



**BIANCA MESQUITA COELHO BOTREL**

**APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS  
AGROINDUSTRIAIS NA ADSORÇÃO DO  
CORANTE AZUL DE METILENO: ALIANÇA  
FAVORÁVEL ENTRE VIABILIDADE  
ECONÔMICA E DESENVOLVIMENTO  
SUSTENTÁVEL**

**LAVRAS - MG**

**2013**

**BIANCA MESQUITA COELHO BOTREL**

**APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS NA  
ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO: ALIANÇA  
FAVORÁVEL ENTRE VIABILIDADE ECONÔMICA E  
DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL**

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

Orientadora

Dra. Adelir Aparecida Saczk

**LAVRAS - MG**

**2013**

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

Botrel, Bianca Mesquita Coelho.

Aproveitamento de resíduos agroindustriais na adsorção do corante azul de metileno : aliança favorável entre viabilidade econômica e desenvolvimento sustentável / Bianca Mesquita Coelho Botrel. – Lavras : UFLA, 2013.

80 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2013.

Orientador: Adedir Aparecida Saczk.

Bibliografia.

1. Uvaia. 2. Laranja. 3. Semente. 4. Isoterma de Sips. 5. Modelo cinético de Elovich. 6. Bioadsorventes. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 541.33

**BIANCA MESQUITA COELHO BOTREL**

**APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS NA  
ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO: ALIANÇA  
FAVORÁVEL ENTRE VIABILIDADE ECONÔMICA E  
DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL**

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

APROVADA em 27 de fevereiro de 2013.

Dra. Fabiane de Oliveira Cantão Fonseca      UFLA

Dra. Zuy Maria Magriotis                      UFLA

Dra. Adelir Aparecida Saczk  
Orientadora

**LAVRAS - MG**

**2013**

*A Deus, pelo dom da vida e também pelas oportunidades encontradas ao longo do caminho.*

*Aos meus pais, Carlos e Marisa, pelo imenso amor, dedicação e incentivo durante todo esse tempo.*

*Ao meu marido, Carlos Victor, o grande amor da minha vida, pelo amor incondicional, mão amiga, compreensão e segurança no decorrer de cada dia.*  
*Aos meus irmãos, Rodrigo, Thiago e, principalmente, Sabrina, pelo apoio e por toda a amizade, fazendo parte da minha caminhada.*

*À minha orientadora, Adelir, pelo incentivo, orientação, paciência e carinho.*

*E à professora Zuy, pelo apoio, e por ter me estendido a mão quando mais precisei.*

DEDICO

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo que tenho e o que sou, por mais uma etapa vencida e porque sei que sem Ele não sou nada.

Aos meus pais, pelos valores transmitidos, pela paciência, dedicação e amor ilimitado, e por me conduzirem, mostrando-me qual o caminho certo a seguir, verdadeiros anjos enviados por Deus.

Ao meu esposo, por estar presente a cada minuto, deixando a marca do amor verdadeiro, contribuindo em todas as minhas decisões, amenizando a dor causada pelos espinhos encontrados ao longo do caminho.

Aos meus irmãos, Rodrigo e Thiago, por tanto carinho, amizade, compreensão e amor.

À minha irmã, Sabrina, por participar diretamente da minha caminhada e por ser minha melhor amiga, contribuindo de maneira efetiva não só nas análises, nas quais sua participação foi muito importante, mas também de maneira psicológica e emocional.

À minha avó, Marília, pela presença marcante em todos os momentos de minha vida e por tanto amor.

Aos familiares, pela força.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA) e ao Departamento de Química (DQI), pela oportunidade concedida para a realização do mestrado.

À minha orientadora, Adélir, pela orientação, pela amizade e por agir comigo como uma verdadeira mãe, pelos ensinamentos, contribuindo fundamentalmente para este sonho se tornar realidade.

À professora Zuy, pelo apoio, amizade e contribuição direta e fundamental para realização deste trabalho.

À professora Fabiane, pela disponibilidade de avaliação e também contribuição para enriquecimento do trabalho.

Ao professor Fabiano, pela disponibilidade de avaliação e prontidão em aceitar meu convite.

Aos demais professores do Departamento de Química, com os quais convivi durante o mestrado, por serem exemplos de profissionais competentes.

Aos amigos do Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos.

Aos amigos do Laboratório de Analítica e Eletroanalítica, Rafael, Robson, Thallis e Meryene, por contribuírem de forma positiva, engrandecendo o meu trabalho.

À Priscila, que é um exemplo de dedicação e competência, por ter contribuído diretamente com este trabalho, deixando, muitas vezes, suas próprias coisas de lado para ajudar nas minhas.

À Capes, pela concessão da bolsa de estudos.

Enfim, a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho e facilitaram a minha caminhada, meus sinceros agradecimentos.

*“Se a própria natureza faz da água um recurso renovável, quando esta é reciclada através de sistemas naturais por diversas vezes, por que o homem, que se beneficia deste recurso, não pode se dedicar ao melhor aproveitamento seja através da economia, limpeza ou do reuso planejado?.”*

(R. Bernardis)

*"Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram do que parecia impossível..."*

(Charles Chaplin)



## RESUMO GERAL

O agravamento dos problemas ambientais tem provocado, na sociedade, a demanda por novas tecnologias como forma de solucionar a problemática dos resíduos gerados nos processos de produção das indústrias. A adsorção tem sido apontada como uma técnica promissora para a remoção de corantes de efluentes. Esta técnica se torna ainda mais atraente quando associada a materiais de baixo custo como adsorventes. Os resíduos agroindustriais são materiais alternativos, uma vez que quantidades consideráveis destes são descartadas no ambiente e já se têm relatos do potencial desses materiais como adsorventes na remoção de poluentes. Nesse sentido, a laranja e a uvaia geram elevada quantidade de resíduos, quando empregadas na fabricação de sucos, licores e geleias, dentre outros, uma vez que parte dos seus frutos não é utilizada, podendo ser materiais viáveis na remoção de corantes. Assim, este trabalho foi realizado com o objetivo de estudar a eficiência dos bioadsorventes semente de laranja (SL) e semente de uvaia (SU) na remoção do corante azul de metileno (AM). Os materiais preparados foram caracterizados empregando-se as técnicas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise química elementar (CHNO), termogravimetria (TG), microscopia eletrônica de varredura (MEV), estimativa da área superficial específica, além do teste de determinação dos sítios ácidos de um sólido. Os parâmetros avaliados na cinética de adsorção foram tempo de contato, concentração inicial de corante, quantidade de adsorvente e pH. Os dados cinéticos otimizados para cada sistema de adsorção foram ajustados aos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, difusão intrapartícula, Elovich e Avrami, em que foi possível verificar que, para ambos os adsorventes empregados, o modelo mais adequado foi o de Elovich. Os dados experimentais das isotermas realizadas nas temperaturas de 298 K, 308 K, 318 K e 328 K foram delineados aos modelos de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich e Sips. Os dados experimentais de equilíbrio foram mais bem representados por Sips. O estudo termodinâmico para ambos os adsorventes mostrou que o processo de adsorção é endotérmico, espontâneo e que a desordem do sistema aumenta durante a adsorção. A capacidade máxima de adsorção na temperatura de 298 K foi de 37,97 e 47,61 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente para as amostras de SL e SU. A viabilidade do uso das sementes foi enfatizada nos testes de reutilização, nos quais os bioadsorventes foram reutilizados por três vezes subsequentes e, ao final da terceira reutilização, os mesmos mostraram eficiência na capacidade adsorvente, contribuindo, assim, para minimizar o impacto ambiental, agregando valor a resíduos agroindustriais.

Palavras-chave: Adsorção. Bioadsorventes. Azul de metileno.

## GENERAL ABSTRACT

The worsening environmental problems in society has raised the demand for new technologies as a way to solve the problem of waste generated in production processes of industries. The adsorption has been identified as a promising technique for the removal of dyes from wastewater. This technique becomes even more attractive when associated with low cost materials as adsorbents. The agroindustrial residues, without commercial importance, are an alternative material, because considerable amounts of them are discarded in the environment and there are already reports of the potential of those materials as adsorbents in the removal of pollutants. Along those lines, the orange and the uvaia generate high amount of residues when used in the production of juices, liqueurs and jellies, among other products, since part of their fruit is not used, and could be viable material in dye removal. As such, the purpose of this work was to study the efficiency of the bioadsorbents, orange seed (OS) and uvaia seed (US) in the removal of methylene blue dye (MB). The prepared materials were characterized using the techniques of Fourier transform infrared vibrational spectroscopy (FTIR), elemental chemical analysis (CHNO), thermogravimetry (TG), scanning electron microscopy (SEM), specific surface area estimate, besides the test to determine acid sites of a solid. The adsorption kinetics parameters appraised were contact time, initial dye concentration, amount of adsorbent and pH. The kinetic data optimized for each adsorption system were adjusted to pseudo first order, pseudo second order, intra-particle diffusion, Elovich and Avrami models in which it was possible to verify that, for both employed adsorbents, the most appropriate model was that of Elovich. The experimental data of the isotherms carried out at temperatures of 298K, 308K, 318K and 328K were delineated to the of Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich and Sips models, the experimental data of equilibrium were represented better by Sips. The thermodynamic study for both adsorbents showed that the adsorption process is endothermic, spontaneous and that the disorder of the system increases during the adsorption. The maximum adsorption capacity at 298K was 37.97 and 47.61  $\text{mg g}^{-1}$ , respectively, for the samples of OS and US. The results showed that the adsorption using the bioadsorbents was quite promising, removing up to 90% of the dye, when using OS and 97.4% using US, the viability of the use of the seeds was reinforced by the reuse tests, in which the bioadsorbents were reused three subsequent times and at the end of the third reuse they still showed efficiency in adsorbent capacity, thus contributing to minimize the environmental impact, aggregating value to agroindustrial residues.

Keywords: Adsorption. Bioadsorbents. Methylene blue.

## SUMÁRIO

	<b>PRIMEIRA PARTE</b> .....	11
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	11
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	14
<b>2.1</b>	<b>Preservação da água e do meio ambiente</b> .....	14
<b>2.2</b>	<b>Corantes e os problemas ambientais</b> .....	15
<b>2.2.1</b>	<b>Azul de metileno</b> .....	16
<b>2.3</b>	<b>Adsorção</b> .....	18
<b>2.4</b>	<b>Adsorventes</b> .....	20
<b>2.4.1</b>	<b>Resíduos agroindustriais</b> .....	20
<b>2.4.1.1</b>	<b>Laranja</b> .....	22
<b>2.4.1.2</b>	<b>Uvaia</b> .....	23
<b>2.5</b>	<b>Cinética do processo de adsorção</b> .....	24
<b>2.5.1</b>	<b>Modelo cinético de pseudoprimeira ordem</b> .....	25
<b>2.5.2</b>	<b>Modelo cinético de pseudossegunda ordem</b> .....	26
<b>2.5.3</b>	<b>Modelo cinético de difusão intrapartícula</b> .....	27
<b>2.5.4</b>	<b>Modelo cinético de Elovich</b> .....	27
<b>2.5.5</b>	<b>Modelo cinético de Avrami</b> .....	28
<b>2.6</b>	<b>Isotermas de adsorção</b> .....	28
<b>2.6.1</b>	<b>Isoterma de Langmuir</b> .....	29
<b>2.6.2</b>	<b>Isoterma de Freundlich</b> .....	31
<b>2.6.3</b>	<b>Isoterma de Sips</b> .....	32
<b>2.6.4</b>	<b>Isoterma de Dubinin–Radushkevich</b> .....	32
<b>2.7</b>	<b>Termodinâmica do processo de adsorção</b> .....	34
<b>3</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	35
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	36
	<b>SEGUNDA PARTE - ARTIGOS</b> .....	43
	<b>ARTIGO 1 Aproveitamento de resíduos agroindustriais na adsorção de corante: aliança favorável entre viabilidade econômica e desenvolvimento sustentável</b> .....	43

## **PRIMEIRA PARTE**

### **1 INTRODUÇÃO**

A água é um recurso natural indispensável para a vida no planeta Terra, importante em todas as atividades. Alvo de ações antropogênicas, sua utilização irracional tem levado a sociedade a pagar por ela um preço alto, visto que, em algumas regiões, não existe a disponibilidade deste recurso em quantidade suficiente para suprir as necessidades básicas e, em outras regiões, a água consumida já não apresenta o padrão de potabilidade adequado.

Dentre os compostos considerados fontes de poluição, os corantes pertencem a uma classe que contribui diretamente para a maximização do impacto ambiental. O tratamento de efluentes contendo estas substâncias é uma fonte de preocupação crescente, prioritária em muitos setores industriais, devido ao impacto negativo de um lançamento colorido sobre um corpo hídrico receptor, gerando problemas de toxicidade.

À medida que a legislação ambiental se torna mais exigente, a efetividade e a redução do custo dos processos de tratamento se tornam mais desejadas. Dessa forma, é necessário buscar formas de amenizar estes problemas, utilizando alternativas de tratamento com novas tecnologias para a prevenção de danos aos ecossistemas naturais.

Neste contexto, a adsorção apresenta-se como uma técnica promissora na remoção de corantes de efluentes, devido ao seu baixo custo, à facilidade de operação, além da possibilidade de reutilização da água e do adsorvente utilizado no processo. Atualmente, há um grande desenvolvimento nos processos de adsorção e estes podem ser aplicados com grande eficiência e economia no tratamento de efluentes.

Esta alternativa de tratamento se torna ainda mais atraente quando utilizados resíduos agroindustriais como adsorventes, visto que, no Brasil, o crescimento das atividades agroindustriais tem acontecido de forma intensa, por apresentar grande biodiversidade, ocasionando geração de elevada quantidade de resíduos oriundos das atividades de processamento.

Muitos frutos são processados para fabricação de sucos, doces, polpas e extratos, os quais têm sementes e cascas e, na maioria das vezes, estas partes inutilizáveis na produção são descartadas no ambiente, em quantidades elevadas, sem qualquer tratamento. Nesse contexto, pesquisas na área de aproveitamento de resíduos focam seus objetivos no desenvolvimento de bioadsorventes como alternativa de substituição ao carvão ativado, adsorvente mais utilizado na purificação de efluentes, mas que tem custo elevado.

Assim, é justificável a busca por materiais de baixo custo, que demandem pouco processamento, que sejam abundantes na natureza, um subproduto ou resíduo de alguma atividade industrial, que apresentem alta capacidade de adsorção, visando à agregação de valor aos mesmos e à minimização do impacto ambiental causado pelo seu acúmulo no meio ambiente.

Nesse sentido, a laranja torna-se uma alternativa viável como adsorvente, uma vez que a citricultura está entre as principais atividades agrícolas, movimentando de forma expressiva a economia do país, por ser um dos frutos mais consumidos do mundo. A uvaia é outro fruto que apresenta potencialidades de uso industrial, amplamente utilizada na confecção de sucos e licores. No entanto, sua maior parte consiste da semente que, assim como acontece com a laranja, não é utilizada de forma apropriada.

