



ANDRÉ LUIZ DE PAIVA GODINHO

**APROVEITAMENTO DE REJEITO
AGROINDUSTRIAL COMO ADSORVENTE DE
CONTAMINANTE ORGÂNICO**

LAVRAS – MG

2011

ANDRÉ LUIZ DE PAIVA GODINHO

**APROVEITAMENTO DE REJEITO AGROINDUSTRIAL COMO
ADSORVENTE DE CONTAMINANTE ORGÂNICO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

Orientadora

Dra. Zuy Maria Magriotis

LAVRAS – MG

2011

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca da UFLA**

Godinho, André Luiz de Paiva.

Aproveitamento de rejeito agroindustrial como adsorvente de
contaminante orgânico / André Luiz de Paiva Godinho. – Lavras :
UFLA, 2011.

79 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2011.

Orientador: Zuy Maria Magriotis.

Bibliografia.

1. Torta de amendoim. 2. Biossorvente. 3. Azul de metileno.I.
Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 660.28423

ANDRÉ LUIZ DE PAIVA GODINHO

**APROVEITAMENTO DE REJEITO AGROINDUSTRIAL COMO
ADSORVENTE DE CONTAMINATE ORGÂNICO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 04 de julho de 2011.

Dra. Maria das Graças Cardoso

UFLA

Dra. Fabiane de Oliveira Cantão Fonseca

UNILAVRAS

Dra. Zuy Maria Magriotis

Orientadora

LAVRAS – MG

2011

DEDICO

Aos meus pais, Raul e Natalina, por serem sempre meu porto seguro e me proporcionarem a realização deste sonho.

Aos meus irmãos e irmãs, pelo carinho, dedicação e paciência.

A minha filha, Julia, pela compreensão e amor a mim demonstrados.

Aos amigos do laboratório de Gestão de Resíduos Químicos, agradeço pela atenção e apoio.

A Deus, por tudo que nos fez e pelo que ainda fará.

AGRADECIMENTOS

A DEUS, pelo dom da vida.

Aos meus pais, irmãos e irmãs, agradeço pelo modelo de referência, persistência, apoio e carinho.

À minha filha, Júlia, pelo amor, carinho e compreensão.

Aos meus amigos do Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos, por estarem sempre ao meu lado, pela amizade sincera, por todos os momentos vividos.

À Prof^a Zuy, por todos esses anos de dedicação, companheirismo e amizade sincera. Além disso, por ter me ajudado a ser uma pessoa melhor.

À Prof^a Adelir, por acreditar em mim, quando mais precisei.

À Universidade Federal de Lavras, por todas as oportunidades.

Aos professores do Departamento de Química, especialmente à Prof^a Angelita, pelo constante incentivo.

À Shirley, por ser sempre tão gentil e prestativa na secretaria da pós-graduação.

À Priscila e Sara, pelo empenho e dedicação, nas horas mais difíceis.

Ao grande amigo, Paulo Vitor, agradeço pela amizade sincera.

Aos amigos do laboratório, Joalis, Dona Ângela, especialmente Hugo, pela disponibilidade e dedicação.

À “Xulita”, pela solicitude na organização do laboratório.

À Refinaria Nacional de Petróleo – Fusermann Biodiesel de Barbacena/MG, pelas amostras da torta de amendoim.

A todos aqueles que, de uma forma ou de outra contribuíram para a realização deste trabalho e torceram por mim, agradeço.

RESUMO

Neste trabalho, utilizou-se a torta de amendoim, proveniente do processo de produção de biodiesel, *in natura* e com tratamento térmico, como um adsorvente alternativo para a adsorção de corantes em meio aquoso. Analisou-se o efeito dos parâmetros de adsorção: tempo de contato, relação massa de adsorvente/adsorvato, concentração inicial de corante e pH. As isoterms de adsorção foram realizadas a partir de parâmetros de adsorção otimizados, e os resultados obtidos foram testados para os modelos de Langmuir e de Freundlich. As melhores condições para a adsorção foram: tempo de equilíbrio de 6 horas, concentração inicial de 100 mgL^{-1} , relação massa de biossorvente (g) por volume de solução (mL) de 1:100 e pH 10. As capacidades máximas de adsorção (Q_m) foram de 61,5 e 66,0 mgg^{-1} para a torta *in natura* e com tratamento, respectivamente. A cinética de adsorção do corante nos dois biossorventes foi melhor descrita pelo modelo de cinética de pseudo-segunda ordem.

Palavras chaves: Torta de amendoim. Biossorvente. Azul de metileno.

ABSTRACT

In this work it was used the peanut cake, obtained from the production of biodiesel, both *in natura* and with heat treatment, as an alternative adsorbent for the adsorption of dyes in aqueous medium. The effect of the adsorption parameters contact time, adsorbent/adsorbate mass ratio, initial concentration of dye and pH was analyzed. The adsorption isotherms were carried out taking into account optimized adsorption parameters, and the results were tested for the models of Langmuir and Freundlich. The best conditions for adsorption were: equilibrium time of 6 hours, initial concentration of 100 mg L^{-1} , biosorbent mass ration (g) per volume of solution (mL) of 1:100 and pH 10. The maximum sorption capacities (Q_m) were 61.5 and 66.0 mg g^{-1} for the *in natura* cake and with treatment, respectively. The adsorption of methylene blue was best represented by the Langmuir isotherm. The adsorption kinetics of the dye in the two biosorbents was best described by the kinetic model of pseudo-second order.

Keywords: Peanut cake. Biosorbent. Methylene blue

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Exemplo do processo de tintura de algodão com corante contendo o grupo sulfatoetilsufona como centro reativo da molécula (GUARATINI; ZANONI, 2000; GUPTA, 2009)...	19
Figura 2	Exemplo de corante direto (I- corante vermelho do congo) contendo grupos diazo como grupos cromóforo (GUARATINI; ZANONI, 2000; GUPTA, 2009).....	19
Figura 3	Estrutura molecular do corante ácido violeta (GUPTA, 2009).....	20
Figura 4	Exemplo da reação de corantes contendo grupo tiosulfato com íon sulfeto e subsequente formação dos corantes com pontes de dissulfeto (GUARATINI; ZANONI, 2000; GUPTA, 2009).....	21
Figura 5	Exemplo de corantes solubilizado temporariamente por meio de reação de hidrólise (V- corante vermelho de Ionamina KA) (GUPTA, 2009).....	21
Figura 6	Processo de redução do corante á cuba com ditonito de sódio (GUARATINI; ZANONI, 2000).....	22
Figura 7	Exemplo de tingimento da lã com o corante pré-metalizado cromo/corante 1:1 por meio do grupo amino como ligante e o centro metálico do corante (GUARATINI; ZANONI, 2000).....	24
Figura 8	Estrutura química do azul de metileno (HAQUE; SHAMSUD-DIN; HAQUE, 2002).....	25
Figura 9	Molécula da D-glicose (MESA-PEREZ, 2004; SILVA et al., 2009).....	36
Figura 10	Estrutura da anidroglicose com ligações glicosídicas β D	

	1,4 (MESA-PEREZ, 2004; SILVA et al., 2009).....	37
Figura 11	Estrutura do xilano (KLOCK et al., 2005; SILVA et al., 2009).....	37
Figura 12	Unidade monomérica da lignina (fenilpropano) (KLOCK et al., 2005; SILVA et al., 2009).....	38
Figura 13	Estrutura dos principais componentes da lignina (MESA-PEREZ, 2004; SILVA et al., 2009).....	39
Figura 14	Aspecto geral do florescimento do amendoim (a); fruto pronto para colheita (b).....	42
Figura 15	Micrografia da torta de amendoim in natura.....	51
Figura 16	Micrografia da torta de amendoim com tratamento térmico	52
Gráfico 1	Curvas de ATG (%) e DTA (μ V) da torta de amendoim in natura temperatura em ($^{\circ}$ C).....	48
Gráfico 2	Curvas de ATG (%) e DTA (μ V) da torta de amendoim com tratamento térmico temperatura em ($^{\circ}$ C).....	49
Gráfico 3	Potencial zeta da torta dos materiais adsorventes.....	53
Gráfico 4	Espectro de infravermelho (FTIR) da torta de amendoim in natura e com tratamento térmico.....	55
Gráfico 5	Cinética de 24 horas da adsorção de azul de metileno para a torta in natura e com tratamento térmico.....	56
Gráfico 6	Influência do pH na remoção do corante AM pela torta in natura (A) e pela torta com tratamento térmico (B) – Condições: concentração inicial de 50 mgL ⁻¹ ; relação 1:200 de massa de adsorvente: volume de solução AM (mL).....	58
Gráfico 7	Influência da relação massa de adsorvente (g)/ volume de solução (mL) de remoção do corante AM pela torta in natura (A) e pela torta com tratamento térmico (B) – Condições: concentração inicial de 50 mg L ⁻¹ ; pH 10.....	60

Gráfico 8	Influência da concentração inicial na remoção do corante AM pela torta in natura (A) e pela torta com tratamento térmico (B) – Condições: relação m/v de 1:100; pH 10.....	62
Gráfico 9	Isoterma de adsorção do AM sobre a torta in natura (TAN) e com tratamento térmico (TAT).....	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Exemplos da aplicação industrial da adsorção.....	27
Tabela 2	Parâmetros cinéticos para a adsorção do azul de metileno....	64
Tabela 3	Parâmetros físico-químicos de adsorção obtidos a partir dos ajustes aos modelos de Langmuir e de Freundlich para torta de amendoim in natura (TAN), torta de amendoim com tratamento térmico (TAT) e carvão ativado (CA).....	66
Tabela 4	Valores de capacidade máxima de adsorção encontrados na literatura.....	67
Tabela 5	Área superficial específica da torta in natura (TAN), com tratamento (TAT) e do carvão ativado (CA).....	69

LISTA DE ABREVIATURAS

C_e	concentração de equilíbrio de soluto na solução (mgL^{-1})
K_L	constante de Langmuir (L mg^{-1})
Q_e	quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1})
Q_m	capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1})
n	intensidade de adsorção
K_F	constante de Freundlich ($\text{mg}^{1-1/n} \text{kg}^{-1} \text{L}^{1/n}$)
Q_t	quantidade de adsorvato removido em um dado tempo t (mg g^{-1})
k_1	constante de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1})
T	tempo de contato (horas)
k_2	constante de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)
%R	porcentagem de remoção
C_o	concentração do corante inicial (m gg^{-1})
C_t	concentração do corante no tempo t (mg g^{-1})
V	volume do adsorvato (L)
m	massa do adsorvente (g)
TGA	análise termogravimétrica (%)
DTA	análise termogravimétrica diferencial (μV)
TAN	torta de amendoim <i>in natura</i>
TAT	torta de amendoim com tratamento térmico
pH	potencial hidrogeniônico (H_3O^+)
pHzpc	potencial hidrogeniônico no ponto de carga zero
AM	corante azul de metileno
R	coeficiente de correlação
CA	carvão ativado
N_A	número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
MM_{AM}	massa molar do corante azul de metileno
σ_{AM}	área ocupada por uma molécula do corante azul de metileno adsorvido (130\AA^2)
MSDS	Material Safety Data Sheet - Ficha de Dados de Segurança de Material

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	16
2.1	Poluição ambiental.....	16
2.2	Corantes e as indústrias têxteis.....	16
2.2.1	Classificação dos corantes.....	18
2.2.2	Azul de metileno.....	24
2.3	Processo de adsorção.....	25
2.3.1	Equilíbrio físico-químico da adsorção.....	28
2.3.2	Alguns modelos de isotermas de adsorção.....	28
2.4	Modelos cinéticos.....	31
2.5	Fatores que afetam a adsorção.....	34
2.6	Biomassa.....	35
2.7	Materiais adsorventes alternativos.....	39
2.7.1	Torta de amendoim.....	41
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	43
3.1	Adsorvato.....	43
3.2	Obtenção da torta de amendoim.....	43
3.3	Preparação do material adsorvente.....	43
3.4	Caracterização do adsorvente.....	44
3.4.1	Microscopia eletrônica de varredura - MEV.....	44
3.4.2	Termogravimetria - GTA/DTA.....	44
3.4.3	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho - FTIR	45
3.4.4	Potencial zeta.....	45
3.5	Ensaio de adsorção.....	45
3.5.1	Cinética de adsorção.....	45
3.5.2	Isoterma de adsorção.....	47
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	48
4.1	Caracterização dos materiais adsorvente.....	48
4.1.1	Análise termogravimétrica.....	48
4.1.2	Microscopia eletrônica de varredura.....	50
4.1.3	Potencial zeta.....	53
4.1.4	Espectrometria na região do infravermelho.....	54
4.2	Parâmetros de análise da adsorção.....	55
4.2.1	Cinética de adsorção.....	55
5	CONCLUSÃO.....	70
	REFERÊNCIAS.....	71

1 INTRODUÇÃO

No século XXI, a poluição ambiental é uma das principais ameaças à vida humana. A contaminação das águas naturais é um dos grandes problemas sociais que gera preocupação constante e conduz à elaboração de novas normas e regimentos que estabeleçam limites na descarga de contaminantes a fim de minimizar o impacto ambiental (KUNZ; PERALTA-ZAMORA, 2002; NANDI; GOSWAMI; PURKAIT, 2008).

Os corantes são uma das classes mais importantes de poluentes, pois possuem uma estrutura que os tornam estáveis e mais difíceis de serem biodegradados, já que são projetados para serem resistentes às condições ambientais, tais como, a luz solar, pH e ataque microbiano (RAI et al., 2004; BESTANI et al., 2008). Os efluentes provenientes das indústrias têxteis geralmente gerados na etapa de tingimento e não tratados convenientemente são capazes de elevar o nível de contaminação das águas naturais, uma vez que a presença de corantes é facilmente perceptível mesmo em baixas concentrações, além de afetar o equilíbrio aquático (GUARANTINI; ZANONI, 2000).

Aproximadamente 10.000 diferentes corantes e pigmentos são usados industrialmente, o que representa um consumo anual de cerca de 750.000 toneladas no mundo (CATANHO et al., 2006).

Entre as numerosas técnicas de remoção de corante, a adsorção é um dos processos que apresenta os melhores resultados, pois ela pode ser usada para remover diferentes tipos de coloração de materiais (RAFATULLAH et al., 2010).

A adsorção é um processo de separação bem conhecido e um método eficaz para aplicações de descontaminação das águas. Este processo vem sendo considerado uma técnica superior às outras técnicas em termos de custo inicial,

flexibilidade e simplicidade e também devido à facilidade de operação, além de não resultar na formação de substâncias nocivas. O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado devido à sua grande capacidade de adsorção. Porém, por não apresentar seletividade e seu valor de mercado ser relativamente alto (CRINI, 2006), várias abordagens têm sido estudadas para o desenvolvimento de adsorventes mais baratos e eficazes. Muitos não convencionais e de baixo custo, incluindo materiais naturais e resíduos provenientes da agricultura e da indústria (RAFATULLAH et al., 2010).

