

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

CAMILA VOLFF AMAVISCA

**USO DE RESÍDUO AGRÍCOLA COMO BASE PARA A PREPARAÇÃO DE
CARVÃO ATIVADO**

Porto Alegre, 2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

CAMILA VOLFF AMAVISCA

**USO DE RESÍDUO AGRÍCOLA COMO BASE PARA A PREPARAÇÃO DE
CARVÃO ATIVADO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do Curso de Química Industrial, como requisito parcial para obtenção do grau de Químico Industrial.

Prof. Dr. Éder Cláudio Lima

Orientador

Porto Alegre, 2012

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul pelas oportunidades oferecidas.

Ao meu orientador Prof. Dr. Éder Cláudio Lima pela atenção, disponibilidade e apoio para a realização deste projeto.

Aos meus pais e minha irmã por todo o apoio, amor e incentivo.

Ao meu namorado Artur por todo seu carinho, dedicação e compreensão.

Aos demais familiares que estiveram presentes nesta caminhada.

Aos meus colegas de laboratório por toda ajuda e por tornarem muito agradáveis os dias de trabalho.

RESUMO

Foi desenvolvido um método de preparação de carvão ativado a partir de casca de pinhão brasileiro (*Araucaria angustifolia*). A casca de pinhão *in natura* e o carvão ativado obtido por esse método foram caracterizados, e os valores medidos para a área superficial específica, diâmetro médio dos poros e volume médio dos poros aumentaram significativamente após carbonização e ativação. Os dois materiais também foram testados como adsorventes para a remoção do corante têxtil Preto de Remazol B (RB). 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 para o biossorvente e de 2,0 até 7,0 para o carvão ativado. 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 dados do equilíbrio foram analisados segundo os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson. Os resultados de equilíbrio foram melhores ajustados através das isotermas de Sips, tanto usando o biossorvente quanto o carvão ativado. Simulações de efluentes de tinturaria foram feitos para averiguar a aplicabilidade proposta para os adsorventes no tratamento de efluentes. Todas as análises verificaram que esse método de preparação produziu um carvão ativado de alta qualidade e ótima capacidade de adsorção do corante RB. Finalmente, foi feita uma análise dos custos envolvidos na aplicação em larga escala do método.

Palavras-chave: Adsorção. Carvão Ativado. Preto de Remazol B.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Processo de tintura do algodão contendo o grupo sulfatoetilsulfonila como centro reativo da molécula.....	10
Figura 2 – Exemplo de uma ligação de hidrogênio envolvendo um corante sulfonado e um grupo carbonílico da fibra de lã.	11
Figura 3 – Exemplo de interação covalente entre um corante contendo grupos reativos e grupos hidroxila presentes na celulose da fibra de algodão.....	11
Figura 4 – Fórmula estrutural plana do corante têxtil RB.	24
Figura 5 – Espectro de Infravermelho para PW.....	36
Figura 6 – Espectro de Infravermelho para PW+RB em pH 2,0.	36
Figura 7 – Espectro de Infravermelho para AC-PW.....	37
Figura 8 – Espectro de Infravermelho para AC-PW+RB em pH 6,0.....	37
Figura 9 – Microscopia eletrônica de varredura para PW com ampliação de 2000×.....	38
Figura 10 – Microscopia eletrônica de varredura para AC-PW com ampliação de 2000×.....	38
Figura 11 – Efeito do pH sobre a remoção do corante RB partindo de soluções aquosas usando PW como adsorvente, tempo: 12 horas.	40
Figura 12 – Efeito do pH sobre a remoção do corante RB partindo de soluções aquosas usando AC-PW como adsorvente, tempo: 4 horas.	40
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.....	41
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.....	41
Figura 15 – Modelos cinéticos para a adsorção de RB com concentração de 100 mg.L ⁻¹ por PW.	44
Figura 16 – Modelos cinéticos para a adsorção de RB com concentração de 200 mg.L ⁻¹ por PW.	44
Figura 17 – Modelos cinéticos para a adsorção de RB com concentração de 100 mg.L ⁻¹ por AC-PW.....	45
Figura 18 – Modelos cinéticos para a adsorção de RB com concentração de 200 mg.L ⁻¹ por AC-PW.....	45

Figura 19 – 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.....	47
Figura 20 – 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.	47
Figura 21 – Espectro de UV-VIS de simulado de efluentes antes e após o tratamento de adsorção com PW em pH 2,0.....	49
Figura 22 – Espectro de UV-VIS de simulado de efluentes antes e após o tratamento de adsorção com AC-PW em pH 2.0.....	49
Figura 23 – Espectro de UV-VIS de simulado de efluentes antes e após o tratamento de adsorção com PW em pH 5,8.....	50
Figura 24 – Espectro de UV-VIS de simulado de efluentes antes e após o tratamento de adsorção com AC-PW em pH 5,8.....	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química do efluente sintético.....	25
Tabela 2 – Resultados da caracterização do carvão e do carvão ativado produzidos da casca de pinhão.....	34
Tabela 3 – Parâmetros cinéticos para a remoção de RB usando PW e AC-PW como adsorventes. 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.	43
Tabela 4 – 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.....	46
Tabela 5 – Volume necessário, de cada um dos reagentes envolvidos, para a preparação de 1 grama de carvão ativado de casca de pinhão.	51
Tabela 6 – Discriminação das etapas que apresentam maior gasto energético no processo de preparação de 1 grama de carvão ativado de casca de pinhão.	52
Tabela 7 – Preço, em reais, de cada um dos reagentes descritos na Tabela 5 e de cada uma das etapas descritas na Tabela 6, envolvido na produção de uma porção de 500 gramas de carvão ativado de casca de pinhão.	52

LISTA DE ABREVIATURAS

RB – Preto de Remazol B

ABIQUIM – Associação Brasileira da Indústria Química

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

PW – Casca de Pinhão *in natura*

C-PW – Casca de Pinhão Carbonizada

AC-PW – Carvão Ativado de Casca de Pinhão

BET – Brunauer, Emmett e Teller

FTIR – Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica

SUMÁRIO

1. APRESENTAÇÃO	8
2. PROBLEMA AMBIENTAL	9
2.1 Corantes	9
2.1.1 <i>Classificação dos Corantes</i>	9
2.1.1.1 <i>Corantes Reativos</i>	9
2.1.2 <i>Fixação dos Corantes</i>	10
2.1.2.1 <i>Ligações Iônicas</i>	10
2.1.2.2 <i>Interações de Van der Waals</i>	10
2.1.2.3 <i>Ligações de Hidrogênio</i>	11
2.1.2.4 <i>Ligações Covalentes</i>	11
2.1.3 <i>Consequências do Uso de Corantes</i>	11
2.1.3.1 <i>Perigos Toxicológicos</i>	12
2.1.3.2 <i>Perigos Ecológicos</i>	12
2.1.4 <i>Tratamentos para Remoção de Corantes de Efluentes</i>	13
2.1.4.1 <i>Processos Químicos</i>	13
2.1.4.2 <i>Processos Biológicos</i>	13
2.1.4.3 <i>Processos Físicos</i>	14
2.2 Adsorção	14
2.2.1 <i>Adsorventes Alternativos e Biossorventes</i>	16
2.2.2 <i>Adsorvente Natural: Casca da Semente do pinhão (Araucaria Angustifolia)</i>	17
2.3 Carvão Ativado.....	18
2.3.1 <i>Tipos de Carvão Ativado</i>	19
3. SITUAÇÃO ATUAL	20
4. OBJETIVOS	22
5. PROPOSTA TECNOLÓGICA	23
6. MATERIAIS E MÉTODOS	24
6.1 Corante.....	24
6.1.1 <i>Efluente Sintético</i>	24

6.2	Preparação da Casca de Pinhão	25
6.3	Caracterização dos Adsorventes	26
6.3.1	<i>Determinação da Área Superficial Específica dos Adsorventes</i>	26
6.3.2	<i>Determinação do Volume e Distribuição dos Poros dos Adsorventes</i>	26
6.3.3	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	27
6.3.4	<i>Espectroscopia no Infravermelho.....</i>	27
6.4	Estudos de Adsorção	28
6.4.1	Modelos Cinéticos de Adsorção	29
6.4.1.1	<i>Modelo cinético de pseudo-primeira ordem.....</i>	29
6.4.1.2	<i>Modelo cinético de pseudo-segunda ordem</i>	29
6.4.1.3	<i>Modelo cinético Elovich (Quimiossorção).....</i>	30
6.4.1.4	<i>Modelo de Ordem Fracionária.....</i>	30
6.4.2	Isotermas de Adsorção	30
6.4.2.1	<i>Modelo de Langmuir</i>	31
6.4.2.2	<i>Modelo de Freundlich</i>	31
6.4.2.3	<i>Modelo de Sips.....</i>	32
6.4.2.4	<i>Modelo de Redlich-Peterson</i>	32
6.4.3	<i>Avaliação Estatística dos Parâmetros Cinéticos e das Isotermas de Adsorção</i>	32
7.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
7.1	Caracterização dos Adsorventes	34
7.2	Efeitos da Acidez na Adsorção.....	39
7.3	Dosagem de Adsorvente	39
7.4	Estudos Cinéticos	42
7.5	Estudos de Equilíbrio.....	46
7.6	Tratamento de Simulados de Efluentes de Tinturaria	48
7.7	Análise de Custos	51
8.	CONCLUSÃO CRÍTICA	54
	REFERÊNCIAS.....	55

1. APRESENTAÇÃO

Recentemente, a utilização de fontes renováveis para o desenvolvimento de materiais inovadores tem recebido cada vez mais atenção. O objetivo destes é substituir outros materiais empregados em grande escala pela indústria, mas que apresentam um risco ao equilíbrio ambiental por não serem renováveis. A sustentabilidade e a preservação do delicado equilíbrio ambiental são temas que se repetem e crescem em importância, não só para os governos, mas também para empresas e indústrias.

Uma aplicação importante é o emprego de fontes alternativas na produção de carvão ativado para a remoção de corantes de efluentes da indústria têxtil.

Os efluentes da indústria têxtil contêm corantes e metais pesados. Quando despejados em corpos hídricos eles colorem a água e obstruem a passagem de luz, impedindo a fotossíntese e levando à destruição da flora aquática. Isso, por sua vez, reduz drasticamente a concentração de oxigênio na água, levando à morte da fauna também. Por esse motivo, os efluentes dessas indústrias precisam ser tratados antes de ser despejados nos ambientes aquíferos e no solo.

Os métodos de tratamento desses efluentes tem como objetivo a remoção de substâncias nocivas até tornar a água adequada para despejo no meio ambiente. Os métodos disponíveis são bastante variados, indo desde reações químicas e processos físicos, até degradação biológica através de micro-organismos. Dentre os vários processos físicos aplicáveis (como separação de fases, transição de forma física, filtração por membranas seletivas, decomposição fotocatalítica) a extração em fase sólida, também chamada de adsorção, se destaca sobre todos os métodos por sua eficácia na remoção corantes.

Neste trabalho, a casca da semente do pinhão é usada como matéria-prima alternativa e renovável na preparação de carvão ativado. O carvão ativado é o principal adsorvente usado na extração em fase sólida, e uma alternativa barata e abundante de produzi-lo seria de grande benefício econômico e ambiental.

2. PROBLEMA AMBIENTAL

2.1 CORANTES

De acordo com a Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM, 2012a), pode se definir como corantes substâncias de cor intensa, graças a bandas de absorção na região do visível (350 nm a 760 nm), que quando aplicadas a um material lhe conferem sua cor. Pelo processo de aplicação eles são retidos no material através de adsorção, retenção mecânica ou ligações química.

2.1.1 Classificação dos Corantes

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química (mais comum entre fabricantes) ou de acordo com o método de fixação à fibra têxtil (mais comum em indústrias consumidoras). Segundo o método de fixação, os corantes de predominante relevância na indústria têxtil são os reativos, que também representam 33% do mercado global e 57% do mercado brasileiro. Outros tipos de corantes importantes são: à cuba, à tina, ácidos, ao enxofre, azóicos, básicos, diretos, dispersos, mordentes, reativos, solventes e pré-metalizados (ABIQUIM, 2012b; CPRH, 2001).

2.1.1.1 Corantes Reativos

São corantes contendo um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupo 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 contêm 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 nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose (Figura 1). Um exemplo é aquele do tingimento usando compostos contendo sulfatoetilsulfona, cuja adição do corante à fibra requer apenas a prévia eliminação do grupo sulfato em meio alcalino gerando o composto vinilsulfona (CPRH, 2001; AKSU, 2005).

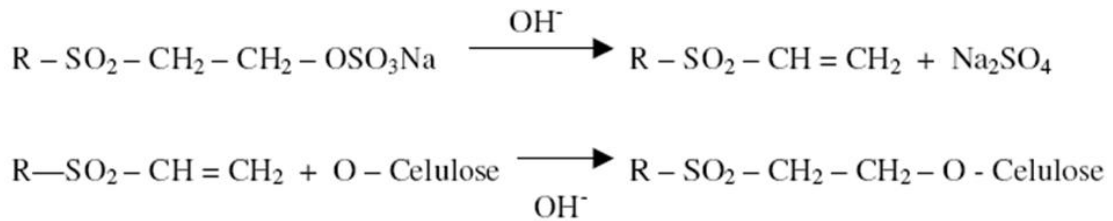


Figura 1 – Processo de tintura do algodão contendo o grupo sulfatoetilsulfonila como centro reativo da molécula.

Este grupo de corantes apresenta como características, alta solubilidade em água e o estabelecimento de uma ligação covalente entre o corante e a fibra, cuja ligação confere maior estabilidade na cor do tecido tingido quando comparado a outros tipos de corantes em que o processo de coloração se opera através de ligações de maior intensidade (MATYJAS e RYBICKI, 2003).

2.1.2 Fixação dos Corantes

Corantes têxteis são compostos orgânicos cuja finalidade é conferir coloração a uma determinada fibra sintética ou natural. Os corantes apresentam dois componentes principais na sua estrutura: o grupo cromóforo, que confere cor, e o auxocromo, grupo funcional que permite a fixação nas fibras dos tecidos (MATYJAS e RYBICKI, 2003). A forma da fixação da molécula do corante as fibras geralmente é feita em solução aquosa e sempre envolve algum desses quatro tipos de interações: ligações iônicas, ligações de hidrogênio, de Van der Walls e ligações covalentes (GUARATINI e ZANONI, 2000).

2.1.2.1 Ligações Iônicas

Interações iônicas consistem de interações mútuas entre o centro carregado de grupos presentes na fibra e a carga iônica oposta da molécula do corante. Esse tipo de interação está presente principalmente na tintura de lã, seda e poliamida (GUARATINI e ZANONI, 2000).

2.1.2.2 Interações de Van der Walls

A interação de Van der Walls não forma uma ligação propriamente dita. Ao invés disso, o corante é fixado por um processo de afinidade proveniente da aproximação máxima entre orbitais π do corante e da molécula da fibra (GUARATINI e ZANONI, 2000). 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 (GUARATINI e ZANONI, 2000).

