrami do corante MB nas concentrações de 300 e 500 mg.L^{-1} , respectivamente, utilizando 60,0 mg de C-PW como adsorvente a temperatura constante de 25 °C.

A possibilidade da resistência de difusão intra-partícula afetar o processo de adsorção foi explorada usando o modelo de difusão intra-partícula [59]. Assim, a constante de difusão intra-partícula, k_{id} ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-0.5}$), pode ser obtida a partir do coeficiente angular de q_t (adsorvido a qualquer tempo, mg g^{-1}) versus a raiz quadrada do tempo. Se a reta passar pela origem, então, a difusão intra-partícula passa a ser a etapa lenta do processo de adsorção. As Figuras 10 e 11 mostram os gráficos de q_t versus $t^{1/2}$, os quais apresentam multi-linearidade para a adsorção do corante MB, utilizando PW e C-PW como adsorventes. Esses resultados sugerem que os processos de adsorção devem envolver mais de uma única etapa cinética (ou taxa de adsorção) [74].

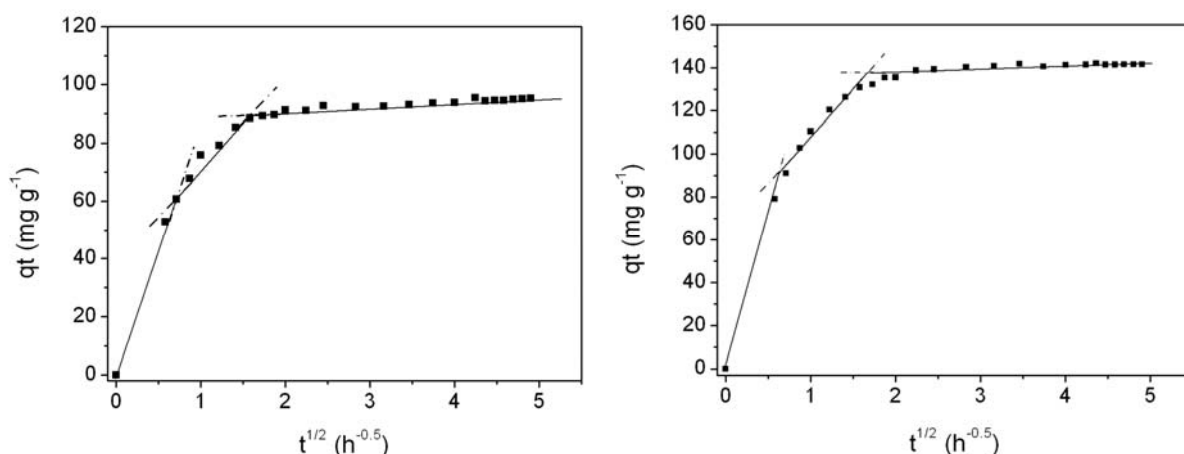


Figura 10. Modelo de difusão intra-partícula do corante MB nas concentrações de 300 (esquerda) e 500 mg.L^{-1} (direita), utilizando PW como adsorvente a temperatura constante de 25 °C.