O Brasil apresenta um grande potencial agrícola, produzindo um grande número de resíduos que, na maioria das vezes, são descartados. Resíduos agrícolas de materiais lignocelulósicos gerados por diferentes processos são as matérias-primas mais comuns que vêm sendo utilizadas para processos adsorptivos, uma vez que são renováveis e geralmente disponíveis em grandes quantidades.

Nesse contexto, aliando-se à necessidade de reduzir custos com adsorventes comerciais e empregando-se resíduos de origem vegetal como adsorventes para a remoção de corantes de efluentes industriais, o objetivo deste trabalho foi empregar a torta de amendoim (material lignocelulósico), coproduto gerado pelo processo de extração do óleo para produção de biodiesel, como adsorvente para a molécula modelo azul de metileno (AM) em meio aquoso.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Poluição ambiental

A contaminação química das águas por uma vasta gama de poluentes é um grave problema ambiental devido ao seu potencial de toxicidade principalmente para a saúde humana.

A indústria têxtil utiliza grandes volumes de água e, portanto, gera uma grande quantidade de água residual, contendo grandes quantidades de produtos tóxicos, como os resíduos de corantes dissolvidos, agentes dispersantes, sal, emulsificantes, e metais pesados (PIERCE, 1994; OXSPRING et al., 1996).

Estima-se que milhões de toneladas de diferentes corantes sejam produzidos anualmente no mundo, entre os quais cerca de 10-15% são perdidos em córregos de águas residuais durante a fabricação ou operações de tratamento (LEÃO et al., 2002; LAMBRECHT, 2007).

A liberação desses compostos em cursos d'água é indesejável, não só por causa de sua cor, mas também porque muitos corantes azóicos e seus produtos de degradação são tóxicos e/ou mutagênicos para os organismos vivos (AL-GHOUTI et al., 2003). Os efluentes coloridos são geralmente considerados altamente tóxicos para biota aquática e afetam o equilíbrio natural por meio da redução da atividade fotossintética devido à coloração dentro da água (WALSH; BAHNER; HORNING, 1980).

2.2 Corantes e as indústrias têxteis

Até a metade do século XIX, todos os corantes eram derivados de folhas, ramos, raízes, frutos ou flores de várias plantas e substâncias extraídas de

animais. Apesar de sua origem na Europa no século XVI, a indústria de corantes têxteis teve seu primeiro corante sintético descoberto apenas em 1856 na Inglaterra por Perkin. Devido à grande inovação tecnológica tida em torno de 1915, a Alemanha manteve o monopólio sobre a produção de corante sintético até a Segunda Guerra Mundial. Atualmente a indústria de corantes dos Estados Unidos é a maior fonte exportadora desses produtos, colocando no mercado aproximadamente 2.000 tipos diferentes de corantes sintéticos aquático (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Os corantes são combinações aromáticas sintéticas, providas de vários grupos funcionais. Em função da sua origem sintética, alta estabilidade da molécula, complexidade da estrutura química e das propriedades xenobióticas, a maioria dos corantes apresenta baixa degradabilidade (ROBINSON et al., 2001; BHATNAGAR; JAIN, 2005). A principal finalidade dos corantes têxteis é conferir coloração a um determinado substrato, ou seja, a uma determinada fibra, sintética ou natural. Os corantes apresentam dois componentes principais em sua estrutura: o grupo cromóforo, responsável pela cor que absorve a luz solar, e o grupo funcional, que permite a fixação nas fibras do tecido (MATYJAS; RYBICKI, 2003; ASKU, 2005).

Atualmente, já foram catalogados na indústria têxtil mais de 8.000 corantes sintéticos com toda uma tecnologia de tingimento, que consiste em diversas etapas, que são dependentes da natureza da fibra têxtil, características estruturais, classificação e disponibilidade do corante para aplicação, questão econômica, propriedades de fixação, dentre outras (GUARATINI; ZANONI, 2000; INDEX..., 2002).

No Brasil, existe um consumo anual de 26.000 toneladas de corantes e desse total grande quantidade é perdida durante a etapa de produção e processamento (MARMITT; PIROTTA; STÜLP, 2010). Como resultado, eles

geram uma quantidade considerável de águas residuais, tornando-se motivo de grande preocupação, devido aos efeitos adversos que provocam nas diferentes formas de vida, podendo modificar o ecossistema e trazer riscos à saúde.

2.2.1 Classificação dos corantes

Os corantes são classificados de acordo com a sua estrutura química (antraquinona, azo, diazo etc.), ou de acordo com o modo de fixação da molécula na fibra, (corantes reativos, diretos, azóicos, ácidos, básicos, dispersivos, corantes à cuba, corantes de enxofre e corantes pré-metalizados) (GUARATINI; ZANONI, 2000; ROBINSON et al., 2001; ASKU, 2005).

Os principais grupos de corante classificados pelo modo de fixação são (VENKATARAMAN, 1974; ABRAHANT, 1977):

a) Corantes Reativos: possuem um grupo eletrofílico (reativo) capaz de reagir e formar uma ligação covalente com a fibra celulósica, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras proteicas.

Existem numerosos tipos de corantes reativos, porém os principais possuem a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila sulfatoetilsulfonila como grupos reativos. Nesse tipo de corante, a reação química se processa por meio da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose (GUARATINI; ZANONI, 2000; GUPTA, 2009). Esse grupo de corantes apresenta como característica uma 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 por meio de ligações de maior intensidade (GUARATINI; ZANONI, 2000; GUPTA, 2009).

A Figura 1 apresenta um exemplo.

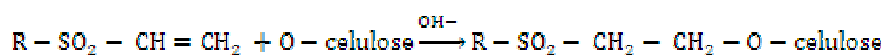
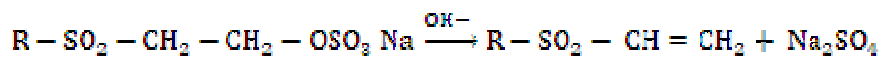


Figura 1 Exemplo do processo de tintura de algodão com corante contendo o grupo sulfatoetilsufona como centro reativo da molécula
Fonte: GUARATINI; ZANONI, 2000; GUPTA, 2009

b) Corantes Diretos: esse grupo de corantes caracteriza-se como compostos solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose, etc.) por meio de interações de Van-der-Waals (GUARATINI; ZANONI, 2000; GUPTA, 2009). A Figura 2 apresenta um exemplo.

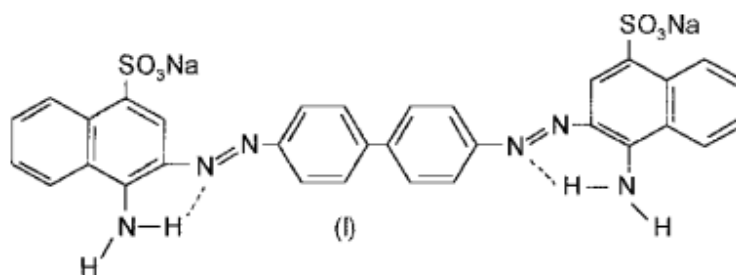


Figura 2 Exemplo de corante direto (I- corante vermelho do congo) contendo grupos diazo como grupos cromóforo
Fonte: GUARATINI; ZANONI, 2000; GUPTA, 2009

c) Corantes Azóicos: são compostos coloridos, insolúveis em água, que são sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. Nesse processo, a fibra é impregnada com um composto solúvel em água, conhecido como agente de acoplamento (p.ex. naftol), que apresenta alta afinidade por celulose.

d) Corantes Ácidos: correspondem a um grupo de corantes aniônicos, os quais estabelecem uma ligação com as fibras, por meio de ligações iônicas. São utilizados para colorir nylon, lã, seda, acrílicos modificados, couro, papel, produtos alimentares, tintas de cartucho e cosméticos. São corantes hidrossolúveis portadores de um a três grupos sulfônicos (GUPTA, 2009). A Figura 3 apresenta um exemplo.

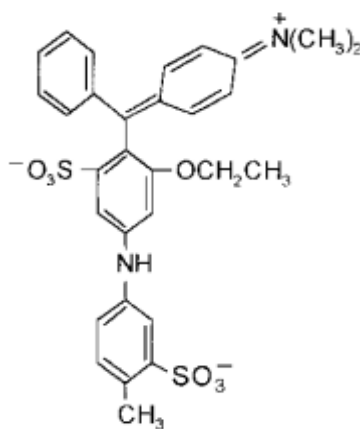


Figura 3 Estrutura molecular do corante ácido violeta
Fonte: GUPTA, 2009

e) Corantes de enxofre: é uma classe de corantes que, após a aplicação, caracterizam-se por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos ($-S_n-$), os quais são altamente insolúveis em água. Em princípio, são aplicados após pré-redução em banho de ditionito de sódio que lhes confere a forma solúvel, são reoxidados subsequentemente sobre a fibra pelo contato com ar (GUARATINI; ZANONI, 2000; GUPTA, 2009). A Figura 4 apresenta um exemplo.



Figura 4 Exemplo da reação de corantes contendo grupo tiosulfato com íon sulfeto e subsequente formação dos corantes com pontes de dissulfeto
Fonte: GUARATINI; ZANONI, 2000; GUPTA, 2009

f) Corantes Dispersivos: constitui uma classe de corantes insolúveis em água aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas por meio de suspensão (partículas entre 1 a 4 micra). A Figura 5 apresenta um exemplo.

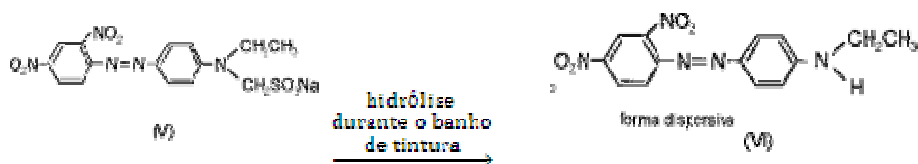


Figura 5 Exemplo de corantes solubilizado temporariamente por meio de reação de hidrólise (V- corante vermelho de Ionamina KA)
Fonte: GUPTA, 2009

Durante o processo de tintura, o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa (finalmente dividido) sobre o acetato de celulose. O grau de solubilidade do corante deve ser pequeno, mas definido, e influencia diretamente o processo e qualidade da tintura (GUPTA, 2009).

g) Corantes a Cuba: é uma grande e importante classe de corantes baseada nos índigos, tioindigóides e antraquinóides. Eles são aplicados praticamente insolúveis em água, porém, durante o processo de tintura, eles são reduzidos com ditionito, em solução alcalina, transformando-se em um composto solúvel (forma leuco), conforme apresentado na Figura 6. Posteriormente, a subsequente oxidação pelo ar, peróxido de hidrogênio, ou outros oxidantes, regenera a forma original do corante sobre a fibra (GUARATINI; ZANONI, 2000).

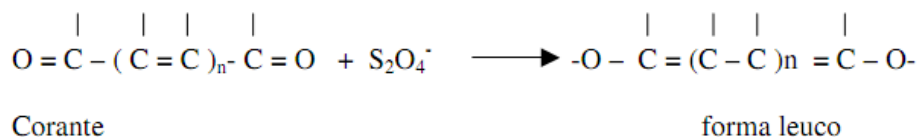


Figura 6 Processo de redução do corante à cuba com ditionito de sódio
 Fonte: GUARATINI; ZANONI, 2000

Nesse tipo de corante, o grupo carbonila pode estar situado no grupo etilênico ou em subunidades alicíclicas, em que n=1: índigo, n=2: antraquinona: pirantrona, etc. A maior aplicação desse tipo de corante tem sido a tintura do algodão, embora, devido às suas excelentes propriedades de fixação, outros materiais também têm sido utilizados. Entretanto, como a produção química de

hidrossulfito de sódio pode causar problemas ecológicos, o custo dessa classe de corantes tem sido bastante alto.

h) Corantes Pré-Metalizados: são úteis principalmente para tintura de fibras protéicas e poliamida. Os corantes são caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos. Nesse tipo de tintura, explora-se a capacidade de interação entre o metal e os agrupamentos funcionais portadores de pares de elétrons, como aqueles presentes nas fibras protéicas. Exemplos mais comuns desse grupo são os complexos estáveis de cromo: corante (1:1) ou (1:2), conforme é apresentado na Figura 7. A desvantagem ecológica desse tipo de corante está associada ao alto conteúdo de metal (cromo) nas águas de rejeito (GUARATINI; ZANONI, 2000).

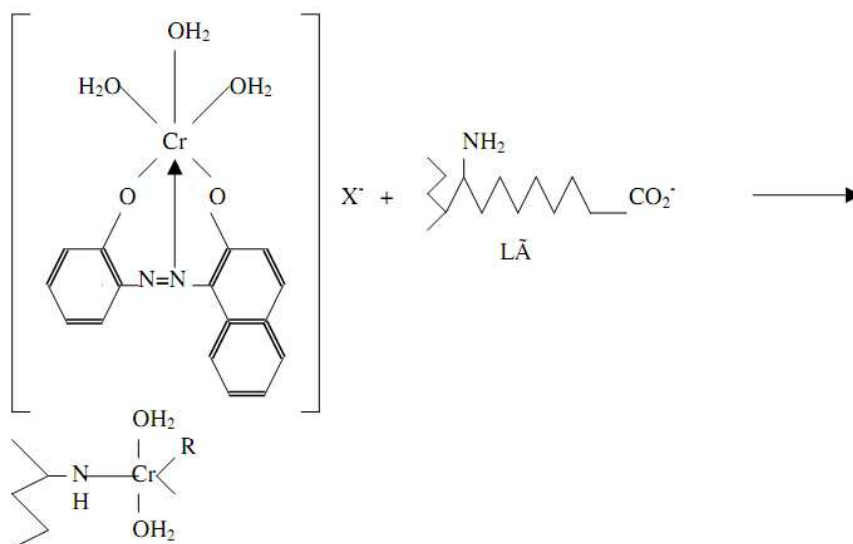


Figura 7 Exemplo de tingimento da lã com o corante pré-metalizado cromo/corante 1:1 por meio do grupo amino como ligante e o centro metálico do corante

Fonte: GUARATINI; ZANONI, 2000

2.2.2Azul de metileno

O azul de metileno ou azul básico 9 tem a fórmula $C_{16}H_{18}CN_3S$, e Color Index (CI) 52015 cuja estrutura química mostra-se na Figura 8. É uma molécula orgânica heteroaromática de fácil solubilidade em água e de massa molecular de $319,85 \text{ g mol}^{-1}$ (MATERIAL..., 2011). O azul de metileno é usado como corante bacteriológico e como indicador (HAQUE; SHAMSUD-DIN; HAQUE, 2002).