Em vista do exposto, o presente trabalho foi realizado com o objetivo de investigar a viabilidade do uso das sementes de laranja e uvaia como bioadsorvente, além de caracterizá-las e aplicá-las na adsorção do corante azul

de metileno. Para alcançar esses objetivos, foi realizado um estudo, aqui descrito na forma de artigo.

## **2 REVISÃO DE LITERATURA**

### **2.1 Preservação da água e do meio ambiente**

O desenvolvimento tecnológico associado à crescente industrialização e urbanização aumentou a capacidade produtora do homem, contribuindo para melhorar seu padrão de vida. Entretanto, é observado um efeito secundário, definido como poluição ambiental e que, na maioria das vezes, tem como alvo principal os corpos hídricos e os ambientes aquáticos (NORUZMA et al., 2012; SENTHILKUMAR et al., 2012).

A água é um dos recursos naturais mais intensamente utilizados, sendo considerada fundamental para a existência e a sobrevivência dos seres vivos na Terra, bem como é o fator determinante na manutenção dos ciclos biológicos, geológicos e químicos que garantem o equilíbrio aos ecossistemas. Apesar de sua considerável importância, verifica-se crescente preocupação com relação à sua disponibilidade (KLEN et al., 2012).

Estudos revelam que aproximadamente 97,5% da água do planeta estão presentes nos oceanos e mares como água salgada, ou seja, imprópria para o consumo. Dos 2,5% restantes, que perfazem o total de água doce existente, aproximadamente dois terços estão armazenados nas geleiras e calotas polares. Portanto, uma quantidade inferior a 1% de toda a água do planeta está disponível para o consumo, sendo encontrada nos rios, lagos, águas subterrâneas, na água presente no solo, na atmosfera (umidade) e na biota (EL-GHONEMY, 2012).

Além da quantidade, verifica-se que a qualidade de água tem também se tornado alvo de pesquisas nos recentes anos, já que são observados problemas de contaminação advindos das atividades agrícolas e industriais desenvolvidas pelo homem (SORENSEN et al., 2011).

Diante de tais problemas, o contexto mundial passa a focar suas atenções na preservação ambiental, em que se busca reduzir a quantidade e/ou melhorar a

qualidade dos efluentes descartados nos corpos aquáticos, constituindo um desafio para os diversos setores industriais que almejam o desenvolvimento sustentável (NORUZMAN et al., 2012).

## **2.2 Corantes e os problemas ambientais**

Os corantes podem ser definidos como substâncias aromáticas complexas, indispensáveis no processo de produção das indústrias dos mais diversos segmentos, tais como têxteis, curtumes, tintas, alimentícias, plásticas, cosméticas, entre outros (ASGHAR et al., 2012; DAÂSSI et al., 2012; KURNIAWAN et al., 2012).

Além de intensificarem ou padronizarem a coloração de produtos, proporcionando ao produto comercial características de um produto natural, eles são utilizados, principalmente, na restauração de pequenas perdas de coloração que ocorrem durante a produção e o armazenamento, e na manutenção da uniformidade do produto, para que atenda às expectativas dos consumidores (ASGHAR et al., 2012).

Apesar da aplicabilidade, verifica-se que as categorias industriais que incluem os corantes no processo de produção aparecem como fonte principal de poluentes, ocasionando elevada preocupação, por serem considerados moléculas recalcitrantes, resistentes à digestão aeróbica e estáveis a agentes oxidantes (CONSTANTIN et al., 2013; ELEMEN; KUMBASAR; YAPAR, 2012).

Diante disso, os problemas ambientais tornaram-se uma preocupação global, devido ao seu impacto na saúde pública. Atualmente, aproximadamente 25% das doenças que acarretam em malefícios aos seres humanos são consequência de uma exposição em longo prazo à poluição ambiental (TANG et al., 2012).



Existem, atualmente, mais de 100.000 tipos de corantes disponíveis comercialmente, contando com uma produção anual da ordem de 700.000 toneladas. Embora a quantidade exata de corantes despejados no meio ambiente seja desconhecida, são estimadas perdas situadas entre 1% e 2% na produção e entre 1% e 10% na aplicação, resultando em um número extremamente expressivo (KURNIAWAN et al., 2012; SENTHILKUMAR et al., 2012).

Os grupos orgânicos presentes nos corantes resultam na formação de intermediários reativos, que provocam alterações morfológicas e genéticas, tornando-os carcinogênicos e/ou mutagênicos. Estudos revelam que baixas concentrações de corante ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ) se mostram altamente prejudiciais, já que afetam a estética, a transparência e a solubilidade de gases em corpos aquáticos. Com suas intensas colorações, os corantes restringem a passagem da radiação solar, diminuindo as atividades fotossintéticas naturais, provocando alterações na biota aquática e causando toxicidade aguda e crônica a esses ecossistemas (DAÂSSI et al., 2012).

### **2.2.1 Azul de metileno**

Os corantes são divididos em naturais (pigmentos extraídos de fontes naturais renováveis) e sintéticos (obtidos a partir de derivados do petróleo e do carvão mineral, o que lhes confere alta densidade e toxicidade). Dentre os diversos corantes sintéticos, o azul de metileno é um corante da classe das tiazinas, utilizado na coloração de papéis, na tintura temporária de cabelos, no tingimento de algodão e lãs, em diagnósticos de microbiologia e cirurgia, como um sensibilizador, além de ser amplamente utilizado como molécula modelo em inúmeros estudos de poluição e indicador de mesoporosidade (ABDALLAH; TAHA, 2012).

Pode ser definido, quimicamente, como “cloridrato de metiltiamina” ou cloreto de 3,7-bis(dimetilamino)-fenotiazin-5-íio. Trata-se de um corante catiônico, ou seja, que, em solução aquosa, dissocia-se em ânions cloreto e cátions azul de metileno. É uma molécula orgânica heteroarômática de fácil solubilidade em água e de massa molecular  $319,50 \text{ g mol}^{-1}$  e color index 52015 (MATERIAL SAFETY DATA SHEET - MSDS, 2011).

As fórmulas estrutural e espacial da molécula estão representadas nas Figuras 1A e 1B, respectivamente.

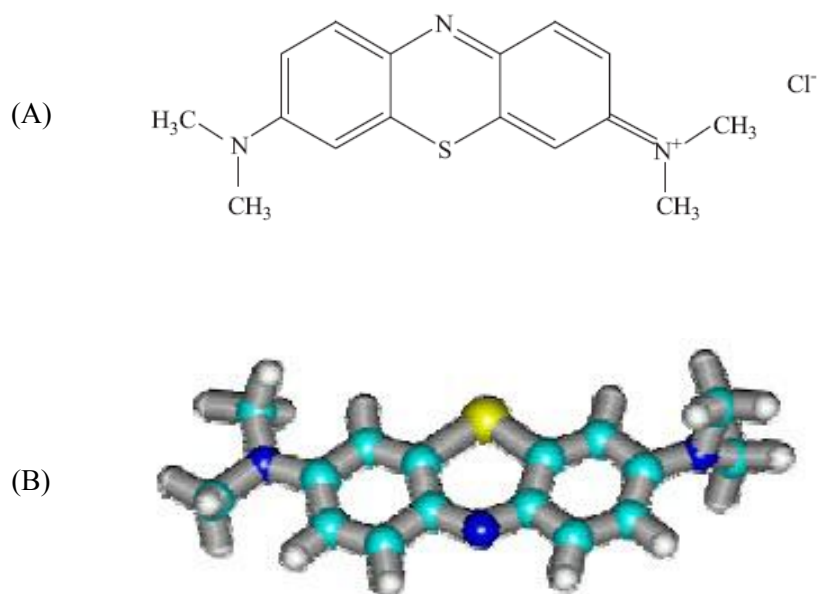


Figura 1 Fórmulas do azul de metileno: A-estrutural e B-espacial (sem Cl<sup>-</sup>)

Fonte: Chen, Zhao e Dai (2011) e MSDS (2011)

Estudos revelam que a acumulação prolongada deste corante no corpo humano por meio da cadeia alimentar pode causar várias doenças e distúrbios, como, por exemplo, aumento na frequência cardíaca, vômitos e necrose dos tecidos, dentre outras (KURNIAWAN et al., 2012).

Diante do exposto, a remoção de cor dos efluentes torna-se um dos maiores problemas enfrentados pelas indústrias, visto que a elevada estabilidade biológica das moléculas de corantes dificulta sua degradação pelos sistemas de tratamento convencionais (KLEN et al., 2012).

Atualmente, o tratamento de efluentes líquidos contendo corantes tem sido amplamente estudado e várias tecnologias foram incluídas. Processos que envolvam precipitação, flotação, ozonização, biossorção, filtração convencional e não convencional são empregados de forma a atender os objetivos de recirculação de água e reutilização dos reagentes empregados (KLEN et al., 2012).

Além de muitos deles serem considerados ineficazes e dispendiosos para o tratamento de efluentes coloridos, tais processos podem, ainda, produzir novas espécies nocivas que aumentam ainda mais o risco de contaminação em efluentes aquosos (ABD EL-LATIF et al., 2010).

Diante de tais tratamentos, a adsorção tem sido apontada como um processo bastante promissor e efetivo no tratamento de efluentes, por apresentar características adequadas, tais como baixo custo, alta eficiência, simplicidade de operação, insensibilidade a substâncias tóxicas e, na maioria das vezes, completa remoção de poluentes, o que torna a técnica uma das mais empregadas nos processos de descontaminação de efluentes (MOHAMMAD et al., 2010).

### **2.3 Adsorção**

A adsorção pode ser definida como um processo de transferência de massa no qual um adsorvente sólido tem a capacidade de concentrar na sua superfície substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, garantindo, portanto, uma separação dos demais componentes do sistema (CHOWDHURY et al., 2011).

Os componentes adsorvidos (adsorvatos) concentram-se sobre as superfícies externas dos sólidos (adsorventes) e, quanto maior o número de sítios ativos na superfície externa, mais favorável é o processo de adsorção (CHOWDHURY et al., 2011).

O processo que comumente é distinguido em adsorção física ou química pode ser influenciado por muitos fatores, os quais incluem a interação adsorvato/adsorvente, a área superficial do material adsorvente, o tamanho da partícula, a temperatura, o pH, o tempo de contato, a estrutura molecular ou a natureza do adsorvente e a solubilidade do adsorvato (RAFATULLAH et al., 2010).

A adsorção física (fisissorção) é causada, principalmente, por forças de van der Waals ou forças eletrostáticas entre as moléculas do adsorvato e os átomos que compõem a superfície do adsorvente, ou seja, as moléculas encontram-se fracamente ligadas à superfície e os calores de adsorção são baixos. Observa-se, nesse tipo de adsorção, a formação de camadas moleculares sobrepostas. Na adsorção física, moléculas do gás ou do líquido alcançam a superfície do adsorvente e permanecem aderidos a ele, sem nenhuma reação química (ATKINS; PAULA, 2008).

Na adsorção química, ou quimissorção, há transferência de elétrons entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, equivalente à formação de ligações químicas entre o adsorvato e a superfície do sólido. Neste caso, o calor de adsorção é da mesma ordem de grandeza dos calores de reações químicas e as moléculas de gases ou líquidos ficam aderidas sobre a superfície do adsorvente por meio de uma reação química, havendo a formação de ligações químicas, de modo a formar uma única camada (monocamada) (ATKINS; PAULA, 2008).

Na adsorção, o primeiro passo para um processo eficiente é a escolha do material adsorvente, com alta seletividade, alta capacidade e disponível em grandes quantidades a um baixo custo. Os adsorventes são materiais naturais ou

sintéticos com estrutura cristalina, cuja superfície interna dos poros é acessível a uma combinação seletiva entre o sólido e o soluto (LIAO et al., 2012).

## **2.4 Adsorventes**

A adsorção é considerada uma técnica popular, por possuir características adequadas associadas à sua simplicidade e eficiência no processo de remoção de poluentes, principalmente os não biodegradáveis. Apesar de o carvão ativado ser considerado o adsorvente mais utilizado na purificação de efluentes, o mesmo apresenta desvantagens relacionadas ao elevado custo e à difícil regeneração (KLEN et al., 2012; STAVROPOULOS, 2011).

Dessa forma, pesquisas são desenvolvidas, no intuito de se utilizar materiais adsorventes que sejam economicamente viáveis e ambientalmente favoráveis (ASGHAR et al., 2012; RAFATULLAH et al., 2010). Neste contexto, uma grande variedade de novos adsorventes, tais como minerais, resíduos/subprodutos industriais e bioadsorventes, têm sido empregados como adsorventes de baixo custo em processos de adsorção. Dentre esses, os bioadsorventes vêm merecendo destaque, por serem disponíveis, de baixo custo e regeneráveis (CHOWDHURY et al., 2011; CONSTANTIN et al., 2013; LIAO et al., 2012).

### **2.4.1 Resíduos agroindustriais**

O Brasil apresenta grande potencial agrícola, o que implica na geração de um volume de resíduos que, na maioria das vezes, é simplesmente descartado, fato que também pode justificar um desequilíbrio ambiental. Os resíduos agroindustriais são gerados no processamento de alimentos, fibras, couro, madeira, produção de açúcar e álcool, dentre outros, nos quais a

produção, geralmente, é condicionada pela maturidade da cultura ou oferta da matéria-prima. Nos últimos anos, inúmeras investigações foram reportadas utilizando resíduos industriais ou agrícolas como adsorventes e os dados mostram que os mesmos apresentam capacidade de adsorção bastante relevante (CHOWDHURY et al., 2011).

Desse modo, a utilização desses resíduos agrícolas como materiais adsorventes permite agregar valor aos resíduos gerados. Dentre eles, pode-se destacar a utilização de casca de laranja, casca de banana, sementes de ameixa, bagaço da maçã, palha de trigo, serragem, fibra de coco, cana de açúcar e pó de bambu, dentre outros (RAFATULLAH et al., 2010).

Tais materiais são constituídos, principalmente, por macromoléculas, como substâncias húmicas, lignina, celulose, hemicelulose, proteínas e pectina, constituídas, principalmente, por grupos funcionais, tais como tiol (-SH), sulfato (-OSO<sub>3</sub>H), carbonila (C=O), carboxil (-COOH), amina (-NH<sub>2</sub>), amida (-CONH<sub>2</sub>), hidroxil (-OH) e fosfato (-OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>), entre outros que são definidos como os principais sítios ativos para adsorção (DEMIRBAS, 2008).

Neste contexto, a necessidade de reduzir custos com adsorventes comerciais empregando-se resíduos de origem vegetal como bioadsorventes para a remoção de corantes dos efluentes industriais constitui uma decisão bastante vantajosa em busca do desenvolvimento sustentável.

Dentre os materiais que podem ser empregados na remoção de corantes, as semente de laranja e de uvaia podem ser interessantes, pois ambos os frutos têm importância notável no setor econômico, além de ocasionar elevada quantidade de resíduos, gerados no processamento de sucos e geleias, dentre outros, os quais podem ser utilizados como forma de agregar valor a eles.