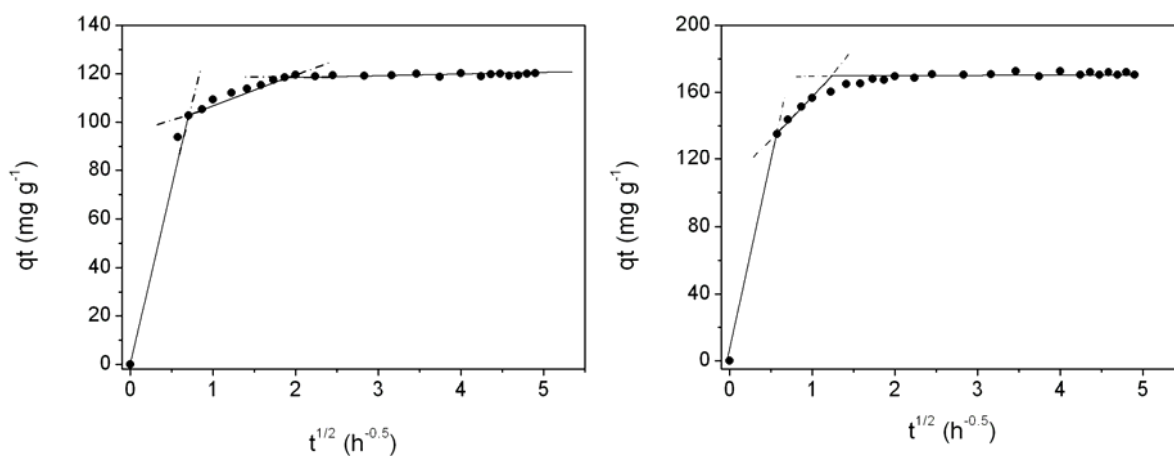


Figura 11. Modelo de difusão intra-partícula do corante MB nas concentrações de 300 (esquerda) e 500 mg L⁻¹ (direita), utilizando C-PW como adsorvente a temperatura constante de 25 °C.

A adsorção de MB utilizando ambos os adsorventes exibiu três etapas, que podem ser atribuídas a cada porção linear da figura. A primeira porção linear foi atribuída ao processo de difusão MB para a superfície adsorvente [74], portanto, foi à etapa mais rápida de adsorção. A segunda porção linear foi atribuído à difusão intra-partícula, que foi um processo lento [74]. A terceira etapa pode ser considerada como a difusão através de pequenos poros, que é seguida pelo estabelecimento de equilíbrio [74].

Foi observado nas Figuras 8 e 9, que o tempo mínimo de contato do MB com os adsorventes para alcançar o equilíbrio foi cerca de 6 e 4 horas, utilizando e PW e C-PW como adsorventes, respectivamente.

O fato de PW ter necessitado de um tempo de contato maior para alcançar o equilíbrio, quando comparado a C-PW, pode ser atribuído as características texturais do biomaterial inalterado, que são o menor volume médio de poros e menor diâmetro médio de poros (ver Tabela I). O comprimento longitudinal e axial do corante MB são 1,42 e 0,611 nm, respectivamente (ver Figura 12), enquanto o diâmetros médio dos poros dos adsorventes são 1,97 e 5,28 nm para PW e C-PW, respectivamente. A razão do diâmetro médio do poro dos adsorventes dividido pelo

comprimento longitudinal do corante MB é 1,38 para PW e 3,72, para C-PW a 25 °C. Considerando estas razões, a difusão do corante MB da solução de adsorvato nos poros do adsorvente foi limitada para PW, deixando o processo de adsorção mais lento. O diâmetro médio de poro do adsorvente PW poderia acomodar somente uma molécula MB, que foi difundida da solução de adsorvato aos poros do adsorvente. Por outro lado, para o adsorvente C-PW, até três moléculas de MB poderiam ser acomodadas por cada poro do adsorvente. Esta interpretação também é comprovada pela constante de difusão intra-partícula (k_i) relatada na Tabela III, onde os valores obtidos de k_{id} para PW foram inferiores àqueles obtidos com o C-PW. Vale à pena ressaltar que o comprimento longitudinal e axial calculado varia com a temperatura.

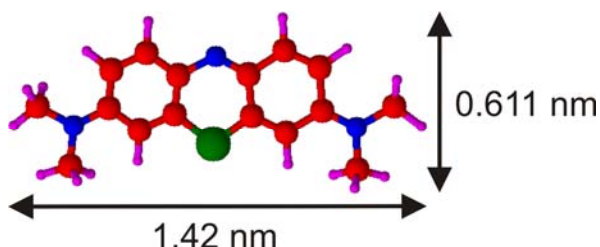


Figura12. Comprimento longitudinal e axial do corante MB, calculado utilizando o Software AC/LABS versão 10.0.

4.5 ESTUDOS DE EQUILÍBRIO

Uma isoterma de adsorção descreve a relação entre a quantidade de adsorvato retido pelo adsorvente e a concentração remanescente de adsorvato na solução. Existem muitas equações para análise de dados experimentais de equilíbrio de adsorção. Os parâmetros da equação de equilíbrio destes modelos freqüentemente fornecem alguma idéia sobre o mecanismo de adsorção, as propriedades superficiais e a afinidade do adsorvente. Neste trabalho, os modelos de isoterma de Langmuir [51], Freundlich [52], Sips [53] e Redlich-Peterson [54] foram testados.

As isotermas de adsorção do MB para os dois adsorventes foram realizadas, utilizando as melhores condições experimentais descritas anteriormente (ver Fig. 13 e 14).

Os dados ajustados aos modelos são apresentados na Tabela IV.

