

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DIRETORIA DE GRADUAÇÃO E EDUCAÇÃO PROFISSIONAL
COORDENAÇÃO DO CURSO DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS QUÍMICOS

ANA PRISCILA CRISTINE ALFREDO

**ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO EM CASCA DE BATATA
UTILIZANDO SISTEMA EM BATELADA E COLUNA DE LEITO FIXO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

TOLEDO
2013

ANA PRISCILA CRISTINE ALFREDO

**ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO EM CASCA DE BATATA
UTILIZANDO SISTEMA EM BATELADA E COLUNA DE LEITO FIXO**

Trabalho de conclusão de Curso apresentado a Coordenação do Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos – COPEQ – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR Câmpus Toledo, como requisito parcial para obtenção do título de Tecnólogo em Processos Químicos.

Orientadora: Profa. Dra. Silvana Fernandes Montanher.

TOLEDO
2013

**TERMO DE APROVAÇÃO
DO TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

ANA PRISCILA CRISTINE ALFREDO

**ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO EM CASCA DE BATATA
UTILIZANDO SISTEMA EM BATELADA E COLUNA DE LEITO FIXO**

Trabalho apresentado como forma de avaliação para o Trabalho de Conclusão de Curso I do curso de Tecnologia em Processos Químicos da UTFPR, Câmpus Toledo, e aprovado pela banca examinadora abaixo.

Profa. Dra. Silvana Fernandes Montanher
Orientadora

Prof. Dr. Gilberto da Cunha Gonçalves

Prof. Dr. Clovis Bombardelli

Toledo, 02 de Setembro de 2013

RESUMO

ALFREDO, Ana Priscila Cristine. **Adsorção de azul de metileno em casca de batata utilizando sistema em batelada e coluna de leito fixo.** 2013. 50f. Trabalho de conclusão de curso – Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR. Toledo, 2013.

Entre as maiores fontes de poluição existentes, está a destinação ou o tratamento inadequado da enorme quantidade de resíduos, tanto sólido como líquido gerado nas cidades. A industrialização, também tem contribuído na geração de resíduos industriais dos mais diversos tipos e níveis de potencial de poluição. Isto faz com que se aumente a preocupação com o tratamento e destinação destes resíduos. O processo de adsorção é uma operação unitária que vem sendo estudada na aplicação de tratamento de efluentes. Novos estudos na busca de materiais adsorventes alternativos vêm sendo realizados. Estes adsorventes naturais além de apresentarem custo baixo possuem alta capacidade de adsorção e abundância. O objetivo deste estudo foi verificar a viabilidade da utilização da casca de batata (*Solanum tuberosum L.*) como adsorvente alternativo usando ensaios de adsorção com o corante azul de metileno. Os experimentos de adsorção foram realizados em batelada e coluna. A cinética de adsorção foi avaliada usando os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudo segunda ordem. Os modelos de isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich foram aplicados aos dados experimentais. Na cinética de adsorção o equilíbrio do sistema foi alcançado no tempo de 1 hora e o modelo que se ajustou aos dados cinéticos foi o de pseudo-segunda ordem. No método de adsorção em batelada, o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados das isotermas, apresentando um valor de quantidade máxima adsorvida ($q_{m\acute{a}x}$) de 48,7 mg g⁻¹. No estudo de adsorção em coluna de leito fixo a capacidade máxima de adsorção da coluna foi de 35,83 mg g⁻¹. Verificou-se a possibilidade de dessorção do corante usando solução de HCl. A possibilidade de reutilização do adsorvente empacotado na coluna também foi verificado.

Palavras -chaves: Adsorção. casca de batata. azul de metileno.

ABSTRACT

ALFREDO, Ana Priscila Cristine. **Adsorption of methylene blue in potato peel using batch and fixed bed column system.** 2013. 50f. Trabalho de conclusão de curso – Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR. Toledo, 2013.

Among the major sources of pollution, is the allocation or inadequate treatment of the huge amount of waste, either solid or liquid generated in cities. Industrialization has also contributed to the generation of industrial wastes of various kinds and levels of pollution potential. This means that there is greater concern for the treatment and disposal of these wastes. The adsorption process is an unit operation that has been studied in the application of wastewater treatment. New studies in the search for alternative adsorbent have been performed. These natural adsorbents besides having low cost have high adsorption capacity and abundance. The aim of this study was to investigate the feasibility of using the potato peel (*Solanum tuberosum L.*) as alternative adsorbent using adsorption experiments with methylene blue. The adsorption experiments were carried out in batch and column. The adsorption kinetics was evaluated using the models of pseudo first order and pseudo-second order. The adsorption isotherm models of Langmuir and Freundlich were applied to the experimental data. In the kinetics of adsorption equilibrium of the system was reached in 1 hour and the model fit to the kinetic data was the pseudo-second order. In the method of batch adsorption, the Langmuir model was the best fit to the data of the isotherms, with a maximum amount adsorbed (q_{max}) of 48,7 mg g⁻¹. In the study of adsorption in fixed bed column the maximum adsorption capacity of the column was 35.83 mg g⁻¹. It is the ability of the dye desorption using HCl solution. The reusability of the adsorbent packed column was also observed.

Keywords: Adsorption. potato peel. methylene blue.