### 2.4.1.1 Laranja

A laranja pertence ao grupo dos cítricos, originária da Ásia, na região onde hoje estão China, Índia e Malásia. Cientificamente, é classificada em duas espécies: *Citrus sinensis* (laranja-doce) e *Citrus aurantium* (laranja-azedada). No grupo da laranja-doce destacam-se as variedades Pêra (maturação semitardia), Natal (tardia), Valencia (tardia), Bahia (semiprecoce), Baianinha (semiprecoce), Lima, Piralima, Hamlim (semiprecoce) e a laranja azeda (representada pelas laranjas-da-terra). Sua composição varia de acordo com a variedade (NEVES; LOPES, 2005).

A produção mundial anual é estimada ser superior a 62,3 milhões de toneladas, o que confirma o fato de este ser um dos frutos mais cultivados no mundo, especialmente em regiões subtropicais. Os Estados Unidos e o México se destacam como alguns dos maiores produtores de laranja e suco, contribuindo com, aproximadamente, 11,8% e 7,9%, respectivamente, de toda a produção (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS - FAO, 2011).

Entretanto, conforme se observa na Tabela 1, o Brasil é o maior produtor, com uma área plantada total superior a 820 mil hectares, distribuída ao longo de 331 cidades do estado de São Paulo e outras 15 cidades em Minas Gerais. O setor da citricultura brasileira destaca-se como a principal atividade econômica, uma vez que os rendimentos correspondem a, aproximadamente, 1,5 bilhão de dólares anuais, metade da oferta mundial de suco de laranja e mais de 80% do suco comercializado no mercado internacional (COLTRO et al., 2009).

Tabela 1 Produção total e densidade da produção de laranjas em 2005

	Produção (t)	Densidade de produção (t km <sup>-2</sup> )
Brasil	17.804.600	2,09
Estados Unidos	8.266.270	0,85
México	3.969.810	2,01
Índia	3.100.000	0,94
Itália	2.533.535	8,41
China	2.412.000	0,25
Espanha	2.149.900	4,26
Irã	1.900.000	1,15
Egito	1.789.00	1,79

Fonte: Garcia-Castello e McCutcheon (2011)

De toda a laranja utilizada na produção de sucos, apenas dois terços da fruta são aproveitados no processamento; o restante consiste de rejeitos, que incluem cascas, bagaços e sementes. Essa grande quantidade de material não aproveitado durante o processamento é o que enfatiza a busca por soluções alternativas para o problema do descarte dos resíduos e, conseqüentemente, a necessidade de utilizá-los, agregando-lhes valor e, o mais importante, minimizar o impacto ambiental, causado pelo acúmulo destes no meio ambiente (GARCIA-CASTELLO; MCCUTCHEON, 2011).

#### 2.4.1.2 Uvaia

A uvaia (*Eugenia pyriformis cambess*), pertencente à família *Mirtaceae*, é uma fruta exótica, amarela e esférica, cuja polpa suculenta apresenta sabor adocicado e ácido. É uma espécie nativa do Brasil e seus frutos são também chamados de ubaia, uvalha, uvaia-do-mato e uvalheira (RAMIREZ et al., 2012).

Seu florescimento dá-se entre agosto e setembro, com maturação dos frutos de novembro a dezembro. Muito apreciada pela fauna silvestre, é utilizada



em reflorestamentos, arborização urbana e ornamentação (SCALON; SCALON FILHO; RIGONI, 2004).

É considerada uma frutífera de grande potencial para cultivo, principalmente por agricultores familiares. Os frutos apresentam potencialidade para uso industrial na confecção de geleias, sucos, licores, sorvetes e vinho. Contudo, sua alta perecibilidade restringe a comercialização *in natura* (ORO et al., 2012).

A conservação pós-colheita dos frutos pode ser ampliada pelo uso de baixas temperaturas e embalagens apropriadas no armazenamento (SCALON; SCALON FILHO; RIGONI, 2004). Estudos com espécies de *Eugenia* revelaram, sobretudo, a presença de flavonoides, taninos, terpenoides e óleos essenciais, enquanto, do ponto de vista farmacológico, estudos realizados com extratos brutos e compostos comprovaram as atividades anti-inflamatória, analgésica, antifúngica, antipirética, hipotensiva, antidiabética e antioxidante (OLIVEIRA et al., 2006).

A uvaia é utilizada, na medicina popular, no tratamento de gripe, febre e diarreia (OLIVEIRA et al., 2006). O trabalho desenvolvido por Scalon, Scalon Filho e Rigoni (2004) teve o objetivo de estabelecer sistemas de produção da cultura com a recomendação para cultivo comercial. No entanto, nenhum trabalho empregando este fruto como adsorvente foi relatado em literatura, o que torna interessante a investigação do potencial do mesmo na remoção de poluentes presentes em efluentes.

## **2.5 Cinética do processo de adsorção**

Um dos parâmetros mais importantes para a avaliação da eficiência da adsorção é a cinética, a qual descreve a velocidade com que as moléculas do adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente. Na descrição do fenômeno,

características físico-químicas do adsorvato (natureza do adsorvato, peso molecular, solubilidade e diâmetro molecular), do adsorvente (natureza e estrutura de poros) e também da solução (pH, temperatura, concentração) devem ser levadas em conta (ARDEJANI et al., 2012; DURAL et al., 2011).

A cinética do processo de adsorção depende diretamente da velocidade em que ocorrem as etapas de transporte do adsorvato presente na solução para a partícula sólida do adsorvente. Em contraposição à adsorção, verifica-se o fenômeno de dessorção ocorrendo no sentido inverso. Quando a velocidade de adsorção das moléculas sobre a superfície do adsorvente se iguala à velocidade de dessorção das moléculas da superfície, obtém-se o equilíbrio (ATKINS; PAULA, 2008).

Os estudos cinéticos são importantes para determinar o tempo necessário para alcançar o equilíbrio. Para entender a dinâmica envolvida na adsorção em relação ao tempo, modelos cinéticos são utilizados e comumente empregados, a fim de determinar alguns parâmetros, tais como possíveis mudanças nas taxas de adsorção em função da concentração inicial do adsorvato e do tempo de contato entre adsorvente e adsorvato (DURAL et al., 2011).

### **2.5.1 Modelo cinético de pseudoprimeira ordem**

O modelo cinético de pseudoprimeira ordem descrito por Lagergren (1898) é muito utilizado para entender o mecanismo de adsorção de adsorvatos em fase líquida e é representado pela equação 1,

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

em que  $q_t$  e  $q_e$  são as quantidades de poluentes removidos no tempo  $t$  e no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ), respectivamente e  $k_1$  é a constante de velocidade de acordo com este modelo no processo de adsorção ( $\text{h}^{-1}$ ) e  $t$  é o tempo de contato.

### 2.5.2 Modelo cinético de pseudossegunda ordem

A cinética de pseudossegunda ordem é um modelo no qual se propõe uma relação matemática direta entre a taxa de adsorção e a quantidade adsorvida elevada ao quadrado. Nesse caso, o modelo parte do pressuposto de que o passo limitante possa ser a quimissorção envolvendo o compartilhamento ou a troca de elétrons entre adsorvente e adsorvato. Assume-se, ainda, que a capacidade de adsorção seja proporcional ao número de sítios ativos ocupados no adsorvente (AL-ANBER et al., 2011).

Dentre os parâmetros analisados, o mais influenciável na cinética é a capacidade de adsorção no equilíbrio,  $q_e$ , a qual se mostra dependente da concentração inicial e da natureza do adsorvato e da quantidade de adsorvente (AL-ANBER et al., 2011; DURAL et al., 2011).

A lei de velocidade para sistemas que seguem esse modelo é descrita pela equação 2, proposta por Ho e McKay (1998).

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

em que  $k_s$  é a constante de pseudossegunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$ ),  $q_t$  e  $q_e$  são as quantidades de poluentes removidos no tempo  $t$  e no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ), respectivamente.

Quando se compara com a equação de pseudoprimeira ordem, a equação proposta pela cinética de pseudossegunda ordem apresenta algumas vantagens,

já que não exige o conhecimento prévio da capacidade de adsorção no equilíbrio, e permite que esse parâmetro, assim como a constante de velocidade de pseudosegunda ordem e a velocidade inicial da sorção, possa ser determinado sem o conhecimento anterior de qualquer outro parâmetro (SILVA et al., 2012).

### 2.5.3 Modelo cinético de difusão intrapartícula

Embora os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem considerem as etapas de adsorção, os mesmos não fornecem um mecanismo definitivo (DURAL et al., 2011).

De maneira a contornar tal problema, Weber e Morris (1963) propuseram o modelo de difusão intrapartícula, cuja representação é dada pela equação 3.

$$q_t = k_{ID}\sqrt{t} + C \quad (3)$$

em que  $k_{ID}$  representa a constante de velocidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1/2}$ ),  $q_t$  a quantidade de adsorvato ( $\text{mg g}^{-1}$ ) removida no tempo  $t$  e  $C$  como uma constante relacionada com a espessura das camadas de difusão ( $\text{mg g}^{-1}$ ) (MA et al., 2012).

### 2.5.4 Modelo cinético de Elovich

O modelo proposto por Elovich (equação 4) descreve a adsorção governada pela quimiossorção, cuja aplicação se encontra associada a processos cinéticos lentos (AKSAKAL; UCUN, 2010).

A equação que frequentemente é avaliada para sistemas em que a superfície adsorvente é heterogênea é representada da seguinte forma:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \text{Ln}(t+t_0) - \frac{1}{\beta} \text{Ln}(t_0) \quad (4)$$

em que  $\beta$  é a relação entre o grau de cobertura da superfície e a energia de ativação envolvida na quimissorção ( $\text{g mg}^{-1}$ ).

### 2.5.5 Modelo cinético de Avrami

O modelo proposto por Avrami, em 1939 correlaciona mudanças na velocidade de adsorção em função da concentração inicial e do tempo (VARGAS et al., 2012). Este modelo é descrito pela equação 5.

$$q_t = q_e \left\{ 1 - \exp[-(k_{AV}t)]^{n_{AV}} \right\} \quad (5)$$

em que  $k_{AV}$  é a constante cinética de Avrami e  $n$  é outra constante associada à cinética da reação de adsorção.

Quando os valores de  $n$  são alterados de maneira significativa em função do tempo de contato, são evidenciadas mudanças nos mecanismos de adsorção (VARGAS et al., 2012).

### 2.6 Isotermas de adsorção

Quando se avalia o processo de adsorção, torna-se de fundamental importância conhecer a condição e a velocidade com que o equilíbrio é atingido. Nessa situação, as isotermas de adsorção fornecem informações qualitativas sobre a natureza da interação envolvendo as moléculas de adsorvatos e a superfície do adsorvente, o que permite o estudo do equilíbrio em diferentes

sistemas de adsorção (AHMED; DHEDAN, 2012; ARDEJANI et al., 2012; CONSTANTIN et al., 2013).

Desse modo, as isotermas de adsorção, definidas como curvas de valor inestimável, as quais descrevem o fenômeno responsável pela retenção ou mobilidade de uma substância a partir de um meio aquoso e uma fase sólida em temperatura e pH constantes, predizem matematicamente a confiabilidade dos parâmetros de adsorção e a comparação quantitativa do comportamento para os diferentes sistemas de adsorção ou para as várias condições dentro de um mesmo sistema (FOO; HAMEED, 2010).

Ao longo dos anos, uma grande variedade de modelos de isotermas foi estudada para analisar os dados experimentais provenientes do equilíbrio de adsorção, dentre os quais focam-se os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Dubinin-Radushkevich (FOO; HAMEED, 2010).

### **2.6.1 Isoterma de Langmuir**

O modelo de isoterma proposto por Langmuir, em 1918, explica a adsorção sobre uma superfície uniforme, simples, infinita e não porosa (STAVROPOULOS, 2011). A primeira dedução da isoterma de Langmuir foi cinética. Ele supôs, implicitamente, que as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados (CIOLA, 1981).

Para tanto, foi considerada a hipótese de que, na medida em que mais moléculas são adsorvidas, há uma distribuição uniforme, formando uma monocamada que recobre toda a superfície, havendo também uma distribuição homogênea de energia (STAVROPOULOS, 2011).

Graficamente, a isoterma de Langmuir é caracterizada por uma saturação de equilíbrio, envolvendo a ocupação de uma molécula para cada sítio, impedindo, desse modo, a adsorção de moléculas posteriores (BULUT et al.,

2008). A energia da molécula adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou da ausência de outras moléculas adsorvidas nos sítios vizinhos (CIOLA, 1981).

Apesar de ser considerada simples, esta isoterma é a mais utilizada em sistemas de adsorção de poluentes em soluções líquidas, uma vez que assume a similaridade entre as forças atuantes na adsorção e as forças químicas (BULUT et al., 2008).

A representação matemática não linearizada do modelo proposto por Langmuir é representada pela equação 10.

$$q_e = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \quad (6)$$

em que  $q_e$  é definido como a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $q_m$  é a capacidade de adsorção da monocamada ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $K$  é a constante de equilíbrio ( $\text{L mg}^{-1}$ ) e  $C_e$  é a concentração da solução do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ) (ELEMEN; KUMBASAR; YAPAR, 2012).

As características essenciais da isoterma de adsorção de Langmuir podem ser expressas em termos de uma constante adimensional chamada fator de equilíbrio ou parâmetro ( $R_L$ ), a qual é definida pela equação 11.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (7)$$

em que  $K_L$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) refere-se à constante de Langmuir e  $C_0$ , à concentração inicial de corante ( $\text{mg L}^{-1}$ ). O valor de  $R_L$  indica a natureza da isoterma de adsorção, sendo irreversível para  $R_L = 0$ , favorável em situações cujo valor de

$R_L$  esteja compreendido entre 0 e 1 ou desfavorável no caso de  $R_L$  ser igual a 1 (DONIA et al., 2009).

Apesar da vasta aplicação do modelo, verifica-se que este apresenta alguns equívocos relacionados à equivalência e à independência dos sítios de adsorção (ATKINS; PAULA, 2008). Dessa forma, no intuito de minimizar os erros provenientes da isoterma de Langmuir, surgiram novos modelos, dentre os quais destacam-se os de Freundlich, Sips e Dubinin-Radushkevich.

### 2.6.2 Isoterma de Freundlich

Ao contrário do modelo proposto por Langmuir, Freundlich propôs um modelo de adsorção associado à formação de multicamadas e distribuição não uniforme na adsorção sobre a superfície. O modelo proposto pela equação 12 descreve sistemas heterogêneos, envolvendo, especialmente, compostos orgânicos ou espécies altamente interativas (ATKINS; PAULA, 2008).

A equação 12 descreve a relação matemática para se estudar a adsorção conforme o modelo proposto por Freundlich.

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (8)$$

em que  $1/n$  representa a intensidade da adsorção e  $K_f$ , a constante de Freundlich ( $\text{mg}^{1-1/n} \text{ kg}^{-1} \text{ L}^{1/n}$ ) (ELEMEN; KUMBASAR; YAPAR, 2012). É um modelo empírico, tendo como principal restrição o fato de não prever a saturação dos sítios (ATKINS; PAULA, 2008).