Tabela IV. Parâmetros das isotermas para adsorção de MB utilizando PW e C-PW como adsorventes. Condições: temperatura foi fixada em 25 °C; tempo de contato foi fixado em 6 h para PW e 4h para C-PW; pH foi fixado em 8,5; massa do adsorvente foi fixada em 60,0 mg.

	PW	C-PW
Langmuir		
Q_{\max} (mg g ⁻¹)	185	413
K_L (L mg ⁻¹)	0,0873	0,0432
R^2	0,9542	0,9907
F_{error}	0,107	0,204
Freudlich		
K_F (mg.g ⁻¹ .(mg.L ⁻¹) ^{-1/n_F})	52,8	76,6
n_F	4,31	3,18
R^2	0,9799	0,9815
F_{error}	6,84.10 ⁻²	0,222
Sips		
Q_{\max} (mg g ⁻¹)	252	529
K_S ((mg L ⁻¹) ^{-1/n_S})	0,164	0,0842
n_S	1,95	1,54
R^2	0,9989	0,9988
F_{error}	1,34.10 ⁻²	5,71.10 ⁻²
Redlich-Peterson		
K_{RP} (L g ⁻¹)	38,6	32,5
a_{RP} (mg L ⁻¹) ^{-g}	0,469	0,185
g	0,849	0,840
R^2	0,9979	0,9961
F_{error}	2,09.10 ⁻²	0,153

Com base na F_{error} , o melhor modelo de isoterma ajustado para ambos os

adsorventes é o modelo Sips que apresentou os menores valores para F_{error} , o que significa que os valores de q ajustados pelo modelo da isoterma foram próximos aos valores de q medido experimentalmente. Deve-se ressaltar que o modelo de isoterma de equilíbrio Redlich-Peterson foi razoavelmente ajustado para os adsorventes PW e C-PW (ver Fig. 13 e 14). Para PW o pior modelo de isoterma foi o modelo de Langmuir e para o C-PW o pior foi o modelo de isoterma foi o de Freundlich, que apresentou maiores valores de F_{error} , além de apresentar os menores valores R^2 .

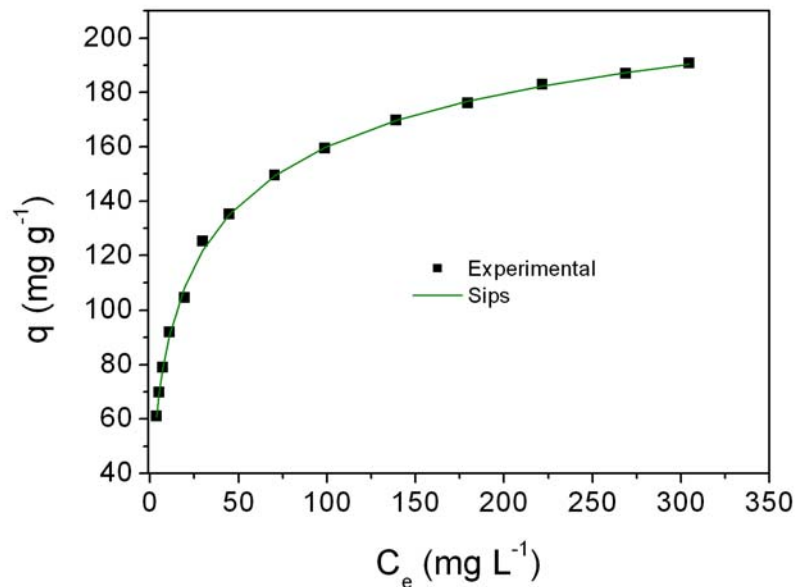


Figura13. Isotherma de adsorção para remoção de MB utilizando PW como adsorvente. O tempo de contato foi de 6 h, pH 8,5, massa de adsorvente de 60,0 mg e temperatura de 25 °C.