2.1.2.3 Ligações de Hidrogênio

Interações de hidrogênio se formam entre átomos de hidrogênio do corante (que tenham ligação covalente), e pares de elétrons livres de átomos doadores em centros presentes na fibra (Figura 2). Essa interação é característica da tintura de lã, seda e fibras sintéticas como acetato de celulose.

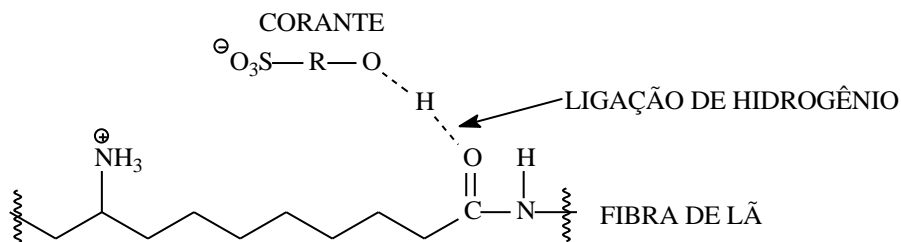


Figura 2 – Exemplo de uma ligação de hidrogênio envolvendo um corante sulfonado e um grupo carbonílico da fibra de lã.

2.1.2.4 Ligações Covalentes

São provenientes da formação de uma ligação covalente entre a molécula do corante contendo grupo reativo (grupo eletrofílico), e um grupo nucleofílico (Figura 3).

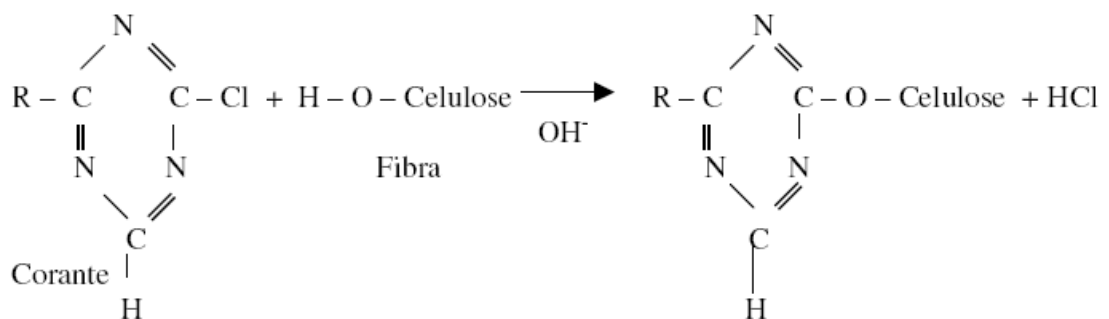


Figura 3 – Exemplo de interação covalente entre um corante contendo grupos reativos e grupos hidroxila presentes na celulose da fibra de algodão.

2.1.3 Consequências do Uso de Corantes

Com a imensa utilização de corantes reativos pelas indústrias têxteis, o processo de tingimento têxtil acaba por gerar um grande volume de efluentes contaminados. Esta contaminação se deve às perdas ocorridas durante os processos de fixação do tingimento e, devido à sua natureza, pode ser facilmente detectada a olho nu mesmo em concentrações tão baixas quanto 1 mg.L^{-1} .

É por isso que até mesmo pequenas quantidades de corantes podem levar ao comprometimento de um sistema aquático. A sua opacidade à luz impede a fotossíntese e desestrutura o ecossistema afetado (GUARATINI e ZANONI, 2000). Este fato é de suma importância do ponto de vista ambiental, visto que alterações ecológicas e toxicológicas podem ser observadas após a contaminação de efluentes geradas pelo uso de corantes em indústrias têxteis (SPONZA, 2006).

2.1.3.1 Perigos Toxicológicos

Os corantes reativos são altamente solúveis em água e isso pode levar a um alto teor de absorção pelo organismo. Além disso, eles reagem facilmente com substâncias contendo grupos amina e hidroxila, que estão presentes nas fibras naturais que, por sua vez, são abundantes presentes nos organismos vivos constituídos de proteínas, enzimas, etc.

Quando não fixados à fibra, a exposição destes produtos à pele e/ou ao sistema respiratório, acarretam um risco toxicológico promovendo a sensibilização da pele e/ou das vias respiratórias. Com relação aos problemas de ordem cutânea, os efeitos mais preocupantes são dermatites, irritações e alergias causadas pelo contato contínuo de resíduos não fixados. Já com relação aos problemas respiratórios, os de maior diagnóstico são asma e rinite alérgica (GREGORY, ELLIOT e KLUGE, 1991; GUARATINI e ZANONI, 2000).

Entretanto, o maior risco se dá pela ingestão oral destes compostos, 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 (SPONZA, 2006; BAE e FREEMAN, 2007).

2.1.3.2 Perigos Ecológicos

Os efluentes provenientes de processos envolvendo tingimento têxtil, quando não tratados devidamente, são capazes de atingir reservatórios e estações de tratamento de água

colocando em risco todo um sistema aquático (GUARATINI e ZANONI, 2000). Este tipo de contaminação afeta as características visuais e organolépticas de um sistema aquático, tornando-o impróprio para o consumo da população e uso em geral.

Dessa forma, a presença do corante em sistemas aquáticos acaba por afetar o processo mais importante realizado pela flora. A alteração de cor impede a penetração da radiação solar, dificultando a fotossíntese da vegetação presente no sistema. Outro efeito colateral, a alteração da solubilidade dos gases no sistema aquático, pode levar a danos ao sistema respiratório de organismos aquáticos e ainda perturbar seus locais de desova e refúgio (SPONZA, 2006).

2.1.4 Tratamentos para Remoção de Corantes de Efluentes

Os procedimentos de tratamento de efluentes industriais visando à remoção de metais pesados e corantes envolvem uma variedade de possíveis processos. Estes processos podem ser divididos entre processos químicos, biológicos e físicos.

2.1.4.1 Processos Químicos

Processos químicos são bastante variados e dependem da natureza do efluente, variando de acordo com a espécie que se deseja remover. As principais desvantagens destes procedimentos é que eles são dispendiosos, requerem uso de reagentes químicos e podem propiciar a formação de outras espécies tóxicas no efluente tratado. Os procedimentos mais empregados são (MANAHAM, 2000; YU, 2005):

- neutralização ácido-base;
- cloração;
- precipitação química;
- complexação com agente quelantes;
- eletrólise;
- métodos de oxidação com oxigênio e ozônio.

2.1.4.2 Processos Biológicos

O tratamento biológico é geralmente a alternativa mais econômica quando comparado com outros processos químicos e físicos, e envolve a degradação por meio de micro-

organismos (FORGACS, CSEHÁTI e OROS, 2004). Ele apresenta as inconveniências de requerer grande extensão de área, ser sensível a variações climáticas e produzir outros compostos, que podem inclusive ser mais tóxicos que o poluente original (AKSU, 2005).

Alguns métodos de biodegradação são:

- descoloração por fungos;
- algas e bactérias;
- degradação microbiológica;
- adsorção por biomassa microbiológica;
- sistemas de bioremediação.

2.1.4.3 Processos Físicos

Processos físicos geralmente são procedimentos mais simples, utilizando uma determinada operação unitária. Os principais exemplos são:

- separação de fases para a remoção do material sólido (decantação, sedimentação, filtração, centrifugação, flotação);
- transição de uma forma física à outra (destilação, evaporação, precipitação física, cristalização);
- utilização de membranas seletivas às espécies tóxicas, para hiperfiltração, ultrafiltração, osmose reversa e diálise;
- decomposição fotocatalítica de corantes;
- adsorção, utilizando adsorventes capazes de reter seletivamente as espécies de maior toxicidade.

A adsorção geralmente é utilizada no final do tratamento de efluentes industriais permitindo reduzir ao um valor mínimo o nível da espécie tóxica. Ele envolve desde a simples passagem de um efluente por um meio granular como areia, até o emprego de carvão ativado (AL-DEGS et al., 2000), que retêm as espécies tóxicas por adsorção física, ou adsorventes sintéticos, que são capazes de reter seletivamente corantes por interações hidrofóbicas.

2.2 ADSORÇÃO

Adsorção em fase sólida é um dos métodos mais populares e eficientes para remoção de poluentes de efluentes. Esse processo explora uma característica apresentada por certos sólidos, em que eles concentram na sua superfície substâncias específicas presentes em

soluções aquosas. Isso permite que essas substâncias sejam separadas da solução. O material inicial a ser adsorvido é denominado adsorvato, e o material sólido onde ocorre a adsorção é chamado de adsorvente.

Os adsorventes são, comumente, utilizados na forma granular, devendo apresentar propriedades específicas, dependendo do campo de aplicação. Em geral, devem ser materiais resistentes, possuir elevada área superficial específica e, é claro, alta capacidade de adsorção (DALLAGO e SMANIOTTO, 2005).

O fenômeno de adsorção é comumente classificado de acordo com as forças de interação envolvidas na interface adsorvente-adsorvato. A adsorção física, ou adsorção de Van der Waals, é um fenômeno reversível. A fisiossorção é o resultado de forças intermoleculares de atração relativamente fracas, como a força de Van der Waals. Dessa forma, a substância adsorvida não penetra nem se dissolve na estrutura molecular do cristal do sólido, apenas permanece fracamente ligada à superfície.

Por outro lado, a adsorção química envolve forças mais intensas. Ela é o resultado da interação química entre o sólido e a substância adsorvida, e é frequentemente um processo irreversível. As forças de interação adsorvente-adsorvato envolvidas na quimiossorção são relativamente superiores quando comparadas às consideravelmente maiores que as forças observadas na adsorção física. O motivo disso é que a quimiossorção forma uma ligação química entre as moléculas das duas interfaces.

Devido à sua eficácia na reutilização da água e a possibilidade de regeneração de muitos adsorventes após seu uso, a adsorção tem sido considerada superior a outras técnicas. Contudo, o primeiro passo para um processo de adsorção eficiente é a escolha de um adsorvente com alta capacidade de adsorção e elevada eficiência para a remoção do adsorvato. Idealmente, ele deve estar disponível em grandes quantidades a um baixo custo.

Carvão ativado é geralmente o adsorvente mais utilizado para remoção de corantes devido a sua alta capacidade de adsorção e elevada eficiência de remoção (CHUN e YIZHONG, 1999). Além disso, sua natureza química permite que sua superfície seja facilmente modificada por tratamento químico para melhorar suas propriedades (LORENC-GRABOWSKA e GRYGLEWICZ, 2007). Entretanto, carvão ativado apresenta várias desvantagens, tais como alto custo e dificuldade no processo de regeneração, com perda de adsorvente (CHUN e YIZHONG, 1999). Outros adsorventes usados industrialmente são a alumina ativada, a sílica gel, as peneiras moleculares e algumas argilas ativadas (TAN, AHMAD e HAMEED, 2008).

Recentemente, tem havido uma procura em produzir adsorventes alternativos, substitutos para o carvão ativado. Uma variedade de estudos disponíveis na literatura apresenta a adsorção de corantes com os mais diversos materiais. Bilgic (2004) obteve adsorção de corantes básicos usando argilas sepiolita e bentonita, Dallago e Smaniotto (2005) utilizaram aparas de couro natural e wet blue para extrair corantes reativos de soluções aquosas. Özcan, S.A. e Özcan, A. (2004), por sua vez, estudaram a adsorção de corantes ácidos em argila bentonita ativada por ácido sulfúrico.

Um foco importante, principalmente para o Brasil, que esses estudos tem tomado é o de encontrar uma matéria-prima adequada para fabricação de adsorvente de baixo custo. Geralmente, elas são materiais sólidos naturais, visto que esses possuem boa capacidade de adsorção de poluentes. Para um adsorvente ser considerado de baixo custo, ele deve requerer pouco processamento para ser empregado e a sua matéria-prima deve estar disponível em abundância (na natureza ou como subproduto industrial).

2.2.1 Adsorventes Alternativos e Biossorventes

Alguns adsorventes alternativos que já foram estudados como possíveis matérias-primas para adsorventes de baixo custo são: cinzas de bagaço de cana (ROBINSON et al., 2001; HO, CHIU e WANG, 2005), cascas carbonizadas (ROBINSON et al., 2001), sedimento de esgoto carbonizado (ROBINSON et al., 2001), serragem de madeira (GARG et al., 2004), casca de eucalipto (ROBINSON et al., 2001), turfa (ROBINSON et al., 2001), musgos (ROBINSON et al., 2001), bagaço de maçã (ROBINSON, CHANDRAN e NIGAM, 2002), palha de trigo (ROBINSON, CHANDRAN e NIGAM, 2002), raízes de plantas aquáticas (LOW, LEE e TAN, 1995), casca de laranja (FORGACS, CSEHÁTI e OROS, 2004; SIVARAJ, NAMASIVAYAM e KADIRVELU, 2001), pele de tangerina (PAVAN et al., 2007), pele de maracujá (PAVAN et al., 2007), casca de banana (FORGACS, CSEHÁTI e OROS, 2004), casca de amendoim (GONG et al., 2005), quitina (ROBINSON et al., 2001), quitosana (TRUNG, CHUEN-HOW e STEVENS, 2003), borra de café (HIRATA et al., 2002), casca de arroz (ROBINSON et al., 2001) e cinzas de casca de arroz (CHOU, TSAI e LO, 2001).

Nota-se, nessa lista, a presença marcante de biomassa. O motivo disso é que materiais orgânicos apresentam na sua parede celular uma grande variedade de grupos orgânicos, tais como: ácidos carboxílicos, fenóis, aminas e amidas, que podem reter corantes por troca iônica, interação eletrostática. Além disso, eles são materiais ricos em celulose, hemicelulose e pectina, servindo para a adsorção dos corantes (iônicos ou não) por interação hidrofóbica e

forças de van der Waals. Alguns desses materiais também têm a vantagem de serem resíduos abundantes da agroindústria. Os adsorventes provenientes desses materiais de origem natural são denominados biossorventes.

Em particular, esses biossorventes de origem agrícola são de especial interesse para nós. O Brasil apresenta um grande potencial industrial e agrícola e gera muitos produtos secundários que, na maioria das vezes, são simplesmente descartados, o que torna essa matéria bastante abundante. Sua utilização como biossorvente se constitui numa união vantajosa para o país, tanto do ponto de vista ambiental quanto no âmbito econômico.

Outro adsorvente alternativo, que será apresentado neste trabalho, como uma alternativa para a remoção de cor de efluentes industriais é a casca da semente do pinhão brasileiro (*Araucaria angustifolia*).

2.2.2 Biomassa: Casca da Semente do pinhão (*Araucaria Angustifolia*)

O pinhão, cuja casca é matéria-prima foco deste projeto, é a semente da espécie *Araucaria angustifolia* (ou *Araucaria brasiliensis*), da família Araucariaceae. Essa espécie de árvore gimnospérmica é exclusiva do hemisfério Sul. Ela ocorre principalmente no Sul do Brasil em regiões de altitude acima de 500 metros, mas também se encontra em regiões limitadas de Minas Gerais, São Paulo, Argentina e Paraguai. Ela pode atingir até 52 metros de altura e recebe vários nomes populares, entre eles araucária, pinheiro-brasileiro e pinheiro-do-paraná (BRASIL et al., 2006; LIMA et al., 2007).