### 2.6.3 Isoterma de Sips

A isoterma de Sips pode ser definida como uma simples generalização das isotermas de Langmuir e Freundlich. Nesse modelo é proposta uma descrição mais adequada para a adsorção em superfícies heterogêneas (AHMED; DHEDAN, 2012).

Quando o adsorvato está em menores concentrações, a isoterma de Sips é reduzida à de Freundlich. No caso de as concentrações de adsorvato serem mais elevadas, o modelo prediz uma capacidade de adsorção em monocamadas, fator característico da isoterma de Langmuir (PÉREZ-MARÍN et al., 2007).

O modelo proposto pode ser descrito pela equação 13.

$$q_e = \frac{q_m K_s C_e^{1/m}}{1 + K_s C_e^{1/m}} \quad (9)$$

em que  $q_e$  é definido como a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_m$  é a capacidade máxima de adsorção do adsorvato por unidade de massa de adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K_s$  é a constante de equilíbrio de Sips relacionada à energia de adsorção ( $\text{L mg}^{-1}$ )<sup>1/m</sup> e  $1/m$  é o expoente do modelo de Sips que caracteriza a heterogeneidade do sistema (ELEMEN; KUMBASAR; YAPAR, 2012).

### 2.6.4 Isoterma de Dubinin–Radushkevich

O delineamento da isoterma descrita por Dubinin-Radushkevich, em 1947, permite esclarecer o tipo de adsorção, bem como avaliar a natureza da interação entre o adsorvato e o adsorvente (FU et al., 2008).

A teoria do modelo de Dubinin-Radushkevich estabelece que o espaço de adsorção na vizinhança da superfície do sólido é caracterizado por uma série de equipotenciais superficiais tendo o mesmo potencial de adsorção (FU et al., 2008).

Segundo Simsek, Karatas e Basturk (2013), esta isoterma é similar ao modelo de Langmuir, diferindo apenas por não assumir a homogeneidade da superfície ou o potencial de sorção constante.

A equação 14 expressa a relação matemática proposta pelo modelo.

$$q_e = q_m \exp\left(-b_{DR} \left[RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)\right]^2\right) \quad (10)$$

em que  $q_e$  é a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio em ( $\text{mol g}^{-1}$ ),  $q_m$  é a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mol g}^{-1}$ ),  $b$  é a constante de energia de adsorção em  $\text{mol}^2 \text{K J}^{-2}$ ,  $R$  é a constante universal dos gases ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura (K) e  $C_e$  é a concentração de equilíbrio na fase líquida ( $\text{mol L}^{-1}$ ).

A constante de Dubinin-Radushkevich ( $b$ ) está relacionada à energia média de sorção ( $E$ ) e pode ser definida por meio da equação 15.

$$E = 1/2 K^{1/2} \quad (11)$$

A energia calculada é definida como a energia livre envolvida na transferência de um mol de soluto da solução para a superfície do adsorvente. Se o processo de adsorção é de natureza física, a média da energia de adsorção está situada entre 1 e 8  $\text{kJ mol}^{-1}$ . No caso da adsorção química, o valor obtido se mostra superior a 8  $\text{kJ mol}^{-1}$  (TRIPATHY; RAICHUR, 2007).

## 2.7 Termodinâmica do processo de adsorção

As características de adsorção de um material podem ser expressas pelos parâmetros termodinâmicos que podem ser calculados utilizando-se um coeficiente de equilíbrio termodinâmico obtido com diferentes temperaturas e concentrações. A avaliação desses parâmetros fornece um discernimento dos possíveis mecanismos de adsorção (CRINI; BADOT, 2008).

Os parâmetros termodinâmicos envolvidos no processo de adsorção, energia livre ( $\Delta G$ ), entalpia ( $\Delta H$ ) e entropia ( $\Delta S$ ) são calculados por meio das equações 6, 7, 8 e 9 (KAMARI; WANNGAH, 2009).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K) \quad (12)$$

$$K = \frac{C_i - C_e}{C_e} \quad (13)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (14)$$

$$\ln(K) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (15)$$

em que K é a constante no equilíbrio, R é a constante universal dos gases (8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) e T é a temperatura (K). Os valores de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  são obtidos a partir dos coeficientes angular e linear dos dados de ln(K) em função de 1/T.

### **3 CONCLUSÃO**

Com base no levantamento bibliográfico realizado, conclui-se que é de fundamental importância a utilização de novos materiais como forma de substituição do carvão ativado que, por apresentar preços elevados, inviabiliza a aplicação do processo de adsorção na descontaminação de efluentes industriais. Esse fator torna os resíduos agroindustriais uma alternativa interessante, uma vez que o Brasil apresenta um grande potencial agrícola e grande diversidade de culturas, enfatizando a necessidade de agregar valor aos resíduos gerados durante o processo de produção. Dessa forma, as sementes de laranja e de uvaia são uma proposta sustentável de aproveitamento de resíduos para a eliminação dos corantes nos efluentes, por meio do processo de adsorção.

## REFERÊNCIAS

ABD EI-LATIF, M. M. et al. Adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of methylene blue from aqueous solutions using biopolymer oak sawdust composite. **Journal of American Science**, New York, v. 6, n. 6, p. 267-283, June 2010.

ABDALLAH, R.; TAHA, S. Biosorption of methylene blue from aqueous solution by nonviable *Aspergillus fumigates*. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 195/196, p. 69-76, July 2012.

AHMED, M. J.; DHEDAN, S. K. Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. **Fluid Phase Equilibria**, Amsterdam, v. 317, p. 9-14, Mar. 2012.

AKSAKAL, O.; UCUN, H. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of textile dye (Reactive Red 195) onto *Pinus sylvestris* L. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 181, n. 1/3, p. 666-672, Sept. 2010.

AL-ANBER, Z. et al. Defatted jojoba for the removal of methylene blue from aqueous solution: thermodynamic and kinetic studies. **Desalination**, Amsterdam, v. 276, n. 1/3, p. 169-174, Aug. 2011.

ARDEJANI, F. D. et al. A computational fluid dynamic model for prediction of organic dyes adsorption from aqueous solutions. **Environmental Modelling e Assessment**, Dordrecht, v. 17, n. 5, p. 505-513, Oct. 2012.

ASGHAR, H. M. A. et al. Wastewater treatment by adsorption with electrochemical regeneration using graphite-based adsorbents. **Journal Application Electrochemical**, New York, v. 42, n. 9, p. 797-807, Sept. 2012.

ATKINS, P. W.; PAULA, J. de. **Atkins físico-química**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. v. 2, 427 p.

BULUT, E. et al. Equilibrium and kinetic data process design for adsorption of Congo Red onto bentonite. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 154, n. 1/3, p. 613-622, 2008.

CHEN, H.; ZHAO, J.; DAI, G. Silkworm exuviae-a new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 186, n. 2/3, p. 1320-1327, Feb. 2011.

CHOWDHURY, S. et al. Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk. **Desalination**, Amsterdam, v. 265, n. 1/3, p. 158-168, Jan. 2011.

CIOLA, R. **Fundamentos de catálise**. São Paulo: Moderna, 1981. 377 p.

COLTRO, L. et al. Assessing the environmental profile of Orange production in Brazil. **International Journal of Life Cycle Assessment**, New York, v. 14, n. 7, p. 656-664, Oct. 2009.

CONSTANTIN, M. et al. Removal of anionic dyes from aqueous solutions by na ion-exchanger based on pullulan microspheres. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 91, n. 1, p. 74-84, Jan. 2013.

CRINI, G.; BADOT, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. **Progress in Polymer Science**, Emsford, v. 33, n. 4, p. 399-447, Apr. 2008.

DAÂSSI, D. et al. Application of response surface methodology to optimize decolourization of dyes by the laccase-mediator system. **Journal of Environmental Management**, New York, v. 108, p. 84-91, Oct. 2012.

DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 157, n. 2, p. 220-229, Sept. 2008.

DONIA, A. M. et al. Effect of structural properties of acid dyes on their adsorption behaviour from aqueous solutions by amine modified silica. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 161, n. 2/3, p. 1544-1550, Jan. 2009.

DURAL, M. U. et al. Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from *Posidonia oceanica* (L.) dead leaves: kinetics and equilibrium studies. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 168, n. 1, p. 77-85, Mar. 2011.

ELEMEN, S.; KUMBASAR, E. P. A.; YAPAR, S. Modeling the adsorption of textile dye on organoclay using an artificial neural network. **Dyes and Pigments**, London, v. 95, n. 1, p. 102-111, Oct. 2012.

EL-GHONEMY, A. M. K. Water desalination systems powered by renewable energy sources: review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, New York, v. 16, n. 3, p. 1537-1556, Apr. 2012.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 156, n. 1, p. 2-10, Jan. 2010.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Databases of orange international production and trade**. Rome, 2011. Disponível em: <<http://faostat.fao.org>>. Acesso em: 13 abr. 2012.

FU, L. et al. Comment on “the removal of phenolic compounds from aqueous solutions by organophilic bentonite”. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 151, n. 2/3, p. 851-854, Mar. 2008.

GARCIA-CASTELLO, E. M.; MCCUTCHEON, A. Dewatering press liquor derived from orange production by forward osmosis. **Journal of Membrane Science**, New York, v. 372, n. 1/2, p. 97-101, Apr. 2011.

HO, Y. S.; MACKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Journal Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 70, n. 2, p. 115-124, June 1998.

KAMARI, W.; WANNGAH, S. Isotherms, kinetic and thermodynamic studies of lead and copper uptake by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> modified chitosan. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, Amsterdam, v. 73, n. 2, p. 257-266, Oct. 2009.

KLEN, M. R. F. et al. Adsorption kinetics of blue 5G dye from aqueous solution on dead floating aquatic macrophyte: effect of pH, temperature, and pretreatment. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 223, n. 9, p. 4369-4381, Sept. 2012.

KURNIAWAN, A. et al. Removal of basic dyes in binary system by adsorption using rarasaponin-bentonite: revisited of extended Langmuir model. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 189/190, p. 264-274, May 2012.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of kaolinite of soluble substances. **Kungl Svenska Vetenskaps Handlingar**, Stockholm, v. 24, n. 4, p. 1-39, 1898.

LIAO, P. et al. Adsorption of dyes from aqueous solutions by microwave modified bamboo charcoal. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 195-196, p. 339-345, July 2012.

MA, J. et al. Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption by cobalt-hectorite composite. **Dye and Pigments**, London, v. 93, n. 1/3, p. 1441-1446, Apr./June 2012.

MATERIAL SAFETY DATA SHEET. **M4381**. Disponível em: <<http://www.jtbaker.com>>. Acesso em: 4 nov. 2011.



MOHAMMAD, M. et al. Metal ion removal from aqueous solution using physic seed hull. **Journal Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 179, n. 1/3, p. 363-372, July 2010.

NEVES, M. F.; LOPES, F. F. **Estratégias para a laranja no Brasil**. São Paulo: Atlas, 2005. 176 p.

NORUZMAN, A. H. et al. Characteristics of treated effluents and their potential applications for producing concrete. **Journal of Environmental Management**, New York, v. 110, n. 15, p. 27-32, Nov. 2012.

OLIVEIRA, A. M. et al. G. Estudo fitoquímico e avaliação das atividades moluscicida e larvicida dos extratos da casca do caule e folha de *Eugenia malaccensis* L. (*Myrtaceae*). **Revista Brasileira de Farmacognosia**, São Paulo, v. 16, p. 618-624, dez. 2006. Suplemento.

ORO, P. et al. Maturação fisiológica de sementes de *Eugenia pyriformis* Cambess e *Eugenia involucrata* DC. **Biotemas**, Florianópolis, v. 25, n. 3, p. 11-18, set. 2012.

PÉREZ-MARÍN, A. B. et al. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 139, n. 1, p. 122-131, Jan. 2007.

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, May 2010.

RAMIREZ, M. R. et al. Evaluation of the polyphenolic content, anti-inflammatory and antioxidant activities of total extract from *Eugenia Pyriformis* Cambess (Uvaia) fruits. **Journal of Food Biochemistry**, Westport, v. 36, n. 4, p. 405-412, Aug. 2012.

SCALON, S. P. Q.; SCALON FILHO, H.; RIGONI, M. R. Armazenamento e germinação de sementes de uvaia *Eugenia uvalha Cambess.* **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 28, n. 6, p. 1228-1234, nov./dez. 2004.

SENTHILKUMAR, S. et al. Electrochemical oxidation and aerobic biodegradation with isolated bacterial strains for dye wastewater: combined and integrated approach. **Electrochimica Acta**, New York, v. 77, n. 30, p. 171-178, Aug. 2012.

SILVA, M. S. et al. Efeito da associação do herbicida clomazone a nanoesferas de alginato/quitosana na sorção em solos. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 1, p. 102-107, jan. 2012.

SIMSEK, I.; KARATAS, M.; BASTURK, E. Cu(II) removal from aqueous solution by ureolytic mixed culture (UMC). **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, Amsterdam, v. 102, n. 1, p. 479-483, Feb. 2013.

SORENSEN, S. B. et al. Safe Access to safe water in low income countries: water fetching in current times. **Social Science e Medicine**, New York, v. 72, n. 9, p. 1522-1526, May 2011.

STAVROPOULOS, G. G. A fundamental approach in liquid phase adsorption kinetics. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 92, n. 10, p. 2123-2126, Oct. 2011.

TANG, H. et al. Adsorption isotherms and kinetics studies of malachite green on chitin hydrogels. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 209/210, p. 218-225, Mar. 2012.

TRIPATHY, S. S.; RAICHUR, A. M. Abatement of fluoride from water using manganese dioxide-coated activated alumina. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 153, n. 3, p. 1043-1055, May 2007.

VARGAS, A. M. M. et al. Kinetic and equilibrium studies: adsorption of food dyes Acid Yellow 6, Acid Yellow 23, and Acid Red 18 on activated carbon from flamboyant pods. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 181/182, p. 243-250, Feb. 2012.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption carbon from solutions. **Journal Sanitary Engineering Division**, New York, v. 89, p. 31-60, 1963.