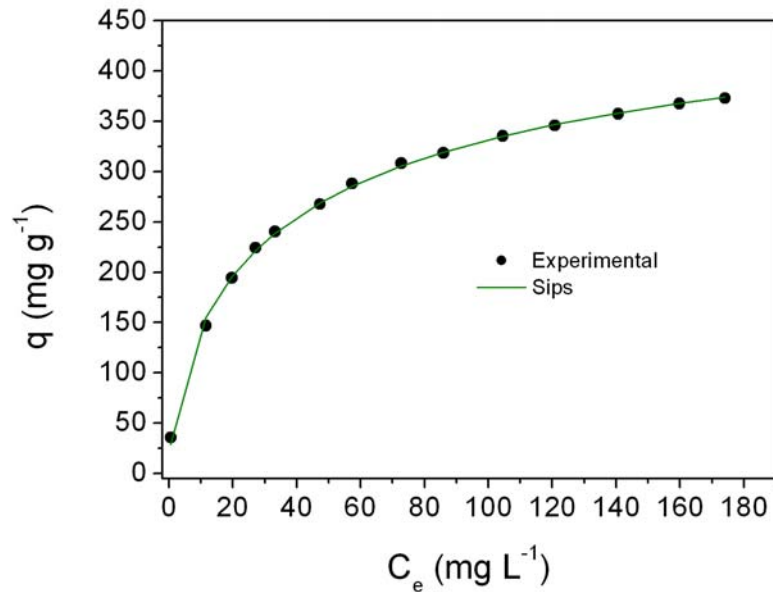


Figura14. Isoterma de adsorção para remoção de MB utilizando C-PW como adsorvente. O tempo de contato foi de 4 h, pH 8,5, massa de adsorvente de 60,0 mg e temperatura de 25 °C.

Considerando que os resultados de equilíbrio foram melhores ajustados ao modelo de isoterma Sips, a quantidade máxima de MB adsorvido foi de 252 e 529 mg g⁻¹ para PW e C-PW, respectivamente, o que coloca esses adsorventes como um dos melhores adsorventes para remoção MB de soluções aquosas. Como pode ser visto na Tabela V [6,16,20,64-83], os adsorventes PW e C-PW empregados neste trabalho apresentaram elevada capacidade de adsorção de MB quando comparados com vários adsorventes. De vinte e oito adsorventes diferentes, apenas sete adsorventes apresentaram maior capacidade de sorção que PW; e apenas um apresentou maior capacidade de sorção que C-PW [6,16,20,64-83]. Essa capacidade de sorção de MB apresentada coloca o C-PW como um dos melhores adsorventes para remoção de MB de soluções aquosas e PW como um adsorvente intermediário em relação à capacidade de remoção de MB de uma solução aquosa.

Tabela V. Comparação da capacidade de adsorção máxima de MB.

Adsorvente	Q _{max} (mg g ⁻¹)	Ref
Resíduo de Maracujá amarelo	44,70	6
Farelo de Trigo Desidratado	185,2	16
Folhas de goiaba	295	20
Algas marinhas	5,23	64
Fibras <i>Luffa cylindrica</i> (bucha)	52,0	65
Sedimentos petrificados pirolisados	2,39	66
Serragem	4,89	67
Casca de Pomelo	344,83	68
Resíduo da indústria de papel	35,18	69
Carvão ativado	298	70
Carvão ativado	345	70
Carvão ativado	385	70
Carvão ativado	588	70
Diatomite tratado com ácido	126,6	71
Argila Paligorskita	51,0	72
Carvão ativado de caroço de azeitona	166,1	73
Casca de amendoim desidratada	161,3	74
Argila ativada	109,1	75
Adsorvente a base de amido	172,4	76
Casca de Avelã	41,3	77
Carvão ativado baseado em bambu	454,2	78
Resíduos sólidos da indústria de couro	80,0	79
Fibra de palmeira	233,4	80
Fibras <i>Posidonia oceanica</i> (L.)	5,56	81
Fibra de carbono carbonizada	5,87	82
Casca de limão	29	83
PW	252	neste trabalho
C-PW	529	neste trabalho

Convém salientar que o C-PW é um material negro, preparado pela

carbonização das cascas de pinhão (PW) com ácido sulfúrico concentrado e, posteriormente, o material carbonizado produzido foi lavado com água e aquecido a 100°C. Contudo o C-PW não é carvão ativado, uma vez que nenhum outro processo de ativação do material carbonizado, a elevadas temperaturas (500-900 °C) foi realizado em atmosfera de N₂ e de CO₂. Embora C-PW não possa ser classificado como um carvão ativado apresentou alta capacidade de adsorção para remoção de MB de soluções aquosas.