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

T	temperatura (°C)
t	tempo (s, min ou h)
V	volume de solução (L ou mL)
λ	comprimento de onda
C	concentração (mg L ⁻¹)
C ₀	concentração inicial do soluto na solução (mg L ⁻¹)
m	massa (g ou mg)

IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Classificação do tamanho do poro segundo a União Internacional de Química	17
Figura 2. Etapas da curva de ruptura	20
Figura 3. Classificação de isotermas de adsorção segundo a classificação da IUPAC.	22
Figura 4. Molécula do azul de metileno	26
Figura 5. Espectro de absorção do azul de metileno	29
Figura 6. Curva de calibração para a determinação espectrofotométrica do azul de metileno	31
Figura 7. Obtenção do ponto de carga zero do adsorvente	33
Figura 8. Efeito do tempo de contato na adsorção de azul de metileno em casca de batata ($m = 0,2$ g de adsorvente, $C_i = 100\text{mg L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$)	34
Figura 9. Cinética da adsorção do azul de metileno em casca de batata ($m = 0,2$ g de adsorvente; $C_i = 100\text{ mg L}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$)	35
Figura 10. Representação da cinética de pseudo-segunda ordem	36
Figura 11. Curva da isoterma de adsorção do azul de metileno em casca de batata ($T = 25^\circ\text{C}$; $t = 1$ h)	37
Figura 12. Efeito do tempo de contato na adsorção de azul de metileno em casca de batata ($m = 0,2$ g de adsorvente; $C_i = 100\text{ mg L}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$)	38
Figura 13. Representação das Isotermas de Langmuir e Freundlich para adsorção do corante azul de metileno através do adsorvente casca de batata ($m = 0,2$ g; $t = 1$ h; $T = 25^\circ\text{C}$)	39
Figura 14. Coluna de adsorção utilizada no experimento	41
Figura 15. Curva de ruptura da adsorção em coluna do azul de metileno em casca de batata ($m = 1$ g; $t = 24$ min; $C_i = 100\text{ mg L}^{-1}$)	42
Figura 16. Dessorção do corante azul de metileno retido em coluna de casca de batata usando com eluente solução de HCl $0,01\text{ mol.L}^{-1}$	43
Figura 17. Curva de ruptura da reutilização do adsorvente casca de batata com azul de metileno ($m = 1$ g de adsorvente; $t = 24$ min; $C_i = 100\text{ mg L}^{-1}$)	44
Figura 18. Comparação do comportamento de adsorção e reutilização da casca de batata em azul de metileno ($m = 1$ g de adsorvente; $t = 24$ min; $C_i = 100\text{ mg L}^{-1}$) ...	45
Figura 19. Comparação dos ensaios de adsorção em coluna com 1, 2, 3 e 4 g do adsorvente ($C_i = 100\text{ mg L}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$)	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resultados das análises de caracterização do adsorvente	33
Tabela 2. Constantes da cinética de primeira e segunda ordem	36
Tabela 3. Resultados das isotermas de Langmuir e Freundlich	40
Tabela 4. Capacidade de adsorção de resíduos sólidos agrícolas.....	40
Tabela 5. Comparação entre os dados de adsorção e reutilização	44
Tabela 6. Comparação do método de adsorção com as massas de 1, 2, 3 e g do adsorvente	46

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
1.1 Objetivos... ..	11
1.1.1 Objetivo geral... ..	11
1.1.2 Objetivos específicos.....	11
1.2 Justificativa.....	12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
2.1 Poluição Ambiental.....	13
2.2 Produção de batata.. ..	13
2.3 Adsorção	14
2.3.1 Tipos de adsorção.....	14
2.3.2 Fatores que influenciam a adsorção	15
2.3.2.1 pH	15
2.3.2.2 Temperatura.....	16
2.3.2.4 Velocidade da adsorção	16
2.3.2.5 Estrutura do poro.....	16
2.3.2.6 Área superficial do adsorvente	16
2.3.2.7 Características do adsorvente.....	17
2.3.2.8 Características do adsorvato.....	18
2.3.3 Principais adsorventes	18
2.3.4 Adsorventes alternativos	19
2.3.5 Métodos de adsorção	19
2.3.5.1 Leito fixo	20
2.3.5.1.1 Curvas de ruptura.....	20
2.3.5.1.2 Calculo da capacidade de adsorção da coluna	22
2.3.5.2 Isotermas de adsorção	22
2.3.5.2.1 Modelagem de adsorção	23
2.3.5.2.1.1 Isoterma de Langmuir.....	23
2.3.5.2.1.2 Isoterma de Freundlich.....	24
2.3.6 Cinética de adsorção.....	24
2.3.6.1 Cinética de pseudo-primeira-ordem	24
2.3.6.2 Cinética de pseudo-segunda-ordem	25
2.4 Corante Azul de Metileno	26

3 MATERIAL E MÉTODOS	27
3.1 Obtenção e preparo do adsorvente	27
3.2 Caracterização do adsorvente	27
3.3 Estudos da adsorção em batelada	28
3.4 Estudo da adsorção em coluna	29
3.4.1 Dessorção	30
3.4.2 Reutilização	30
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
4.1 Teste preliminar	31
4.2 Caracterização do adsorvente.....	31
4.2.1 Caracterização físico-química	31
4.2.1 Ponto de carga zero	33
4.3 Adsorção em batelada	34
4.3.1 Cinética da adsorção.....	34
4.3.1.1 Modelos cinéticos	35
4.3.2 Isotermas de adsorção	37
4.4 Adsorção em coluna.....	41
4.4.1 Dessorção	42
4.4.2 Reutilização	43
5 CONCLUSÃO.....	48
REFERÊNCIAS.....	50