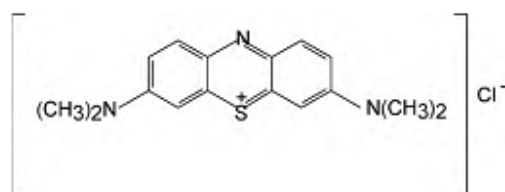


Figura 8 Estrutura química do azul de metileno
Fonte: HAQUE; SHAMSUD-DIN; HAQUE, 2002

O azul de metileno é um corante catiônico, com carga positiva descentralizada (SHAWABKEH; TUTUNJI, 2003). Também é conhecido por ser um corante básico muito utilizado pelas indústrias têxteis para tingir principalmente algodão e seda (MUTHURAMAN et al., 2009).

É um corante orgânico redox fenotiazínico que foi descoberto por Heinrich Caro em 1876. Devido às suas propriedades fotoquímicas, têm sido desenvolvidos diversos estudos visando a sua aplicação na inativação de bactérias e vírus, em células fotogalvânicas e, mais recentemente, na preparação de eletrodos quimicamente modificados (HAQUE; SHAMSUD-DIN; HAQUE, 2002).

2.3 Processo de adsorção

O maior problema observado, quando se trata de contaminação de efluentes por corantes têxteis, é com relação à alta estabilidade desses compostos, logo as tecnologias tradicionais são ineficazes para a remoção de corantes sintéticos e, com isso, diferentes métodos para a remoção de coloração de efluentes vêm sendo utilizados, os quais podem ser divididos em biológicos e físico-químicos (ROYER et al., 2009). Porém, as principais tecnologias de remoção apresentam limitações durante o processo de eliminação dos corantes.

A adsorção constitui um dos métodos físico-químicos comumente utilizados, isto porque é bastante eficaz na remoção de espécies em soluções líquidas e, dependendo do material adsorvente que é utilizado no processo, pode se tornar um método de baixo custo para o tratamento de efluentes que apresentam poluentes de diferentes origens (CHAVES, 2009). É um fenômeno no qual uma substância é extraída de uma fase e concentrada na superfície de uma segunda fase, sendo apropriadamente denominando como fenômeno de superfície, envolvendo a acumulação ou concentração de substância na superfície interfacial ou fronteira de fases.

As vantagens do processo de adsorção em relação a outros métodos incluem a remoção completa de corantes tanto de soluções diluídas quanto de concentradas, simplicidade de operação, baixo custo quando comparado a outros métodos, biodegradabilidade dos adsorventes, entre outros. Uma das limitações do método é a utilização de carvão ativado como adsorvente, em função do alto custo desse material (BALDISSARELLI, 2006).

A capacidade de adsorção depende de fatores como temperatura, pH, natureza do adsorvato e do adsorvente, concentração inicial do adsorvato, interações entre adsorvente e adsorvato, área e tamanho da partícula do adsorvente, tempo de contato, presença de sais inorgânicos, entre outros (ROBINSON et al., 2001; XIAO et al., 2005).

Dependendo da força das ligações entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o material sólido adsorvente, podem-se diferenciar dois tipos principais de adsorção: a adsorção física (fisissorção) e a adsorção química (quimissorção).

A adsorção física é um fenômeno reversível e é o resultado de forças intermoleculares de atração relativamente fraca entre as moléculas do sólido e a substância adsorvida. A substância não penetra dentro da estrutura do cristal do

sólido e não se dissolve nele, mas permanece sobre a sua superfície. A adsorção química é o resultado de interações químicas entre o sólido e a substância adsorvida. O processo é frequentemente irreversível e ocorre a formação de uma ligação química entre a molécula do adsorvato e a superfície do adsorvente (ROYER, 2008).

A adsorção é o método mais econômico de separação, se as espécies a remover estiverem presentes em concentrações relativamente pequenas e apresenta inúmeras aplicações a nível industrial (VASCONCELOS et al., 1993). A Tabela 1 apresenta alguns exemplos da aplicação industrial.

Tabela 1 Exemplos da aplicação industrial da adsorção.

Fase fluida	Aplicação industrial
Gás ou vapor	<ul style="list-style-type: none"> • desumificação do ar ou outros gases • remoções de odores e impurezas de efluentes industriais • recuperações de vapores de solventes caros a partir de misturas diluídas com ar e outros gases • fracionamentos de misturas gasosas e hidrocarbonetos • purificação do etanol • purificação de óleos vegetais e animais
Líquidos	<ul style="list-style-type: none"> • remoção da umidade na gasolina • descoloração de produtos petrolíferos • descoloração de solução aquosa do açúcar • remoção de odores e gostos da água • REMOÇÃO DE CORANTES DA ÁGUA

2.3.1 Equilíbrio físico-químico da adsorção

Em um processo de adsorção, o equilíbrio do sistema é alcançado quando não há mudanças nas concentrações do adsorvato na fase sólida e do adsorvato na solução. O equilíbrio reflete a capacidade e/ou a afinidade de um adsorvente por um adsorvato, sob um dado conjunto de condições em que o sistema é submetido. Termodinamicamente, o sistema é apresentado pelas isotermas de adsorção. Elas relacionam a quantidade de adsorvato adsorvido por grama de adsorvente, Q_e (mg g^{-1}), em equilíbrio com a quantidade de adsorvato que permanece em solução, C_e (g L^{-1}) a uma dada temperatura (ÖZACAR; SENGIL, 2003).

As isotermas frequentemente utilizadas são aquelas desenvolvidas por Langmuir (AL-DEGS et al., 2000) e Freundlich (CHOY; McKAY; PORTER, 1999). No entanto, outras equações são encontradas, tais como: Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T) (FU; VIRARAGHAVAN, 2002), Redlich-Peterson (ALLEN et al., 2003), Tempkin (ALLEN et al., 2003), Toth (ALLEN et al., 2003) e Dubinin-Radushkevich (CHOY; McKAY; PORTER, 1999).

2.3.2 Alguns modelos de isotermas de adsorção

Uma isoterma de adsorção representa a relação existente, no equilíbrio, entre a quantidade de poluente adsorvido e a quantidade de poluente na solução, sendo que, no equilíbrio, a concentração de poluente em solução permanece constante. A relação entre a concentração na fase sólida e a concentração na fase líquida é descrita pela isoterma de equilíbrio de adsorção (CRINI; PEINDY, 2005).

A isoterma de Langmuir é baseada em um modelo teórico e assume que a máxima adsorção ocorre em uma monocamada saturada com moléculas de adsorvato na superfície do adsorvente, que é energeticamente homogênea (LANGMUIR, 1918; NAMANE et al., 2005). Além disso, segundo o modelo de Langmuir, a adsorção acontece em sítios específicos e igualmente disponíveis para a adsorção. Esse modelo baseia-se nos seguintes pressupostos (HO; McKAY, 2002; ALLEN et al., 2003; MARTIN et al., 2003):

- 1 a adsorção ocorre em sítios específicos do interior do adsorvente e aplica-se apenas a superfícies homogêneas;
- 2 a adsorção máxima corresponde à saturação da monocamada de moléculas de adsorvato na superfície do adsorvente, ou seja, quando uma molécula de corante ocupa um determinado sítio, não poderá ocorrer mais adsorção, atingindo-se saturação da monocamada;
- 3 a energia de adsorção é constante e independente do grau de cobertura da superfície;
- 4 não ocorre transmigração do adsorvato no plano da superfície;
- 5 a adsorção é reversível.

A expressão da isoterma de Langmuir é apresentada na Equação 1:

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

Em que C_e é concentração de equilíbrio de soluto na solução (mg L^{-1}), K_L constante de Langmuir relacionada com a energia livre de adsorção (L mg^{-1}),

Q_e quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}) e, Q_m a capacidade máxima de adsorção em mg g^{-1} .

O modelo de Freundlich é empírico e foi desenvolvido para superfícies heterogêneas. Trata-se de uma equação exponencial e, por isso, assume que à medida que a concentração de adsorvato na solução aumenta, o mesmo acontece com a concentração de adsorvato na superfície do adsorvente (FREUNDLICH, 1906; NAMANE et al., 2005).

Sendo a superfície heterogênea, os sítios de adsorção têm energias de adsorção diferentes e, por isso, nem sempre estão disponíveis. A energia de adsorção sofre variação em função da cobertura de superfície. Esse modelo descreve um processo reversível e não fica restrito à formação de uma monocamada (ÖZCAN; ÖZCAN, 2004). Sendo assim, assume-se que um aumento na concentração do adsorvato provoca um aumento na quantidade adsorvida sobre a superfície do adsorvente. Esse modelo considera que o processo de adsorção apresenta uma distribuição exponencial de calores de adsorção a partir da monocamada adsorvida. A expressão da isoterma de Freundlich é apresentada na Equação 2:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (2)$$

Em que: n reflete a intensidade de adsorção e representa uma adsorção favorável quando apresenta valor inferior a 1, indicando a tendência do soluto em migrar para o sólido (COSTA, 2005). K_F K_f , a constante de Freundlich ($\text{mg}^{1-1/n} \text{ kg}^{-1} \text{ L}^{1/n}$). Em geral, K_F avalia o aumento da capacidade de adsorção do adsorvente para um aumento na concentração do corante (BALDISSARELLI, 2006). Tanto K_F quanto n são constantes empíricas de Freundlich obtidas por meio da equação de Freundlich.

2.4 Modelos cinéticos

Em processos de adsorção, o estudo do equilíbrio fornece informações fundamentais para avaliar a afinidade ou capacidade de adsorção de um adsorvente pelo adsorvato, sendo este um dos critérios mais importantes na seleção de um adsorvente satisfatório. Além disso, o equilíbrio de um sistema de adsorção é uma condição prévia, essencial para a aplicação de modelos matemáticos no estudo cinético do processo (YANG et al., 2005).

Nos processos de adsorção, o equilíbrio é estabelecido quando a quantidade de soluto adsorvida sobre o adsorvente é igual à quantidade desorvida. Quando o equilíbrio for atingido, a concentração do soluto na fase líquida e na fase sólida permanece constante (ALLEN; AL-DURI, 2003).

Esse estudo é importante para definir um mecanismo de adsorção apropriado e, com isso, prever a velocidade com que um dado poluente é removido da solução (HO; McKAY, 1999; HO; CHIANG; HSU, 2001). Esses estudos são importantes também, pois fornecem informações valiosas para a elucidação das interações adsorvente/adsorvato, por meio da determinação de parâmetros como ordem de reação, constante de velocidade, energia de ativação, além disso estabelecem os tempos de equilíbrio reacional (CHAVES, 2009).

Diversos fatores afetam a cinética de adsorção, tais como o tamanho das partículas do adsorvente, a temperatura da reação, o pH e a concentração inicial do corante. Para sólidos porosos, esse processo pode ser dividido em quatro etapas fundamentais (BASIBUYUK; FORSTER, 2003).

- 1 Movimento do soluto do seio da solução até ao filme de líquido superficial que envolve a partícula de adsorvente.

- 2 Difusão do soluto através do filme até o exterior da superfície da partícula de adsorvente, também chamada transferência de massa no filme ou difusão através da camada limite.
- 3 Difusão do soluto no interior dos poros ou capilares da estrutura interna do adsorvente para os locais de sorção (difusão intrapartícula).
- 4 Ligação do soluto à estrutura interna do adsorvente.

Essas etapas podem ser vistas como um conjunto de resistências em série à transferência de massa, excetuando o primeiro e último passo que são extremamente rápidos e, como tal, essas resistências são desprezíveis no estudo da cinética de adsorção.

Os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem assumem que a diferença entre a concentração da fase sólida em qualquer tempo e a concentração da fase sólida no equilíbrio são a força motriz da adsorção, e a taxa de adsorção global ou é proporcional à força motriz, no caso da equação de pseudo-primeira ordem, ou é o quadrado da força motriz para o modelo de pseudo-segunda ordem (YANG; AL-DURI, 2005).

A equação de pseudo-primeira ordem de Lagergren (LAGERGREN, 1898) tem sido largamente utilizada. Numerosos estudos referem-se à aplicação da cinética de pseudo-primeira ordem a vários sistemas corante-adsorvente (HO; CHIANG; HSU, 2001). Este foi o primeiro modelo desenvolvido para adsorção em sistemas líquido-sólido, baseado na capacidade do sólido. A Equação de Lagergren pode ser descrita pela equação 4 (HO; McKAY, 1999; HO; CHIANG, 2001; HO; McKAY, 2002).

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_f t}) \quad (4)$$

Em que Q_t é uma quantidade de adsorvato removido em um dado tempo t em (mg g^{-1}), Q_e que é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1}), k_1 é a constante de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}) e t é o tempo de contato em minutos.

Ho et al. (2004) desenvolveram uma expressão cinética de pseudo-segunda ordem para um sistema de adsorção de íons metálicos bivalentes, utilizando turfa como adsorvente. Essa equação foi também aplicada com sucesso na adsorção de íons chumbo, bem como em sistemas de adsorção de corantes ácido e básicos usando turfa, madeira e seiva.

A ordem da reação e a constante de velocidade podem ser determinadas experimentalmente. Segundo esse modelo, a velocidade da reação depende da capacidade de adsorção no equilíbrio e não da concentração de adsorvato. Por sua vez, a capacidade de adsorção depende do tempo de reação. Se a capacidade de adsorção no equilíbrio e a constante de velocidade forem conhecidas, é possível, dessa forma, calcular a capacidade de adsorção em qualquer instante (HO et al., 2004; HO; WANG, 2004). A expressão da velocidade pode ser expressa por (HO; McKAY, 1999; HO; McKAY, 2000; HO; NG; McKAY, 2001; HO; McKAY, 2003):

$$Q_t = \frac{Q_e^2 k_2 t}{1 + Q_e k_2 t} \quad (5)$$

Em que Q_t é uma quantidade de adsorvato removido em um dado tempo t em (mg g^{-1}), Q_e que é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1}), k_2 é a constante de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{L mol}^{-1} \text{min}^{-1}$) e t é o tempo de contato em minutos.

2.5 Fatores que afetam a adsorção

Diversos fatores podem influenciar no processo de adsorção de um corante por um adsorvente. Alguns desses fatores são relatados a seguir.

a) Velocidade da agitação

A velocidade de agitação do sistema solução/adsorvente pode influenciar a adsorção devido à redução da resistência da camada periférica ao redor da partícula do adsorvente (McKAY, 1982).

b) Concentração inicial do corante e o tempo de contato

Para determinar a quantidade máxima de corante adsorvida em uma massa fixa de adsorvente é necessário realizar experimentos variando a concentração inicial das soluções e mantendo outras variáveis constantes, como velocidade de agitação, temperatura e pH. No equilíbrio, o processo continua com moléculas de corante sendo adsorvidas e dessorvidas na superfície na mesma velocidade. Um aumento na concentração inicial das soluções provoca um aumento no tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio (SILVARAJ; NAMASIVAYAM; KADIRVELU, 2001).

c) O pH do meio e a carga superficial do adsorvente

O pH é um dos fatores mais importantes no processo de adsorção. A alteração no pH do meio provoca mudança na carga superficial do adsorvente e afeta o grau de ionização do corante. O aumento na quantidade adsorvida de corantes catiônicos com o aumento do pH está relacionado ao pcz (ponto de carga zero) do adsorvente (MOHAN et al., 2002).

d) Área superficial do adsorvente

A adsorção é um fenômeno de superfície. Portanto, a extensão da adsorção é proporcional à área superficial específica que pode ser definida como aquela porção da área total disponível para adsorção. Assim, a quantidade adsorvida, por unidade de massa de um sólido adsorvente, é maior quanto mais finamente estiver dividido o adsorvente e quanto mais poroso for o material (McKAY, 1982).

e) Temperatura

O aumento da temperatura aumenta a velocidade de difusão das moléculas de adsorvato como consequência da diminuição da viscosidade da solução. O aumento da temperatura favorece o aumento na difusão das moléculas na camada periférica externa e nos poros internos das partículas do adsorvente. Dessa forma, uma mudança na temperatura provoca uma alteração na capacidade de adsorção de um adsorvente por um adsorvato (DOGAN et al., 2004).