**SEGUNDA PARTE - ARTIGOS****ARTIGO 1****APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS NA  
ADSORÇÃO DE CORANTE: ALIANÇA FAVORÁVEL ENTRE  
VIABILIDADE ECONÔMICA E DESENVOLVIMENTO  
SUSTENTÁVEL**

Artigo redigido conforme normas da Revista Chemical Engineering Journal  
(versão preliminar)

Bianca Mesquita Coelho Botrel <sup>a</sup>, Zuy Maria Magriotis <sup>a,\*</sup>, Adelir Aparecida Saczk <sup>a</sup>, Priscila Ferreira de Sales <sup>a</sup>, Sabrina Mesquita Coelho <sup>a</sup>

*Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, 37200-000,  
Lavras, MG, Brasil*

\*Corresponding author. Tel: +55 35 38291889

*Endereços de e-mail:* biamesquitacoelho@yahoo.com.br (B. M. C. Botrel),  
zuy@dqi.ufla.br (Z. M. Magriotis), adelir@dqi.ufla.br (A. A. Saczk),  
priscila.ferreirasa@yahoo.com.br (P. F. de Sales),  
sabrinal0mcoelho@yahoo.com.br (S. M. Coelho)

## Resumo

No presente trabalho foi investigada a eficiência das sementes de laranja (SL) e de uvaia (SU) na adsorção do corante azul de metileno (AM). Os materiais adsorventes foram caracterizados empregando-se as técnicas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise química elementar (CHNO), termogravimetria (TG), microscopia eletrônica de varredura (MEV), estimativa da área superficial específica e determinação dos sítios ácidos de um sólido. A fim de se avaliar as condições ideais na remoção de AM, foram estudados os efeitos do tempo de contato, concentração inicial, quantidade de adsorvente e pH. Os dados cinéticos otimizados foram mais bem ajustados ao modelo de Elovich em ambos os adsorventes. Os dados experimentais das isotermas realizadas nas temperaturas de 298 K, 308 K, 318 K e 328 K foram mais bem representados por Sips. Os parâmetros termodinâmicos  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  envolvidos no processo foram calculados e verificou-se que, em ambos os adsorventes, a adsorção se mostrou espontânea e endotérmica, contando com uma capacidade máxima de adsorção na temperatura de 298 K correspondente a 38 e 48 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente para as amostras de SL e SU. Os testes de reutilização realizados por três vezes subsequentes revelaram que a eficiência dos materiais teve uma redução percentual de 24 e 11, comparando-se a primeira utilização com a terceira, para as respectivas amostras de adsorvente, enfatizando a viabilidade da utilização das sementes. Os resultados mostraram que a adsorção utilizando os bioadsorventes foi satisfatória, removendo quase todo o corante presente na solução. Além de contribuir para a minimização do impacto ambiental, permitiu agregar valor a resíduos agroindustriais.

**Palavras-chave:** adsorção, azul de metileno, semente de laranja, semente de uvaia, resíduos agroindustriais

## 1. Introdução

O aumento do crescimento populacional e das atividades industriais tem tornado os problemas ambientais cada vez mais críticos, o que pode ser observado por meio das alterações na qualidade do solo, do ar e, principalmente, da água. A contaminação das águas é um dos grandes problemas na atualidade, já que a mesma aparece em destaque como um recurso natural cada vez mais escasso, sendo assim incluída entre os bens mais caros e preciosos para a sobrevivência da humanidade [1].

Nesse sentido, destacam-se como indústrias poluidoras dos cursos d'água aquelas que empregam corantes. Esses materiais são definidos como substâncias utilizadas na coloração de vários substratos, os quais incluem alimentos, cosméticos, plásticos, roupas, papéis, couros, produtos farmacêuticos, além de serem de fundamental importância em gráficas e materiais fotográficos [2].

Dentre os diversos corantes sintéticos disponíveis, o AM é um corante da classe das tiazinas, utilizado na coloração de papéis, na tintura temporária de cabelos, no tingimento de algodão e lã, em diagnósticos de microbiologia e em cirurgia, como um sensibilizador, além de ser amplamente utilizado como molécula modelo em inúmeros estudos de poluição e indicador de mesoporosidade [3].

Apesar de sua elevada aplicabilidade, verifica-se que a utilização dos corantes causa alguns malefícios para o meio ambiente e a saúde humana. A elevada estabilidade biológica de suas moléculas faz com que os mesmos se tornem difíceis de serem degradados mediante sistemas de tratamento convencionais empregados pelas indústrias [4]. Com suas intensas colorações, os corantes restringem a passagem de radiação solar, diminuindo as atividades

fotossintéticas naturais, o que acarreta alterações na biota aquática, causando toxicidade aguda e crônica destes ecossistemas [5].

Vários métodos já foram desenvolvidos, no intuito de atuarem na descontaminação dos efluentes das indústrias, tais como degradação eletroquímica [6], processos de precipitação [7], degradação fotocatalítica [8], processos integrados de degradação química e biológica [9], processos foto-Fenton [10], dentre outros.

A adsorção é uma das técnicas que têm sido empregadas de maneira relevante para a remoção efetiva da cor, devido ao seu baixo custo, à facilidade de operação, além da possibilidade de reutilização da água e do adsorvente utilizados no processo. Entretanto, para que esse processo seja desenvolvido com eficiência, deve-se escolher um adsorvente que contenha propriedades adequadas associadas com alta seletividade, regenerabilidade e que seja, simultaneamente, de baixo custo [11].

Embora o carvão ativado seja um adsorvente amplamente empregado, verifica-se que o mesmo apresenta algumas desvantagens relacionadas ao custo de produção e à baixa regenerabilidade. Diante disso, pesquisas têm sido desenvolvidas no intuito de se buscar materiais adsorventes alternativos [12].

Nesse sentido, vários resíduos agroindustriais vêm sendo estudados com a finalidade de se empregar adsorventes econômicos, regeneráveis e eficientes. Dentre os resíduos estudados, são referenciados, na literatura, sabugo de milho [13], bagaço de cana [14], fibras de coco [15] e grãos de café [16], dentre outros.

A laranja, em especial, tem importante papel econômico, por ser um dos frutos mais cultivados e consumidos do mundo. A citricultura brasileira destaca-se como uma das principais atividades econômicas, movimentando de maneira expressiva a economia do país. A uvaia é outro fruto que apresenta potencialidades industriais, uma vez que é amplamente utilizada na fabricação de sucos, licores e geleias, dentre outros.

No entanto, grande parte dos frutos não é aproveitada no processamento, incluindo cascas, bagaços e sementes, o que enfatiza a busca por soluções alternativas para o problema do descarte dos resíduos e a necessidade da utilização dos mesmos, agregando valor a esses materiais e, principalmente, minimizar o impacto ambiental, causado pelo acúmulo destes no meio ambiente. Assim, este trabalho foi realizado com o objetivo de estudar a eficiência das sementes de laranja e de uvaia na adsorção do corante AM.

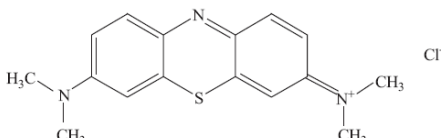


## 2. Materiais e métodos

### 2.1 Preparação das soluções de corante e adsorventes

As soluções diluídas do corante utilizado nos estudos de adsorção foram preparadas a partir de uma solução estoque de AM, na concentração correspondente a 2.000 mg L<sup>-1</sup> (Quimios). Sua fórmula estrutural, bem como suas propriedades e características, está descrita na Tabela 1. O valor natural do pH do corante foi de, aproximadamente, 5,5 e foi ajustado, quando necessário, por meio da adição de hidróxido de potássio (KOH) ou ácido clorídrico (HCl), ambos na concentração de 0,01 mol L<sup>-1</sup>.

Tabela 1 Propriedades e características do corante AM

<b>Nome genérico</b>	Azul de metileno
<b>Nome químico (IUPAC)</b>	Cloreto de 3, 7-Bis (dimetilamino) fenilatianium
<b>Número CAS</b>	61-73-4
<b>C.I.</b>	52015
<b>Fórmula química</b>	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> S
<b>Peso molecular (g mol<sup>-1</sup>)</b>	319,85
<b>Fórmula estrutural</b>	

## 2.2 Preparação dos adsorventes

Para utilizar SL e SU como materiais adsorventes, as amostras foram secas, durante 16 horas, em estufa, a 40 °C, trituradas em moinho de bolas e peneiradas em uma fração correspondente a 35 mesh.

## 2.3 Caracterização dos adsorventes

A fim de se determinar as porcentagens de C, H, N, S e O nas sementes, foi realizada uma análise empregando-se um sistema analisador elementar Vario Micro cube<sup>TM</sup>. As análises termogravimétricas foram realizadas utilizando-se um analisador termomecânico Shimadzu, modelo DTG-60AH. Para tanto, as mesmas foram aquecidas numa faixa de temperatura de 25 °C a 900 °C, em atmosfera de N<sub>2</sub>, sob taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. A análise por FTIR foi realizada empregando-se o equipamento Bruker, série Vertex 70 V, utilizando-se pastilha de KBr (200 mg de KBr para 2 mg de amostra), faixa de varredura compreendida entre 4.000 e 400 cm<sup>-1</sup>, 32 scans e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>.

Com a finalidade de determinar o potencial zeta dos adsorventes, os mesmos foram finamente moídos (tamanho de partículas < 37µm) e as suspensões ajustadas para o pH desejado (intervalo de 2-11) e sedimentadas/condicionadas, durante 2 horas, a 22 °C, em frascos de 250 mL contendo solução de nitrato de sódio (0,002 mol L<sup>-1</sup>) como eletrólito suporte. Os potenciais foram medidos utilizando-se um medidor Zeta (Staunton, VA, EUA), Sistema 3.0 + ZM3-DG instrumento, cuja tensão aplicada variou entre 75 e 200 mV. Os valores de potencial zeta foram expressos como os resultados médios de 20 repetições.

A fim de caracterizar a estrutura da superfície e a morfologia das sementes, as amostras foram montadas em stubs, metalizadas no aparelho

evaporador de carbono modelo Union CED 020 e analisadas em microscópio eletrônico de varredura modelo LEO EVO 40 XVP Zeiss e identificadas, quanto à composição química, por espectroscopia de energia dispersiva por raios X no aparelho Quantax XFlash 5010 Bruker. Para a determinação da acidez dos materiais adsorventes, 0,1 g das amostras das sementes foi colocado em contato com 20 mL de solução de hidróxido de sódio ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ). Os sistemas foram agitados, a 50 rpm, em uma mesa agitadora “shaker”, por 3 horas, seguindo-se titulação com solução de ácido clorídrico na mesma concentração da base ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ).

#### **2.4 Influência dos parâmetros físico-químicos no processo de adsorção**

Para os testes de adsorção de AM na SL e SU, alíquotas de 10 mL da solução do corante foram colocadas em contato com uma quantidade de massa pré-definida dos materiais adsorventes. Os sistemas foram mantidos em agitação de 200 rpm, em uma incubadora Shaker ACB Labor (com controle de temperatura), à temperatura ambiente ( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ).

Após a agitação em intervalos de tempo pré-definidos, os sobrenadantes foram separados por centrifugação (centrífuga Quimis modelo Q-222TM), em um intervalo de tempo de 5 minutos e velocidade de agitação correspondente a 1.540 g. As concentrações remanescentes de corante foram determinadas no comprimento de onda de 665 nm, utilizando-se um espectrofotômetro Femto (São Paulo, Brasil), modelo 800 XI UV-vis. A porcentagem removida foi, então, calculada pela equação [1].

$$\%R = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

em que  $C_i$  e  $C_t$  são as concentrações das soluções dos corantes inicial e no tempo  $t$ , respectivamente.

Para a determinação do tempo de equilíbrio, os sistemas de adsorção AM/SL e AM/SU foram submetidos a uma análise monitorada em intervalos de tempo situados entre 1 e 5 minutos, respectivamente, até 24 horas. Para tanto, alíquotas de 10 mL do corante na concentração inicial de  $25 \text{ mg L}^{-1}$  e em pH natural (5,5) foram colocadas em contato com 0,1 g dos materiais adsorventes.

A fim de se verificar a influência da concentração inicial, foram utilizadas soluções com concentrações correspondentes a 25, 50 e  $100 \text{ mg L}^{-1}$ . Foi considerada, para tanto, uma relação de massa adsorvente/volume adsorvato correspondente a 1:100 (0,1 g de adsorvente e 10 mL de solução do corante).

Para o estudo da influência da quantidade de adsorvente, 0,2; 0,1 e 0,05 g das sementes foram colocadas em contato com 10 mL de solução do corante na concentração inicial otimizada e em pH natural.

A influência do pH foi analisada, tendo soluções do corante na concentração inicial otimizada sido ajustadas aos valores de pH correspondentes a 3, 4, 7, 8 e 9, utilizando-se HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e/ou KOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . A adsorção foi, então, comparada com a solução de corante no pH natural (pH 5,5).

## **2.5 Isotermas de adsorção**

As isotermas de adsorção foram construídas utilizando-se os parâmetros otimizados pela cinética de adsorção. Para tanto, foram preparadas soluções do corante com concentrações compreendidas entre 10 e  $2,000 \text{ mg L}^{-1}$ . A fim de se verificar o efeito da temperatura na adsorção, experimentos foram conduzidos nas temperaturas de 298, 308, 318 e 328 K. A quantidade de corante adsorvido por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio ( $Q_e$ ;  $\text{mg g}^{-1}$ ) foi determinada de acordo com a equação [2].

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (2)$$

em que  $C_i$  representa a concentração inicial de corante ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $C_e$ , a concentração de corante ( $\text{mg L}^{-1}$ ) no equilíbrio e  $m$ , a massa de adsorvente (g) e  $V$ , o volume da solução (L).

## 2.6 Termodinâmica do processo de adsorção

No processo de adsorção, os parâmetros termodinâmicos entalpia ( $\Delta H^0$ ), entropia ( $\Delta S^0$ ) e energia livre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ) são fatores de elevada importância e devem, portanto, ser considerados para se determinar as características da adsorção, uma vez que estão relacionados com a determinação da natureza (endotérmica ou exotérmica), a desorganização e a espontaneidade, respectivamente. Tais parâmetros foram calculados a partir das equações [3], [4], [5] e [6], nos experimentos conduzidos nas temperaturas de 298, 308, 318 e 328 K.

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K) \quad (3)$$

$$K = \frac{C_i - C_e}{C_e} \quad (4)$$

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

$$\ln(K) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \quad (6)$$

em que K representa a contante no equilíbrio; R, a constante universal dos gases (8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) e T, a temperatura em Kelvin (K). Os valores de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  foram obtidos a partir dos valores dos coeficientes angular e linear, respectivamente, do gráfico de  $\ln(K)$  em função de  $1/T$ .

### **2.7 Teste de reutilização dos materiais adsorventes: Dessorção**

A fim de se avaliar a possibilidade da reutilização dos materiais adsorventes, os mesmos foram submetidos a três ciclos de adsorção/dessorção. Para tanto, testes de adsorção em nível de bancada nas condições otimizadas foram conduzidos, a fim de saturar as superfícies dos materiais adsorventes. Em seguida, uma alíquota da solução era retirada para posterior análise em espectrofotômetro e o restante da solução era submetido à filtração a vácuo e seco, em estufa, a 50 °C, por 2 horas. Em seguida, as amostras foram agitadas com solução de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> na velocidade de 120 rpm, relação massa adsorvente/volume de solução ácida 1:10, por 2 horas. Após filtração a vácuo, as amostras foram novamente secas em estufa, a 50 °C, por 2 horas. A eficiência da adsorção após a terceira reutilização foi, então, comparada com a inicial.

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Caracterização dos adsorventes

Os resultados obtidos da análise da composição química elementar das sementes de laranja e uvaia são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 Composição química elementar das amostras de SL e SU

<b>Adsorvente</b>	<b>C (%)</b>	<b>*O (%)</b>	<b>H (%)</b>	<b>N (%)</b>	<b>S (%)</b>
<b>SL</b>	47,38	43,72	6,43	2,40	0,073
<b>SU</b>	38,89	53,28	5,75	2,04	0,045

\*A percentagem de O foi determinada por diferença

A análise dos dados da Tabela 2 permite inferir que ambos os materiais são ricos em oxigênio e apresentam baixo teor de enxofre, conforme descrito por Vieira e colaboradores [17], analisando biomassa proveniente do processamento do biodiesel como adsorvente. Ambas as sementes apresentaram a mesma relação C/H, porém, a SU apresentou uma relação C/O menor.