1 INTRODUÇÃO

A industrialização tem aumentado a agressão ambiental pela geração de novos resíduos industriais inseridos em seu meio. Isto faz com que a população se preocupe com a poluição ambiental, principalmente nas grandes cidades, visando buscar alternativas para solucioná-la (¹ apud ²). O tratamento de efluentes por adsorção é uma delas. O estudo da adsorção, como método de tratamento de efluentes, além de trazer uma solução ao impacto ambiental gerado pelos resíduos industriais, geralmente trabalha com um material adsorvente alternativo como, por exemplo, casca de laranja, casca de banana, sabugo de milho, mesocarpo do coco verde, serragem de madeira, entre vários outros materiais. Sendo a batata (*Solanum tuberosum* L.) o quarto alimento mais produzido mundialmente³, e suas cascas um resíduo orgânico de pouca utilidade, torna-se interessante o estudo da adsorção com este material.

O método de adsorção consiste em explorar a capacidade de um material sólido que através do contato da sua superfície adsorva um determinado fluido (gasoso ou líquido). A substância adsorvida pelo material sólido é denominada adsorvato⁴.

O adsorvente utilizado no estudo da adsorção do corante azul de metileno foi a casca da batata, cedida por uma empresa de alimentos da região de Toledo-Pr.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a viabilidade da utilização da casca de batata (*Solanum tuberosum* L.) como adsorvente alternativo, usando como base a adsorção do azul de metileno.

1.1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos foram:

¹ STRAUCH, Manuel. **Resíduos como lidar com recursos naturais**. 1º Ed. Oikos, 2008.

1. Caracterizar a casca da batata (granulometria, ponto de carga zero, cinzas e umidade);
2. Avaliar a eficiência de adsorção de uma solução de azul de metileno usando coluna de leito fixo e sistema em batelada;
3. Realizar estudos da cinética de adsorção e obtenção de isothermas usando sistema em batelada;
4. Obter curvas de ruptura e realizar estudos de reutilização do adsorvente usando sistema de coluna de leito fixo;

1.2 Justificativa

O avanço tecnológico e industrial favorece a economia brasileira a caminho de um país desenvolvido. Porém, essa industrialização traz junto consigo a poluição ambiental, um agravante que afeta a todos. Assim, é claro que não podemos impedir a construção de novos empreendimentos industriais, mesmo porque com o aumento populacional, famílias dependem da geração de novas empresas para o seu sustento. Logo, a solução deste problema é realizar o tratamento dos resíduos gerados.

O tratamento de efluentes por adsorção é uma alternativa. O estudo da adsorção como método de tratamento de efluentes além de trazer uma solução ao impacto ambiental gerado pelos resíduos industriais, geralmente trabalha com um material adsorvente alternativo. Ou seja, o estudo da adsorção a partir de materiais alternativos possui duas vantagens, pois além de realizar o tratamento de efluentes utiliza um resíduo secundário para o procedimento. Resíduos estes que apesar de orgânicos e de fácil degradabilidade, muitas vezes, são gerados diariamente em grande escala.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 *Poluição Ambiental*

A preocupante realidade da poluição ambiental nas cidades brasileiras se faz pela grande agressão ao meio ambiente. Isto ocasiona aumento dos casos de enfermidades e na má qualidade de vida das pessoas. Entre às maiores preocupações estão as fontes de poluições existentes, principalmente nas médias e grandes cidades, esta à destinação ou o tratamento inadequado da enorme quantidade de resíduos, tanto sólido como líquido gerado nelas. Compreender a realidade dos resíduos, gerados que a cada dia aumentam mais pela industrialização, passa a ser essencial na medida em que desafia aqueles que pretendem pensar em desenvolvimento sustentável. (¹ apud ²). Devido à situação problemática da contaminação ambiental por efluentes se torna viável (até mesmo indispensável) a elaboração de estudos para o tratamento de efluentes a partir de materiais alternativos.

2.2. *Produção de batata*

A batata (*Solanum tuberosum L.*) é nativa da América do Sul onde é cultivada a aproximadamente 8 mil anos, foi inserida do Brasil na década de 1920. A batata ocupa o 4º lugar em produção mundial de alimentos, perdendo apenas para a produção de trigo, arroz e milho. O alimento é consumido por mais de um bilhão de pessoas, é produzido por aproximadamente 120 países e possui uma produção anual 300 milhões de toneladas³.

Esse crescimento produtivo é um bom fator econômico, porém, existe o relativo aumento do resíduo orgânico gerado a casca da batata. Pela abundância da geração do resíduo no mundo, torna-se viável o estudo da utilização da casca da batata em processos de adsorção como material alternativo para o tratamento de efluentes.

2.3 Adsorção

O método de adsorção consiste em explorar a capacidade de um material sólido que através do contato da sua superfície adsorva um determinado fluido (gasoso ou líquido) o que permite separá-los dos demais componentes de soluções. A substância adsorvida pelo material sólido é denominada adsorvato. A quantidade de fluido adsorvido pode chegar a valores de 5% a 30%, em processos mais efetivos esses valores podem chegar a 50%. Quanto maior a superfície de contato do sólido maior a eficiência do processo, principalmente se a porosidade do material for alta, aumentando o poder de adsorção do sólido⁴.