2.6 Biomassa

Biomassa é um termo utilizado para designar um conjunto de recursos, principalmente vegetais, disponíveis para vários usos. Porém, o seu uso tem se restringido para referir-se aos recursos que não são adequados para usos qualificados (alimentação, materiais de construção, etc.). Assim, entende-se por biomassa materiais de valor comercial baixo, às vezes, subutilizados, e alguns sendo causa até de contaminações.

A biomassa lignocelulósica é uma mistura complexa de polímeros naturais de carboidratos conhecidos como celulose, hemicelulose, além de

lignina e pequenas quantidades de outras substâncias, como extrativos e cinzas, os quais estão contidos na parede celular das plantas (BRIDGWATER, 2002).

A celulose é o principal componente da parede celular dos vegetais e o composto orgânico mais abundante na natureza. Exceto quanto ao grau de polimerização, apresenta a mesma estrutura em todos os tipos de biomassa (KLOCK et al., 2005). É constituída por unidades de D-glicopiranosose unidas linearmente por ligações glicosídicas β ,1-4, resultando em um polímero de alto peso molecular. Devido ao número grande de ligações de hidrogênio, existe uma forte interação entre os componentes da molécula de celulose. Dessa forma, as cadeias dessa substância se arranjam compactamente nas paredes celulares das plantas. Nos vegetais superiores, aparece, principalmente, sob a forma de fibras, ao lado de outros componentes fundamentais e acessórios (MESA-PEREZ, 2004; SILVA et al., 2009). A Figura 9 apresenta a estrutura da D-glicose e a Figura 10 de uma anidroglicose.

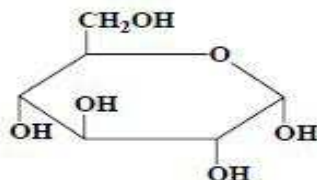


Figura 9 Molécula da D-glicose
Fonte: MESA-PEREZ, 2004; SILVA et al., 2009

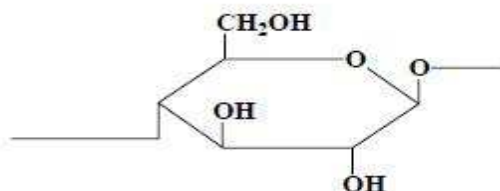


Figura 10 Estrutura da anidroglicose com ligações glicosídicas β D 1,4
 Fonte: MESA-PEREZ, 2004; SILVA et al., 2009

A denominação hemicelulose compreende os polissacarídeos não-celulósicos presentes na biomassa. Geralmente são polímeros constituídos por monossacarídeos de cinco átomos de carbono (pentoses) e, por isso, são conhecidos como pentosanos. O componente mais frequente na composição dos pentosanos é o xilano, que é constituído por unidades de anidroxilose (KLOCK et al., 2005; SILVA et al., 2009). A Figura 11 apresenta a estrutura de um xilano.

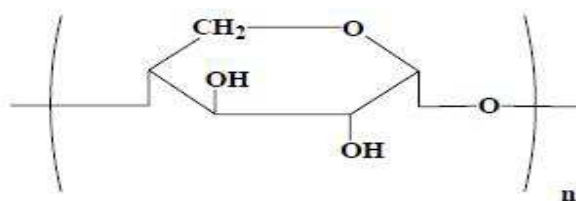


Figura 11 Estrutura do xilano
 Fonte: KLOCK et al., 2005; SILVA et al., 2009

O terceiro componente da biomassa é também um polímero ou macromolécula, porém de natureza química totalmente diferente da celulose e da hemicelulose. A lignina pode ser representada como um polímero cuja unidade estrutural repetitiva é uma unidade de fenilpropano que pode ocupar várias posições em relação ao anel de benzeno. A Figura 12 apresenta a estrutura de uma unidade monomérica da lignina, o fenilpropano.

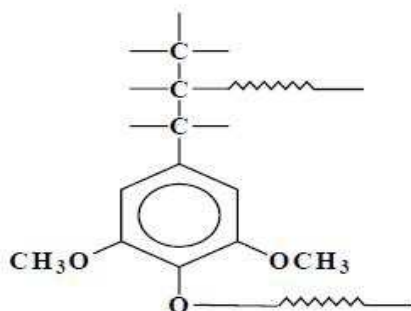


Figura 12 Unidade monomérica da lignina (fenilpropano)
Fonte: KLOCK et al., 2005; SILVA et al., 2009

As ligninas são polímeros fenólicos de ligações cruzadas e amorfos. Sua estrutura aromática lhe fornece maior estabilidade química (MESA-PEREZ, 2004; SILVA et al., 2009). A estrutura química dos principais componentes da lignina são mostrados na Figura 13.

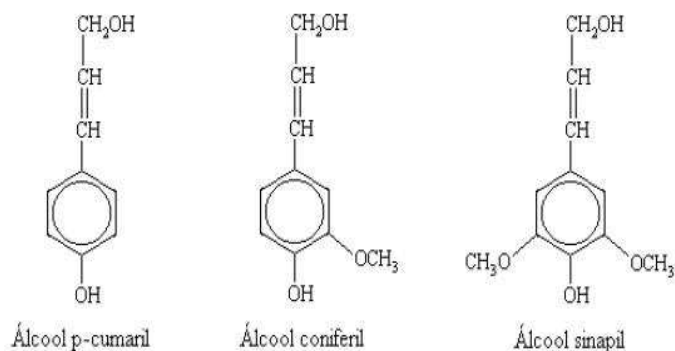


Figura 13 Estrutura dos principais componentes da lignina
 Fonte: MESA-PEREZ, 2004; SILVA et al., 2009

Ao contrário da celulose, que tem uma estrutura totalmente bem definida e conhecida, as ligninas são biopolímeros tri-dimensionais amorfos, com uma estrutura molecular complexa e variável que depende da espécie vegetal, localização, idade da planta, estação do ano, etc. (HERNÁNDEZ-CORDOBA; LOPEZ-GARCIA; KOZAK, 2007). Quando aquecida, a lignina despolimeriza-se na forma monomérica e oligomérica de compostos fenólicos (EFFENDI; GERHAUSER; BRIDGWATER, 2008).

2.7 Materiais adsorventes alternativos

A palavra adsorvente aplica-se usualmente a um sólido que mantém o soluto na sua superfície pela ação física.

Os adsorventes podem ser classificados conforme o tamanho dos poros e de acordo com a sua polaridade. O tamanho dos poros determina a acessibilidade das moléculas do adsorvato ao interior do adsorvente, portanto, a

distribuição de tamanho dos poros é uma importante propriedade na capacidade de adsorção do adsorvente. Já em relação à polaridade, os adsorventes podem ser classificados em polares ou hidrofílicos e apolares ou hidrofóbicos (BABEL; KURNIAWAN, 2003).

Os sólidos adsorventes são materiais que se usam na forma natural ou após tratamento químico ou térmico, destinando-se este a aumentar a superfície específica por meio da criação de novos poros ou de pontos ativos susceptíveis de fixação de certas substâncias. Em geral, possuem alta capacidade de adsorção, elevada especificidade e grande área específica. Embora a maioria dos sólidos possa adsorver em maior ou menor extensão gases, vapor e líquidos, somente alguns são usados em processos industriais (EFFENDI; GERHAUSER; BRIDGWATER, 2008).

Quando se fala em adsorção um material adsorvente, é logo lembrado o carvão ativado. Este se tornou o sólido largamente utilizado como adsorvente para remoção de poluentes em efluentes hídricos em todo o mundo. Devido às suas características próprias, tais como, elevada porosidade, estrutura química e alta área superficial, o carvão ativado possui uma excelente capacidade de adsorver substâncias menores em sua superfície (BABEL; KURNIAWAN, 2003).

Porém, mesmo com todas essas características, o carvão ativado possui algumas sérias desvantagens para processos adsorptivos. Por exemplo, esse material não apresenta seletividade e seu valor de mercado é relativamente alto. Também a reativação desse material, ou seja, a limpeza da sua superfície, para posteriores aplicações, é um processo dispendioso. Além do mais, os métodos de recuperação do carvão, tanto o tratamento térmico como o químico, não conseguem regenerar o material com as mesmas características iniciais, levando a perdas na sua capacidade de adsorção. Por essas razões, atenção especial tem

sido focada em vários outros materiais adsorventes. Em particular, alguns sólidos naturais, tais como polissacarídeos, argilas, biomassa, dentre outros, capazes de remover poluentes de águas contaminadas e com baixo custo de obtenção têm sido largamente pesquisados em todo o mundo (CRINI, 2006). Na maioria das vezes, o uso desses adsorventes alternativos visa à diminuição do custo do processo e à utilização de materiais abundantes provenientes de resíduos industriais e agrícolas.

Estudos recentes têm demonstrado a viabilidade de se utilizar tortas prensadas de sementes na produção de adsorventes. Alguns exemplos encontrados na literatura são tortas de sementes de girassol, nabo forrageiro, algodão na adsorção de corantes (KARAGÖZ et al., 2008; LÁZARO et al., 2008).

2.7.1 Torta de amendoim

O amendoim é a semente comestível da planta *Arachis hypogaea* L. da família *Fabaceae*. Embora confundido com noz, o amendoim é um membro da família da beterraba marinha e seu fruto é do tipo fruto ou vagem. A planta é uma erva, com um caule pequeno e folhas tri-folioladas, com abundante indumento, raiz aprumada, medindo entre 30-50 cm de altura. As flores são pequenas, amareladas e, depois de fecundadas, inclinam-se para o solo e a noz desenvolve-se subterraneamente (SANTOS, 1996).

Originário da América do Sul, o amendoim é de grande importância econômica e está se expandindo no Brasil e no mundo (SANTOS, 1996).

A Figura 14 apresenta o aspecto geral da planta de amendoim na época de florescimento e o fruto no ponto de colheita, respectivamente.



Figura 14 Aspecto geral do florescimento do amendoim (a); fruto pronto para colheita (b)

É uma cultura resistente à seca, de ciclo curto, que se adapta desde climas equatoriais até os temperados.

As sementes de amendoim apresentam uma grande quantidade de óleo (45 a 50%) constituindo-se uma grande fonte de óleo comestível (PERES; FREITAS JÚNIOR; GAZZONI, 2005). Dependendo da qualidade da semente e do método de extração do óleo, obtém-se, como subproduto a torta, que pode conter aproximadamente 40% de proteína.

Por apresentar alto valor nutricional, a torta ou farelo de amendoim podem ser utilizados como suplemento alimentar humano ou animal (DEREJE; UDÉN, 2005), e o farelo empregado como fertilizante, dependendo do teor de nitrogênio que contém (SANTOS, 1996).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Adsorvato

Foi utilizada uma solução estoque de 5000 mgL^{-1} de azul de metileno (C.I. 52015; $\text{MM} = 319,85 \text{ g mol}^{-1}$), a partir da qual foram preparadas as demais soluções usadas no processo de adsorção. O pH foi ajustado com hidróxido de sódio ($\text{NaOH } 0,1\text{M}$) e ácido sulfúrico ($\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,1\text{M}$).

3.2 Obtenção da torta de amendoim

A torta de amendoim foi cedida pela Refinaria Nacional de Petróleo – Fusermann Biodiesel – localizada na cidade de Barbacena - MG, Brasil.

3.3 Preparação do material adsorvente

A torta de amendoim foi moída e submetida a um processo de separação granulométrica para obtenção do material na faixa de 40-60 mesh.

Metade do material adquirido foi submetido a um processo de tratamento térmico, no qual o material foi aquecido por 24 horas a 130°C e, em seguida, foi cozido por 2 horas em água a 80°C . A solução aquosa marrom que resultou do cozimento da torta, contendo fenóis oxidados, foi descartada. Foram eliminados também durante o processo compostos fenólicos solúveis, evitando lançamentos desses compostos na solução, durante o experimento de adsorção (BRASIL et al., 2006; LIMA et al., 2008). Em seguida, o material foi lavado exaustivamente em água destilada e seco a 70°C por 3 horas.

A outra metade do material passou apenas por um processo de secagem a aproximadamente 40°C, para eliminação de umidade.

3.4 Caracterização do adsorvente

O adsorvente foi caracterizado pela análise da microscopia eletrônica de varredura (MEV), termogravimetria (ATG/DTA), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) e potencial zeta.

3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

Foi utilizado um aparelho Leo Evo 40XVP, usando uma tensão de 25 kV. As amostras foram montadas em um suporte *stubs*, com fita de carbono dupla face e colocadas sobre uma película de papel alumínio e cobertas com uma fina camada de ouro, para se tornarem condutivas e melhorar a definição das imagens, em um evaporador (Balzers SCD 050). As análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura, localizado no Departamento de Fitopatologia da Universidade Federal de Lavras.

3.4.2 Termogravimetria - GTA/DTA

As análises foram realizadas em um analisador termomecânico Shimadzu-DTG-60AH. Os experimentos foram realizados com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, e com a faixa de temperatura variando de 25°C (temperatura ambiente) a 900°C, sob atmosfera de nitrogênio. As análises foram realizadas no Centro de Análise e Prospecção Química da Universidade Federal de Lavras.

3.4.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho - FTIR

O material foi analisado por espectroscopia na região do infravermelho e transformada de Fourier (FTIR), em um aparelho Digilab Excalibur, série FTS 3000, com faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} . Os espectros de absorção de IV foram obtidos com pastilhas de KBr. As análises foram realizadas no Centro de Análise e Prospecção Química da Universidade Federal de Lavras

3.4.4 Potencial zeta

O potencial zeta das tortas foi medido utilizando-se um medidor Zeta Meter 3.0⁺, modelo ZM3-D-G (Zeta Meter Inc.). As suspensões dos adsorventes, previamente moídos abaixo de 37 μm , foram sedimentadas/condicionadas em temperatura de 295K por duas horas, no pH selecionado, em provetas de 250mL com a adição de solução $2 \times 10^{-3} \text{molL}^{-1}$ de NaNO_3 , usado como eletrólito indiferente. A tensão aplicada variou no intervalo de 75-200 mV. Tomou-se a média de 20 medições para a representação do potencial medido. As análises foram realizadas na Universidade Federal de Minas Gerais.