A pinha produzida pela espécie é um estróbilo, órgão reprodutor da planta, em torno do qual crescem os pseudofrutos em forma de cacho. Esse cacho recoberto de escamas que podem conter até 150 sementes (o pinhão) e, quando maduro, assume uma forma esférica. A araucária produz em torno de 40 pinhas por ano. Cada pinha pode pesar até 5 quilogramas e, quando cai da árvore, pode arremessar pinhões a dezenas de metros de distância (AQUINO, 2005).

O pinhão, com peso médio de 8,7 gramas, é bastante nutritivo para humanos e animais e é consumido em larga escala no Sul e Sudeste do Brasil (AQUINO, 2005). A sua casca corresponde a 22% do seu peso. A casca de pinhão é rica em lignina e celulose. São estimados como subproduto, mais de 15 mil toneladas de casca de pinhão que são descartadas anualmente no Brasil. Essa biomassa poderia ser aproveitada, pois a lignina e a celulose são

extremamente úteis nos processos de adsorção devido à presença de grupos fenólicos e de hidroxilas (BRASIL et al., 2006; AQUINO, 2005).

2.3 CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado é uma forma de carbono processada, que é repleta de uma estrutura organizada de poros que lhe confere propriedades adequadas para a adsorção, além de apresentar sítios reativos como, por exemplo, grupos hidroxila. Pode ser de origem animal, vegetal ou mineral, não possui odor nem sabor e é praticamente insolúvel em todos os solventes (MARSH e REINOSO, 2006).

O carvão já faz parte da cultura humana há mais de 5 mil anos. Já a origem do seu uso como adsorvente pode ser traçada até os egípcios, em torno de 1550 anos a.C., onde ele era usado na purificação da água. Ele recebeu muita atenção durante a 1ª Guerra Mundial, pois era usado, na sua forma granular, como o adsorvente dentro das máscaras de gás. Desde então, tem havido avanços significativos na tecnologia de produção do carvão ativado (BYRNE e MARSH, 1995).

Devido à sua alta porosidade, sua área superficial específica pode facilmente ultrapassar 500 m²/g, sendo que os carvões comerciais mais comuns tem área superficial entre 600 e 1500 m²/g (MARSH e REINOSO, 2006). A alta porosidade e elevada superfície de contato tornam o carvão ativado um adsorvente extremamente eficaz, tanto para fase líquida quanto gasosa.

O carvão ativado é mais usado nas formas granular e em pó, dependendo das características necessárias. Além da sua forma, o diâmetro dos poros, a distribuição dos poros e as suas características químicas são parâmetros que definem suas propriedades de adsorção. Esses parâmetros podem variar e dependem do método específico de produção e da matéria prima utilizada (WANG et al., 2002).

Também, a característica hidrofóbica da superfície do carvão ativado conduz a boa adsorção de vapores orgânicos, e também a uma excelente adsorção em presença de água (RUTHVEN, 1984). Além disso, sua superfície ainda pode 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 (MARSH e REINOSO, 2006).

Em geral, quase qualquer material com alto teor de carbono pode passar pelos processos de carbonização e ativação. As matérias primas mais comuns 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 (MOHAN, SINGH, K.P. e SINGH, V.K., 2008). Esses materiais, inclusive, já possuem um grau de porosidade relativamente alto, podendo chegar a 1000 m²/g de área superficial específica. Essa característica é ampliada em muitas vezes no processo de carbonização e ativação.

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) estabelece uma classificação que divide os poros em três grupos de acordo com o seu tamanho: microporos (diâmetro menor que 2 nm), mesoporos (diâmetro entre 2 nm e 50 nm) e macroporos (diâmetro maior que 50 nm). Os poros se interligam no interior do material, formando uma rede complexa dentro da partícula de carvão.

Os macroporos, por exemplo, apresentam pouca capacidade de adsorção, pois contribuem pouco para a área superficial. No entanto, eles atuam como poros de transporte, otimizando a passagem do fluido através da partícula e aumentando a adsorção de moléculas pelos poros menores (ROUQUEROL et al., 1994). Já os microporos, mais que os mesoporos, concentram quase toda a área superficial do adsorvente (até 90%), sendo assim altamente importantes no processo de adsorção de espécies menores que 2 nm.

Qualquer carvão ativado apresenta uma mistura complexa das três categorias de poros, mas a proporção específica entre elas varia largamente com a origem e o processo de fabricação do carvão. Por esse motivo, a área superficial específica e a porosidade podem variar bastante entre um carvão ativado e outro, e estão diretamente vinculadas às suas produções (RODRIGUEZ-REINOSO et al., 1984).

2.3.1 Tipos de Carvão Ativado

Os carvões ativados são classificados em duas formas físicas: os pulverizados e os granulados. Os carvões ativados pulverizados possuem tamanho predominantemente menor que a malha 80 mesh (ASTM = 0,18 mm de abertura) e os carvões ativados granulados tamanho maior que a mesma malha. Estes carvões diferem em suas características físicas, dentre elas, volume dos poros, área superficial e distribuição de tamanho de poros.

Esses dois diferentes tipos de carvão ativado encontram grande aplicação industrial. O carvão ativado pulverizado, na forma de pó, é empregado no tratamento em meio líquido, para remoção de cor, cheiro, gosto e outras impurezas, e o carvão ativado granulado é adequado para a adsorção de gases.

3. SITUAÇÃO ATUAL

No Brasil, o carvão ativado é produzido a partir de matéria prima vegetal, como vários tipos de madeira, casca de coco e nó de pinho. O material vegetal passa por um processo de ativação que define como será feita a carbonização. Vários parâmetros dessas duas etapas regulam as características do produto final. Em particular, a taxa de aquecimento, a temperatura final, o fluxo de gás de arraste e a natureza da matéria orgânica usada são todos importantes para determinar a qualidade e o rendimento do carvão resultante (PEDRUSSI e SILVA, 1987).

A ativação pode ser feita de duas formas, ativação física ou ativação química, e ela determina as condições da carbonização. Essa escolha também afeta as características do produto, principalmente em relação às forças de adsorção. Por esse motivo, uma mistura de métodos vem sendo usada quando o produto final precisa ter propriedades específicas (HASSLER, 1963; REINOSO e SÁBIO, 1992). O objetivo da ativação é otimizar várias características de modo a aumentar a capacidade de adsorção do carvão, por exemplo: aumentando a área superficial específica, modificando a atividade química da superfície e variando a porosidade ou a distribuição de tamanho dos poros (MARSH e REINOSO, 2006).

Na ativação química, primeiro o material é impregnado com reagentes químicos, para então ser carbonizado. Os reagentes são agentes desidratantes como o ácido sulfúrico, o ácido fosfórico, o cloreto de zinco, o hidróxido de potássio, sulfeto de potássio e o hidróxido de sódio, entre outros. Em seguida, o material é carbonizado a temperaturas entre 400 °C e 900 °C (MARSH e REINOSO, 2006). A ativação química tem a vantagem de exigir temperaturas bem menores que a física.

No caso da ativação física a matéria prima é, primeiramente, pirolisada na ausência de oxigênio. Para isso, geralmente se usa uma atmosfera inerte com gases como argônio ou nitrogênio e temperaturas entre 600 e 900 °C. Em seguida, a ativação consiste na oxidação do carvão exposto a uma atmosfera seletiva de ar, dióxido de carbono ou vapor d'água e, ainda, misturas dessas. Nesta etapa, as temperaturas geralmente ultrapassam 800 °C, podendo chegar a 1350 °C (MARSH e REINOSO, 2006). A essas temperaturas, a oxidação é capaz de remover hidrocarbonetos depositados na superfície do carvão e eliminar indesejados, deixando apenas o arranjo carbônico.

A mistura específica de gases pode variar de acordo com a indústria e pode, inclusive, ser mais complexa do que os três aqui. Os gases são transportados, por difusão, até o interior

dos poros do sólido, onde eles são adsorvidos, ocorrem as reações de oxidação, e o produto da reação é desorvido de volta ao gás. Esse processo tende a aumentar o diâmetro dos poros e levar ao surgimento de novos poros, sendo mais acentuado nos microporos.

O controle granulométrico do produto final de ativação pode ser feito por moagem, aglomeração ou simplesmente classificação utilizando peneiras. O produto pode ser ainda lavado para a remoção de constituintes minerais (cinzas) ou ainda pode ser impregnado por espécies químicas com efeito catalítico (DERBYSHIRE, JAGTOYEN e THWAITES, 1995).

4. OBJETIVOS

Esse trabalho é focado na preparação de um adsorvente para a remoção de corantes presentes nos efluentes da indústria têxtil e teve como objetivos:

- Preparar o carvão ativado a partir de resíduos de origem vegetal;
- Caracterizá-lo por suas propriedades físico-químicas;
- Determinar as curvas cinéticas dos corantes ajustando os modelos teóricos aos resultados experimentais;
- Determinar as isotermas de equilíbrio para a adsorção de corantes têxteis;
- Avaliar a capacidade de remoção de corantes em um efluente sintético;
- Efetuar uma análise dos custos envolvidos na produção desse adsorvente.

5. PROPOSTA TECNOLÓGICA

A conscientização mundial com relação à sustentabilidade e outras questões ambientais cresceu muito nas últimas décadas. Isso vem alterando gradualmente a política de negócios de empresas e indústrias, rumo a políticas sustentáveis.

Visando à importância de se conseguir matérias-primas renováveis, abundantes e de baixo custo, este projeto propõe uma alternativa para a produção de carvão ativado para a remoção de corantes de efluentes têxteis. Essa proposta é ambientalmente benéfica não só por ser renovável, mas também por fazer uso de toneladas de material que seriam apenas descartadas.

A alternativa em questão é a carbonização e ativação da casca de pinhão. Este material, além de renovável, é um resíduo abundante e barato da agroindústria brasileira, que seria normalmente descartado. A sua utilização como fonte alternativa de carvão ativado apresenta, assim, um grande potencial para o desenvolvimento sustentável com viabilidade econômica. Transformando o dejetos de uma indústria, numa matéria-prima barata e eficiente para outra.

A proposta também inclui a avaliação da viabilidade desta alternativa. Para isso, é feita uma caracterização detalhada do adsorvente resultante, por meio de diversos métodos amplamente empregados na literatura. Busca-se informações como a área superficial específica, o volume e raio dos poros do carvão, além de análises da sua capacidade de adsorção do corante Preto de Remazol B, muito utilizado pela indústria têxtil. Finalmente, ainda avaliando a viabilidade, esse projeto se propõe a analisar dos custos envolvidos na sua produção dessa alternativa.

6. MATERIAIS E MÉTODOS

6.1 CORANTE

Para o preparo das soluções foi utilizada água deionizada. O corante têxtil Preto de Remazol B (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) usado nos experimentos foi obtido da Sigma Chemical Co., USA, com 55% de pureza.

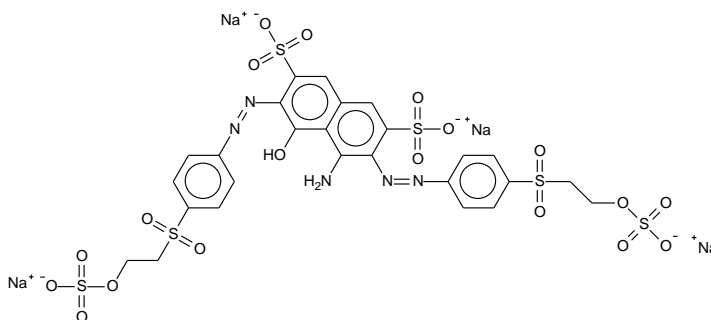


Figura 4 – Fórmula estrutural plana do corante têxtil RB.

As soluções estoque foram preparadas pela dissolução dos corantes, precisamente pesados, em água destilada numa concentração de $5,00 \text{ g.L}^{-1}$. 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.

6.1.1 Efluente Sintético

Para avaliar a capacidade de remoção de corantes pelos adsorventes preparados, foi simulado um efluente contaminado por corantes empregados no tingimento de tecidos. Em dois diferentes valores de pH foram preparadas soluções aquosas contendo quatro corantes reativos, 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 subsequentes 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 1 – 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

6.2 PREPARAÇÃO DA CASCA DE PINHÃO

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 por 2 horas em um béquer de vidro de 10 L para separar as sementes da cascas. A solução aquosa resultante desse cozimento foi descartada.

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 8 horas. Após esta etapa, as cascas foram moídas num moinho de facas e peneiradas. A parte do adsorvente que foi utilizada apresentava partículas de diâmetro menor ou igual a 250 μm . Essa porção de cascas de pinhão moídas será denominada de PW, seguindo a notação de Cardoso et al. (2011).

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 g.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 será denominado AC-PW. O rendimento dessa etapa foi de 60%.

6.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

6.3.1 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 (1938), denominada BET. Por essa metodologia, o cálculo da área da superfície total dos adsorventes é feito pela determinação do volume de nitrogênio necessário para formar uma monocamada sobre o material adsorvido em diversas pressões. Os resultados foram analisados pelo software NOVA, versão 2.13, software utilizado para processar os dados experimentais obtidos pelo equipamento.

6.3.2 Determinação do Volume e do Diâmetro Médio dos Poros dos Adsorventes

Como descrito anteriormente, os poros de um material são aberturas contínuas e interconectadas que ocupam parte do volume do sólido. Eles são produzidos no processo de carbonização e ativação do adsorvente e a distribuição dos poros é um dos fatores que mais influenciam a capacidade de adsorção.

A determinação do volume de poros pode ser realizada através de três métodos: líquido inerte, porosimetria e condensação de nitrogênio líquido. Nesse último, é feita a adsorção de nitrogênio gasoso, 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}) recalculado para o volume de nitrogênio líquido (V_{liq}) condensado dentro dos poros corresponde ao volume dos poros, conforme a equação:

$$V_{liq} = \frac{P_a \cdot V_{ads} \cdot V_m}{RT} \quad \text{Equação 1}$$

Sendo P_0 a pressão ambiente (MPa), T a temperatura ambiente (K), V_m o volume molar do líquido adsorvido ($34,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ para o Nitrogênio (Tabelado)) e R a constante universal dos gases ($8,314 \text{ cm}^3 \cdot \text{MPa} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

A partir dessa informação, pode-se também estimar o raio médio dos poros, assumindo poros cilíndricos e tomando a área superficial (S) como sendo a área lateral do cilindro. Assim, desde que o volume calculado acima seja uma medida razoável do volume dos poros, temos que (LOWELL, 2004).

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

6.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras dos adsorventes foram coladas com fita dupla-face de carbono nos stubs de alumínio (diâmetro 0,7 cm) e metalizadas com ouro. Os adsorventes foram analisados por microscopia eletrônica de varredura num microscópio JEOL, modelo JSM-6060, usando uma voltagem de 20 kV, com ampliação variável de 1000 até 5000 vezes.