No momento em que um determinado fluido entra em contato com uma superfície sólida existe os pontos ativos de valência parciais, ou seja, a força da atração das moléculas do fluido pelas moléculas do sólido que determinam o grau de concentração de adsorção. A intensidade desta força depende do sólido e do tipo de moléculas adsorvidas, levando em consideração as variações do sistema como temperatura, pressão, entre outros fatores. Existem casos onde a atração é intensa de tal forma que todas as moléculas do efluente são depositadas na superfície do sólido ocorrendo a saturação do material⁴.

2.3.1 Tipos de Adsorção

Existem dois tipos de adsorção: adsorção física e adsorção química.

A adsorção física (também denominado fisissorção) ou de Van Der Waals é um processo geralmente rápido e reversível, onde existe a força de atração intermolecular fracas entre o adsorvente e o adsorvato. O calor de adsorção é pequeno aproximando-se dos valores do calor de condensação, como tal, existindo a liberação de energia. A variação da entalpia é negativa caracterizando o método de adsorção como exotérmica⁴.

A adsorção química (ou quimiossorção) ocorre por uma intensa interação entre o a substância adsorvida e o sólido adsorvente envolvendo a transferência de elétrons entre eles. Este tipo de adsorção ocorre em uma única camada e normalmente precedida da adsorção física. O método de adsorção química é praticamente irreversível, gerando um calor de adsorção próximo aos valores dos calores da reação. A variação da entalpia é positiva, mostrando que um aumento na temperatura favorece a adsorção (⁵ apud ⁶).

2.3.2 Fatores que influenciam a adsorção

Dentre os vários fatores que podem influenciar a adsorção são: características do adsorvente, características do adsorvato, a temperatura, a polaridade do solvente, velocidade de agitação, velocidade da adsorção, estrutura do poro, área superficial do adsorvente, termodinâmica da adsorção, relação sólido-líquido, tamanho das partículas do sólido, concentração inicial do adsorvato, pH da solução, outras espécies competitivas, impurezas na superfície do adsorvente^{6,7}. A seguir a descrição dos principais fatores influentes na adsorção.

2.3.2.1 pH

O pH da solução afeta a carga superficial dos adsorventes, o grau de ionização e as espécies de adsorvato. Um sistema contendo uma solução ácida o valor ideal de pH para obter uma boa adsorção são valores de pH ácidos, visto que com o aumento do pH que diminui a atração eletrostática entre a superfície positiva do adsorvente e o corante aniônico ⁸.

⁵ YOUSSEF, A. M., EI-NABARAWY Th. SAMRA, S. E. “**Sorption properties of chemically-activated carbons 1. Sorption of cadmium(II) ions**”. Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects 235, p. 153. 2004.

2.3.2.2 *Temperatura*

A temperatura tem grande influencia nas relações de equilíbrio, ela afeta a agitação das moléculas do sistema e interfere nas forças de atração e repulsão entre as moléculas na fase fluida e também entre o adsorvato e o adsorvente⁶.

2.3.2.4 *Velocidade de adsorção*

A adsorção em fase líquida ocorre de maneira bem mais lenta. A viscosidade da solução influencia a velocidade de adsorção, sendo possível que, diminuindo a viscosidade por aquecimento, haja um aumento na velocidade. (⁹ apud ¹⁰). Levando em consideração que o aumento da temperatura não afetará as propriedades destas soluções¹⁰.

2.3.2.5 *Estrutura do poro*

A estrutura do poro é importante devido ao seu diâmetro, que pode agir como agente controlador no processo de adsorção, permitindo que partículas de diâmetros menores possam penetrar no interior do sólido.

2.3.2.6 *Área superficial do adsorvente*

A superfície de alguns adsorventes e, portanto, suas capacidades adsorptivas podem ser alteradas se algumas espécies são adsorvidas ou se alguns tratamentos são efetuados visando modificar drasticamente suas propriedades e carga superficial¹¹. As propriedades adsorptivas dependem na natureza sólida e do tamanho e distribuição do poro. Estes tamanhos podem ser classificados em função do seu

⁹ ROBERT, L. **Adsorption**. Editions Techniques de l'Ingénieur, Paris: V. J2, J 2730, 1989.

diâmetro conforme abaixo:

- Poros com diâmetros maiores que 50 nm são chamados de macroporos;
- Poros com diâmetros entre 2nm e 50 nm são chamados mesoporos;
- Poros com diâmetros menores que 2 nm são chamados microporos.