3.5 Ensaio de adsorção

3.5.1 Cinética de adsorção

O estudo de cinética de adsorção foi conduzido em um sistema de batelada à temperatura ambiente, utilizando a torta *in natura* (sem tratamento) e a torta com tratamento térmico para determinação do tempo de equilíbrio do

sistema azul de metileno/torta de amendoim. Inicialmente, frascos, contendo 0,05 g dos adsorventes, foram colocados em contato com 10 mL de solução de azul de metileno com concentração de 25 mg L^{-1} em pH 5,5 (pH da solução) sob agitação de 100 rpm, durante 24 horas para a determinação do tempo de equilíbrio. Em intervalos de tempo definidos, alíquotas foram retiradas, centrifugadas (Centrífuga QUIMIS mode Q222TM2) a $1540 \times g$ (3000 rpm) por 5 min. A concentração final do AM na solução foi determinada por espectrofotometria UV/vis em um aparelho Femton modelo 800 XI, no comprimento de onda de 665 nm.

Após a determinação do tempo de equilíbrio, verificou-se a influência do pH no processo de adsorção. Para tanto, foi considerada uma concentração inicial de azul de metileno de 25 mg L^{-1} , uma relação de massa adsorvente (g)/ volume de adsorvato (mL) de 1:200 (0,05 g de torta de amendoim e 10 mL de azul de metileno) e valores de pH de 2,0; 5,5; 7,0 e 10,0.

Depois de determinado o melhor pH no processo de adsorção, foi avaliado o efeito das concentrações iniciais de azul de metileno na porcentagem adsorvida. Para isso, foi utilizado o melhor pH, com uma relação massa adsorvente (g)/ volume de adsorvato (mL) de 1:200 e concentrações iniciais de 25, 50 e 100 mg L^{-1} de azul de metileno.

Como último parâmetro, foi verificada a influência da relação massa adsorvente (g)/volume adsorvato (mL) na proporção de 1:100, 1:200 e 1:1000 (correspondendo a 0,1; 0,05 e 0,01 g de adsorvente) com valores de pH, concentração inicial de azul de metileno otimizadas. As análises foram realizadas em duplicata, visando a garantir a reprodutibilidade dos resultados. A porcentagem de remoção dos corantes foi determinada pela equação 6:

$$\%R = \frac{(C_o - C_t)}{C_o} \times 100 \quad (6)$$

Em que: C_o e C_t são as concentrações de corante inicial e no tempo t , respectivamente.

3.5.2 Isoterma de adsorção

A partir dos parâmetros otimizados pela cinética de adsorção, construiu-se a isoterma. Para tanto, foram preparadas soluções de azul de metileno nas concentrações de 10, 25, 50, 100, 250, 500, 650, 750, 800, 1000, 2000 e 3000 mg L^{-1} , a partir de uma solução estoque de 5000 mg L^{-1} .

A quantidade adsorvida de corante por massa de adsorvente (Q_e) foi determinada pela equação 7:

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e) V}{m} \quad (7)$$

Em que: Q_e (mg g^{-1}) é quantidade de corante adsorvida no equilíbrio, C_o e C_e (mg L^{-1}) são, respectivamente, as concentrações inicial e de equilíbrio do corante na fase líquida; V (L) é o volume de adsorvato e m (g) é massa de adsorvente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização dos materiais adsorvente

4.1.1 Análise Termogravimétrica

As curvas termogravimétricas direta (TG) e diferencial (DTG) da torta de amendoim estão apresentadas nos Gráficos 1 e 2.

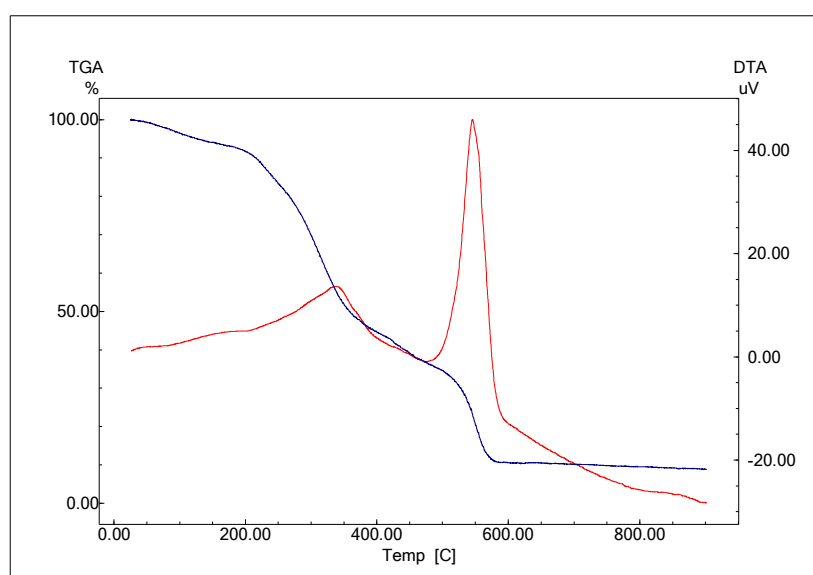


Gráfico 1 Curvas de ATG (%) e DTA (μV) da torta de amendoim *in natura*

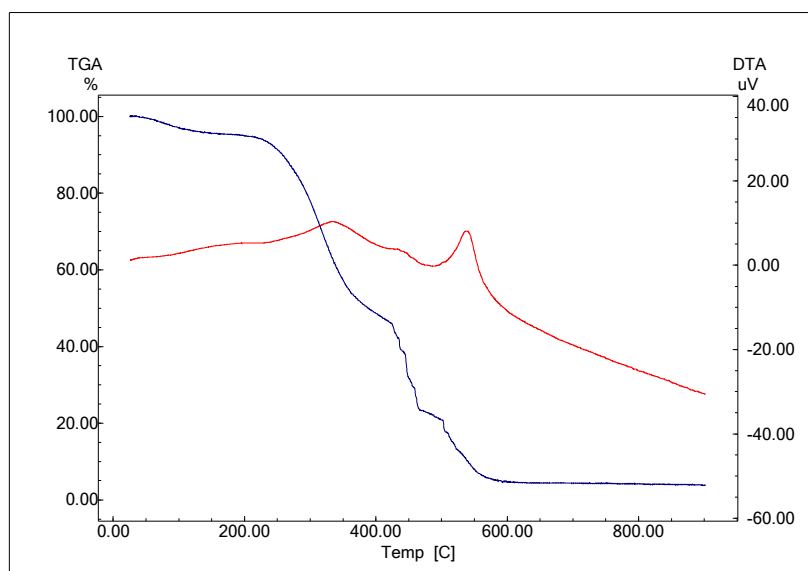


Gráfico 2 Curvas de ATG (%) e DTA (μV) da torta de amendoim com tratamento térmico

Nas curvas de ATG das amostras observam-se três zonas de perda de massa, sendo a primeira em aproximadamente a 100°C , devido a perdas de água e moléculas menores presentes no material. A segunda e a terceira perda são decorrentes de processos de termoconversão dos biopolímeros presentes nos materiais lignocelulósicos (celulose, hemicelulose e extrativos), sendo as hemiceluloses menos resistentes à degradação térmica seguida da celulose e da lignina. A segunda perda de massa é decorrente da degradação das hemiceluloses e celulose ($300\text{-}350^{\circ}\text{C}$) e a terceira pode ser atribuída à lignina (acima de 450°C). As curvas de DTG mostram que os processos de perda de massa são exotérmicos. Pelo DTG, pode-se observar, também, que a maior perda ocorreu na temperatura de aproximadamente 600°C .

4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

As Figuras 15 e 16 apresentam as micrografias das tortas de amendoim *in natura* (TAN) e com tratamento térmico (TAT), respectivamente. Observam-se fibras características de materiais lignocelulósicos, formando um arranjo irregular. Algumas fissuras, que podem contribuir para a adsorção dos corantes, podem ser vistas como indicativo da presença de poros na estrutura do material, as quais podem contribuir para a adsorção dos corantes.

Observa-se também que, após o tratamento térmico, o material apresentou uma estrutura mais fibrosa, com orifícios maiores, sugerindo dessa forma, que esse tratamento tenha removido compostos da superfície da torta natural.

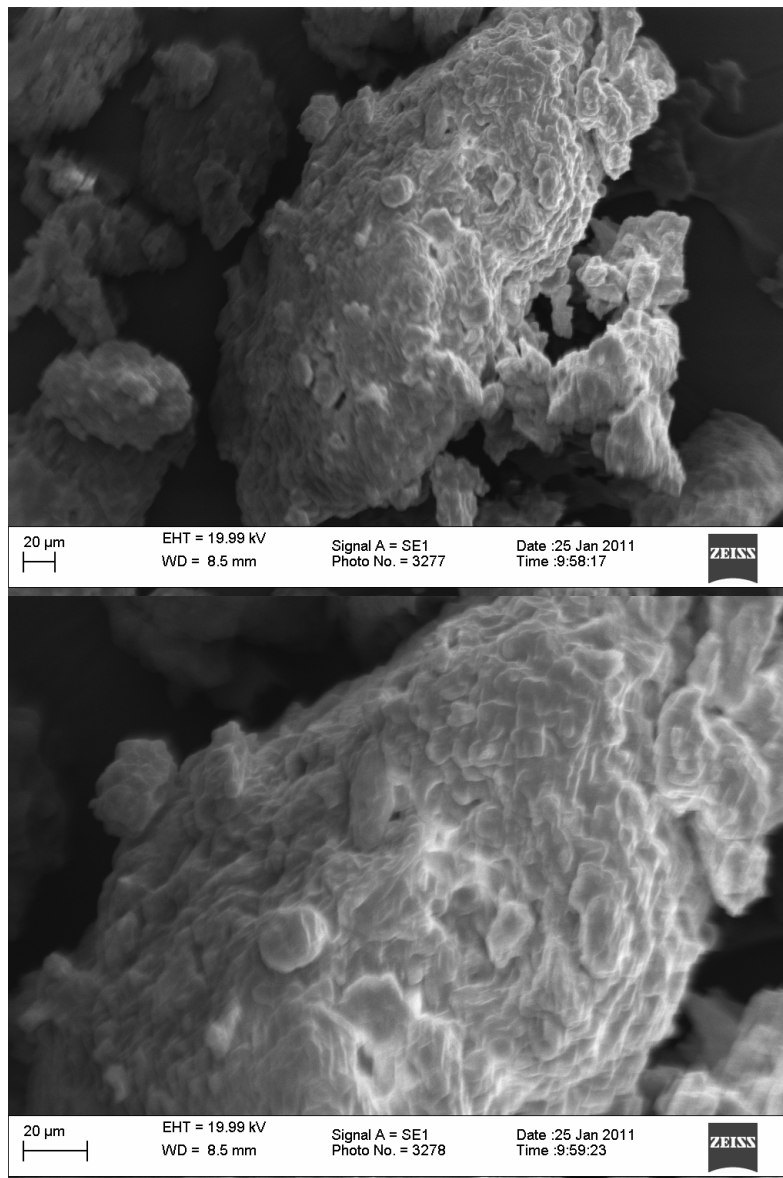


Figura 15 Micrografia da torta de amendoim *in natura*

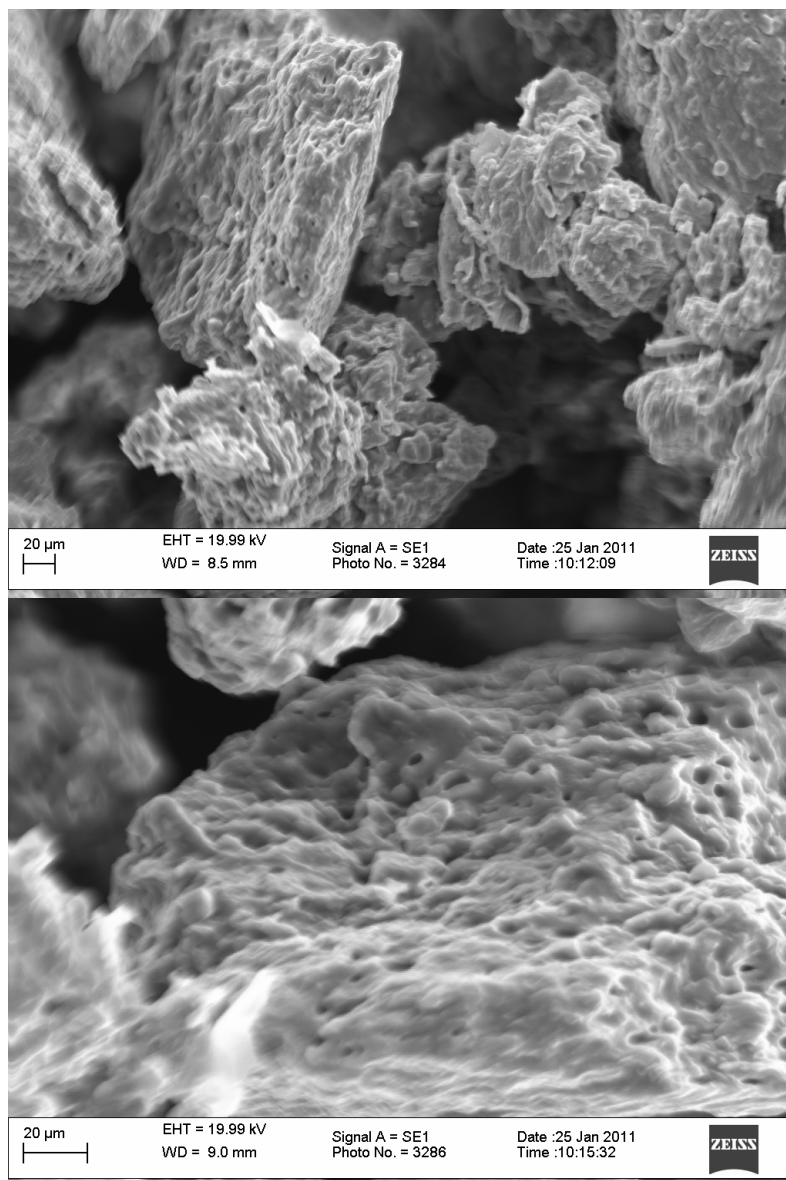


Figura 16 Micrografia da torta de amendoim com tratamento térmico

4.1.3 Potencial zeta

A medida do potencial zeta revela a carga superficial do adsorvente em determinado valor de pH, permitindo, assim, estimar, se, nessas condições, a adsorção de cátions ou ânions é favorecida. O potencial zeta dos materiais adsorventes usados neste trabalho está apresentado no Gráfico 3.