6.3.4 Espectroscopia no Infravermelho

As amostras de adsorvente também foram caracterizadas pela Espectroscopia

Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) utilizando um espectrofotômetro Nicolet FTIR, modelo 6700, com resolução de 4 cm^{-1} , realizando-se 100 varreduras cumulativas. A análise foi feita em pastilhas de 100 mg e 5 cm^2 de área, que continham 1% de adsorvente e 99% de KBr. Para isso, os sólidos, foram secos em estufa, misturados em um gral de ágata e prensados a 7 ton.cm^{-2} (ROYER et al., 2009; PAVIA, LAMPMAN e KRIZ, 2001).

6.4 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

Os estudos de adsorção foram realizados em triplicata. Para esses experimentos foram pesados de 20,0 a 200,0 mg de adsorvente em Tubos Falcon de 50,0 mL, contendo 20,0 mL de solução do corante ($5,00 \text{ mg.L}^{-1}$ a $1500,0 \text{ mg.L}^{-1}$). Os 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 $0,14 \text{ mg.L}^{-1}$.

A quantidade do corante adsorvido e a porcentagem de remoção de corante pelos adsorventes foram calculadas mediante aplicação das Equações 3 e 4, respectivamente:

$$q = \frac{(C_0 - C_f)}{m} \cdot V \quad \text{Equação 3}$$

$$\% \text{ Remoção} = 100 \cdot \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \quad \text{Equação 4}$$

Nas quais 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 e m é a massa (g) do adsorvente.

6.4.1 Modelos Cinéticos de Adsorção

O estudo cinético de adsorção é muito importante, pois fornece informações valiosas sobre o andamento das reações e sobre o mecanismo do processo de adsorção. Para caracterizar o comportamento cinético da adsorção é necessário determinar como varia a taxa de adsorção em relação ao tempo.

6.4.1.1 Modelo Cinético de Pseudo-Primeira Ordem

A equação de Lagergren (LAGERGREN, 1898) é uma equação muito utilizada para entender o mecanismo de adsorção de adsorvatos em fase líquida. Este modelo cinético é empregado para descrever o processo de difusão entre o adsorvato e a superfície do adsorvente. Ela pode ser integrada e escrita na seguinte forma não-linear de cinética de pseudo-primeira ordem:

$$q_t = q_e \cdot [1 - e^{-(k_f \cdot t)}] \quad \text{Equação 5}$$

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

6.4.1.2 Modelo Cinético de Pseudo-Segunda Ordem

Neste modelo a taxa de adsorção depende da quantidade adsorvida ao quadrado (HO e MCKAY, 1999). A equação para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem não-linear é:

$$q_t = \frac{k_s \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_s \cdot t} \quad \text{Equação 6}$$

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

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.

$$h_0 = k_s \cdot q_e^2 \quad \text{Equação 7}$$

6.4.1.3 Modelo Cinético Elovich (Quimiossorção)

A equação de Elovich é uma equação cinética envolvendo o processo de quimiossorção (PEREZ-MARIIN et al., 2007). Essa equação é frequentemente validada para sistemas em que a superfície adsorvente é heterogênea e se apresenta na forma:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \cdot e^{-(\beta \cdot q_t)} \quad \text{Equação 8}$$

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

$$q_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \cdot \ln(t) \quad \text{Equação 9}$$

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

6.4.1.4 Modelo de Ordem Fracionária

Uma equação alternativa de ordem fracionária foi proposta inicialmente por Lopes e colaboradores (LOPES, 2003), na qual se fez uma adaptação à função exponencial de Avrami, utilizada para estudar cinética de decomposição térmica.

$$\alpha = 1 - e^{-(k_{AV} \cdot t)^{n_{AV}}} \quad \text{Equação 10}$$

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.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{AV}^{n_{AV}} \cdot t^{(n_{AV}-1)} \cdot (q_e - q_t) \quad \text{Equação 11}$$

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

$$q_t = q_e \cdot \{1 - e^{-(k_{AV} \cdot t)^{n_{AV}}}\} \quad \text{Equação 12}$$

6.4.2 Isotermas de Adsorção

Isotermas de adsorção são requisitos básicos para projetar um sistema de adsorção. Isotermas expressam a relação entre a quantidade de adsorvato (mg) removido para a fase líquida por unidade de massa do adsorvente (g) em uma temperatura constante.

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

mais apropriada para a curva de equilíbrio. Existem muitas equações para analisar os dados experimentais de equilíbrio de adsorção. Neste trabalho foram testados os modelos de Langmuir (1918), Freundlich (1906), Sips (1948) e Redlich-Peterson (REDLICH e PETERSON, 1959).

6.4.2.1 Modelo de Langmuir

A isoterma de Langmuir está baseada nas seguintes suposições: os adsorvatos são quimicamente adsorvidos em um número fixo de sítios bem definidos; cada sítio somente pode reter uma única espécie adsorvente; todos os sítios são energeticamente equivalentes e não há interação entre as espécies adsorventes.

No equilíbrio, a isoterma de Langmuir é dada pela seguinte expressão:

$$q_e = \frac{Q_{m\acute{a}x} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{Equação 13}$$

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 sistema atingir o equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); $Q_{m\acute{a}x}$ é a capacidade máxima de adsorção do material ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) assumindo uma monocamada do adsorvato sobre o adsorvente, K_L é a constante de equilíbrio de Langmuir relacionada com a energia livre de adsorção ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$).

6.4.2.2 Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich é empírico e foi desenvolvido para superfícies heterogêneas. Ele assume que, à medida que a concentração de adsorvato na solução aumenta, a concentração de adsorvato na superfície do adsorvente aumenta com um expoente n_F :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad \text{Equação 14}$$

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 [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{-1/n_F}$]; C_e é a concentração de equilíbrio de soluto na solução ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) e n_F é o expoente de Freundlich que dá uma ideia da afinidade do adsorvente pelo soluto (adimensional).

6.4.2.3 Modelo de Sips

O modelo de Sips combina as isotermas do tipo Langmuir e Freundlich e segue:

$$q_e = \frac{Q_{m\acute{a}x} \cdot K_s \cdot C_e^{\frac{1}{n_s}}}{1 + K_s \cdot C_e^{\frac{1}{n_s}}} \quad \text{Equa\c{c}\~{a}o 15}$$

No qual K_s é a constante de equilíbrio de adsorção de Sips relacionada com a constante de afinidade $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{-1/n_s}$; $Q_{m\acute{a}x}$ é a capacidade máxima de adsorção para Sips $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$; n_s é o expoente de Sips (adimensional); q_s 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.

6.4.2.4 Modelo de Redlich-Peterson

Esse é um modelo empírico descreve a isoterma de equilíbrio através da seguinte equação:

$$q_e = \frac{K_{RP} \cdot C_e}{1 + a_{RP} \cdot C_e^g}, \text{ sendo } 0 \leq g \leq 1 \quad \text{Equa\c{c}\~{a}o 16}$$

Onde, K_{RP} e a_{RP} são as constantes de Redlich-Peterson, com as respectivas unidades $(\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$ e $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{-g}$; g é o expoente de Redlich-Peterson (adimensional), cujo valor deve ser entre zero e um, e q_e é a quantidade do corante adsorvida pelo adsorvente no equilíbrio $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$. 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.

6.4.3 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. Os modelos que apresentarem menor valor de F_{erro} são os mais adequados para descrever o comportamento experimental.

$$F_{erro} = \sqrt{\sum_i^p \left(\frac{q_{i\ modelo} - q_{i\ exp}}{q_{i\ exp}} \right)^2 \cdot \left(\frac{1}{p-1} \right)} \quad \text{Equação 17}$$

Onde:

- $q_{i\ modelo}$ é a capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente fornecida pelo modelo pré-definido e ajustado;
- $q_{i\ exp}$ 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.

$$R^2 = \frac{\sum_i^n (q_{i\ exp} - \bar{q}_{exp})^2 - \sum_i^n (q_{i\ exp} - q_{modelo})^2}{\sum_i^n (q_{i\ exp} - \bar{q}_{exp})^2} \quad \text{Equação 18}$$

Onde \bar{q}_{exp} é a média de todos os valores de q_{exp} .

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

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

Os resultados obtidos pelos métodos de caracterização estão listados na Tabela 2 abaixo. Observa-se de imediato que o tratamento físico-químico provocou alterações relevantes nas características do adsorvente, quadruplicando o diâmetro médio dos poros e multiplicando em 8 vezes o volume médio dos poros. Ainda mais notável é a área superficial específica, que aumentou em 22,4 vezes da casca *in natura* para o carvão ativado. Evidentemente, a carbonização, o tratamento com ácido sulfúrico e o tratamento com gases tiveram efeito forte nas características físicas da superfície do adsorvente.

Tabela 2 – Resultados da caracterização do carvão e do carvão ativado produzidos da casca de pinhão.

Propriedade	PW	AC-PW
Área superficial específica	64 m ² .g ⁻¹	1436 m ² .g ⁻¹
Volume médio de poros	0,07 cm ³ .g ⁻¹	0,56 cm ³ .g ⁻¹
Diâmetro médio de poros	2 nm	8 nm

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 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).

As figuras 5 e 6 mostram o espectro vibracional de infravermelho da casca de pinhão (PW) antes da adsorção e depois da adsorção (PW+RB), respectivamente. As bandas que se apresentam em 3427 e 3417 cm⁻¹ correspondem ao estiramento da ligação O–H pré e pós-adsorção, respectivamente. Em 2922 cm⁻¹, em ambas as figuras, vê-se a banda de estiramento assimétrico do CH₂. O fato de que o número de onda não se altera indica que não há envolvimento dos grupos CH₂ na adsorção. As bandas de absorção dos grupos carbonila de ácido carboxílico, em 1740 cm⁻¹ e 1731 cm⁻¹ respectivamente, são bastante discretas. Finalmente, pode-se identificar os picos intensos de estiramento C=C de anel aromático, em

1633 cm^{-1} e 1627 cm^{-1} respectivamente. Esses resultados indicam 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. 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) indicando que este grupo desempenha um papel importante na adsorção do corante RB. As duas bandas em 2921 cm^{-1} e 2852 cm^{-1} , são atribuídas aos estiramentos simétricos e assimétricos de grupos CH_2 e, assim como no PW, apresentam os mesmos números de onda antes e após a adsorção. As bandas estreitas em 1645 cm^{-1} e 1632 cm^{-1} antes e depois da adsorção, respectivamente, são atribuídas às ligações $\text{C}=\text{C}$ de anel aromático. O deslocamento desta banda para números de onda menores após a adsorção (Figura 8) do corante indica que o mecanismo de interação entre o corante RB e o adsorvente AC-PW podem ocorrer também pela interação entre os orbitais π do corante com os anéis aromáticos do carvão ativado, além da interação com outros grupos funcionais (OH, COOH).

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

A microscopia eletrônica de varredura 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 apresenta muito mais potencial de adsorção do corante RB.

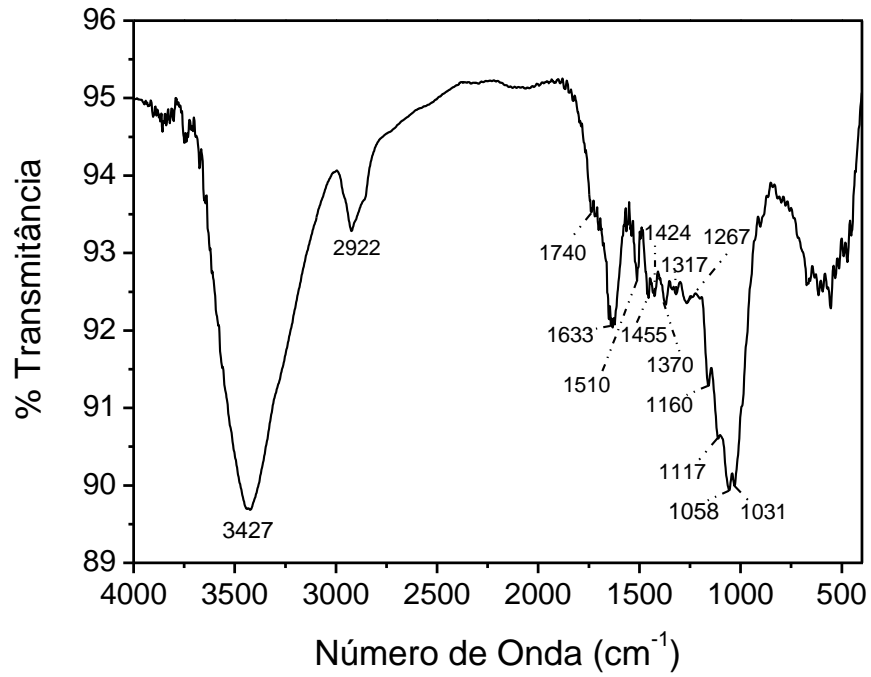


Figura 5 – Espectro de Infravermelho para PW.

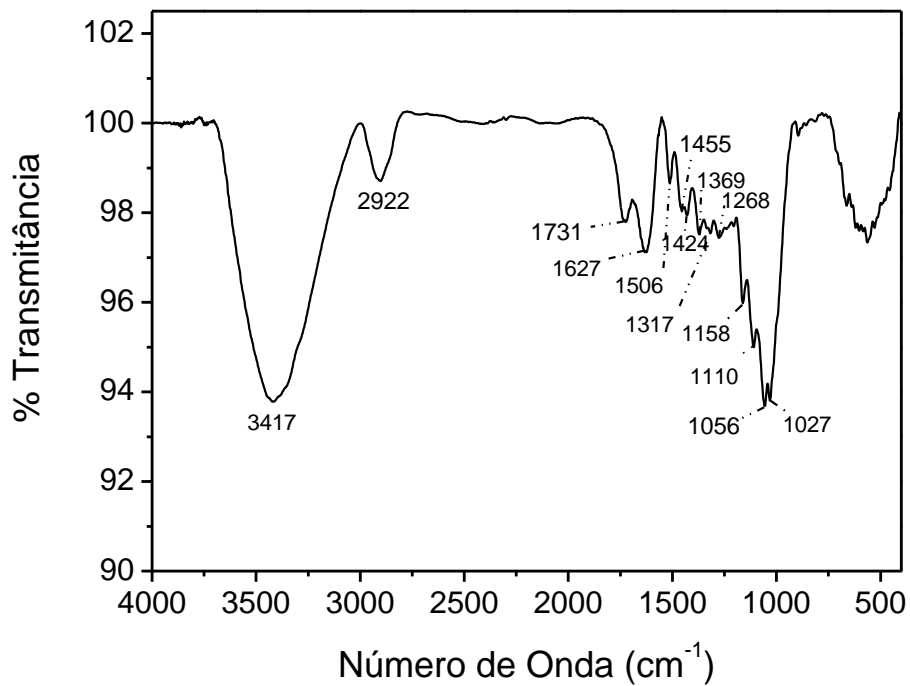


Figura 6 – Espectro de Infravermelho para PW+RB em pH 2,0.