Os resultados obtidos da análise térmica são representados pelas curvas termogravimétricas direta (TG) e diferencial (DTA), as quais se encontram inseridas na Figura 1. A análise dos resultados permite inferir que a perda de massa ocorreu em três estágios diferentes, em ambos os adsorventes, exibindo características muito semelhantes. Inicialmente, tem-se uma perda de massa em, aproximadamente, 100 °C, a qual pode estar associada à eliminação de água e de pequenas moléculas voláteis, enquanto a segunda redução, ocorrida entre 300 e 350 °C, é atribuída à degradação térmica de celulose e de hemicelulose. Por fim, a terceira perda de massa na temperatura de, aproximadamente, 400 °C, é

correlacionada à degradação da lignina, que apresenta estabilidade térmica muito maior do que qualquer um desses constituintes do material lignocelulósico [18].

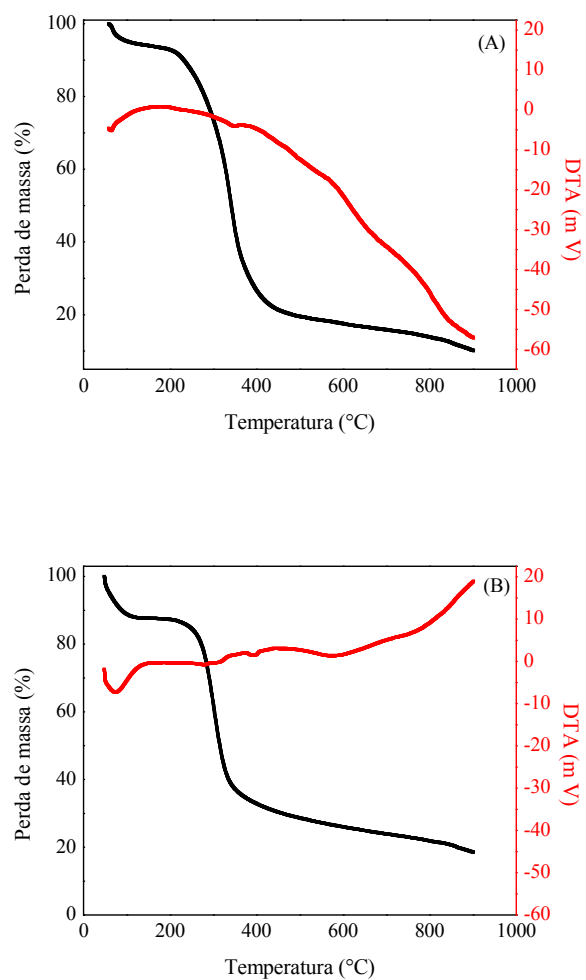


Figura 1 Curvas termogravimétricas direta (TG: -) e diferencial (DTA-) obtidas da análise térmica de SL(A) e SU (B)



O espectro de FTIR de ambas as sementes está ilustrado na Figura 2. Os espectros indicam que as amostras são constituídas de grupos hidroxila, identificados pela banda próxima de  $3.400\text{ cm}^{-1}$ , característica de estiramentos O-H correspondentes a pectina, celulose, água, hemicelulose e lignina [19,20]. As bandas localizadas em  $2.931\text{ cm}^{-1}$  e  $2.924\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas ao estiramento C-H de grupos metileno, metil e metoxi. A banda identificada em aproximadamente  $1.744\text{ cm}^{-1}$  comprova a presença do grupo carbonila (C=O) que se estende a vibrações de grupos carboxilas presentes em hemicelulose, pectina e lignina. A banda localizada em  $1.638\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento da ligação C=C constituintes das moléculas benzenos aromáticos ou anéis em lignina. As bandas situadas entre  $1.300$  e  $1.000\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas ao estiramento da ligação C-O, correspondentes a vibrações de ácidos carboxílicos e álcoois. As bandas próximas a  $600\text{ cm}^{-1}$  comprovam a presença de éter e lactona [1].

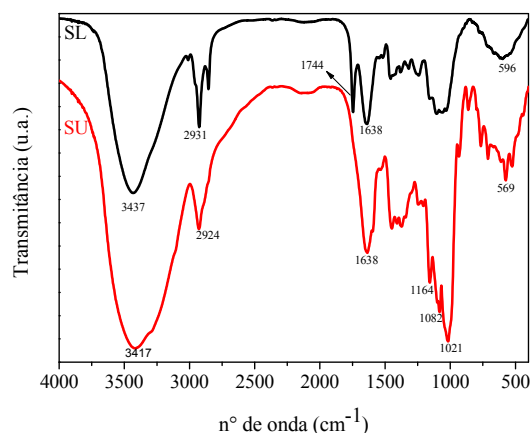


Figura 2 Espectros FTIR de SL e SU

A morfologia das superfícies da SL e SU, respectivamente, pode ser observada na Figura 3. Pela análise das micrografias, verifica-se que as sementes apresentam superfícies altamente heterogêneas, com partículas de diferentes tamanhos e formas, o que é mais expressivo na SL, no entanto, na SU as partículas esféricas são predominantes. Estas superfícies heterogêneas, ao serem associadas com a presença de cavidades, fornecem uma área superficial adequada para a adsorção do corante. Essas cavidades são suficientemente grandes para permitir que as moléculas de corante penetrem na estrutura dos materiais lignocelulósicos, interagindo com elas e com os grupos presentes [21].

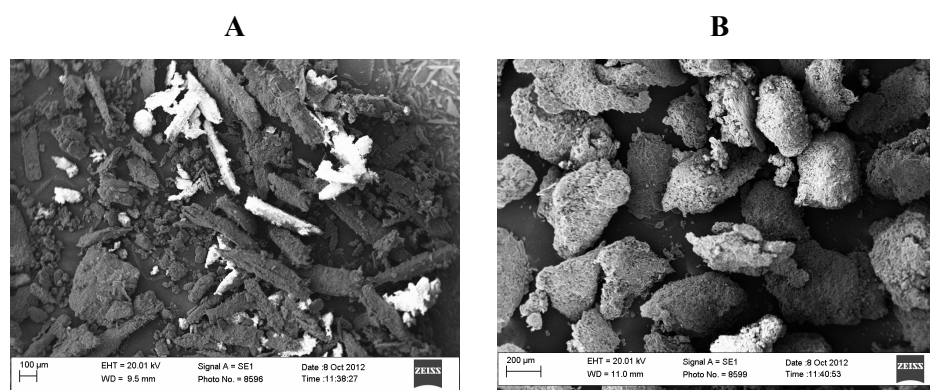


Figura 3 Microscopia eletrônica de varredura para SL (A – ampliado 100 vezes) e SU (B – ampliado 100 vezes)

A fim de se avaliar a acidez dos materiais adsorventes, os mesmos foram submetidos à titulação dos sítios ácidos. Os resultados indicaram que a SL apresentou acidez correspondente a  $3,11 \text{ mmol g}^{-1}$ , que é superior à verificada para a SU, que foi de  $2,78 \text{ mmol g}^{-1}$ . A elevada acidez dos materiais pode ser atribuída à presença de grupos ácidos de Bronsted (ácido carboxílico e alcoóis), identificados na análise de FTIR.

## 3.2. Influência dos parâmetros físico-químicos na adsorção

### 3.2.1. Estudo do tempo de equilíbrio

Com a finalidade de verificar o tempo em que os sistemas constituídos por AM/SL e AM/SU entraram em equilíbrio, foi realizada uma análise cinética no intervalo de tempo situado entre 1 minuto e 5 minutos, respectivamente, até 24 horas. Os resultados são mostrados na Figura 4.

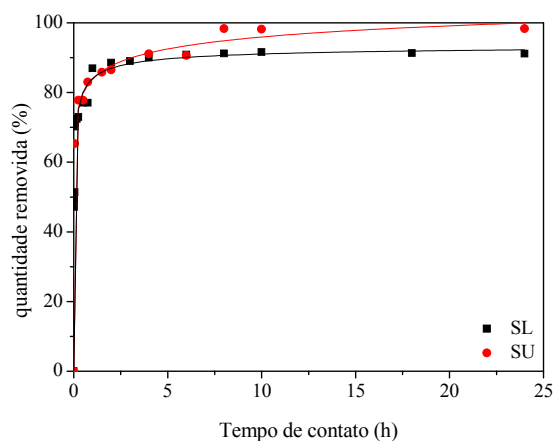


Figura 4 Cinética de adsorção (determinada em um período de 24 horas) de AM em SL e SU

Conforme se verifica, os tempos de equilíbrio para SL e SU foram de 4 e 8 horas, respectivamente. A diferença nos tempos de equilíbrio dos materiais adsorventes é atribuída à composição química da estrutura, uma vez que grupos carboxílicos estão presentes na estrutura da SL, favorecendo o processo de adsorção.

### 3.2.2. Influência da concentração inicial de AM

Os resultados obtidos da análise da influência da concentração inicial do corante AM são apresentados na Figura 5.

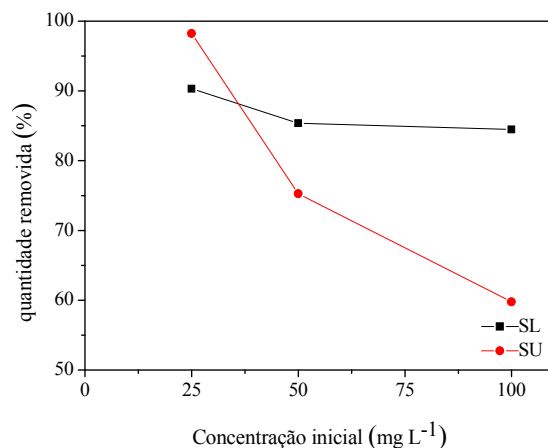


Figura 5 Influência da concentração inicial do corante na adsorção de AM em SL e SU

A concentração inicial do adsorvato pode ser definida como um parâmetro que exerce importante força diretora em superar toda a resistência à transferência de massa de todas as moléculas entre as fases sólida e aquosa, sendo, desse modo, necessário avaliar a influência de tal parâmetro no estudo do processo de adsorção.

Os resultados apresentados mostraram que o aumento da concentração inicial do corante reduziu a capacidade de adsorção em ambos os adsorventes, tendo tal parâmetro se mostrado mais influenciável quando a semente de uvaia foi empregada como material adsorvente [22].

O fato de a remoção do corante ser inversamente proporcional à concentração inicial de corante pode ser atribuído à dificuldade de difusão das moléculas de adsorvato ou, ainda, à competição entre as moléculas a serem

adsorvidas nos sítios ativos superficiais do material adsorvente [22].

Diante dos resultados apresentados, definiu-se a concentração de 25 mg L<sup>-1</sup> como a mais adequada para a continuação do estudo do processo de adsorção para os dois sistemas em análise.

### 3.2.3 Influência da quantidade de adsorvente

Os resultados obtidos da análise da influência da quantidade de adsorvente são apresentados na Figura 6.

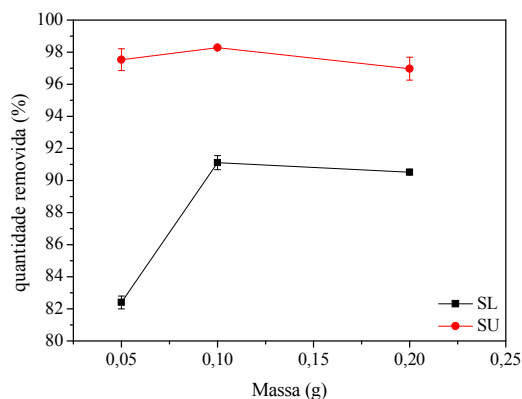


Figura 6 Influência da quantidade de adsorvente no processo de adsorção de AM em SL e SU

Analisando-se a Figura 7, pode-se verificar que há uma proximidade entre os resultados obtidos para SU quando se utilizam as quantidades de 0,05 e 0,1 g. Para tanto, foi escolhida a quantidade de 0,05 g de adsorvente. Quando utilizada a SL como adsorvente, pode-se observar que a quantidade ótima foi de 0,1 g.

O aumento da capacidade de adsorção com o aumento da quantidade de adsorvente empregada pode estar associado ao aumento da quantidade de sítios ativos necessários à acumulação e à interação de moléculas de adsorvato. Desde que a quantidade de moléculas de adsorvato se mantenha constante, a quantidade de adsorvente pode ser considerada uma medida diretamente proporcional ao número de sítios em interação [20].

Para ambas as sementes, SL e SU, verificou-se que uma maior quantidade de adsorvente reduziu a capacidade de adsorção de AM, o que pode estar associado com a redução de área superficial efetiva. Diante disso, verifica-se que as quantidades ideais para a continuação do processo de adsorção foram de 0,05 g e 0,1 g, para as amostras SU e SL, respectivamente.

#### 3.2.4. Influência do pH

Os resultados provenientes da análise da influência do pH são demonstrados na Figura 7.

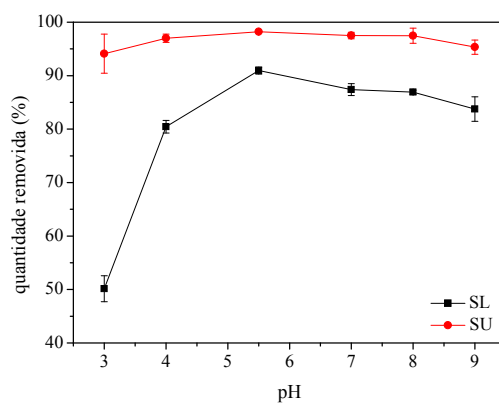


Figura 7 Influência do pH no processo de adsorção do corante AM em SL e SU

O pH pode ser definido como o fator de maior relevância para o processo de adsorção, uma vez que ele afeta a carga superficial do adsorvente, podendo promover ou deprimir a ionização dos componentes do sistema em adsorção (adsorvente e adsorvato). O pH pode também ocasionar a dissociação de grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e mudar a estrutura molecular do corante, afetando, desse modo, o processo de adsorção dos contaminantes [23].

De acordo com a análise dos resultados obtidos na Figura 8, verifica-se que a menor remoção percentual de corante ocorreu em pH ácido (3 e 4), o que pode ser atribuído à competição dos íons  $H^+$  e os cátions da molécula de corante catiônico. Tal efeito, entretanto, é minimizado na medida em que se aumenta o pH da solução, até chegar em uma redução percentual máxima correspondente ao pH de 5,5 (pH natural). Resultados encontrados na literatura mostram que, a partir desse pH, a estrutura do corante é modificada para leuco-azul de metileno, conforme representação na Figura 8. O leuco-azul de metileno, por sua vez, não apresenta carga, impedindo, desse modo, o mecanismo envolvendo atração eletrostática no processo de adsorção. Os menores percentuais de remoção em valores de pH básicos podem ser atribuídos tanto à perda da carga positiva do corante quanto à repulsão eletrostática de grandes quantidades de grupos superficiais carregados negativamente [24, 25].