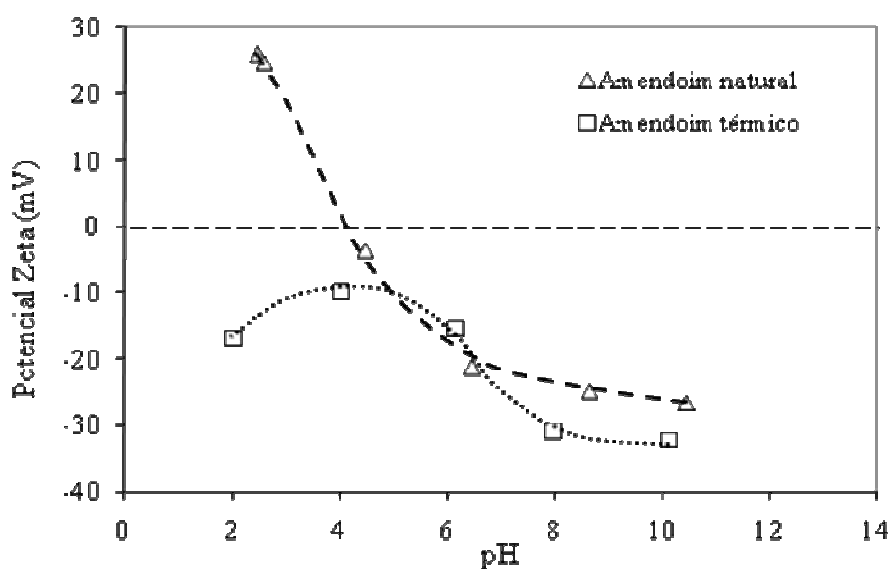


Gráfico 3 Potencial zeta da torta dos materiais adsorventes

Observa-se que a superfície da torta de amendoim com tratamento térmico apresentou potencial zeta negativo em toda faixa de pH e, por isto, sua superfície apresenta grande afinidade por cátions. O potencial zeta negativo

pode surgir de grupos funcionais ácidos, como grupos carboxílicos e hidroxilas fenólicas (ALKAN; DOGAN; ABAK, 2008).

Os valores do potencial zeta variam de -17 a -32,4 mV e, dessa forma, é possível verificar que a superfície da torta de amendoim tratada termicamente, empregada nos estudos de adsorção não apresenta um valor definido de pH que denota o ponto de carga zero (pH_{zpc}), no qual a superfície do adsorvente é neutra. É possível verificar ainda que o potencial zeta diminuiu com o aumento do pH, o que demonstra que uma elevação do pH favoreceria a adsorção de cátions, mostrando que os dados encontrados corroboram com aqueles encontrados na literatura (DOGAN; ALKAN; ONGANER, 2000).

Para a torta in natura, observou-se que a superfície apresentou carga negativa em pH acima de 4, assim sendo, valores menores que esse pH irão favorecer a adsorção de ânions e conseqüentemente moléculas catiônicas serão pouco adsorvidas, confirmando mais uma vez os dados encontrados na literatura (DOGAN; ALKAN; ONGANER, 2000).

4.1.4 Espectrometria na região do infravermelho

No Gráfico 4, estão apresentados os espectros de FTIR de TAN e TAT. Observa-se uma banda larga em 3400 cm^{-1} associada a estiramentos de grupos hidroxilas. A banda 2924 cm^{-1} é decorrente de vibrações de estiramentos simétricos e assimétricos de grupos $-\text{CH}_2-$. A banda a 2854 cm^{-1} está associada a estiramentos de grupos $-\text{CH}-$ presentes no material. A banda em 1750 cm^{-1} corresponde à ligação $\text{C}=\text{O}$ de ácidos carboxílicos. A banda a 1674 cm^{-1} corresponde à vibração dos estiramentos de ligações $\text{C}=\text{C}$ e a banda a 1550 cm^{-1} confirmam a presença de ligações $\text{C}=\text{C}$ aromáticas. As bandas entre $1300 - 1000\text{ cm}^{-1}$ estão relacionadas a ligações $\text{C}-\text{O}$ de grupos fenólicos e ácidos; já a banda

a 1070 cm^{-1} é associada aos grupos O-CH_2 (SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2006; Vieira et al., 2012). Esses resultados mostram que o corante catiônico AM pode se ligar a esses biossorventes através de interações com os grupos fenólicos e ácidos.

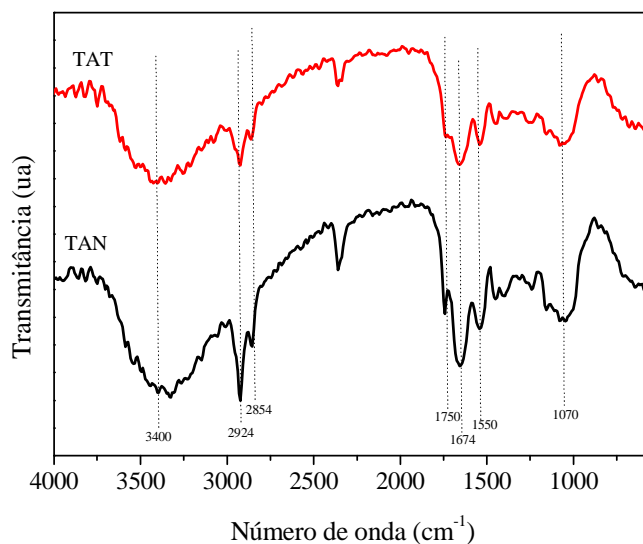


Gráfico 4 Espectros de infravermelho (FTIR) das tortas de amendoim *in natura* (TAN) e com tratamento térmico (TAT)

4.2 Parâmetros de análise da adsorção

4.2.1 Cinética de adsorção

O estudo da influência do tempo de contato na remoção do corante azul de metileno foi estudado com a concentração inicial de 50 mgL^{-1} ; relação de massa de adsorvente por volume do corante de 1:200 (0,05 g de adsorvente e 10 mL de adsorvato) e $\text{pH} = 5,5$. A cinética de adsorção foi inicialmente conduzida por um período de 24h. Os resultados encontram-se no Gráfico 5.

Observa-se que o equilíbrio de adsorção foi atingido antes de seis horas, com remoção de 90% para a torta *in natura* e 95% para a torta com tratamento térmico. Para os experimentos posteriores, os materiais foram deixados em contato com a solução dos contaminantes por 6 horas, para assegurar o equilíbrio do sistema.

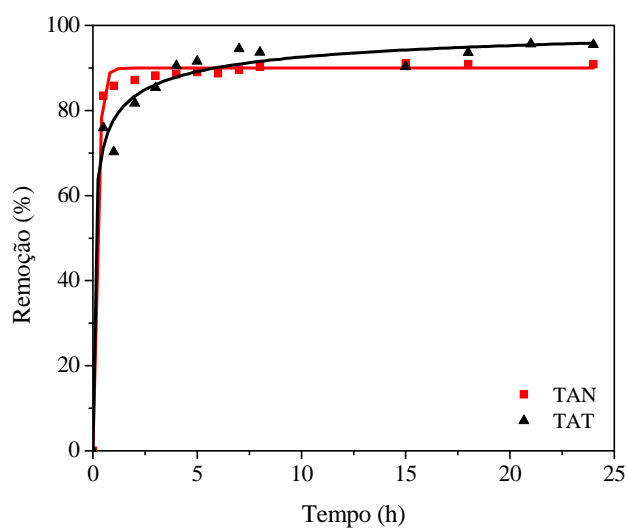


Gráfico 5 Cinética de 24 horas da adsorção de azul de metileno para a torta *in natura* e com tratamento térmico

a) Influência do pH inicial da solução

A adsorção de corantes pode ser influenciada tanto pela carga superficial do material adsorvente quanto pelo grau de ionização do corante, que, por sua vez, é influenciado pelo pH. O valor do pH da solução do corante pode exercer influência sobre o processo global de adsorção e, particularmente, na capacidade de adsorção do adsorvente. Portanto, sendo o pH um dos fatores que mais influenciam o processo de adsorção, o estudo foi realizado a fim de se determinar o melhor pH para a construção da isoterma. O Gráfico 6 apresenta os resultados.

Para a adsorção de azul de metileno, observa-se que nos pH's 7 e 10 foram obtidos os melhores resultados. A torta que passou por um tratamento térmico (Gráfico 6B) apresentou melhores porcentagens de adsorção para esse corante no pH 10. Isso pode ser resultado da desprotonação dos grupos funcionais da estrutura do adsorvente, em que essas moléculas se comportam como cargas negativas e começam a atrair a carga positiva do corante AM, ou seja, a superfície do adsorvente fica carregada mais negativamente (FAROOQ et al., 2010). Essa elevação na porcentagem de remoção também pode estar associada a um aumento dos sítios adsorventes nas superfícies dos materiais lignocelulósicos, pois sabe-se que a fibra bruta apresenta baixa capacidade de adsorção devido à presença de compostos orgânicos solúveis e a sua ativação pode promover a eliminação desses compostos (WAN-NGAH; HANAFIAH, 2008).

Já em pH 2, para ambos os materiais, a porcentagem de adsorção foi inferior. Em pH 2, a superfície da torta pode estar associada com os íons H_3O^+ que poderiam estar limitando a aproximação do AM, que é um corante catiônico, como resultado de forças repulsivas (ROYER, 2008).

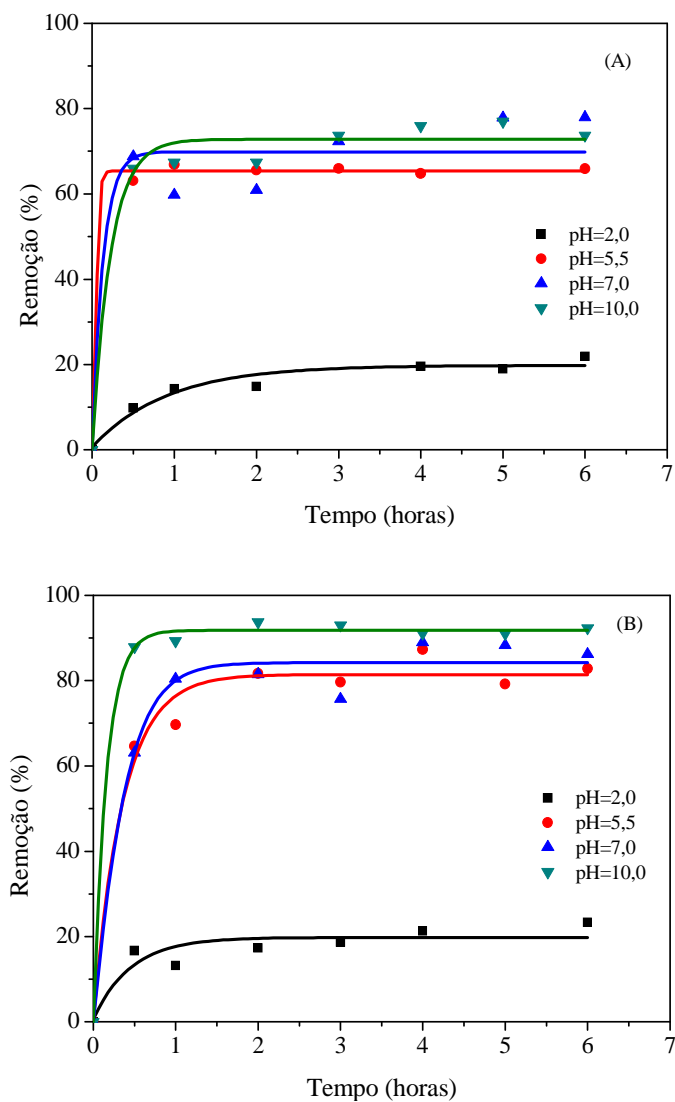


Gráfico 6 Influência do pH na remoção do corante AM pela torta *in natura* (A) e pela torta com tratamento térmico (B) – Condições: concentração inicial de 50 mgL^{-1} ; relação 1:200 de massa de adsorvente: volume de solução AM (mL)

b) Influência da relação massa de adsorvente/volume de adsorvato

A taxa de adsorção depende da força motriz por unidade de área. Nesse caso, desde que a concentração inicial da solução e as outras variáveis do sistema permaneçam constantes, aumentando a massa de adsorvente, aumenta-se a área de superfície para adsorção e, conseqüentemente, a taxa de adsorção também sofre elevação (EL-GEUNDI, 1991). O Gráfico 7 apresenta os resultados obtidos.

Observa-se que a capacidade de adsorção dos materiais foi superior para a remoção de azul de metileno. A relação de 1:1000 apresentou a menor capacidade para remover o corante azul de metileno em solução, possivelmente devido à menor quantidade de material adsorvente em solução, ocorrendo a saturação dos sítios mais rapidamente. Já para a relação de 1:100, a porcentagem de remoção foi maior devido ao aumento da quantidade de sítios de adsorção.

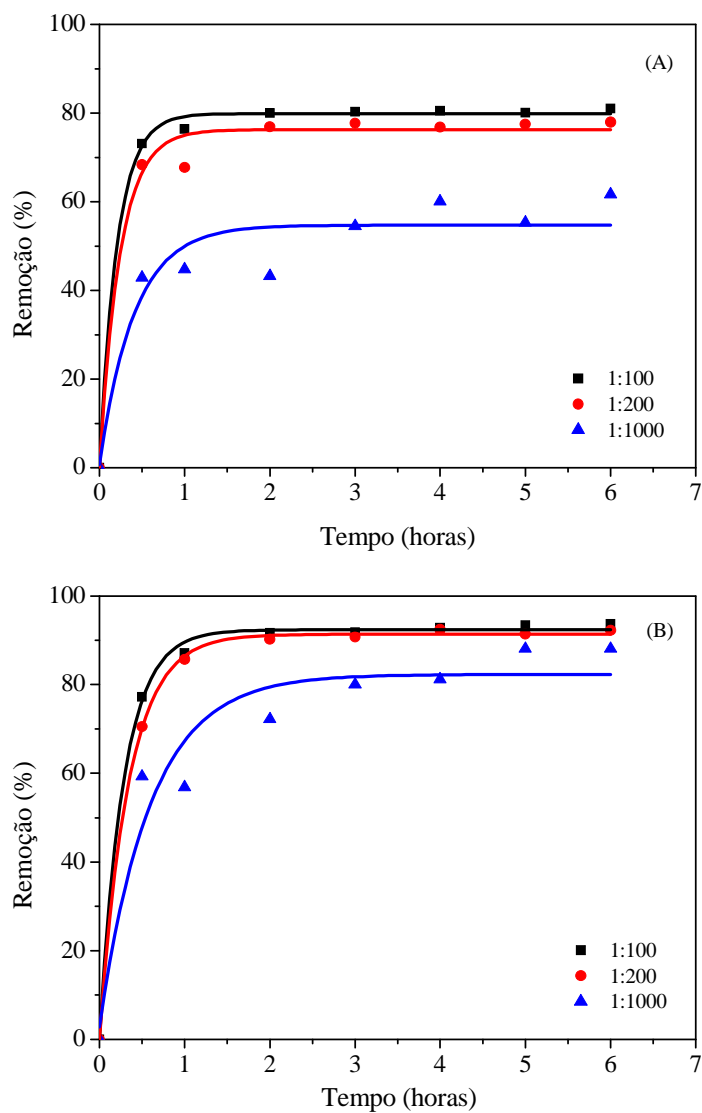


Gráfico 7 Influência da relação massa de adsorvente (g)/ volume de solução (mL) na remoção do corante AM pela torta *in natura* (A) e pela torta com tratamento térmico (B) – Condições: concentração inicial de 50 mg L⁻¹; pH 10

c) Influência da concentração inicial da solução

O Gráfico 8 apresenta a influência da concentração inicial de adsorvato na adsorção. Pelos dados, é possível observar que, para a torta que foi submetida a tratamento (B), a porcentagem de adsorção foi maior que na torta *in natura*.