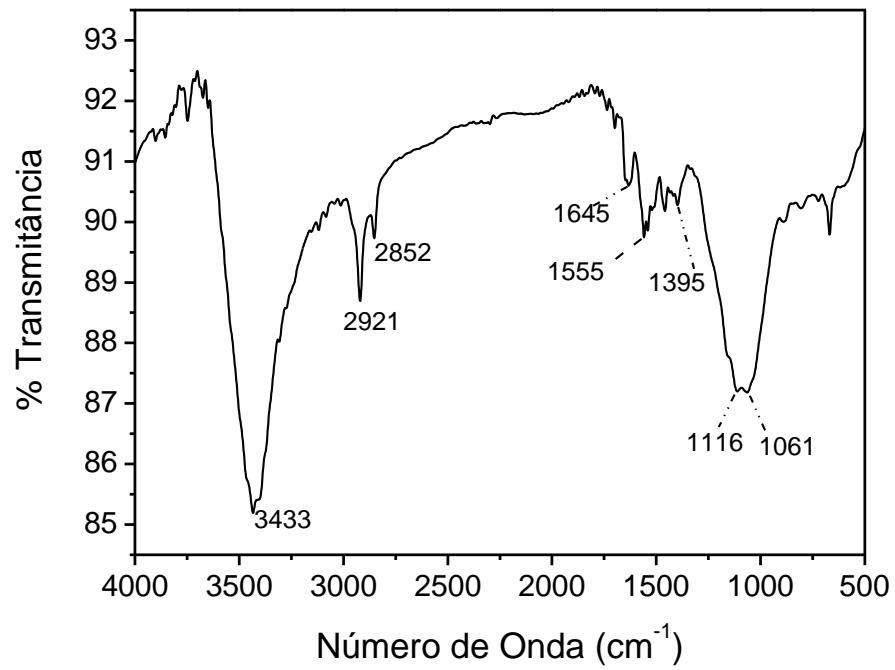


Figura 7 – Espectro de Infravermelho para AC-PW.

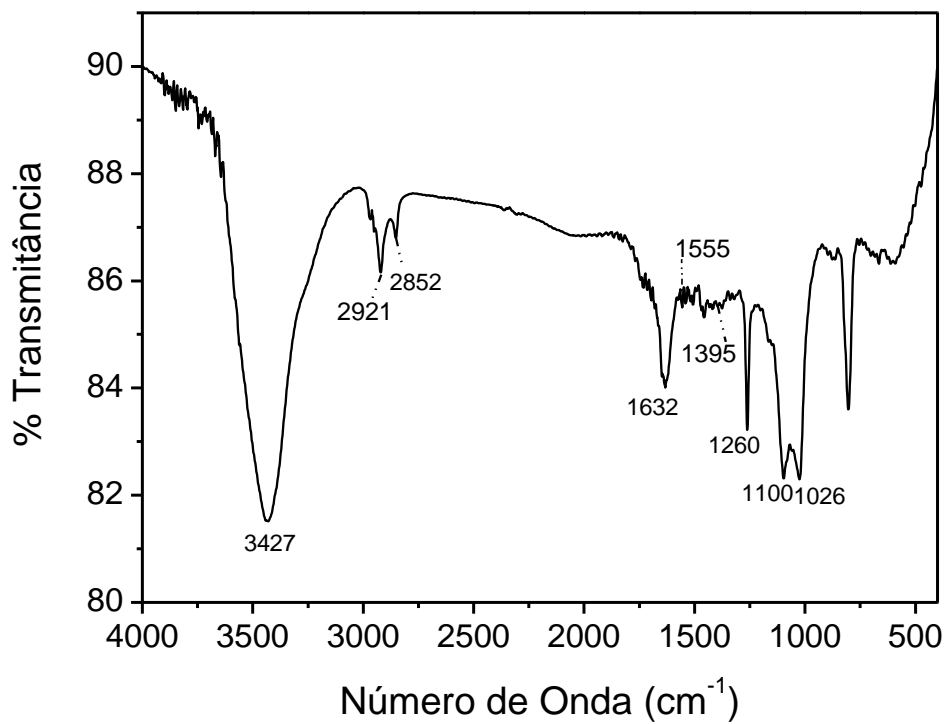


Figura 8 – Espectro de Infravermelho para AC-PW+RB em pH 6,0.

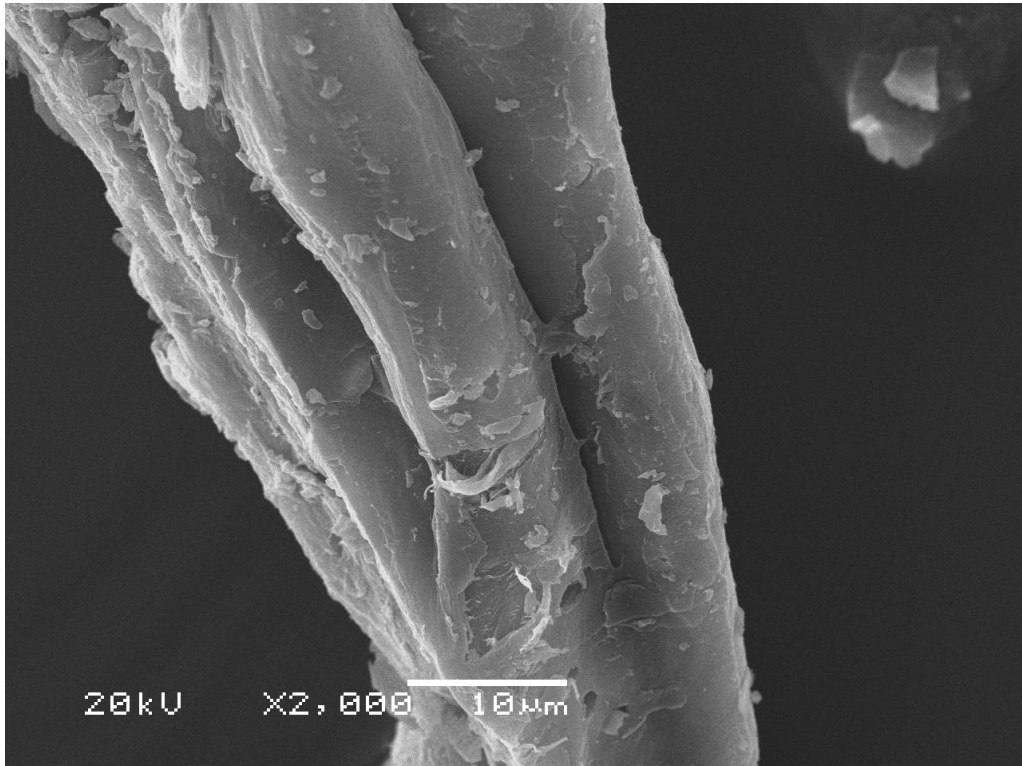


Figura 9 – Microscopia eletrônica de varredura para PW com ampliação de 2000×.

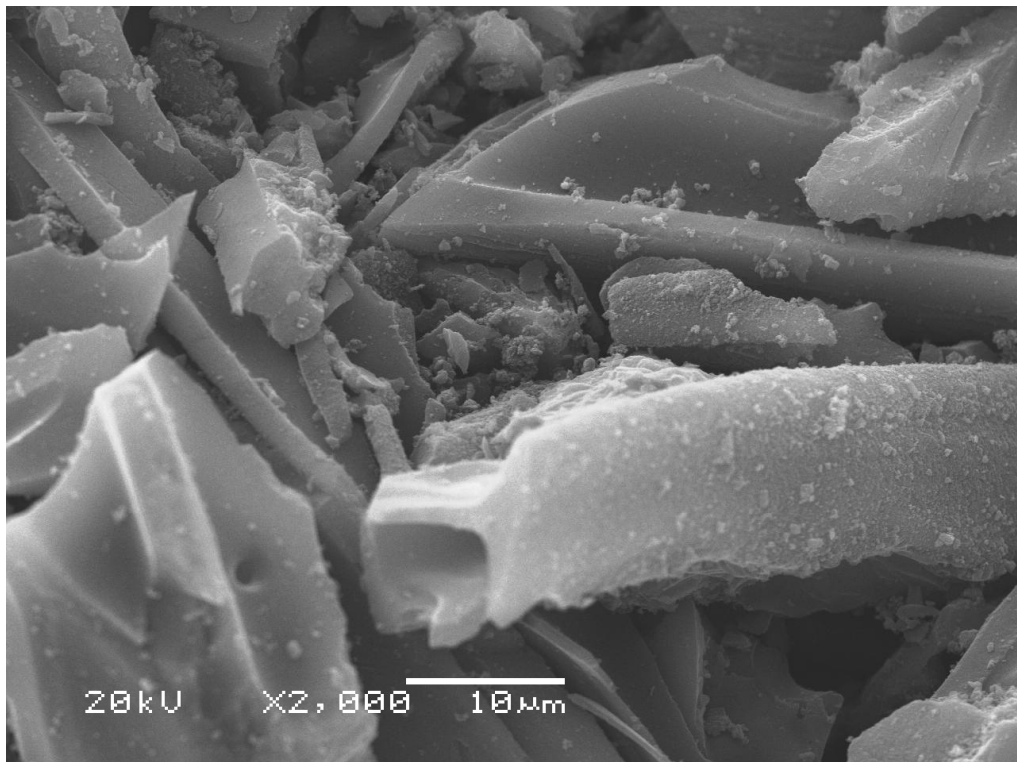


Figura 10 – Microscopia eletrônica de varredura para AC-PW com ampliação de 2000×.

7.2 EFEITOS DA ACIDEZ NA ADSORÇÃO

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 de 50 % para pH 2,0, mas diminuiu consideravelmente na faixa entre pH 3,0 e 10,0 até atingir 2%. Para AC-PW, o percentual de remoção do corante se manteve em torno de 70% por toda a faixa de pH entre 3,0 e 7,8. A redução ocorreu apenas para valores de pH maiores que 7,8 e atingiu 8%. Isso confirma a superioridade do AC-PW sobre o PW, tanto na porcentagem adsorvida quanto na tolerância ao pH.

Os valores de pH inicial das soluções de corante foram fixados em 2,0 e 6,0, para PW e AC-PW, respectivamente.

7.3 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 (Figuras 13 e 14). Ambos adsorventes atingiram seu máximo percentual de remoção aos 50,0 mg, com percentual crescente para massas menores e constante para massas maiores. 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. Por outro lado, altas quantidades de adsorvente podem levar a uma agregação das partículas, efetivamente reduzindo a área superficial específica disponível para adsorção. Por isso, a quantidade de corante adsorvido por grama de adsorvente (q) (Figura 13 e 14) diminui como aumento da massa. Assim, as massas dos adsorventes foram fixadas em 50,0 mg para ambos PW e AC-PW, que corresponde à quantidade mínima de adsorvente que leva à remoção constante do corante.

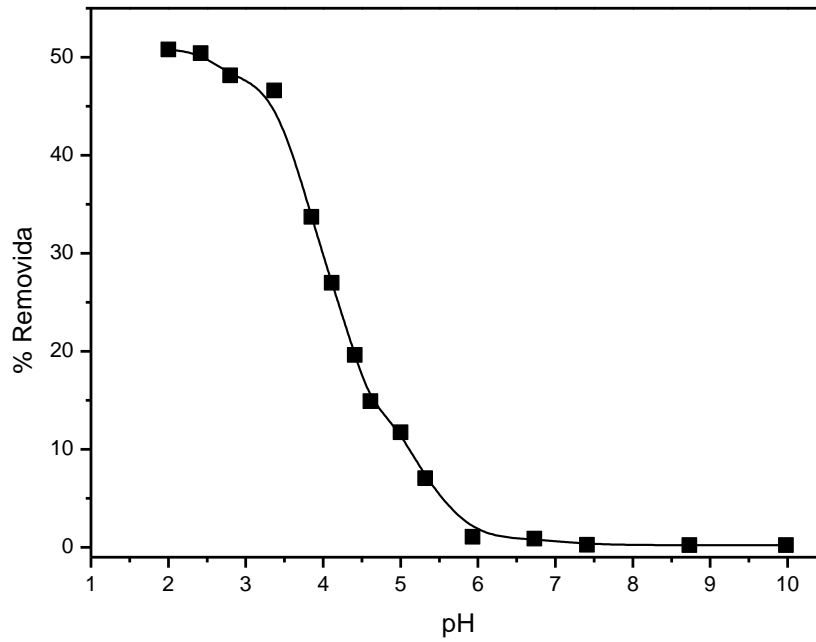


Figura 11 – Efeito do pH sobre a remoção do corante RB partindo de soluções aquosas usando PW como adsorvente, tempo: 12 horas.

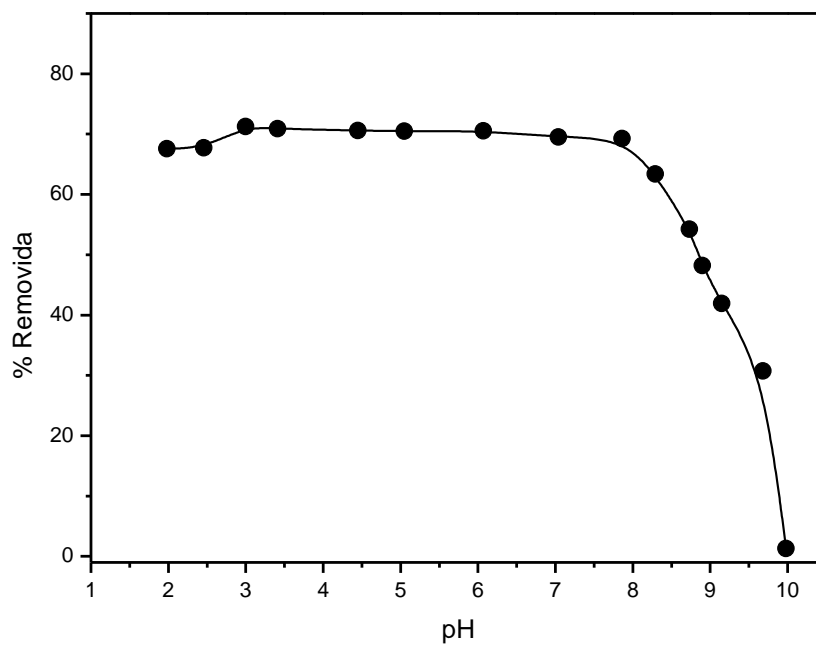


Figura 12 – Efeito do pH sobre a remoção do corante RB partindo de soluções aquosas usando AC-PW como adsorvente, tempo: 4 horas.