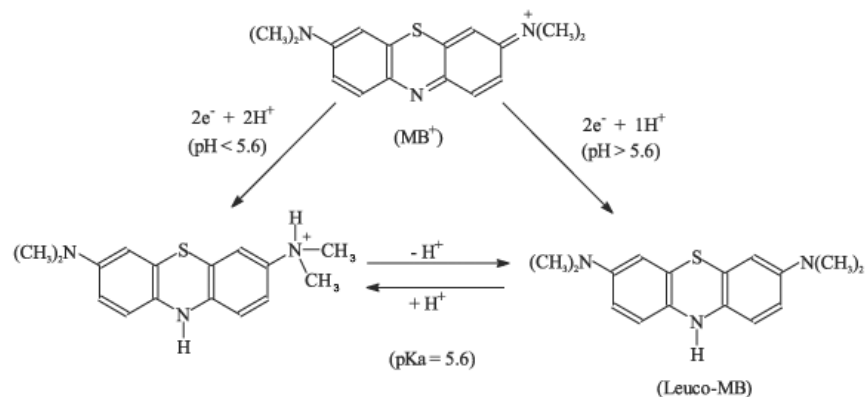


Figura 8 Estrutura do azul de metileno em diferentes pHs

Fonte: Scotti, 2006

### 3.3 Cinética de adsorção nas condições otimizadas

A cinética de adsorção pode ser definida como um estudo no qual se obtém uma informação sobre o mecanismo de adsorção, sendo, desse modo, consideravelmente importante para o entendimento da eficiência do processo [26].

Diante dos modelos cinéticos disponibilizados na literatura, focou-se, neste estudo, no ajuste dos dados experimentais aos modelos de pseudoprimera, pseudossegunda ordem, difusão intrapartícula, Elovich e Avrami, cujas formas não lineares estão representadas na Tabela 3.



Tabela 3 Formas não lineares dos modelos cinéticos

Forma não linear	Modelos cinéticos	Referência
$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	Pseudoprimera ordem	[27]
$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + Q_e k_2 t}$	Pseudossegrunda ordem	[28]
$q_t = k_{ID} \sqrt{t} + C$	Difusão intrapartícula	[25]
$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(t + t_0) - \frac{1}{\beta} \ln(t_0)$	Elovich	[26]
$q_t = q_e \left\{ 1 - \exp[-(k_{AV} t)]^{n_{AV}} \right\}$	Avrami	[29]

Os resultados do ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos estudados são descritos na Tabela 4. Observa-se que, em ambos os adsorventes, SL e SU, os dados se ajustaram melhor ao modelo cinético descrito por Elovich, conforme pode ser observado na Figura 9. De acordo com as considerações do modelo proposto, pode-se inferir que a adsorção foi governada pela quimiossorção em superfícies heterogêneas em um processo relativamente lento, o que corrobora os tempos de equilíbrio de 4 e 8 horas, para SL e SU, respectivamente [30].

Tabela 4 Dados ajustados aos modelos cinéticos para a adsorção do corante AM em SL e SU

<b>Modelos Cinéticos</b>	<b>SL</b>	<b>SU</b>
<b>Pseudoprimeira ordem</b>	$r^2=0,8984$ $q_e=2,0308$ $k=29,0429$ Erro=0,2006	$r^2=0,9037$ $q_e=4,4600$ $k=10,8316$ Erro=0,4497
<b>Pseudossegunda ordem</b>	$r^2=0,9492$ $q_e=2,1293$ $k=22,9273$ Erro=0,1418	$r^2=0,9621$ $q_e=4,7369$ $k=3,6631$ Erro=0,2802
<b>Difusão intrapartículas</b>	$r^2=0,5306$ $C=1,2000$ $k=0,6976$ Erro=0,4312	$r^2=0,4953$ $C=2,5777$ $k=0,2019$ Erro=1,0523
<b>Elovich</b>	$r^2=0,9574$ $b=5,0879$ $a=7,1965 \times 10^3$ Erro=0,1299	$r^2=0,9803$ $b=2,3165$ $a=8,6594 \times 10^3$ Erro=0,2075
<b>Avrami</b>	$r^2=0,8984$ $q_e=2,0300$ $k=3,9912$ $n=7,2767$ Erro=0,2095	$r^2=0,9037$ $q_e=4,4600$ $k=1,3664$ $n=7,9268$ Erro=0,4770

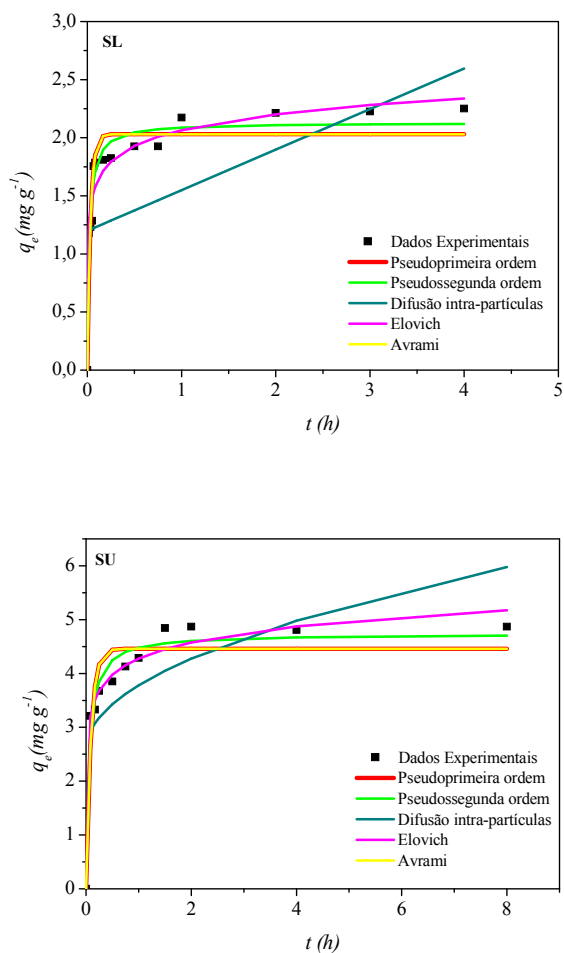


Figura 9 Ajuste dos dados cinéticos da adsorção do corante AM em SL e SU aos modelos

### 3.4 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são definidas como ajustes matemáticos dos dados provenientes do equilíbrio e que permitem demonstrar como as moléculas de adsorvato interagem com a superfície do material adsorvente. Os parâmetros obtidos a partir de diferentes modelos fornecem informações importantes acerca

dos mecanismos de adsorção. Diante de uma quantidade expressiva de modelos que podem ser aplicados (Tempkin [31], Koble-Corrigan [32], Toth [19], Radke–Prausnitz [33], Vieth–Sladek [34], Brouers–Sotolongo [35] e Redlich-Peterson [36], dentre outros), os dados da adsorção foram ajustados aos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Dubinin-Radushkevich, cujas formas não lineares são mostradas na Tabela 5.

Tabela 5 Isotermas de adsorção e formas não lineares

<b>Forma não linear</b>	<b>Modelo de isoterma</b>	<b>Referência</b>
$q_e = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e}$	Langmuir	[37]
$q_e = K_f C_e^{1/n}$	Freundlich	[33]
$q_e = \frac{q_m K_s C_e^{1/m}}{1 + K_s C_e^{1/m}}$	Sips	[38]
$q_e = q_m \exp\left(-b_{DR} \left[RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)\right]^2\right)$	Dubinin-Radushkevich	[37]

Os resultados dos parâmetros obtidos para a adsorção nas duas sementes, SL e SU, são mostrados na Tabela 6. De acordo com os coeficientes de correlação apresentados nesta Tabela, verifica-se que os dados foram mais bem ajustados aos modelos de Sips e Langmuir, para ambos os adsorventes, SL e SU, em todas as temperaturas. Apesar de estes modelos apresentarem os coeficientes de determinação muito próximos, o valor do erro padrão, para o modelo de Langmuir, foi maior, tornando o modelo de Sips mais adequado para o ajuste dos dados, o que pode ser observado também na Figura 10.

Tabela 6 Isotermas e parâmetros para a adsorção de AM em SL e SU

Adsorvente	Isotermas	Parâmetros	T(K)				
			298	308	318	328	
SL	Langmuir	$q_m(\text{mg g}^{-1})$	42,1770	74,1912	61,6753	65,0721	
		$K_L(\text{L mg}^{-1})$	0,0127	0,0030	0,0317	0,0092	
		$r^2$	0,9884	0,9959	0,9950	0,9961	
		Erro padrão	2,4899	2,1675	2,6387	2,1961	
	Freundlich	$K_F(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$	4,3913	1,1492	10,0186	5,2559	
		n	3,0424	1,7158	3,6606	2,8185	
		$r^2$	0,9438	0,9811	0,9470	0,9719	
		Erro padrão	5,2805	4,6189	8,4992	5,8672	
	Sips	K	0,0085	0,0005	0,0396	0,0110	
		$q_m(\text{mg g}^{-1})$	40,5654	61,4299	63,1248	68,4758	
		n	0,8986	0,7084	1,0925	1,0594	
		$r^2$	0,9891	0,9987	0,9954	0,9984	
		Erro padrão	2,4608	1,3008	2,6749	1,4762	
	Dubinin-Radushkevich	$b(\text{mmol}^2\text{J}^{-2})$	0,0002	0,0023	0,000028	0,0005	
		$q_m(\text{mg g}^{-1})$	34,2406	50,0525	52,9036	54,0149	
		$r^2$	0,9662	0,9884	0,9592	0,9522	
		Erro padrão	4,1172	3,6221	7,4821	7,6153	
	SU	Langmuir	$q_m(\text{mg g}^{-1})$	52,9943	47,3282	49,2161	52,3602
			$K_L(\text{L mg}^{-1})$	0,0900	0,3944	0,0988	0,4183
$r^2$			0,9890	0,9818	0,9905	0,9956	
Erro padrão			3,3025	4,3690	3,2214	2,2455	

Tabela 6, conclusão

Adsorvente	Isotermas	Parâmetros	T(K)			
			298	308	318	328
	<b>Freundlich</b>	$K_F(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$	6,1889	14,7625	13,2705	18,1337
		n	3,5090	4,5725	5,0103	6,1000
		$r^2$	0,9340	0,9702	0,9542	0,9130
		Erro padrão	7,9699	5,5806	7,0292	9,7607
		<b>Sips</b>	K	0,0005	0,3070	0,1627
	$q_m(\text{mg g}^{-1})$	48,8067	58,2246	51,4554	50,8908	
	n	0,6100	1,8793	1,3481	0,8622	
	$r^2$	0,9946	0,9938	0,9927	0,9950	
	Erro padrão	2,4517	2,8110	3,0370	0,8367	
	<b>Dubinin-Radushkevich</b>	$b(\text{mmol}^2\text{J}^{-2})$	0,0009	7,5109	$3,0945 \times 10^{-6}$	$3,5444 \times 10^{-7}$
		$q_m(\text{mg g}^{-1})$	46,8799	51,3837	46,6944	48,7852
		$r^2$	0,9851	0,9170	0,9781	0,9867
Erro padrão		3,8333	9,1846	4,8883	3,8841	

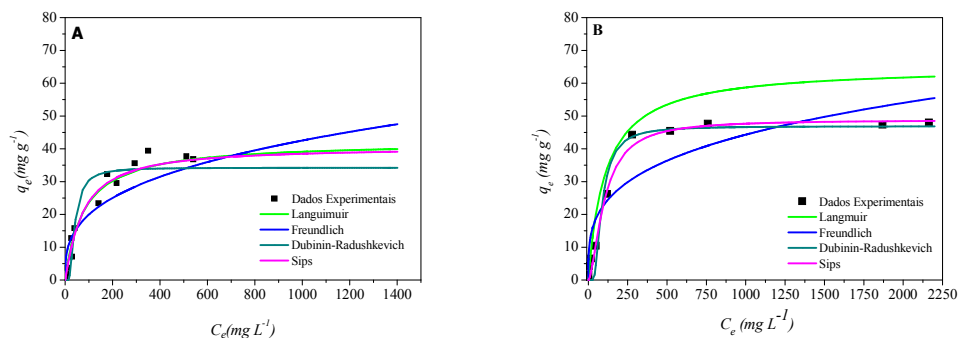


Figura 10 Ajuste dos dados experimentais nas condições otimizadas aos modelos de isotermas de adsorção para a SL (A) e para a SU (B), 298 K

Tais resultados confirmam a heterogeneidade superficial dos materiais adsorventes e corroboram os de outros trabalhos, nos quais também se utilizou o corante azul de metileno como adsorvato [25, 39, 40]. De acordo com os autores, o melhor ajuste dos dados experimentais ao modelo de Sips advém da capacidade do modelo em prever a concentração do adsorvato em grandes intervalos.

Os resultados experimentais obtidos para a adsorção do corante azul de metileno em diferentes amostras de bioadsorventes são mostrados na Tabela 7. Verifica-se que as sementes estudadas apresentaram capacidade de adsorção superior à de outros adsorventes descritos na literatura, o que as torna alternativas eficazes na remoção de corantes em efluentes.

Tabela 7 Comparação de  $q_e$  de AM removido em diferentes bioadsorventes

Bioadsorventes	Capacidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ )	Referências
Folhas de árvore de neem ( <i>Azadirachta indica</i> )	8,76	[41]
Casca de banana	15,9	[42]
Casca de laranja	17,62	[43]
Caroço de azeitona	22,1	[44]
Grama de jardim ( <i>Paspalum notatum</i> )	31	[45]
Semente de laranja	40,60	Presente estudo
Semente de uvaia	48,80	Presente estudo
Fibra de samaúma	110,13	[46]
Folha de lótus	221,7	[47]

### 3.5 Estudo termodinâmico

A fim de determinar os parâmetros termodinâmicos (energia livre de Gibbs, entropia e entalpia), foram realizadas isotermas nas temperaturas de 298 K, 308 K, 318 K e 328 K, nas condições otimizadas descritas na Tabela 8.

Tabela 8 Condições otimizadas para a adsorção de AM em SL e SU

Adsorvente	pH	Concentração inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Massa (g)	Tempo de equilíbrio (h)
SL	5,5	25	0,1	4
SU	5,5	25	0,05	8

Os resultados obtidos para a adsorção de AM em SL e SU, realizada em diferentes temperaturas, são mostrados na Tabela 9. Observa-se que os valores de  $q_{m,exp}$  aumentaram com o aumento da temperatura, em ambos os adsorventes utilizados, permitindo inferir que a adsorção nas SL e SU é de natureza endotérmica, corroborando os valores de  $\Delta H^\circ$  positivos em ambos [48].