Com o aumento da concentração inicial de 25 para 100 mg L⁻¹, aumentou-se a eficiência de adsorção nas tortas de amendoim. Isso pode advir do fato de que, nas baixas concentrações, existe ainda uma quantidade de locais disponíveis para que ocorresse a adsorção. Ao aumentar a concentração inicial do corante, mais espécies podem estar distribuídas na superfície do adsorvente, o que contribui para uma maior formação de ligações químicas adsorvente/adsorvato, fato que levou a uma maior porcentagem de corante adsorvido.

Porém, o aumento da concentração inicial de 50 para 100 mg L⁻¹ não afetou significativamente a adsorção de azul de metileno sobre os adsorventes.

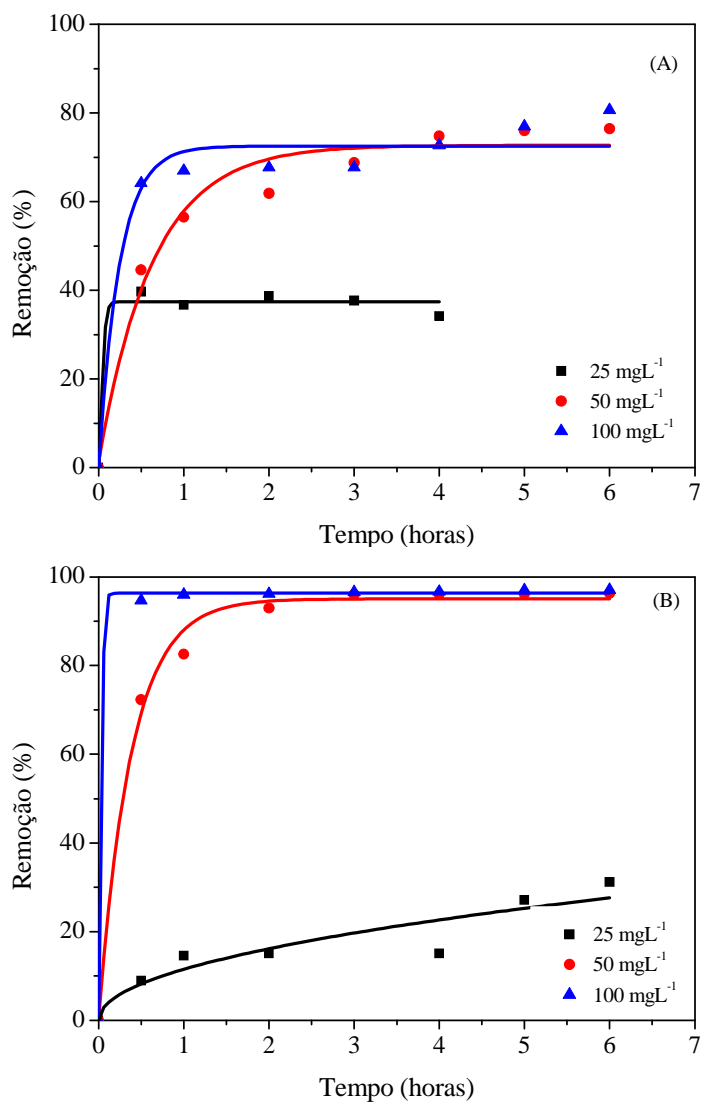


Gráfico 8 Influência da concentração inicial na remoção do corante AM pela torta *in natura* (A) e pela torta com tratamento térmico (B) – Condições: relação m/v de 1:100; pH 10

d) Estudo cinético

Os dados experimentais foram analisados usando-se os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Equação 8) (LAGERGREN, 1898) e de pseudo-segunda ordem (Equação 9) (HO; McKAY, 1999), em que Q_e e Q_t são as capacidades de adsorção no equilíbrio e em um determinado tempo (mgg^{-1}), respectivamente; k_1 e k_2 são as constantes de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem, respectivamente, e t o tempo em horas.

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (8)$$

$$Q_t = \frac{Q_e^2 k_2 t}{1 + Q_e k_2 t} \quad (9)$$

Foram obtidos parâmetros cinéticos do processo de adsorção do corante azul de metileno sobre a torta *in natura* e com tratamento térmico, utilizando-se o programa Sigma plot com as equações não linearizadas para cada modelo (Tabela 2). A avaliação quantitativa dos modelos foi realizada por comparação dos coeficientes de correlação (R). Os dados foram obtidos utilizando-se as seguintes condições: pH=10, relação $m_{\text{adsorvente}}/V_{\text{adsorvato}} = 1:100$, concentração inicial 100 mgL^{-1} .

Tabela 2 Parâmetros cinéticos para a adsorção do azul de metileno.

	In natura	Tratamento
Primeira ordem		
Q _e	8,1478	7,5194
k ₁	18,7845	31,21
R	0,9781	0,9837
Segunda ordem		
Q _e	8,4828	7,7021
k ₂	3,9574	9,5887
R	0,9881	0,9920

De acordo com os dados apresentados, observa-se que o processo de adsorção segue o modelo de pseudo-segunda ordem. Segundo Moreira et al. (2009), o modelo de pseudo-segunda ordem considera que a etapa limitante do processo de adsorção envolve forças de valência por meio do compartilhamento ou da troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato.

e) Isotherma de adsorção

As isotermas de adsorção foram obtidas utilizando-se as condições otimizadas: pH 10, na relação $m_{\text{adsorvente}}/v_{\text{adsorvato}} = 1:100$. O Gráfico 9 mostra as isotermas de adsorção do azul de metileno (AM) na torta *in natura* (TAN) e com tratamento térmico (TAT).

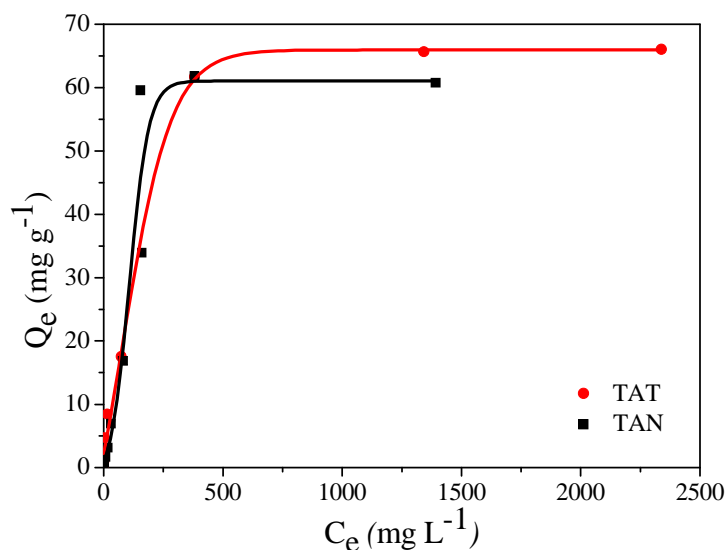


Gráfico 9 Isoterma de adsorção do AM sobre a torta *in natura* (TAN) e com tratamento térmico (TAT)

As isotermas de adsorção foram avaliadas utilizando-se os modelos de Langmuir e Freundlich. A isoterma de Langmuir pressupõe que a remoção de azul de metileno ocorre em uma superfície homogênea com sítios de energia uniforme, por adsorção em monocamada. Por outro lado, a isoterma de Freundlich considera a heterogeneidade da superfície e uma distribuição exponencial de sítios ativos.

Os dados foram analisados pelo programa Sigma plot pelas equações não linearizadas. Os resultados demonstram que o equilíbrio de todos os adsorventes é melhor interpretado pelo modelo de Langmuir, conforme dados apresentados na Tabela 3. As isotermas obtidas podem ser classificadas, de acordo com a IUPAC, como do tipo I, para adsorções em monocamadas. Esse tipo de isoterma indica que adsorvato e adsorvente têm alta afinidade.

Tabela 3 Parâmetros físico-químicos de adsorção obtidos a partir dos ajustes aos modelos de Langmuir e de Freundlich para torta de amendoim *in natura* (TAN), torta de amendoim com tratamento térmico (TAT) e carvão ativado (CA).

Modelo		TAN	TAT	CA*
Experimental	$Q_m(\text{m g g}^{-1})$	61,5	66,0	79,8
	$Q_m(\text{m g g}^{-1})$	69,0	73,7	92,4
Langmuir	$K (\text{L m g}^{-1})$	0,0051	0,0068	0,010
	R	0,9850	0,9894	0,9850
	n	1,7890	5,781	2,440
Freundlich	$K_f(\text{m g}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1})$	1,593	0,331	6,09
	R	0,9571	0,9537	0,9670

* Vieira, et al., 2012

Pelos dados apresentados na Tabela 3, é possível observar que a TAT apresentou uma maior capacidade de adsorção ($73,7 \text{ m g g}^{-1}$) do que a TAN que apresentou ($69,0 \text{ m g g}^{-1}$). Quando se comparam os valores de Q_m de TAN, TAT e CA, pode-se dizer que as capacidades de adsorção das mesmas foram próximas. Sendo a torta um material disponível e de baixo custo, pode-se dizer que a mesma poderia ser usada como um adsorvente alternativo para a remoção de corantes em soluções aquosas.

A Tabela 4 apresenta alguns valores de quantidade máxima adsorvida de materiais oriundos de biomassa.

Tabela 4 Valores de capacidade máxima de adsorção encontrados na literatura.

Adsorvente	Capacidade máxima de adsorção (mg g⁻¹)	Referência
Farelo de trigo	185,2	Özer e Dursan (2007)
Casca de amendoim	161,3	Özer, Dursun e Ozer (2007)
Torta de amendoim: <i>in natura</i>	69,0	Dados desse trabalho
com tratamento térmico	73,7	
Fibras de <i>luffa cylindrica</i>	52	Dermir et al. (2008)
Casca de maracujá amarelo	44,7	Pavan et al. (2008)
Casca de avelã	41,3	Ferrero (2007)
Lodo de papel	35,18	Hojamberdiev et al. (2008)
Torta de macaúba: <i>in natura</i>	27,75	Vieira et al (2012)
Com tratamento térmico	33,06	
Casca de limão	29	Kumar e Porkodi (2006)
Algas marinhas	5,23	Cengiz e Cavas (2008)

f) Determinação da área específica dos adsorventes

A determinação da superfície específica de sólidos adsorventes usando a adsorção de azul de metileno, tem sido aplicada para carvão ativado e também para argilas (KAEWPRASIT et al., 1998). Desde que o processo de adsorção tenha sido bem descrito para o modelo Langmuir, e também conhecida a área ocupada por uma molécula de azul de metileno adsorvido, a capacidade de adsorção (pela cobertura completa da monocamada) pode ser usada para avaliar a área disponível. A área da molécula de azul de metileno é 130 \AA^2 como é frequentemente citado na literatura (BESTANI et al., 2008). A equação 10 pode ser usada para estimar a área superficial específica (S) dos adsorventes *in natura* (TAN) e com tratamento térmico (TAT) em que

$$S = Q_m \frac{N_A}{MM_{AM}} \sigma_{AM} \quad (10)$$

Em que Q_m é a capacidade de adsorção, N_A é o número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), MM_{AM} é a massa molar da molécula de azul de metileno ($319,85 \text{ g mol}^{-1}$) e σ_{AM} é a área ocupada por uma molécula de azul de metileno adsorvido (130 \AA^2). A Tabela 5 apresenta o valor estimado da área superficial específica para os adsorventes

Tabela 5 Área superficial específica da torta *in natura* (TAN), com tratamento (TAT) e do carvão ativado (CA).

Adsorvente	TAN	TAT	CA*
S (m ² g ⁻¹)	168,9	180,4	195,3

* Vieira, et al., 2012

Observa-se, pelos dados apresentados na Tabela 4, que a TAT apresentou uma área superficial superior a TAN. Observa-se também que, por um simples tratamento térmico, foi possível obter um material com elevada área superficial.

5 CONCLUSÃO

Para a adsorção do corante azul de metileno, os melhores parâmetros de adsorção foram a concentração inicial de 100 mg L^{-1} , relação massa de adsorvente (g)/volume de solução do azul de metileno (mL) de 1:100 e $\text{pH} = 10$. O tempo de equilíbrio foi de 6 horas.

O pH foi o parâmetro que mais influenciou o processo de adsorção, já que a variação desse parâmetro modificou a carga superficial do adsorvente e o grau de dissociação do corante azul de metileno. A remoção do azul de metileno foi aproximadamente de 77,5% e 97,2% para a torta de amendoim “*in natura*” e “*térmico*”, respectivamente.

As isotermas de ambas as tortas seguiram o modelo de Langmuir, sendo que a quantidade máxima adsorvida (Q_m) foi de $69,0 \text{ mg g}^{-1}$ para a torta de amendoim “*in natura*” e $73,7 \text{ mg g}^{-1}$ para a torta de amendoim “*térmico*”.

A utilização do adsorvente na remoção do corante azul de metileno proveniente de efluentes de descartes da indústria têxtil apresenta-se como um promissor estudo, podendo ser um passo importante para as empresas na busca de alcançar a sustentabilidade em relação ao seu consumo de água e aos impactos gerados pelos descartes desses efluentes.

Apesar de apresentar uma menor capacidade de remoção do corante azul de metileno, em relação aos adsorventes tradicionais, como carvão ativado, a utilização da torta de amendoim “*in natura*”, ainda assim, merece destaque como adsorvente, já que, devido a sua abundância em refinaria de biodiesel, é um material de baixo custo quando comparado a outros adsorventes, o que torna seu uso viável. Além disso, a torta de amendoim passou somente por tratamento térmico, o que mostra o seu potencial como adsorvente.