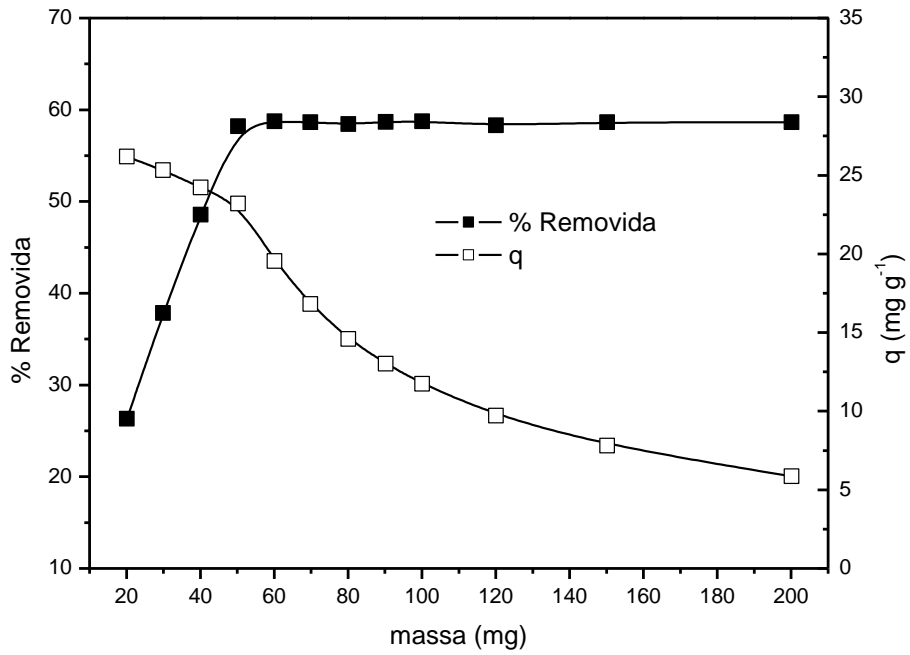


Figura 13 – Efeito da massa de adsorvente sobre o percentual de remoção e quantidade adsorvida do corante RB usando PW como adsorvente, tempo: 12 horas.

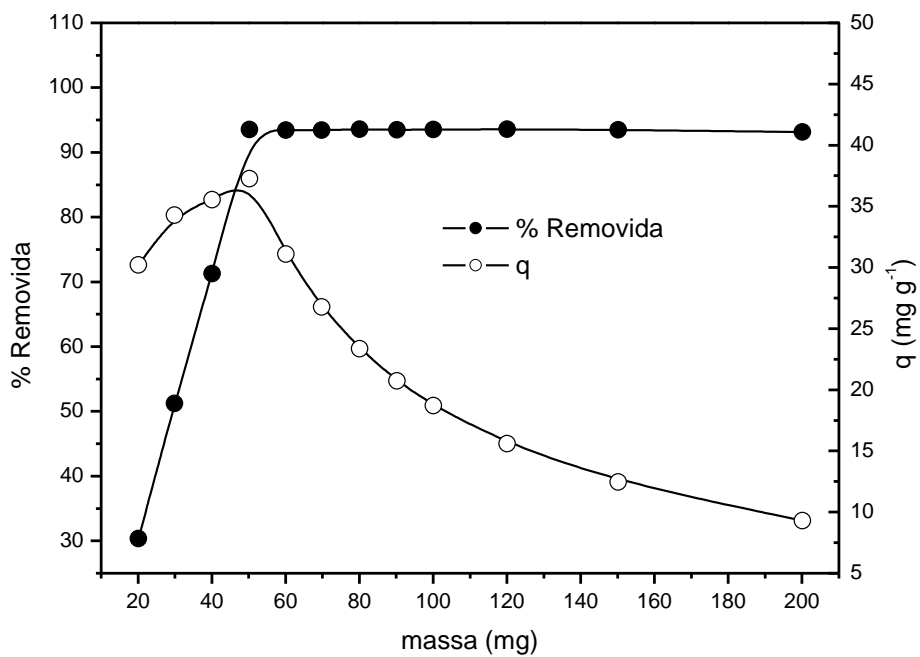


Figura 14 – Efeito da massa de adsorvente sobre o percentual de remoção e quantidade adsorvida do corante RB usando AC-PW como adsorvente, tempo: 4 horas.

7.4 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.

Vale ressaltar que as concentrações iniciais do corante empregadas durante os estudos cinéticos foram relativamente elevadas (100,0 e 200,0 mg.L⁻¹), pois 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 quatro modelos cinéticos descritos na Tabela 3 (Figuras 15 e 16 para PW e 17 e 18 para AC-PW).

A Tabela 3 mostra os valores dos parâmetros cinéticos dos modelos testados, foi mostrado que somente o modelo de cinética de ordem fracionária de Avrami mostrou o melhor ajuste, apresentando valores elevados R² (Equação 18) e também baixos valores da função erro (Equação 17), para as concentrações iniciais do corante com ambos os adsorventes. Para o adsorvente PW os valores da F_{erro} do modelo de cinética de ordem 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. 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 é o mais apto a 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. O expoente de Avrami (n_{AV}) é um número fracionário relacionado com as possíveis alterações do mecanismo de adsorção que ocorre durante este processo (LOPES et al., 2003). 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. O expoente n_{AV} é uma resultante da cinética de ordem múltipla do processo de adsorção.

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

Tabela 3 – Parâmetros cinéticos para a remoção de RB usando PW e AC-PW como adsorventes. 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)	0,4110	0,3850	0,8270	0,8420
q _e (mg.g ⁻¹)	22,50000	40,20000	39,60000	78,50000
n _{AV}	0,6130	0,6440	1,3000	1,3300
h ₀ (mg.g ⁻¹ .h ⁻¹)	9,2475	15,47700	32,74920	66,09700
R ²	0,9986	0,9999	0,9999	0,9999
F _{erro}	0,2100	0,0880	0,0844	0,1450
Pseudo-primeira ordem				
k _f (h ⁻¹)	0,5220	0,4810	0,8090	0,8240
q _e (mg.g ⁻¹)	20,20000	36,30000	40,40000	80,00000
h ₀ (mg.g ⁻¹ .h ⁻¹)	10,54440	17,46030	32,68360	65,92000
R ²	0,9617	0,9695	0,9911	0,9899
F _{erro}	1,0110	1,7830	1,2440	2,6320
Pseudo-segunda ordem				
k _s (g.mg ⁻¹ .h ⁻¹)	0,0298	0,0147	0,0194	0,0101
q _e (mg.g ⁻¹)	23,20000	42,10000	47,80000	94,50000
h ₀ (mg.g ⁻¹ .h ⁻¹)	16,00000	26,00000	44,40000	89,80000
R ²	0,9938	0,9963	0,9662	0,9638
F _{erro}	0,4440	0,6240	2,4250	4,9800
Quimiossorção				
α (mg.g ⁻¹ .h ⁻¹)	47,00000	71,10000	87,70000	176,500000
β (g.mg ⁻¹)	0,2300	0,1230	0,0954	0,0483
R ²	0,9938	0,9951	0,9406	0,9396
F _{erro}	0,4430	0,7150	3,2150	6,5760

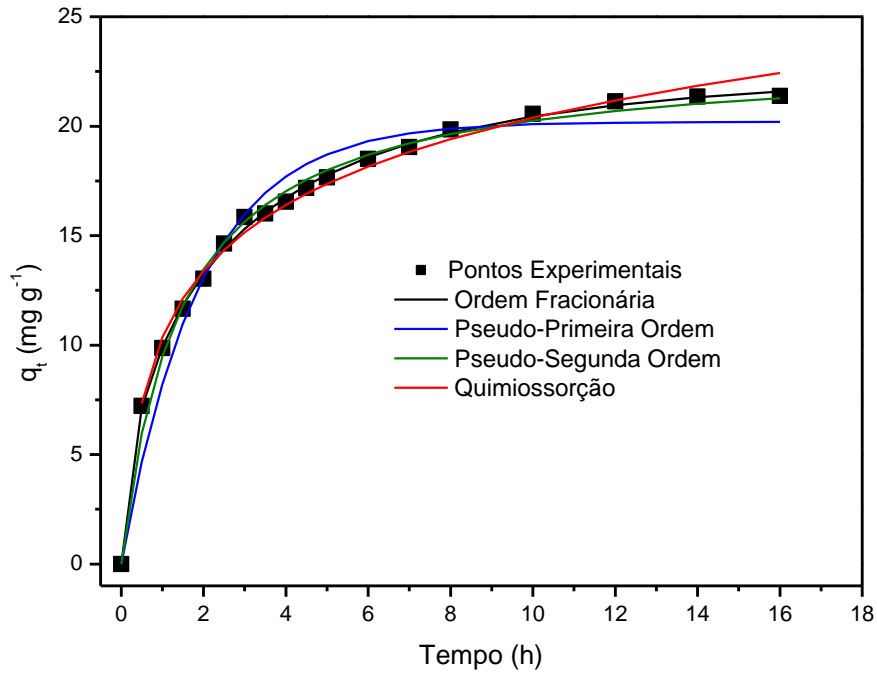


Figura 15 – Modelos cinéticos para a adsorção de RB com concentração de 100 mg.L⁻¹ por PW.

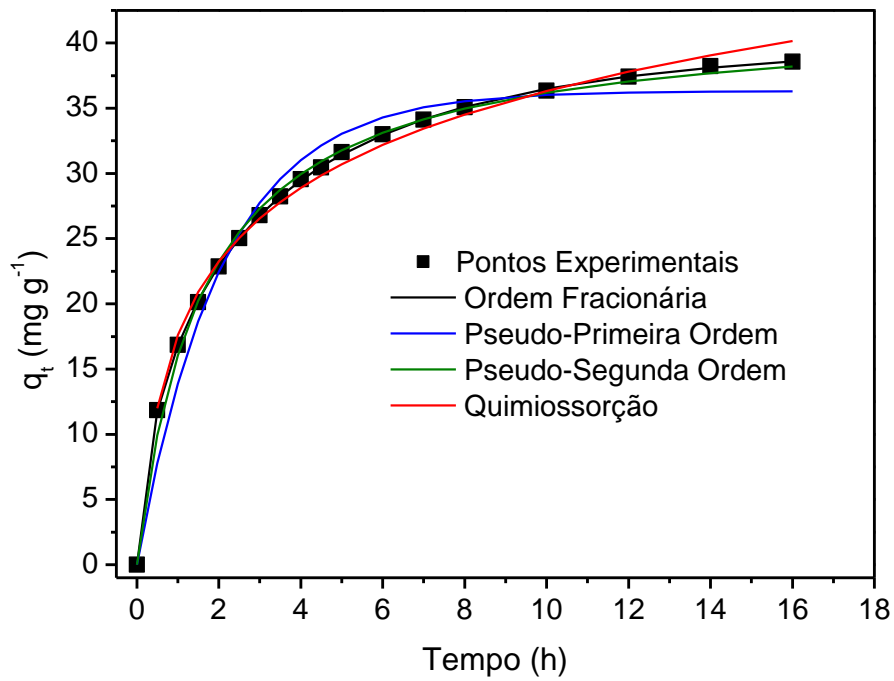


Figura 16 – Modelos cinéticos para a adsorção de RB com concentração de 200 mg.L⁻¹ por PW.

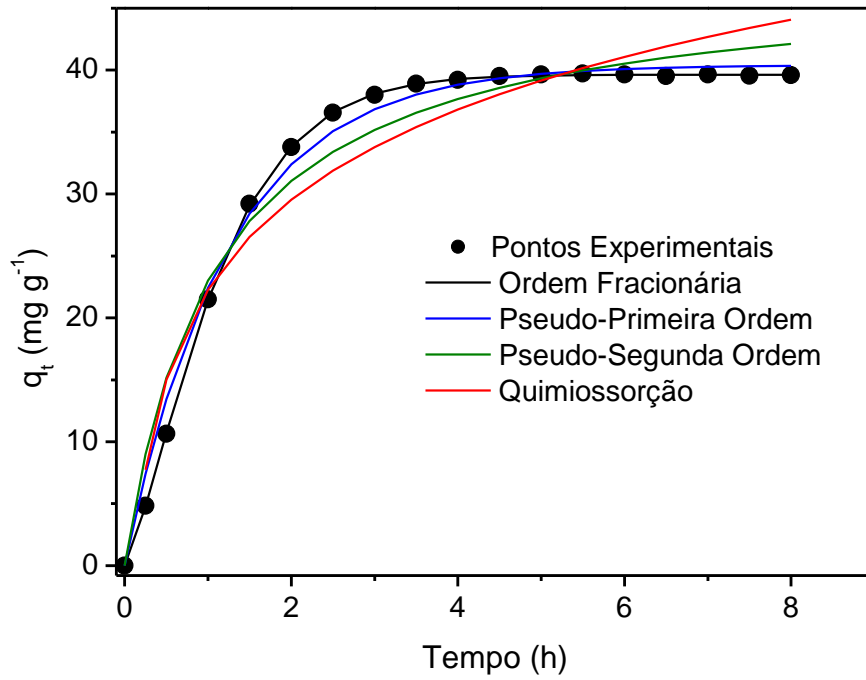


Figura 17 – Modelos cinéticos para a adsorção de RB com concentração de 100 mg.L⁻¹ por AC-PW.

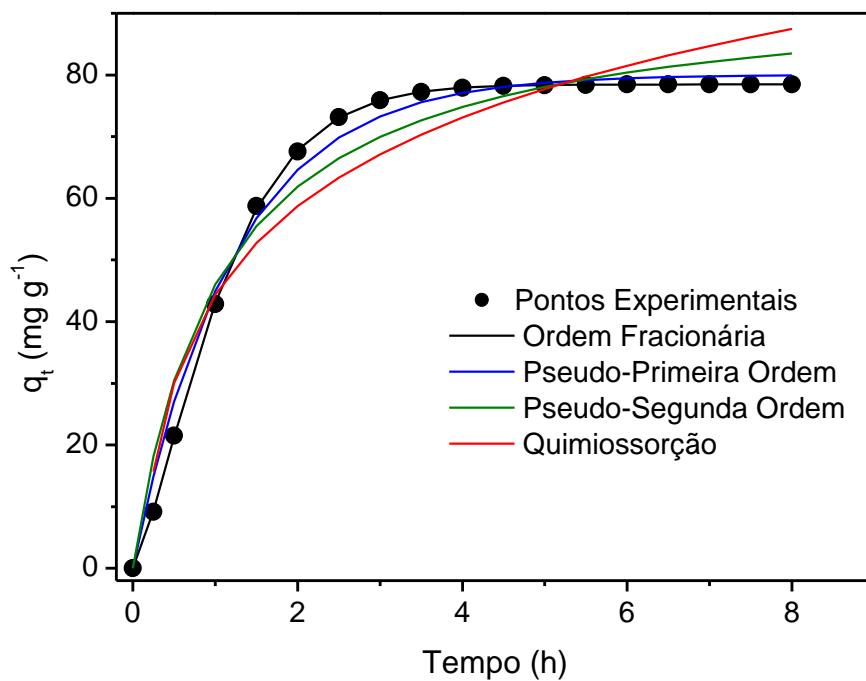


Figura 18 – Modelos cinéticos para a adsorção de RB com concentração de 200 mg.L⁻¹ por AC-PW.

7.5 ESTUDOS DE EQUILÍBRIO

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 4). As figuras 19 e 20 apresentam as isotermas do PW e AC-PW respectivamente, a temperatura de 323K. Os gráficos para as outras temperaturas foram omitidos, pois apresentavam comportamento semelhante.

Com base na F_{erro} , o modelo de Sips é o melhor modelo de isoterma para ambos adsorventes em todas as seis temperaturas estudadas, pois o ajuste q por esse modelo foi o mais perto do q medido experimentalmente. Os modelos de Langmuir, de Freundlich e 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 os valores da F_{erro} obtidos pelo modelo de Sips, respectivamente para PW e AC-PW. Por esta razão, os parâmetros da isoterma de Langmuir, Freundlich e os Redlich-Peterson não foram apresentados na Tabela 4.