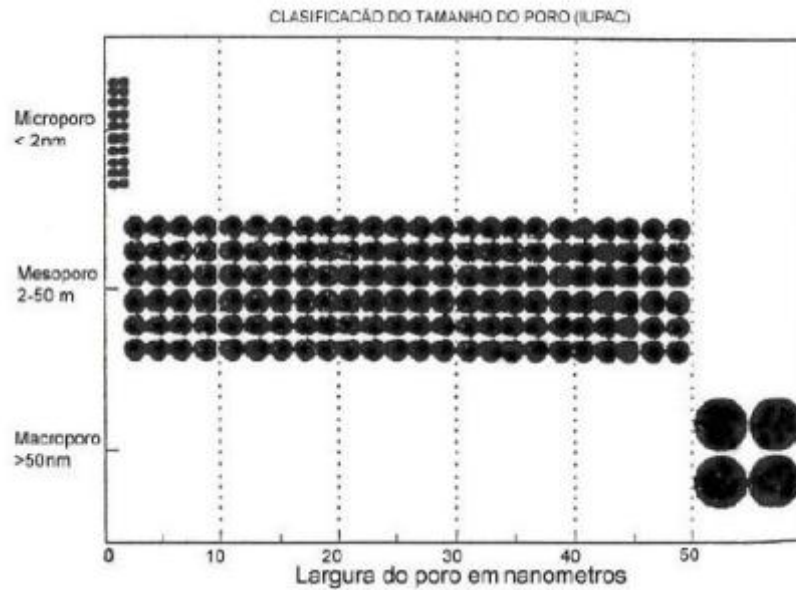


Figura 1. Classificação do tamanho do poro segundo a União Internacional de Química¹².

2.3.2.7 Características do adsorvente

As principais características do adsorvente que influenciam no processo de adsorção são a área superficial, porosidade, grupos funcionais e conteúdo de matéria mineral⁸.

2.3.2.8 Características do adsorvato

As principais características do adsorvato que influenciam a adsorção são massa molar, solubilidade, pKa e natureza do grupo substituinte (no caso de ser um composto aromático)⁸.

2.3.3 Principais Adsorventes

Um adsorvente precisa obter características específicas que determinam sua eficiência, tais como: seletividade, resistência mecânica, perda de carga, custo, aglomeração, inércia química e densidade, porém a característica mais importante é a área interfacial (área externa mais a área dos poros)⁴. Os principais adsorventes utilizados nas indústrias são apresentados a seguir.

1. *Terra fuller*. Apresenta-se como argila natural (silicato de alumínio e magnésio), é maleável quando úmida, extremamente rígida quando seca, contém cerca de 40 a 60% de água livre em seu estado natural. É empregado em processos de branqueamento, clarificação e neutralização de óleos minerais, vegetais e animais⁴.
2. *Argila ativada*. Alguns tipos de argila, como a bentonita, possuem características adsorventes superiores a Terra fuller quando tratadas com ácido clorídrico ou sulfúrico. Ela também é empregada para o processo de branqueamento para produtos de petróleo⁴.
3. *Bauxita*. Bauxita é um mineral que também se emprega para clarificar produtos como petróleo e secagem de gases. A qualidade dos produtos depende da temperatura em que é feita a queima⁴.
4. *Alumina*. A alumina absorve a umidade por aquecimento, obtendo um produto poroso, granular ou em pó, aplicada principalmente na secagem de gases e líquidos⁴.
5. *Sílica-gel*. É um sólido granular de alta porosidade. Algumas das aplicações industriais são: secagem de gases, condicionamento de ar, purificação de gases,

fracionamento de misturas de hidrocarbonetos, refino de produtos destilados de petróleo e recuperação de vapores de solventes orgânicos⁴.

6. *Carvão ativado*. Sendo uns dos adsorventes mais utilizados são aplicados na remoção de impurezas de gases e líquidos. A sua alta capacidade de adsorção é definida pela sua alta porosidade, distribuição de tamanho dos poros, área superficial e volume de poros⁶.

7. *Zeólitas*. São aluminossilicatos cristalinos que podem ser encontrados na natureza junto a outros minerais. Possuem uma estrutura tridimensional relativamente aberta com cavidades e canais interconectados o que lhe fornece uma característica importante para a adsorção, a porosidade¹⁰.

2.3.4 Adsorventes alternativos

O avanço industrial tem aumentado a geração de resíduos industriais. Em contrapartida, cresce o estudo envolvendo materiais alternativos como adsorventes no tratamento de efluentes por meio da adsorção. Além das características ideais dos adsorventes anteriormente citadas, temos um fator de extrema importância para a escolha de um material alternativo adsorvente.

É necessário avaliar a abundância do resíduo a ser escolhido. Não seria viável a utilização de um material alternativo escasso. Dentre os adsorventes (também denominados biomassas) mais utilizados, aplicados a adsorção como alternativa para o tratamento de efluentes estão: casca de arroz, bagaço de cana-de-açúcar, sabugo de milho, serragem de madeira, mesocarpo de coco, bagaço de laranja, casca da soja entre vários outros resíduos orgânicos¹².

2.3.5 Métodos de adsorção

Dentre os métodos empregados para o tratamento de efluentes por adsorção estão o métodos em batelada e em coluna (também designada leito fixo).

2.3.5.1 Leito fixo

No método de adsorção, normalmente o adsorvente apresenta-se em estado sólido empacotadas em leito fixo (geralmente uma coluna cromatográfica ou bureta), por onde escoar a fase fluída até o término da transferência de massa. O leito é considerado fixo porque a vazão existente no sistema não é suficiente para arrastar as partículas sólidas¹³.

A medida que a saturação do sólido ocorre o mesmo deve ser substituído para eficiência da metodologia. A capacidade de adsorção do leito é estimada através da curva denominada curvas de ruptura (*breakthrough*)¹⁰.

2.3.5.1.1 Curvas de ruptura

A variação da concentração inicial de uma solução ao entrar em um leito fixo *versus* a concentração em sua saída é denominada curva de ruptura. Ela nos fornece as informações da eficiência da coluna como também seus fenômenos cinéticos. A Figura 2 demonstra as etapas da curva de ruptura.