REFERÊNCIAS

- ABRAHANT, E. N. **Dyes and their intermediates**. London: E. Arnold, 1977. 265 p.
- AL-DEGS, Y. et al. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. **Water Research**, New York, v. 34, n. 3, p. 927-935, Mar. 2000.
- AL-GHOUTI, M. A. et al. The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. **Journal of Environmental Management**, New York, v. 69, n. 3, p. 229-238, June 2003.
- ALKAN, M.; DOGAN, M.; ABAK, H. Biosorption of methylene blue from aqueous solutions by hazelnut shells: equilibrium, parameters and isotherms. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 192, n. 1, p. 141-153, 2008.
- ALLEN, S. J. et al. Comparison of optimized isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. **Bioresource Technology**, Essex, v. 88, n. 1, p. 143-152, Feb. 2003.
- ASKU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. **Process Biochemistry**, London, v. 40, n. 3/4, p. 997-1026, June 2005.
- BABEL, S.; KURNIAWAN, A. Low-cost adsorbents for heavy metal uptake from contaminated water: a review. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 97, n. 1/3, p. 219-243, June 2003.
- BALDISSARELLI, V. Z. **Estudo da adsorção do corante reativo preto 5 sobre carvão ativado**: caracterização do adsorbente e determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos. 2006. 117 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2006.
- BASIBUYUK, M.; FORSTER, C. F. An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) on to live activated sludge system. **Process Biochemistry**, London, v. 38, n. 9, p. 1311-1316, Sept. 2003.

BESTANI, N. et al. Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant. **Bioresource Technology**, Essex, v. 99, n. 17, p. 8441-8444, 2008.

BHATNAGAR, A.; JAIN, A. K. A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water. **Journal of Colloid Interface Science**, New York, v. 281, n. 1, p. 49-55, Mar. 2005.

BRASIL, J. L. et al. Statistical design of experiments as a tool for optimizing the batch conditions to Cr(VI) biosorption on *Araucaria angustifolia* wastes. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 133, n. 1, p. 143-153, 2006.

BRIDGWATER, A. V. **Fast pyrolysis of biomass: a handbook**. Aston: Aston University, 2002. v. 2, 432 p.

CATANHO, M. et al. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 5, p. 983-989, set./out. 2006.

CENGIZ, S.; CAVAS, L. Removal of methylene blue by invasive marine seaweed: *Caulerpa racemosa* var. *cylindracea*. **Bioresource Technology**, Essex, v. 99, n. 7, p. 2357-2363, July 2008.

CHAVES, J. A. P. **Adsorção de corantes têxteis sobre quitosana: condições, modelagem e otimização**. 2009. 120 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

CHOY, K. K. H.; McKAY, G.; PORTER, J. F. Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. **Resources, Conservation and Recycling**, Amsterdam, v. 27, n. 1, p. 57-71, Feb. 1999.

COSTA, A. E. da. **Adsorção e purificação de corantes naturais com sílica amorfa**. 2005. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. **Bioresource Technology**, Essex, v. 97, n. 9, p. 1061-1085, Sept. 2006.

CRINI, G.; PEINDY, H. N. Adsorption of C.I.: basic blue 9 on cyclodextrin-based material containing carboxylic groups. **Dyes and Pigments**, London, v. 70, n. 3, p. 204-211, June 2005.

DEMIR, H. et al. Dye adsorption behavior of *Luffa cylindrica* fibers. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 153, n. 1/2, p. 389-394, Apr. 2008.

DEREJE, M.; UDÉN P. The browsing dromedary camel II: effect of protein and energy supplementation on milke yield. **Animal Feed Science and Technology**, Amsterdam, v. 121, n. 3/4, p. 309-317, Mar./Apr. 2005.

DOGAN, M.; ALKAN, M.; ONGANER, Y. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto perlite. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 120, n. 3/4, p. 229-248, Aug. 2000.

DOGAN, M. et al. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 109, n. 1, p. 141-148, Feb. 2004.

EFFENDI, A.; GERHAUSER, H.; BRIDGWATER, A. V. Production of renewable phenolic resins by thermochemical conversion of biomass: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, New York, v. 12, n. 8, p. 2092-2116, Aug. 2008.

EL-GEUNDI, M. S. Colour removal from textile effluents by adsorption techniques. **Water Research**, New York, v. 25, n. 3, p. 271-273, Feb. 1991.

FAROOQ, U. et al. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents: a review of the recent literature. **Bioresource Technology**, Essex, v. 101, n. 14, p. 5043-5053, 2010.

FERRERO, F. Dye removal by low cost adsorbents: hazelnut shells in comparison with wood sawdust. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 142, n. 1, p. 144-152, Feb. 2007.

FREUNDLICH, H. Adsorption in solution. **Physikalisch Chemie**, Am Hubland, v. 57, p. 384-410, 1906.

FU, Y.; VIRARAGHAVAN, T. Removal of Congo Red from an aqueous solution by fungus *Aspergillus Niger*. **Advances in Environmental Research**, London, v. 7, n. 1, p. 239-247, Feb. 2002.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 71-78, jan./fev. 2000.

GUPTA, V. K.; SUHAS application of low cost adsorbents for dyes removal: a review. **Journal of Environmental Management**, New York, v. 90, n. 8, p. 2313-2342, Aug. 2009.

HAMEED, B. H.; DIN, A. T. M.; AHMAD, A. L. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 141, n. 3, p. 819-825, Mar. 2007.

HAQUE, M. A.; SHAMSUD-DIN, M.; HAQUE, M. The effect of aqueous extracted wheat bran on the baking quality of biscuit. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 37, n. 4, p. 453-462, Apr. 2002.

HERNÁNDEZ-CORDOBA, M.; LOPEZ-GARCIA, I.; KOZAK, J. Use of membrane micropumps for introducing the sample solution in flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, London, v. 71, n. 3, p. 1369-1374, June 2007.

HO, Y. S.; CHIANG, C. C. Sorption studies of acid dye by mixed sorbents. **Adsorption**, Heidelberg, v. 7, n. 1, p. 139-147, Apr. 2001.

HO, Y. S.; CHIANG, C. C.; HSU, Y. C. Sorption kinetics for dye removal from aqueous solution using activated clay. **Separation Science and Technology**, New York, v. 36, n. 11, p. 2473-2488, Nov. 2001.

HO, Y. S. et al. Sorption of lead ions from aqueous solution using tree fern as a sorbent. **Hydrometallurgy**, Amsterdam, v. 73, n. 1, p. 55-61, 2004.

HO, Y. S.; McKAY, G. Application of kinetic models to the sorption of copper (II) on to peat. **Adsorption Science and Technology**, London, v. 20, n. 8, p. 797-815, Aug. 2002.

_____. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, London, v. 34, n. 5, p. 451-465, May 1999.

_____. Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents. **Process Biochemistry**, London, v. 38, n. 7, p. 1047-1061, July 2003.

_____. Sorption of copper (II) from aqueous solution by peat. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 158, n. 1, p. 77-97, Feb. 2004.

- HO, Y. S.; NG, J. C. Y.; McKAY, G. Removal of lead (II) from effluents by sorption on peat using second-order kinetics. **Separation Science and Technology**, New York, v. 36, n. 2, p. 241-261, Mar. 2001.
- HOJAMBERDIEV, M. et al. Preparation and sorption properties of materials from paper sludge. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 151, n. 2/3, p. 710-719, Feb./Mar. 2008.
- INDEX coulor. Bradford: Society of Dyes and Colourists; American Association of Textile Chemists and Coulorists, 2002. Disponível em: <<http://www.sdc.org.uk>>. Acesso em: 10 jun. 2011.
- KAEWPRASIT, C. et al. Application of methylene blue adsorption to cotton fiber specific surface area measurement: part I, methodology. **The Journal of Cotton Science**, Baton Rouge, v. 2, n. 1, p. 164-173, Apr. 1998.
- KARAGÖZ, S. et al. Activated carbons from waster biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. **Bioresource Technology**, Essex, v. 99, n. 14, p. 6214-6222, 2008.
- KLOCK, U. et al. **Química da madeira**. 3. ed. Curitiba: UFPR, 2005. 86 p.
- KUMAR, K. V.; PORKODI, K. Relation between some two- and three-parameter isotherm models for the sorption of methylene blue onto lemon peel. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 138, n. 3, p. 633-635, Mar. 2006.
- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 78-82, jan./fev. 2002.
- LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe, *Kunliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, Stockholm, v. 24, n. 4, p. 1-39, 1898.
- LAMBRECHT, R. **Adsorção do corante azul 5G em carvão ativado e em xisto retortado**. 2007. 99 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2007.
- LANGMUIR, I. Adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 40, p. 1361-1403, 1918.

LÁZARO, D. A. et al. Performance of cold-pressed cake from *Raphanus sativus* (L.Var.) oilseeds, a solid residue from biodiesel production, as adsorbent for basic dyes. **International Journal of Chemical Engineering**, Cairo, v. 1, n. 1, p. 289-302, 2008.

LEÃO, M. M. D. et al. **Controle ambiental na indústria têxtil: acabamento de malhas**. Belo Horizonte: Minas Ambiente, 2002. 356 p.

MARMITT, S.; PIROTTA, L. V.; STÜLP, S. Aplicação de fotólise direta e UV/H₂O₂ a efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 2, p. 384-388, mar./abr. 2010.

MARTIN, M. J. et al. Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 94, n. 3, p. 231-239, June 2003.

MATERIAL safety data sheet. Disponível em:
<<http://www.usp.org/PT/products/MSDS>>. Acesso em: 10 maio 2011.

MATYJAS, E.; RYBICKI, E. Novel reactive read dyes. **Autex Research Journal**, Todz, v. 3, n. 2, p. 1-6, 2003.

McKAY, G. Adsorption of dyestuffs from aqueous solutions with activates carbon I: equilibrium and batch contact-time studies. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, London, v. 32, n. 7/12, p. 759-772, 1982.

MESA-PEREZ, J. M. **Testes em uma planta de pirólise rápida de biomassa em leito fluidizado: critérios para sua otimização**. 2004. 162 p. Tese (Doutorado em Construções Rurais e Ambiente) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

MOHAN, D. et al. Removal of dyes from wastewater using fly ash, a low-cost adsorbent. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 41, n. 15, p. 3688-3695, 2002.

MOREIRA, S. A. et al. Remoção de metais de solução aquosa usando bagaço de caju. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 7, p. 1717-1722, dez. 2009.

- MUTHURAMAN, G. et al. Extraction and recovery of methylene blue from industrial wastewater using benzoic acid as an extractant. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 163, n. 1, p. 363-369, Jan. 2009.
- NAMANE, A. et al. Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with $ZnCl_2$ and H_3PO_4 . **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 119, n. 1/3, p. 189-194, Mar. 2005.
- NANDI, K. K.; GOSWAMI, A.; PURKAIT, M. K. Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: kinetic and equilibrium studies. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 23, n. 42, p. 583-490, Jan. 2008.
- OXSPRING, D. A. et al. Decolourisation and metabolism of the reactive textile dye, Remazol Black B, by an immobilized microbial consortium. **Biotechnology Letters**, Dordrecht, v. 18, n. 5, p. 527-530, Sept. 1996.
- ÖZACAR, M.; SENGIL, I. A. Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 98, n. 1/3, p. 211-224, June 2003.
- ÖZCAN, A. S.; ÖZCAN, A. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 276, n. 1, p. 39-46, 2004.
- ÖZER, A.; DURSUN, G. Removal of methylene blue from aqueous solution by dehydrated wheat bran carbon. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 146, n. 1/2, p. 262-269, Feb. 2007.
- ÖZER, D.; DURSUN, G.; ÖZER, A. Methylene blue adsorption from aqueous solution by dehydrated peanut hull. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 144, n. 1/2, p. 171-179, Feb. 2007.
- PAVAN, F. A. et al. Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 150, n. 3, p. 703-712, Mar. 2008.
- _____. Use of Ponkan mandarin peels as biosorbent for toxic metals uptake from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 137, n. 1, p. 527-533, 2006.

PERES, R. R.; FREITAS JÚNIOR, E.; GAZZONI, D. L. Biocombustíveis: uma oportunidade para o agronegócio brasileiro. **Revista de Política Agrícola**, Brasília, ano 14, n. 1, p. 31-41, jan./mar. 2005.

PIERCE, J. Colour in textile effluents: the origins of the problem. **Journal of the Society of Dyers Colourists**, Bradford, v. 110, n. 1, p. 131-134, 1994.

RAFATULLAH, M. et al. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 177, n. 1/3, p. 70-80, 2010.

RAY, A. K. et al. Adsorption of arsenate and arsenite on titanium dioxide suspensions. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 278, n. 2, p. 270-275, 2004.

ROBINSON, T. et al. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, Essex, v. 77, n. 3, p. 247-255, June 2001.

ROYER, B. **Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de Araucária agustifolia como biossorvente**. 2008. 86 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

ROYER, B. et al. Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions: kinetic and equilibrium study. **Journal Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 164, n. 2/3, p. 1213-1222, Sept. 2009.

SANTOS, R. C. dos. **Viabilização tecnológica do amendoim para a região Nordeste**. Campina Grande: EMBRAPA Algodão, 1996. 46 p. (Documento, 48).

SHAWABKEH, R. A.; TUTUNJI, M. F. Experimental study and modeling of basic dye sorption by diatomaceous clay. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 24, n. 1, p. 111-120, Mar. 2003.

SILVA, R. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 661-671, maio/jun. 2009.

SILVARAJ, R.; NAMASIVAYAM, C.; KADIRVELU, K. Orange peel as an adsorbent in the removal of Acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions. **Waste Management**, Oxford, v. 21, n. 1, p. 105-110, Apr. 2001.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. 7^a ed. LTC Rio de Janeiro, RJ, 2006.

VASCONCELOS, L. A. T. et al. Chromium removal in tannery wastewaters 'polishing' by *Pinus sylvestris* bark. **Water Research**, New York, v. 27, n. 8, p. 1333-1338, Aug. 1993.

VENKATARAMAN, K. **The chemistry of synthetic dyes: the reactive dyes**. New York: Academic, 1974. v. 6.

VIEIRA, S. S.; MAGRIOTIS, Z. M.; SANTOS, N. A. V.; CARDOSO, M. G.; SACZK, A. A. Macauba palm (*Acrocomia aculeata*) cake from biodiesel processing: An efficient and low cost substrate for the adsorption of dyes. **Chemical Engineering Journal**, v. 183, p. 152– 161, 2012.

WALSH, G. E.; BAHNER, L. H.; HORNING, W. B. Toxicity of textile mill effluents to freshwater and estrutura algae, crustaceans and fishes. **Environmental Pollution Serie A**, Barking, v. 21, p. 169-179, 1980.

WAN-NGAH, W. S.; HANAFIAH, M. A. K. M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review. **Bioresource Technology**, Essex, v. 99, n. 10, p. 3935-3948, Oct. 2008.

XIAO, J. X. et al. Adsorption of cationic-anionic surfactant mixtures on activated carbon. **Carbon**, Elmsford, v. 43, n. 5, p. 1032-1038, 2005.

YANG, X.; AL-DURI, B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 287, n. 1, p. 25-34, Mar. 2005.