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 4 – 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 (tempo de contato 12 h)						
	298 K	303 K	308 K	313 K	318 K	323 K
$Q_{\text{máx}} (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	51,7	55,6	60,6	64,8	69,9	74,6
$K_S ((\text{g}\cdot\text{L}^{-1})^{-1/n_s})$	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
F_{erro}	0,290	0,0352	0,0766	0,0544	0,0345	0,196

AC-PW (tempo de contato 4 h)						
	298 K	303 K	308 K	313 K	318 K	323 K
$Q_{\text{máx}} (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	376,8	397,4	415,9	428,2	432,4	446,2
$K_S ((\text{g}\cdot\text{L}^{-1})^{-1/n_s})$	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
F_{erro}	0,246	0,153	0,289	0,288	0,153	0,0457

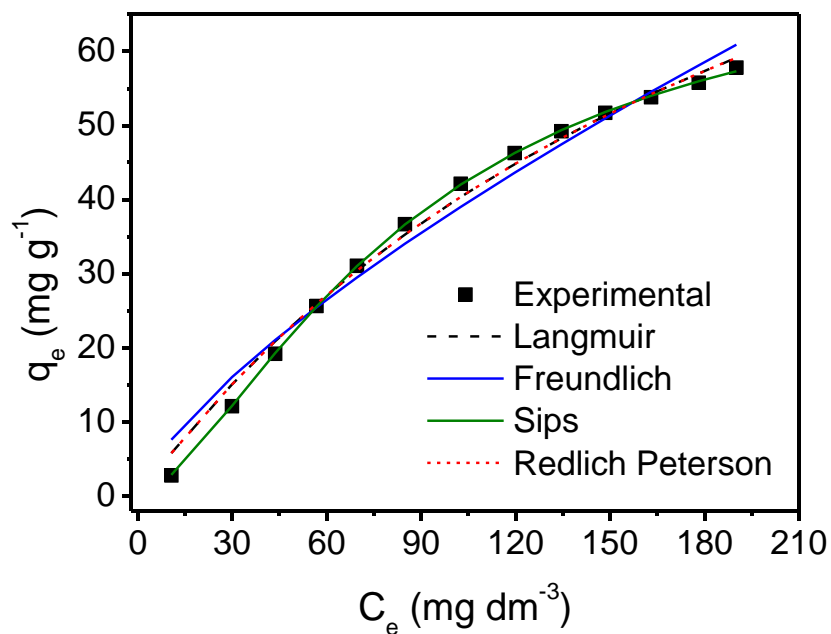


Figura 19 – Isotherma de adsorção a 323 K do adsorvente PW em RB, usando o procedimento de adsorção por contato. Condições: massa de adsorvente 50,0 mg; pH 2,0 para PW e usando um tempo de contato de 12 h para PW.

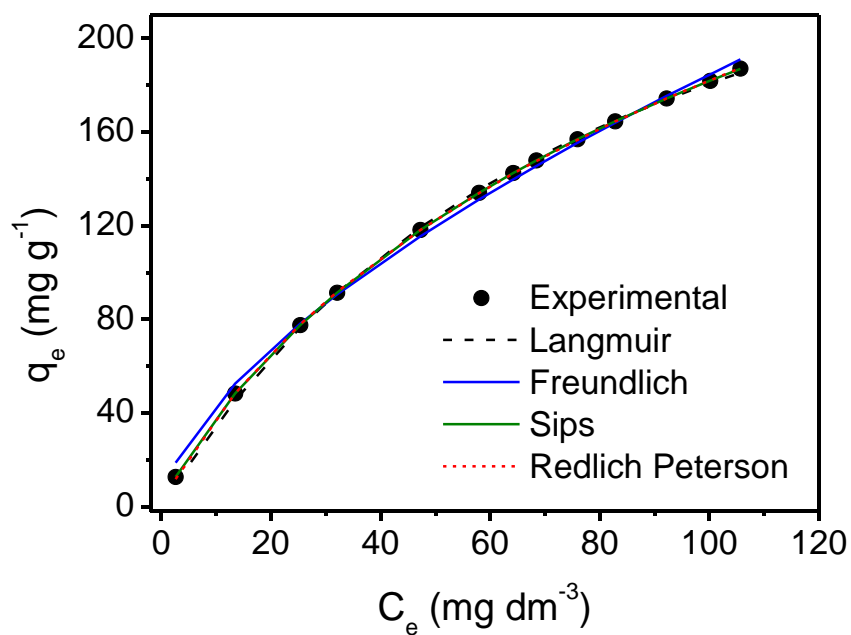


Figura 20 – Isotherma de adsorção a 323 K do adsorvente AC-PW em RB, usando o procedimento de adsorção por contato. Condições: massa de adsorvente 50,0 mg; pH 6,0 para AC-PW e usando um tempo de contato de 4 h para AC-PW.

7.6 TRATAMENTO DE SIMULADOS DE EFLUENTES DE TINTURARIA

A fim de verificar a eficiência da casca do pinhão em sua forma natural e de carvão ativado na remoção de corantes de efluentes têxteis, foram preparadas simulações de efluentes produzidos pela indústria têxtil (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 21 a 24). A área sob as 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 21) da mistura de corante em pH 2,0 e apenas 24,5% em pH 5,8 (Figura 23). Estes dados são compatíveis com os efeitos do pH sobre a capacidade de adsorção para PW. A casca de pinhão não tratada, mostra baixa capacidade de sorção e baixo desempenho para a remoção de corantes de efluentes industriais quando comparada ao carvão ativado (Figuras 22 e 24). 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 22), bem como 5,8 (94,3% de remoção, Figura 24). 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.

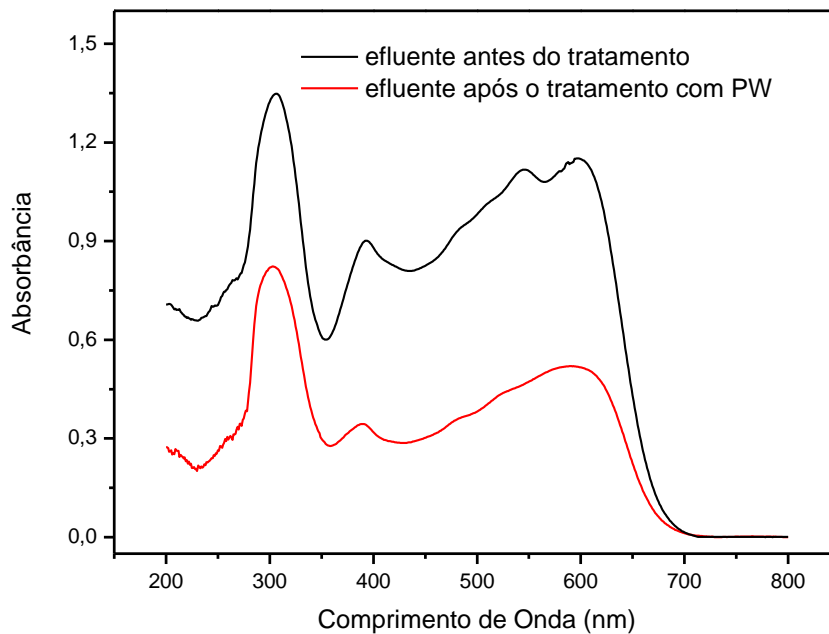


Figura 21 – Espectro de UV-VIS de simulado de efluentes antes e após o tratamento de adsorção com PW em pH 2,0.

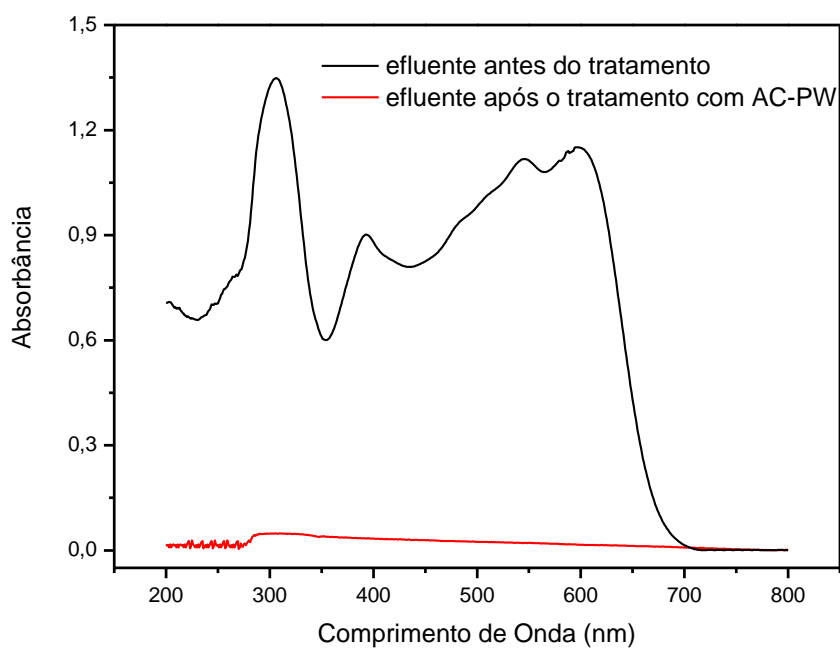


Figura 22 – Espectro de UV-VIS de simulado de efluentes antes e após o tratamento de adsorção com AC-PW em pH 2,0.

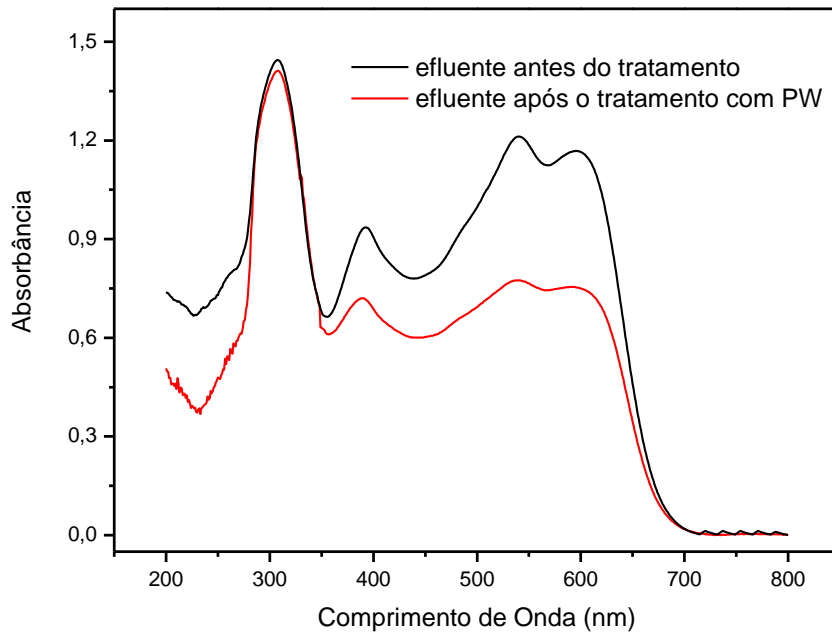


Figura 23 – Espectro de UV-VIS de simulado de efluentes antes e após o tratamento de adsorção com PW em pH 5,8.

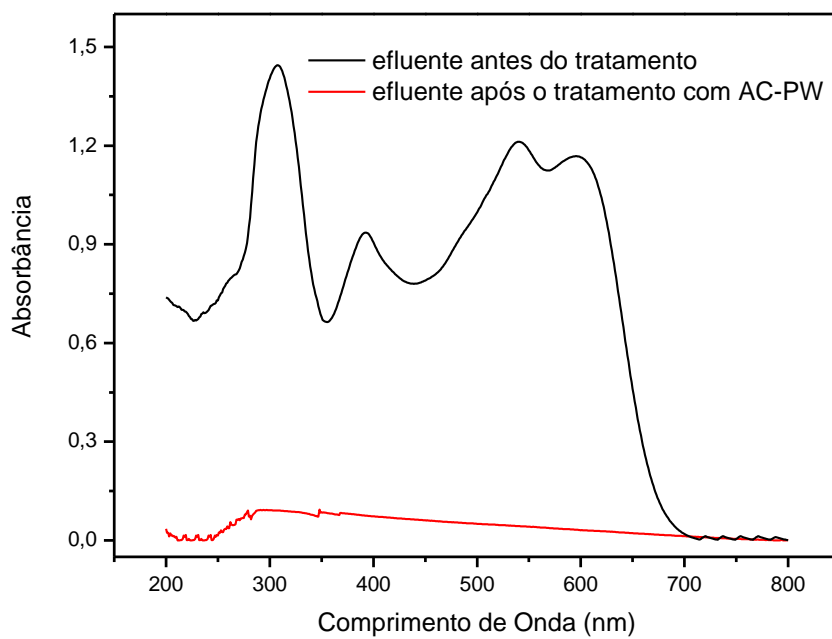


Figura 24 – Espectro de UV-VIS de simulado de efluentes antes e após o tratamento de adsorção com AC-PW em pH 5,8.

7.7 ANÁLISE DE CUSTOS

Para avaliar os custos de produção do carvão ativado de casca de pinhão, é necessário considerar a quantidade de cada matéria-prima envolvida e o gasto energético das etapas de aquecimento. Combinando isso com a quantidade de carvão ativado produzido no laboratório, é possível projetar os gastos envolvidos na produção de quantidades maiores.

Primeiro calcula-se a quantidade de reagentes usada para cada grama de produto obtido. Como descrito anteriormente, as diferentes matérias-primas envolvidas nesse método de produção são o ácido sulfúrico e os gases N_2 e CO_2 . Levando em consideração as quantidades consumidas de cada material, assim como o rendimento de cada uma das etapas do processo, calcula-se a Tabela 5 que mostra a quantidade gasta de cada reagente por grama de produto. Para uma estimativa realista dos custos de produção, também foi feita uma pesquisa de preço entre alguns fornecedores dos reagentes usados. O preço médio de cada reagente está descrito na Tabela 5.

Para a obtenção desses números foram feitas algumas considerações seguras com relação à eficiência do processo. Por exemplo, o fluxo de gases N_2 e CO_2 usado no experimento são suficientes para amostras muito maiores do que as usadas no procedimento experimental, e ainda pode ser recuperado e reutilizado após o processo. Otimizações como essa não são relevantes num contexto laboratorial, mas são de fácil implementação e constituem um componente básico da alta eficiência de linhas de produção industriais. O custo da casca de pinhão não está incluso nesta tabela, pois, sendo um resíduo agrícola abundante, o seu custo seria muito inferior ao dos outros fatores descritos nessa análise e seu efeito no preço final seria insignificante.

Tabela 5 – Volume necessário, de cada um dos reagentes envolvidos, para a preparação de 1 grama de carvão ativado de casca de pinhão, e o preço de cada um desses reagentes.