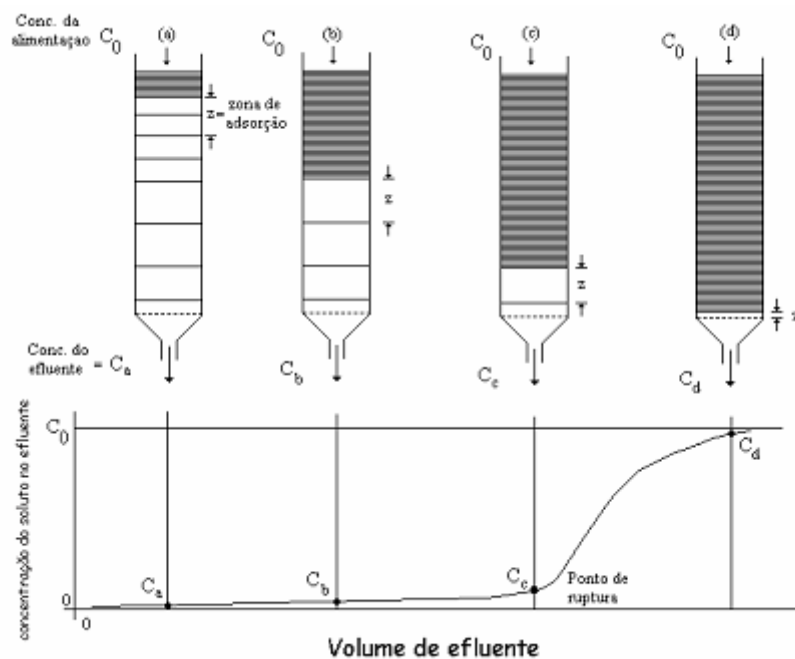


Figura 2. Etapas da curva de ruptura¹⁰

Na figura acima, considere uma solução escoando verticalmente numa coluna recheada com o adsorvente sólido, por onde esta solução de forma descendente passará pela coluna. O nível do fluido é representado pelas linhas horizontais de coloração cinza que no decorrer do processo são adsorvidas diferentes concentrações pelo material adsorvente.

No momento em que é inserida a solução da coluna em C_a , a camada superior é praticamente saturada, devido a vazão do fluido bem como a estreita superfície de contato existente. Logo a adsorção é quase nula neste ponto. Em C_b aproximadamente metade do leito é saturado, existindo uma adsorção baixa. No ponto C_c aproximando-se do final do leito, a concentração da solução no adsorvente é aumentada rapidamente, diz-se que o sistema atingiu o *ponto de ruptura*. No último ponto é que ocorre a máxima adsorção. A variação na curva entre os pontos C_c e C_d é denominada *curva de abertura*. A região que ocorre grande parte das mudanças na concentração é chamada de zona de transferência de massa, e os valores de C/C_0 normalmente se encontram na faixa de 0,05 a 0,95¹⁰.

O cálculo das áreas sob a curva pode ser utilizado para a determinação de parâmetros da adsorção, tais como: capacidade do leito, capacidade não utilizada, volume estequiométrico e velocidade média da frente (leito saturado)¹⁴.

2.3.5.1.2 Cálculo da capacidade de adsorção da coluna

A capacidade de adsorção da coluna pode ser determinada pela equação 1¹⁵:

$$Q_{eq} = C_0 \cdot Q / m_{ads} \cdot \int_0^t \left(1 - \frac{C_e}{C_0}\right) dt \quad (1)$$

Onde:

Q_{eq} = a capacidade de adsorção do adsorvente no equilíbrio ($mg\ g^{-1}$);

C_0 = concentração inicial do fluido na alimentação ($mg\ L^{-1}$);

C_e = concentração do fluido na saída da coluna ($mg\ L^{-1}$);

Q = vazão volumétrica da solução ($mL\ min^{-1}$);

t = tempo (min)

m_{ads} = massa seca do adsorvente (g)

2.3.5.2 Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção representa o equilíbrio da concentração de um fluido e a concentração nas partículas do adsorvente dentro de parâmetros específicos como: temperatura, pressão e do sistema sólido fluido. Através deste fator pode-se avaliar quantitativamente o processo de adsorção¹³.

A maioria das isotermas de adsorção física de gases pode ser agrupadas dentro de seis tipos, como demonstra a Figura 3.

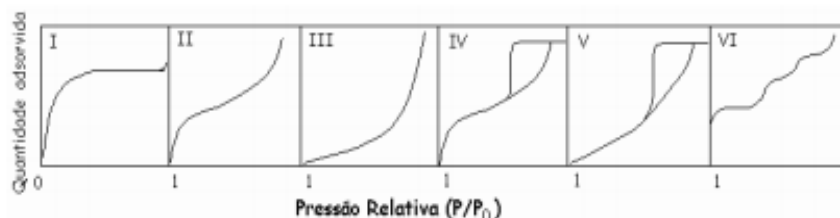


Figura 3. Classificação de isotermas de adsorção segundo a classificação da IUPAC¹⁶.

As isotermas do **tipo I** são características de sólidos microporosos onde o diâmetro do fluido é praticamente igual ao do adsorvente ocorrendo uma fácil saturação. É o tipo mais comumente encontrado^{7, 10}.

As isotermas do **tipo II** são típicas de sólidos macroporosos ou não-porosos, onde ocorre a adsorção monocamada e multicamada. O ponto de inflexão indica o estágio em que a monocamada está completa e a adsorção da multicamada inicia^{7, 10}.