5. CONCLUSÃO

As cascas de pinhão (PW) e sua forma carbonizada (C-PW) mostraram ser bons adsorventes alternativos para a remoção do corante azul de metileno de soluções aquosas. Ambos adsorventes apresentaram boa capacidade de adsorver o MB, quando as amostras foram colocadas em contato com a solução do corante, depois de se otimizarem as condições de adsorção tais como: pH no intervalo 8,5 a 10,0; com uma agitação adequada e tempo de contato (de 4h para PW e 6 h para C-PW) para saturar os sítios disponíveis localizados na superfície do adsorvente. Cinco modelos cinéticos foram utilizados para ajustar o processo de adsorção e o melhor ajuste foi do modelo cinético Avrami (ordem fracionária), porém, o modelo de difusão intra-partícula originou três regiões lineares, que sugeriram que o processo de adsorção pode também ser seguido por múltiplas etapas de adsorção. A capacidade máxima de adsorção foi de 252 mg g^{-1} e 529 mg g^{-1} para o PW e C-PW, respectivamente. O aumento na capacidade de adsorção do C-PW em relação à PW deve ser relacionado com a melhoria nas características texturais (área específica, volume médio de poro e diâmetro médio de poro) do adsorvente após a carbonização com ácido sulfúrico. O emprego desse ácido para a carbonização das cascas de pinhão é devido ao fato de apresentar duas características importantes: esse ácido atua como um agente desidratante, bem como apresenta um poderoso potencial oxidante. Neste sentido, nenhum processo de ativação do material carbonizado foi necessário para uma remoção com sucesso de MB de soluções aquosas.

REFERENCIAS

- [1] Pavan, F.; Dias, S.; Lima, E.; Benvenuti, E.; *Dyes Pigm.* **2008**, 76, 64.
- [2] Pavan, F.; Gushikem, Y.; Mazzocato, A.; Dias, S.; Lima, E.; *Dyes Pigm.* **2007**, 72, 256.
- [3] Ozer, A.; Akkaya, G.; Turabik, M.; *J. Hazard. Mater.* **2005**, 126, 119.
- [4] Wang, S.; Li, H.; *Dyes Pigm.* **2007**, 72, 308.
- [5] Kacha, S.; Derriche, Z.; Elmaleh S.; *Water Environ. Res.* **2003**, 75, 15.
- [6] Goodell, B.; Qian, Y.; Jellison, J.; Richard, M.; *Water Environ. Res.* **2004**, 76, 2703.
- [7] Padmesh, T.; Vijayaraghavan K.; Sekaran G.; Velan M.; *J. Hazard. Mater.* **2005**, 125, 121.
- [8] Demirbas, E.; Kobya, M.; Sulak, M.; *Bioresour. Technol.* **2008**, 99, 5368.
- [9] Kavitha, D.; Namasivayam, C.; *Chem. Eng. J.* **2008**, 139, 453.
- [10] Tan, I.; Ahmad, A.; Hameed, B.; *J. Hazard. Mater.* **2008**, 154, 337.
- [11] Pavan, F.; Lima, E.; Dias, S.; Mazzocato, A.; *J. Hazard. Mater.* **2008**, 150, 703.
- [12] Aksu, Z.; Karabayir, G.; *Bioresour. Technol.* **2008**, 99, 7730.
- [13] Vijayaraghavan, K.; Yun, Y.; *Biotechnol. Adv.* **2008**, 26, 266.
- [14] Wang, S.; Boyjoo, Y.; Choueib, A.; Zhu, Z.; *Water Res.* **2005**, 39, 129.
- [15] Wang, S.; Li, L.; Wu, H.; Zhu, Z.; *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 292, 336.
- [16] Wang, S.; Li, H.; *Dyes Pig.* **2007**, 72, 308.
- [17] Özer, A.; Dursun, G.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, 146, 262.
- [18] Attia, A.; Girgis, B.; Fathy, N.; *Dyes Pig.* **2008**, 76, 282.
- [19] González, E.; Mattusch, J.; Peláez, A.; Wennrich, R.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* **2007**, 78, 185.