Reagente	Consumo por grama de produto	Preço do reagente
Ácido Sulfúrico	11,9 mL	R\$ 20,06 por litro
Gás N_2	372,8 mL	R\$ 49 por m^3
Gás CO_2	225 mL	R\$ 32 por m^3

Similarmente, deve-se levar em consideração os gastos energéticos, que podem atingir quantias bastante relevantes na escala industrial. Ao longo do processo, as etapas que

consomem quantidade considerável de energia são: a agitação magnética, as duas etapas em estufa e o aquecimento no forno vertical. Com base na potência de cada um desses aparelhos, no rendimento de cada etapa e em algumas considerações simples, pode-se estimar o gasto aproximado, como descrito na Tabela 6.

Tabela 6 – Discriminação das etapas que apresentam maior gasto energético no processo de preparação de 1 grama de carvão ativado de casca de pinhão.

Etapa	Consumo por grama de produto	Custo por grama
Agitador Magnético	53,9 W.h	R\$ 0.0138
Estufa (PW)	152,3 W.h	R\$ 0.0390
Estufa (C-PW)	38,0 W.h	R\$ 0.0097
Forno Vertical	194,4 W.h	R\$ 0.0498

Para o custo energético, foi usada a tarifa industrial média de 2011 relatada pela Agência Nacional de Energia Elétrica, ANEEL (2012), R\$ 0,25623/kW.h. Com isso, podemos estimar o custo de produção aproximado para uma porção de 500 gramas de carvão ativado de casca de pinhão, explicitado na Tabela 7.

Tabela 7 – Preço, em reais, de cada um dos reagentes descritos na Tabela 5 e de cada uma das etapas descritas na Tabela 6, envolvido na produção de uma porção de 500 gramas de carvão ativado de casca de pinhão.

Reagente / Etapa	Custo para uma porção de 500 g (R\$)
Ácido Sulfúrico	119,04
Gás N ₂	9,16
Gás CO ₂	3,61
Agitador Magnético	6,90
Estufa (PW)	19,52
Estufa (C-PW)	4,88
Forno Vertical	24,91
Total	188,02

Evidentemente, a maioria dos elementos apresenta um custo estimado relativamente baixo com exceção da primeira etapa de estufa e do ácido sulfúrico, sendo que este representa 63,3% do preço total. Isso indica que o uso de um ácido mais barato tornaria o processo muito

mais econômico, desde que este ácido ainda produza um carvão ativado de qualidade semelhante. Em comparação, o preço de venda de um pacote de 500 gramas de carvão ativado comercial é de aproximadamente R\$ 50, variando de acordo com o fornecedor.

Essa diferença no preço não é inesperada, visto que se está comparando uma fabricação altamente aprimorada de escala industrial com uma fabricação em laboratório. O preço estimado é 3,76 vezes o do carvão comercial. Essa proporção mantém aberta a possibilidade de que uma versão industrialmente otimizada desse método apresente custos competitivos.

8. CONCLUSÃO CRÍTICA

Evidentemente, as características físico-químicas do carvão ativado preparado a partir da casca do pinhão (AC-PW) desempenharam um papel importante na sua melhor performance para o tratamento de efluentes com corantes, comparado a casca do pinhão in natura (PW). Os estudos mostraram que o PW e o AC-PW são bons adsorventes do corante Preto Remazol B em solução aquosa, com a diferença de que o AC-PW apresenta maior capacidade de adsorção e maior tolerância ao pH da solução.

O AC-PW, a $446,2 \text{ mg.g}^{-1}$, apresentou capacidade máxima de adsorção 6 vezes maior que a do PW, a $74,6 \text{ mg.g}^{-1}$, e atingiu o equilíbrio em um terço do tempo. Semelhantemente, o processo de carbonização e ativação estendeu a faixa de pH favorável para a adsorção em 10 vezes, 2,0–2,5 para 2,0–7,0. Esse aumento na tolerância ao pH da solução se deve principalmente às características químicas da superfície do carvão ativado, enquanto a capacidade de adsorção pode ser atribuída não só a isso, mas também às características físicas extremamente adequadas para adsorção (alta porosidade, alta área superficial específica, etc.).

Na análise cinética, dentre os quatro modelos cinéticos testados, o modelo cinético de Avrami (ordem fracionária) foi o que apresentou melhor ajuste. Na análise de equilíbrio, o modelo de Sips se mostrou o modelo de isoterma mais adequado em todas as temperaturas estudadas, tanto para o PW quanto para o AC-PW. O carvão ativado de casca de pinhão também apresentou alto desempenho no tratamento de efluentes têxteis simulados, removendo aproximadamente 94,3% da massa de corantes da mistura.

Finalmente, a análise de custos feita revelou que o método aqui descrito para preparação de AC-PW ainda não apresenta custo competitivo com os processos comerciais de produção de carvão ativado. Porém, espera-se que uma versão industrialmente otimizada desse método, possivelmente com o uso de um ácido alternativo, apresente custos menores.

A conclusão geral desse projeto constata que o método produz um carvão ativado de alta qualidade, larga faixa de tolerância ao pH, rápida atuação e alta capacidade de adsorção tanto para o corante RB quanto para efluentes simulados. É importante reiterar que o adsorvente em questão foi produzido através de uma matéria-prima normalmente descartada como resíduo orgânico não reaproveitável e, ainda, demonstra ser capaz de tornar efluentes contaminados por corantes têxteis aptos ao despejo seguro no ambiente. Além disso, o aproveitamento de um material que é normalmente descartado é uma opção ecologicamente vantajosa para o país.

REFERÊNCIAS

- ABIQUIM (Associação Brasileira de Química), Corantes Pigmentos: site informativo. Disponível em: <<http://www.abiquim.org.br/comissao/setorial/corantes-pigmentos/especificidade/sobre-o-produto>>. Acesso em: 20 de outubro de 2012.
- ABIQUIM (Associação Brasileira de Química), Corantes Pigmentos: site informativo. Disponível em: <<http://www.abiquim.org.br/comissao/setorial/corantes-pigmentos/especificidade/historico-aplicacao>>. Acesso em: 20 de outubro de 2012.
- ANEEL (Agência Nacional de Energia Elétrica), Relatórios do Sistema de Apoio a Decisão: banco de dados. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br>>. Acesso em: 20 de outubro de 2012.
- AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 3-4, p. 997-1026, 2005.
- AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M.A.M.; ALLEN, S.J.; AHMAD, M.N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. **Water Research**, v. 34, p. 927-935, 2000.
- AQUINO, F.M. **Cultivo da Araucaria angustifolia**: Análise de Viabilidade Econômica-financeira. BRDE, 2005.
- BAE, J.S.; FREEMAN, H.S. Aquatic toxicity evaluation of new direct dyes to the *Daphnia magna*. **Dyes and Pigments**, v. 73, p. 81-85, 2007.
- BILGIC, C. Investigation of the factors affecting organic cation adsorption on some silicate minerals. **J. Colloid Interface Sci.** v. 281, p. 33, 2005.
- 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. Statistical design of experiments as a tool for optimizing the batch conditions to Cr(VI) biosorption on *Araucaria angustifolia* wastes. **J. Hazard. Mater.** v. 133, p. 143-153, 2006.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **J. Am. Chem. Soc.** v. 60, p. 309, 1938.
- BYRNE, J.F.; MARSH, H. **Introductory Overview in: Porosity in Carbons**. Grã-Bretanha, Patrick, p. 1-48, 1995.
- 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. Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption. **Desalination**, v. 269, p. 92-103, 2011.
- CHOU, K.S.; TSAI, J.C.; LO, C.T. The adsorption of Congo red and vacuum pump oil by rice hull ash. **Bioresource Technology**, v. 78, p. 217-219, 2001.
- CHUN, H.; YIZHONG, W. Decolorization and biodegradability of photocatalytic treated azo dyes and wool textile wastewater. **Chemosphere**, v. 39, p. 2107-2115, 1999.

- CPRH (Companhia Pernambucana Do Meio Ambiente). Roteiro complementar de licenciamento e fiscalização para tipologia têxtil. Recife: CPRH/GTZ, 2001, p.125.
- DALLAGO, R.M.; SMANIOTTO, A. Solid waste from tanneries as adsorbent for the removal of dyes in aqueous medium. **Quim. Nova**, v. 28, p. 433, 2005.
- DERBYSHIRE, F.; JAGTOYEN, M.; THWAITES, M. **Activated Carbons – Productions and Applications**, in: Porosity in Carbons. Grã-Bretanha, Patrick, 1995, p. 228-252.
- FORGACS, E.; CSEHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environment International**, v. 30, p. 953-971, 2004.
- FREUNDLICH, H.M.F. Concerning adsorption in solutions. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 57A, p. 385-470, 1906.
- GARG, V.K.; AMITA, M.; KUMAR, R.; GUPTA, R. Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption sawdust: a timber using Indian Rosewood industry waste. **Dyes and Pigments**, v. 63, p. 243-250, 2004.
- GONG, R.; DING, Y.; LIE, M.; YANG, C.; LIU, H.; SUN, Y. Utilization of powdered peanut hull as biosorbent for removal of anionic dyes from aqueous solution. **Dyes and Pigments**, v. 64, p. 187-192, 2005.
- GREGORY, A.R.; ELLIOTT, S.; KLUGE, P. Ames testing of direct black 38 parallels carcinogenicity testing. **Journal of Applied Toxicology**, v. 1, p. 308-313, 1981.
- GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, p. 71-78, 2000.
- HASSLER, J.W. **Activated Carbon**, New York, Chemical Publishing Co. 1963, 479 p.
- HIRATA, M.; KAWASAKI, N.; NAKAMURA, T.; MATSUMOTO, K.; KABAYAMA, M.; TAMURA, T.; TANADA, S. Adsorption of Dyes onto Carbonaceous Materials Produced from Coffee Grounds by Microwave Treatment. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 254, p. 17-22, 2002.
- HO, Y.S.; CHIU, W.T.; WANG, C.C. Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 1285-91, 2005.
- HO, Y.S.; MCKAY, G.M. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochem**, v. 34, p. 451-465, 1999.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of Am. Chemical Society**, v. 40, p. 1361-1403, 1918.
- LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, v. 24, p. 1-39, 1898.
- 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.; BENVENUTTI, E.V.; DA SILVA, E.A. Adsorption of Cu(II) on Araucaria angustifolia wastes: Determination of the optimal conditions by statistic design of experiments. **J. Hazard. Mater**, v. 140, p. 211-220, 2007.

- LOPES, E.C.N.; DOS ANJOS, F.S.C.; VIEIRA, E.F.S.; CESTARI, A.R. An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 263, p. 542-547, 2003.
- LORENC-GRABOWSKA, E.; GRYGLEWICZ, G. Adsorption characteristics of Congo Red on coal-based mesoporous activated carbon. **Dyes and Pigments**, v. 74, p. 34-40, 2007.
- LOW, K.S.; LEE, C.K.; TAN, K.K. Biosorption of basic-dyes by water hyacinth roots. **Bioresource Technology**, v. 52, p. 79-83, 1995.
- LOWELL, S.; SHIELDS, J.E.; THOMAS, M.A.; THOMMES, M. **Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size, and density**. Dordrecht, Springer, 2004. 350 p.
- MANAHAM, S.E.; **Environmental Chemistry**. 7th ed., Boca Raton, CRC Press, 2000.
- MARSH, H.; REINOSO, F.R. **Activated Carbon**. Amsterdam, Elsevier, 2006. 554 p.
- MATYJAS, E.; RYBICKI, E. Novel Reactive Red Dyes. **Autex Research Journal**, v. 3, n. 2, p. 90-95, 2003.
- MOHAN, D.; SINGH, K.P.; SINGH, V.K. Wastewater treatment using low cost activated carbons derived from agricultural byproducts - A case study. **J. Hazard. Mater**, v. 152, p. 1045, 2008.
- ÖZCAN, A.S.; ÖZCAN, A. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 276, p. 39-46, 2004.
- PAVAN, F.A.; GUSHIKEM, Y.; MAZZOCATO, A.S.; DIAS, S.L.P.; LIMA, E.C. Statistical design of experiments as a tool for optimizing the batch conditions to methylene blue biosorption on yellow passion fruit and mandarin peels. **Dyes and Pigments**, v. 72, p. 256-266, 2007.
- PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G.S. **Introduction to Spectroscopy: a Guide for Students of Organic Chemistry**. 4.ed. South Melborne, Brooks Cole, 2008. 656 p.
- PEDRUSSI, G.; SILVA, N.A., **Uso de Carvão Ativado para Armazenamento de Gás Natural**. IBP – Seminário sobre Gás Natural, Anais, p. 242-259, 1987.
- PEREZ-MARIIN, A.B.; MESEGUER-ZAPATA, V.; ORTUÑO, J.F.; AGUILAR, M.; SÁES, J.; LLORENS, M. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 139, p. 122-131, 2007.
- REDLICH, O.; PETERSON, D.L. A useful adsorption isotherm. **Journal of Chem. Phys.**, v. 63, p. 1024-1027, 1959.
- REINOSO, F.R.; SABIO, M.M. Activated Carbons from Lignocellulosic Material by Chemical and/or Physical Activation: an over view. **Carbon**, v.30, n.7, p.111-117, 1992.
- ROBINSON, T.; CHANDRAN, B.; NIGAM, P. Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw. **Water Research**, v. 36, p. 2824-2830, 2002.
- ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; Nigam, P. Remediation of dyes in

- textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 247-255, 2001.
- RODRIGUES-REINOSO, F.; LINARES-SOLANO, A.; MOLINA-SABIO, M.; LOPEZ-GONZALEZ, J. de D. The two-stage air-CO₂ activation in the preparation of activated carbons. I: Characterisation by gas adsorption. **Ad. Science and Technology**, v. 1, p. 211, 1984.
- ROUQUEROL, J. et al. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). **Pure & Appl. Chem.**, v. 66, p. 1739–1758, 1994.
- ROYER, B.; CARDOSO, N.F.; LIMA, E.C.; RUIZ, V.S.O.; MACEDO, T.R.; AIROLDI, C. Organofunctionalized kenyaite for dye removal from aqueous solution. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 336, p. 398, 2009.
- RUTHVEN, D.M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. John Wiley e Sons, 1984. 464 p.
- SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. **Journal of Chem. Phys.**, v. 16, p. 490-495, 1948.
- SIVARAJ, R.; NAMASIVAYAM, C.; KADIRVELU, K. Orange peel as an adsorbent in the removal of Acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions. **Waste Management**, v. 21, p. 105-110, 2001.
- SPONZA, D.T. Toxicity studies in a chemical dye production industry in Turkey. **Journal of Hazardous Materials**, v. 138, p. 438 - 447, 2006.
- TAN, I.; AHMAD, A.; HAMEED, B. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **J. Hazard. Mater.**, v. 154, p. 337, 2008.
- TRUNG, T.S.; CHUEN-HOW, N.G.; STEVENS, W.F. Characterization of decrystallized chitosan and its application in biosorption of textile dyes. **Biotechnology Letters**, v. 25, p. 1185-1190, 2003.
- WANG, Z.M. et al. Structural and surface property changes of pecã nut-shell char upon activation and high temperature treatment. **Carbon**, v. 40, p.1231-1239, 2002.
- YU, M.H. **Environmental Toxicology** - Biological and Health Effects of Pollutants. 2nd edition, Boca Raton, CRC Press, 2005. 368 p.