Tabela 9 Parâmetros termodinâmicos obtidos para a adsorção de AM em SL e SU

Temp. (K)	$q_m^{exp}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$q_m^{Lang}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	$\Delta G^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^0$ (J mol <sup>-1</sup> )
<b>Semente de laranja</b>						
298	37,97	42,18	0,0127	-19,54	11,15	102,99
308	52,67	74,19	0,0030	-20,57		
318	59,89	61,67	0,0317	-21,60		
328	61,39	65,07	0,0092	-22,63		
<b>Semente de uvaia</b>						
298	47,61	52,99	0,0090	-22,03	83,55	354,30
308	50,56	47,33	0,3944	-25,57		
318	48,96	49,22	0,0988	-29,12		
328	51,13	52,36	0,4183	-32,66		

Conforme abordagens reportadas na literatura, o aumento da adsorção com o aumento da temperatura pode ser atribuído à dilatação dos sítios de adsorção, ao aumento na difusão das moléculas de adsorvato na camada limite externa e também no interior da camada interna do adsorvente, devido a uma diminuição da viscosidade da solução, e ao aumento na mobilidade das moléculas de corante, que podem adquirir uma energia cinética adequada para interagir com as superfícies de SL e SU. Tais resultados sugerem que os processos em estudo envolvem a quimissorção em ambos os adsorventes e podem também ser observados em trabalhos realizados com outros materiais.

De acordo com resultados obtidos por Alkan e colaboradores [49], valores de  $\Delta H^0$  compreendidos entre 40 e 120 kJ mol<sup>-1</sup> reforçam a característica da quimissorção. Desse modo, pode-se inferir que o processo de remoção do corante pela semente de uvaia assume tal característica. Pode também ser observado que, na medida em que a temperatura foi aumentada, a energia livre de Gibbs tornou-se mais negativa, demonstrando que o aumento da temperatura

aumenta a espontaneidade do processo de adsorção em ambas as sementes, evidenciando a afinidade delas com o corante [23]. Tais efeitos puderam também ser identificados na remoção do corante azul de metileno em folha de lótus [47], turfa [48] e semente de jojoba [50], dentre outros.

O valor de  $\Delta S^0$  positivo para a adsorção do corante em ambas as sementes evidencia um aumento no grau de liberdade (ou desordem) na interface sólido/líquido, como resultado da adsorção de AM [47, 48, 50, 51].

### 3.6 Área superficial específica dos adsorventes

A área superficial específica de adsorventes pode ser estimada a partir da equação 7.

$$S = q_m \frac{N_A}{MM_{AM}} \sigma_{AM} \quad (7)$$

em que  $q_m$  é a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $N_A$  é o número de Avogadro ( $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ),  $MM_{AM}$  é a massa molar de AM ( $319,85 \text{ g mol}^{-1}$ ) e  $\sigma_{AM}$  é a área ocupada por uma molécula de AM [29]. Considerando os resultados experimentais e que a área ocupada por uma molécula adsorvida do corante é de  $130 \text{ \AA}^2$ , a área superficial específica para a SL e SU foi estimada de acordo com a equação [8] e os resultados obtidos foram de  $91,48$  e  $116,48 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente.

### **3.7 Teste de reutilização dos materiais adsorventes: dessorção**

Uma etapa economicamente importante nos estudos envolvendo a adsorção consiste da regeneração do adsorvente saturado com o contaminante [3].

Os resultados de três ciclos subsequentes de adsorção/dessorção evidenciaram que as eficiências na remoção do corante foram reduzidas em 23,7% (90,0% para 68,7% ) e 11,0% (97,4 para 86,7%), para SL e SU, respectivamente.

Os resultados apontam que a semente de uvaia apresentou maior regenerabilidade, permitindo concluir que ela seja adequada para ser empregada como material adsorvente.

#### **4. Conclusão**

Neste estudo, as sementes de laranja e uvaia, resíduos agroindustriais, foram avaliadas como bioadsorventes do corante azul de metileno em solução aquosa. Os estudos cinéticos mostraram que a adsorção de azul de metileno, em ambas as sementes, se adéqua ao modelo cinético de Elovich. Os dados mostraram melhor adequação ao modelo de isoterma de adsorção de Sips. A adsorção se tornou mais eficiente com o aumento da temperatura, comprovado a natureza endotérmica do processo de adsorção, tanto a espontaneidade do processo, quanto a desordem de ambos os sistemas aumentaram. As sementes revelaram ter potencial para serem utilizadas como materiais alternativos na remoção de cor de efluentes aquosos, podendo ser reutilizadas em diferentes ciclos, uma vez que a capacidade de adsorção ao final da terceira reutilização foi efetiva, enfatizando sua viabilidade como bioadsorventes.

#### **Agradecimentos**

À CAPES e ao CNPq, pelo apoio financeiro. Ao LGRQ, pela realização dos experimentos. Ao Departamento de Ciências Florestais da UFLA, pela realização das análises químicas.

### Referências Bibliográficas

- [1] M. R. F. Klen, P. C. Cervelin, M. T. Veit, G. C. Gonçalves, R. Bergamasco, F. V. Silva. Adsorption kinetics of blue 5G dye from aqueous solution on dead floating aquatic macrophyte: Effect of pH, temperature, and pretreatment, *Water, Air, Soil Pollut.* 223 (2012) 4369-4381.
- [2] Q. Wu, C. Feng, C. Wang, Z. Wang. A facile one-pot solvothermal method to produce superparamagnetic grapheme-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite and its application in the removal of dye from aqueous solution, *Colloids Surf., B.* 101 (2013) 210-214.
- [3] R. Abdallah, S. Taha, Biosorption of methylene blue from aqueous solution by nonviable *Aspergillus fumigates*, *Chem. Eng. J.* 195-196 (2012) 69-76.
- [4] B. Bestani, N. Benderdouche, B. Benstaali, M. Belhakem, A. Addou. Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 8441-8444.
- [5] R. M. Dallago, A. Smaniotto, L. C. A. Oliveira. Resíduos Sólidos de Curtumes como adsorventes para a Remoção de Corantes em Meio Aquoso, *Quim. Nova.* 28, (2005) 433-437.
- [6] L. Fan, Y. Zhou, W. Yang, G. Chen, F. Yang. Electrochemical degradation of aqueous solution of Amaranth azo dye on ACF under potentiostatic model, *Dyes Pigm.* 76 (2008) 440-446.
- [7] M. X. Zhu, L. Lee, H. H. Wang, Z. Wang, Removal of an anionic dye by adsorption/ precipitation processes using alkaline white mud, *J. Hazard. Mater.* 149 (2007) 735-741.
- [8] M.R. Sohrabi, M. Ghavami, Photocatalytic degradation of Direct Red 23 dye using UV/TiO<sub>2</sub>: effect of operational parameters, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 1235-1239.
- [9] G. Sudarjanto, B. Keller-Lehmann, J. Keller, Optimization of integrated chemical-biological degradation of a reactive azo dye using response surface methodology, *J. Hazard. Mater.* 138 (2006) 160-168.
- [10] B. Lodha, S. Chaudhari, Optimization of Fenton-biological treatment scheme for the treatment of aqueous dye solutions, *J. Hazard. Mater.* 148 (2007) 459-466.

- [11] M. Dogan, Y. Ozdemir, M. Alkan, Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite. *Dyes Pigm.* 75 (2007) 701-713.
- [12] M. Rafatullaha, O. Sulaimana, R. Hashima, A. Ahmadb, Adsorption of methylene blue on low cost adsorbents: A review, *J. Hazard. Mater.* 177 (2010) 70–80.
- [13] K. P. Singh, D. Mohan, S. Sinha, G. S. Tondon, D. Gosh, Color removal from wastewater using low-cost activated carbon derived from agricultural waste material, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 1965-1976.
- [14] Z. Zhang, I. M. O. Hara, G. A. Kent, W. O. S. Doherty, Comparative study on adsorption of two cationic dyes by molled sugarcane bagasse. *Ind. Crops Prod.* 42 (2013) 41– 49.
- [15] N.H. Phan, S. Rio, C. Faur, L. Le Coq, P. Le Cloirec, T.H. Nguyen, Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications. *Carbon* 44 (2006) 2569-2577.
- [16] A.S. Franca, L.S. Oliveira, M.E. Ferreira, Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds. *Desalination* 249 (2009) 267-272.
- [17] S. S. Vieira, Z. M. Magriotis, N. A. V. Santos, M. G. Cardoso, A. A. Saczk, Macauba palm (*Acrocomia aculeata*) cake from biodiesel processing: An efficient and low cost substrate for the adsorption of dyes, *Chem. Eng. J.* 183 (2012) 152–161
- [18] A. Kamari, WS WanNgah. Isotherms, Kinetic and thermodynamic studies of lead and copper uptake by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> modified chitosan. *Colloids Surf., B.* 73 (2009) 257-266.
- [19] X. F. Sun, F. Xu, R. C. Sun, P. Fowler, M. S. Baird, Characteristics of degraded cellulose obtained from steam-exploded wheat straw, *Carbohydr. Res.* 340 (2005) 97-106.
- [20] F. A. Pavan, E. C. Lima, S. L. P. Dias, A. C. Mazzocato, Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste, *J. Hazard. Mater.* 150 (2008) 703-712.

- [21] S. Chowdhury, R. Mishra, P. Saha, P. Kushwaha, Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk, *Desalination*. 265 (2011) 158-168.
- [22] J. Rubio, I. A. H. Schneider, T. Ribeiro, C. A. Costa, C. A. Kallfez, *Plantas Aquáticas: Sorventes Naturais, Revista Ciência Hoje* 35 (2004) 68–71.
- [23] C. H. Weng, Y. T. Lin, T. W. Tzeng, Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder, *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 417-424.
- [24] R. Scotti, Azul de metileno imobilizado na celulose, *Quim. Nova*. 29 (2006) 208-212.
- [25] Y. Liu, Y. Zheng, A. Wang, Enhanced adsorption of Methylene Blue from aqueous solution by chitosan-g-poly(acrylic acid)/ vermiculite hydrogel composites. *J. Environ. Sci. Eng.* 22 (2010) 486-493.
- [26] M. H. Karaoglu, M. Dogan, N. M. Alkan, Kinetic analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite, *Desalination*. 256 (2010) 154-156.
- [27] V. Lugo-Lugo, C. Barrera-Díaz, F. Ureña-Núñez, B. Bilyeu, I. Linares-Hernández, Biosorption of Cr(III) and Fe(III) in single and binary systems onto pretreated orange peel, *J. Environ. Manag.* 112 (2012) 120-127.
- [28] Ozer A, Dursun G. Removal of methylene blue from aqueous solution by dehydrated wheat bran carbon, *J. Hazard. Mater.* 146 (2007) 262–269.
- [29] A. R. Cestari, E. F. S. Vieira, A. M. G. Tavares, M. A. S. Jr. Andrade, Cement–epoxy/water interfaces – Energetic, thermodynamic, and kinetic parameters by means of heat-conduction microcalorimetry, *J. Colloid Interface Sci.* 343 (2010) 162–167.
- [30] O. Aksakal, H. Uçun, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of textile dye (Reactive Red 195) onto *Pinus sylvestris* L. *J. Hazard. Mater.* 181 (2010) 666-672.
- [34] K.V. Kumar, K. Porkodi, Relation between some two- and three-parameter isotherm models for the sorption of methylene blue onto lemon peel, *J. Hazard. Mater.* 138 (2006) 633–635.

- [35] S. Altenor, B. Carene, E. Emmanuel, J. Lambert, J.-J. Ehrhardt, S. Gaspard, Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation, *J. Hazard. Mater.* 165 (2009) 1029–1039.
- [36] M. Ahmaruzzaman, Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 143 (2008) 48–67.
- [37] A. M. M. Vargas, A. L. Cazetta, A. C. Martins, J. C. G. Moraes, E. E. Garcia, G. F. Gauze, W. F. Costa, V. C. Almeida, Kinetic and equilibrium studies: Adsorption of food dyes Acid Yellow 6, Acid Yellow 23, and Acid Red 18 on activated carbon from flamboyant pods. *Chem. Eng. J.* 181-182, (2012) 243-250.
- [35] K. Y. Foo, B. H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.* 156 (2010) 2-10.
- [36] Z. Belala, M. Jeguirim, M. Belhachemi, F. Addoun, G. Trouvé, Biosorption of basic dye from aqueous solutions by Date Stones and Palm-Trees Waste: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Desalination* 271 (2011) 80–87.
- [37] A. T. Mohd Din, M. A. Ahmad, B. H. Hameed, Riboflavin adsorption onto multi-modal mesoporous carbon synthesized from polyethylene glycol 400, *Chem. Eng. J.* 215-216 (2013) 297–305.
- [38] M. J. Ahmed, S. K. Dhedan, Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons, *Fluid Phase Equilib.* 317 (2012).
- [39] P.S. Kumar, S. Ramalingam, K. Sathishkumar, Removal of methylene blue dye from aqueous solution by activated carbon prepared from cashew nut shell as a new low-cost adsorbent, *Korean J. Chem. Eng.* 28 (2011) 149–155.
- [40] J. Yang, K. Qiu, Preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application for methylene blue removal, *Chem. Eng. J.* 165 (2010) 209–217.
- [41] K. G. Bhattacharyya, A. Sharma, Kinetics and thermodynamics of Methylene Blue adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) leaf powder, *Dyes Pigm.* 65 (2005) 51-59.



- [42] G. Annadurai, R. S. Juang, D. J. Lee, Use of cellulose based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater. B* 92 (2002) 263–274.
- [43] R. Gong, Y. Sun, J. Chen, H. Liu, C. Yang, Effect of chemical modification on dye adsorption capacity of peanut hull, *Dyes Pigments* 67 (2005) 175–181.
- [44] M. Alaya, M. Hourieh, A. Youssef, F. El-Sejarah, Adsorption properties of activated carbons prepared from olive stones by chemical and physical activation, *Adsorp. Sci. Technol.* 18 (1999) 27–42.
- [45] K. V. Kumara, K. Porkodi, Mass transfer, kinetics and equilibrium studies for the biosorption of methylene blue using *Paspalum notatum*, *J. Hazard. Mater.* 146 (2007) 214–226.
- [46] Y. Liu, J. Wang, Y. Zheng, A. Wang, Adsorption of methylene blue by kapok fiber treated by sodium chlorite optimized with response surface methodology, *Chem. Eng. J.* 184 (2012) 248–255.
- [47] X. Han, W. Wang, X. Ma, Adsorption characteristics of methylene blue onto low cost biomass material lotus leaf, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 1–8.
- [48] A. N. Fernandes, C. A. P. Almeida, N. A. Debacher, M. M. S. Sierra, Isotherm and thermodynamic data of adsorption of methylene blue from aqueous solution onto peat, *J. Mol. Struct.* 982 (2010) 62–65.
- [49] M. Alkan, O. Demirbas, S. Celikcapa, M. Dogan, Sorption of acid red 57 from aqueous solution onto sepiolite, *J. Hazard. Mater.* 116 (2004) 135–145.
- [50] Z. A. Al-Anber, M. A. Al-Anber, M. Matouq, O. Al-Ayed, N. M. Omari, Defatted Jojoba for the removal of methylene blue from aqueous solution: Thermodynamic and kinetic studies, *Desalination* 276 (2011) 169–174.
- [51] K. V. Kumar, A. Kumaran, Removal of methylene blue by mango seed kernel powder, *Bioch. Eng. J.* 27 (2005) 83–93.