- [20] Lima, E.; Royer, B.; Vaghetti, J.; Simon, N.; Cunha, B.; Pavan, F.; Benvenuti, E.; Veses, R.; Airoidi, C.; *J. Hazard. Mater.* **2008**, 155, 536.
- [21] Ponnusami, V.; Vikram, S.; Srivastava, S.; *J. Hazard. Mater.* **2008**, 152, 276.
- [22] Ardejani, F.; Badii, K.; Limaee, N.; Shafaei, S.; Mirhabibi, A.; *J. Hazard. Mater.* **2008**, 151, 730.
- [23] Çiçek, F.; Özer, D.; Özer, A.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, 146, 408.
- [24] Tsai, W.; Hsu, H.; Su, T.; Lin, K.; Lin, C.; *J. Hazard. Mater.* **2008**, 154, 73.
- [25] Osma, J.; Saravia, V.; Herrera, J.; Couto, S.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, 147, 900.
- [26] Oliveira, D.;. *Tese apresentada a USP*, **2005**.
- [27] Revista Eletrônica do departamento de Química da UFSC, disponível na internet: [http:// www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/dye/corantes.html](http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/dye/corantes.html), acessado em 02/07/2009.
- [28] Guarantini, C.; Zanoni, M.; *Quim. Nova.* **2000**, 23, 71.
- [29] Gupta, V.; Suhas; *J. Environ. Manage.* **2009**, 90, 2313.
- [30] Paulino, A.; Guilherme, M.; Reis, A.; Campese, G.; Muniz, E.; Nozaki, J.; *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 301, 55.
- [31] Yi, J.; Zhang, L.; *Bioresour. Technol.* **2008**, 99,2182.
- [32] Royer, B.; *Dissertação de mestrado apresentada UFRGS*, **2008**.
- [33] Vanhulle, S.; Trovaslet, M.; Enaud, E.; Lucas, M.; Taghavi, S.; Van der Lelie, D.; Van Aken, B.; Foret, M.; Onderwater, R.; Wesenberg, D.; Agathos, S.; Scheneider, Y.; Corbisier, A.; *Environ. Sci. Technol.* **2008**, 42, 584.
- [34] Vaghela, S.; Jethva, A.; Mehta, B.; Dave, S.; Adimurthy, S.; Ramachandraiah, G.; *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 2848.
- [35] Kunz, A.; Zamora, P.; Moraes, S.; Durán, N.; *Quim. Nova.* **2002**, 25, 78.
- [36] Kumar, K.; *Dyes Pig.* **2007**, 74, 595.

- [37] Liu, C.; Wu, J.; Chiu, H.; Suen, S.; Chu, K.; *Water Res.* **2007**, 41, 1491.
- [38] Marsh, H.; Reinoso, F.R; *Activated Carbon*, Elsevier, Amsterdam **2006**, pp 554.
- [39] El-Hendawy, A.; *Appl. Surf. Sci.* **2009**, 255, 3723.
- [40] Li, W.; Yang, K.; Peng, J.; Zhang, L.; Guo, S.; Xia, H.; *Ind. Crops Prod.*, **2008**, 28, 190.
- [41] Albero, A.; Albero, J.; Escribano, A.; Reinoso, F.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, 120, 62.
- [42] Nunes, A.; Franca, A.; Oliveira, L.; *Bioresou. Technol.* **2009**, 100, 1786.
- [43] Balathanigaimani, M.; Shim, W.; Park, K.; Lee, J.; Moon, H.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, 118, 232.
- [44] Ip, A.; Barford, J.; McKay, G.; *Bioresour. Technol.* **2008**, 99, 8909.
- [45] Thinakaran, N.; Panneerselvam, P.; Baskaralingam, P.; Elango, D.; Sivanesan, S.; *J. Hazard. Mater.* 2008, 158, 142.
- [46] Olivares, M.; Fernández, C.; Macías, A.; Gómez, V.; *Appl. Surf. Sci.* **2006**, 252, 5980.
- [47] Demirbas, E.; Kobya, M.; Sulak, M.; *Bioresour. Technol.* **2008**, 99, 5368.
- [48] Kavitha, D.; Namasivayam, C.; *Chem. Eng. J.* **2008**, 139, 453.
- [49] Vaghetti, J.; *Tese de doutorado apresentada UFRGS*, **2009**.
- [50] Kumar, Y.; King, P.; Prasad, V.; *J. Hazard. Mater.* **2006**, 137, 367.
- [51] Langmuir, I.; *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, 40, 1361.
- [52] Freundlich, H.; *Z. Phys. Chem.* **1906**, 57, 385.
- [53] Sips, R.; *J. Chem. Phys.* **1948**, 16, 490.
- [54] Redlich, O.; Peterson, D.; *J. Phys. Chem.* **1959**, 63, 1024.
- [55] Lopes, E.; Anjos, F.; Vieira, E.; Cestari, A.; *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 263, 542.