As isotermas do **tipo III** tem como principal característica a forte interação existente entre as moléculas do adsorvato e a camada adsorvida que é maior que a interação deste com a superfície do adsorvente¹⁰. Esta isoterma é convexa em relação a pressão relativa e não é comum sendo um isoterma não-favorável⁷.

As isotermas do **tipo IV** observa-se o fenômeno de histerese (onde as curvas de adsorção e dessorção não coincidem) que está associado a condensação capilar de adsorventes mesoporosos e se assemelham com as do tipo II^{7, 10}.

As isotermas do **tipo V** estão relacionadas com o tipo III, também ocorre o fenômeno da histerese e as interações entre o adsorvato e adsorvente são fracas^{7, 10}.

As isotermas do **tipo VI** apresentam uma configuração em degraus, onde cada degrau corresponde a uma camada adsorvida. Esse tipo de isoterma ocorre em superfícies não-porosas⁷.

2.3.5.2.1 Modelagem da Adsorção

Várias são as representações das isotermas de adsorção, cada uma fornecendo informações importantes sobre os mecanismos de adsorção conforme a natureza do adsovente e adsorvato¹⁷.

É de fundamental importância a aplicação de modelos matemáticos para a correlação e predição dos dados da adsorção, como a concentração do fluido adsorvida numa dada condição de temperatura que medem a equilíbrio existente entre as fases ou a capacidade adsortiva em função das condições experimentais¹⁷.

2.3.5.2.1.1 Isoterma de Langmuir

Entre os modelos de isotermas o de Langmuir é o mais simples¹⁷. O modelo de Langmuir supõe que a adsorção ocorre em sítios superficiais e que cada sítio adsorve uma única molécula, não existindo forças de interação entre as moléculas adsorvidas¹⁸. Esta modelagem obedece a equação 2:

$$q_e = q_{\max} K C_e / (1 + K C_e) \quad (2)$$

Onde:

C_e – concentração do adsorvato na solução em equilíbrio (mg L^{-1});

q_e – quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1})

K – constante de afinidade de Langmuir (L mg^{-1})

q_{\max} – quantidade máxima adsorvida (mg g^{-1})

2.3.5.2.1.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich admite uma distribuição logarítmica de sítios ativos com energias diferentes. Nesse modelo o adsorvente possui uma cobertura superficial infinita, e a adsorção pode ocorrer em multicamadas¹⁹. Este modelo é representado pela equação 4:

$$q_{eq} = K_f C_{eq}^{1/n} \quad (4)$$

Onde:

q_{eq} – quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1})

C_{eq} – concentração na fase líquida no equilíbrio (mg L^{-1})

K_f – parâmetros empíricos de Freundlich

n – assume valores de 0 a 1

2.3.6 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção representa a velocidade na qual as moléculas de adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente, ou seja, é obtida através da relação entre quantidade do adsorvato removida pelo adsorvente em função do tempo¹⁸.

2.3.6.1 Cinética de pseudoprimeira ordem

O modelo da cinética pseudoprimeira ordem de Lagergren é representado pela equação 6 (²⁰ apud ¹⁹):

$$dq_t/dt = k_1 (q_{eq} - q_t) \quad (6)$$

Onde:

q_{eq} = quantidade de corante adsorvido por massa de adsorvente (base seca) no equilíbrio (mg g^{-1});

q_t = quantidade de corante adsorvido por massa de adsorvente (base seca) no tempo t (mg g^{-1});

t = tempo de adsorção (min);

K_1 = constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira-ordem (min^{-1}).

A linearização da equação da cinética pseudoprimeira ordem está representada abaixo¹⁸:

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log } q_e - K_1/2,303 \cdot t \quad (7)$$

2.3.6.2 Cinética de pseudo-segunda ordem

A equação de pseudo-segunda ordem de Lagergren é apresentada na equação 8 (²¹ apud ¹⁹):

$$dq_t/dt = k_2 (q_{eq} - q_t)^2 \quad (8)$$

Onde:

q_{eq} = quantidade de corante adsorvido por massa de adsorvente (base seca) no equilíbrio (mg g^{-1});

q_t = quantidade de corante adsorvido por massa de adsorvente (base seca) no tempo t (mg.g^{-1});

t = tempo de adsorção (min);

K_2 = constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda-ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

A linearização da equação de pseudo-segunda ordem esta apresentada na equação 9¹⁸:

$$t/q_t = 1/k_2 \cdot q_e^2 + t/q_e \quad (9)$$

²⁰ HO, Yuh-Shan. **Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions**. *Scientometrics*, v.59, p.171-177, 2004.

²¹ HO, Yuh-Shan. **Review of second-order models models for adsorption systems**. *Journal of Hazardous Materials*, v.136, p.681-689, 2006.

2.4 Corante Azul de Metileno

O corante azul de metileno de nomenclatura “cloridrato de metiamina” ou “cloreto de 3,7 bis(dimetilamino) feniltianium” de composição química $C_{16}H_{18}SN_3Cl \cdot 3H_2O$. Trata-se de um corante catiônico, ou seja, que em solução aquosa dissocia-se em ânions cloreto e cátions “azul de metileno”²².