- [56] Largegren, S.; *Kungliga Suensk Vetenskapsakademiens Handlingar*. **1898**, 241, 1.
- [57] Ho, Y.; McKay, G.; *Proc. Biochem.* **1999**, 34, 451.
- [58] Ayoob, S.; Gupta, A.; Bhakat, P.; Bhat, V.; *Chem. Eng. J.* **2008**, 140, 6.
- [59] Weber, W.; Morris, J.; *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civil Eng.* **1963**, 89, 31.
- [60] Brasil, J.; Ev, R.; Milcharek, C.; Martins, L.; Pavan, F.; Santos, A.; Dias, S.; Dupont, J.; Noreña, C.; Lima, E.; *J. Hazard. Mater.* **2006**, 133, 143.
- [61] Lima, E.; Royer, B.; Vaggetti, J.; Brasil, J.; Simon, N.; Santos, A.; Pavan, F.; Dias, S.; Benvenuti, E.; Silva, E.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, 140, 211.
- [62] Jacques, R.; Lima, E.; Dias, S.; Mazzocato, A.; Pavan, F.; *Sep. Purif. Technol.* **2007**, 57, 193.
- [63] Vaggetti, J.; Zat, M.; Bentes, K.; Ferreira, L.; Benvenuti, E.; Lima, E.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2003**, 18, 376.
- [64] Passos, C.; Lima, E.; Arenas, L.; Simon, N.; Cunha, B.; Brasil, J.; Costa, T.; Benvenuti, E.; *Colloids Surf. A.* **2008**, 316, 297.
- [65] Passos, C.; Ribaski, F.; Simon, N.; Santos, A.; Vaggetti, J.; Benvenuti, E.; Lima, E.; *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 302, 396.
- [66] Noh, J.; Schwarz, J.; *Carbon.* **1990**, 28, 675.
- [67] Vaggetti, J.; Lima, E.; Royer, B.; Brasil, J.; Cunha, B.; Simon, N.; Cardoso, N.; Noreña, C.; *Biochem. Eng. J.* **2008**, 42, 67.
- [68] Pavia, D.; Lampman, G.; Kriz, G.; *Introduction to spectroscopy*, 2nd edition, Saunders Golden Sunburst Series, New York, **1996**.
- [69] Pavan, F.; Lima, I.; Lima, E.; Airoidi, C.; Gushikem, Y.; *J. Hazard. Mater.* **2006**, 137, 527.
- [70] Olivares, M.; Fernández, C.; Macías, A.; Gómez, V.; *Appl. Surf. Sci.* **2006**, 252,

- [71] Marsh, H.; Reinoso, F.; *Activated Carbon, Elsevier*, Amsterdam, **2006**, 554.
- [72] Zubieta, C.; Messina, P.; Luengo, C.; Dennehy, M.; Pieroni, O.; Schulz, P.; *J. Hazard. Mater.* **2008**, 152, 765.
- [73] Cestari, A.; Vieira, E.; Matos, J.; Anjos, D.; *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 285, 288.
- [74] Guo, B.; Hong, L.; Jiang, H.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, 5559.
- [75] Cengiz, S.; Cavas, L.; *Bioresour. Technol.* **2008**, 99, 2357.
- [76] Demir, H.; Top, A.; Balkose, D.; Ulku, S.; *J. Hazard. Mater.* **2008**, 153, 389.
- [77] Aroguz, A.; Gulen, J.; Evers, R.; *Bioresour. Technol.* **2008**, 99, 1503.
- [78] Pekkuz, H.; Uzun, I.; Güzel, F.; *Bioresour. Technol.* **2008**, 99, 2009.
- [79] Hameed, B.; Mahmoud, D.; Ahmad, A.; *Colloids Surf. A.* **2008**, 316, 78.
- [80] Hojamberdiev, M.; Kameshima, Y.; Nakajima, A.; Okada, K.; Kadirova, Z.; *J. Hazard. Mater.* **2008**, 151, 710.
- [81] El-Qada, E.; Allen, S.; Walker, G.; *Chem. Eng. J.* **2008**, 135, 174.
- [82] Al-Qodaha, Z.; Lafi, W.; Al-Anber, Z.; Al-Shannag, M.; Harahsheh, A.; *Desalination.* **2007**, 217, 212.
- [83] Al-Futaisi, A.; Jamrah, R.; Hanai, R.; *Desalination.* **2007**, 214, 327.