Devido às propriedades do azul de metileno, como a capacidade de reagir com substratos diversos, o tratamento de efluentes contendo este corante nem sempre é fácil²³. Por este motivo, se o método de adsorção mostrar-se eficiente com o corante azul de metileno, grande é a possibilidade de o método ser eficaz com um efluente industrial colorido.

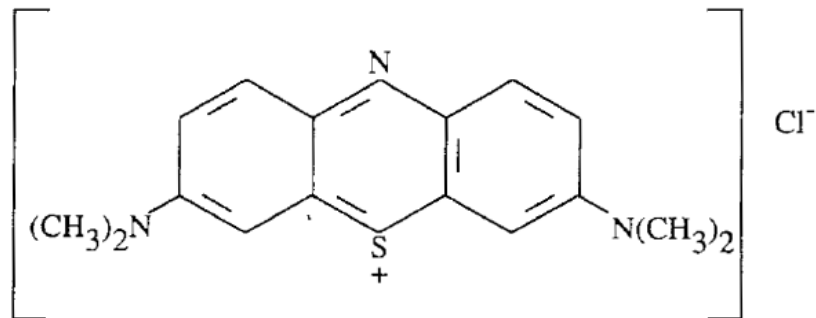


Figura 4. Molécula de azul de metileno²⁴

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Obtenção e preparo do adsorvente

O adsorvente utilizado no estudo da adsorção do corante azul de metileno foi a casca da batata (*Solanum tuberosum L.*) que foi cedida por uma empresa de alimentos da região de Toledo-Pr.

Primeiramente, as cascas foram lavadas para a retirada de impurezas e trituradas em um liquidificador industrial. Para a retirada do excesso de água a massa triturada foi filtrada em um tecido. Após, realizou-se a secagem em estufa a temperatura de 60°C por 24 horas. Estando seca, a massa do adsorvente foi novamente triturada em liquidificador industrial. Em seguida, as amostras foram peneiradas utilizando o sistema de peneiras Tyler, caracterizando o tamanho da partícula.

3.2 Caracterização do adsorvente

Para a realização da caracterização do adsorvente foram realizadas as seguintes análises: ponto de carga zero (PCZ)²⁵, umidade²⁶, cinzas²⁶ e densidade por picnometria .

O ponto de carga zero (PCZ) foi determinado utilizando o método de equilíbrio em sistema batelada. Foram adicionados 200 mg de adsorvente em cada um dos 11 erlemeyers de 125 mL contendo 20 mL de uma solução de NaCl 0,10 mol L⁻¹, com os valores de pH ajustados de 1 a 11. Inseriu-se estes erlemeyers em banho termostaticado a uma temperatura de 25°C por um período de uma hora. Após, as amostras foram filtradas em papel filtro e realizou-se a medida do pH final das soluções²⁵.

A umidade da casca de batata foi determinada por gravimetria. Primeiramente, inseriram-se os cadinhos em uma estufa a temperatura de 105°C para realizar a secagem dos mesmos pelo período de 4 horas até se obter peso constante. Após este período, inseriram-se os cadinhos num dessecador para serem resfriados.

Pesou-se aproximadamente 5 g da casca de batata *in natura* no cadinho previamente tarado. Alocaram-se os cadinhos na estufa a temperatura de 105°C por 3 horas e realizou-se a pesagem dos cadinhos até obterem peso constante, anotando o peso obtido²⁶.

A análise de cinzas foi realizada a partir das cascas de batata que já foram secas pelo método de determinação da umidade. Inseriram-se cadinhos com a casca de batata dessecada em uma mufla a temperatura de 550°C por 4 horas. Após, retirou-se os cadinhos da mufla, resfriou-se os cadinhos em dessecador e registrou-se a o peso obtido.

A densidade por picnometria foi realizada através da divisão da massa do adsorvente pelo seu volume. Pesou-se um picnometro de 50 mL vazio, e após seu volume estar completo de água a 20°C anotando suas respectivas massas. Após, neste picnometro pesou-se uma quantidade do adsorvente e completou-se o volume com água registrando-se as massas. Assim, obteve-se o valor da densidade do adsorvente.

3.3 Estudos da adsorção em batelada

Para os estudos em batelada foram estipuladas as condições apresentadas no Quadro 1.

Massa de adsorvente	0,2 g
Concentração inicial da solução de azul de metileno	100 mg L ⁻¹
Volume de solução de azul de metileno	25 mL
Equipamento	Banho termostaticado modelo DUBNOFF
Temperatura do banho	25°C
Método de separação solução/adsorvente	Centrifugação
Método de determinação analítica do corante	Espectrofotometria na região do visível (modelo UV-VIS PG Instrumentos T80+)

Quadro 1 – Condições experimentais para os ensaios de adsorção em batelada

A cinética de adsorção foi estudada variando o tempo de contato do adsorvente com a solução de azul de metileno. Estes tempos foram de: 5, 10, 15, 30,

60, 120, 180, 360, 540 e 720 min . A cinética de adsorção foi avaliada pelos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudo-segunda ordem.

A isoterma de adsorção foi obtida utilizando as seguintes concentrações do corante azul de metileno: 100, 200, 300, 500, 600, 800 e 1000 mg L⁻¹. Após a agitação em banho termostatizado, as soluções foram centrifugadas por aproximadamente 4 minutos, diluídas e efetuadas as leituras de varredura no espectrofotômetro UV-Vis. A Figura 5 mostra o espectro do corante azul de metileno.

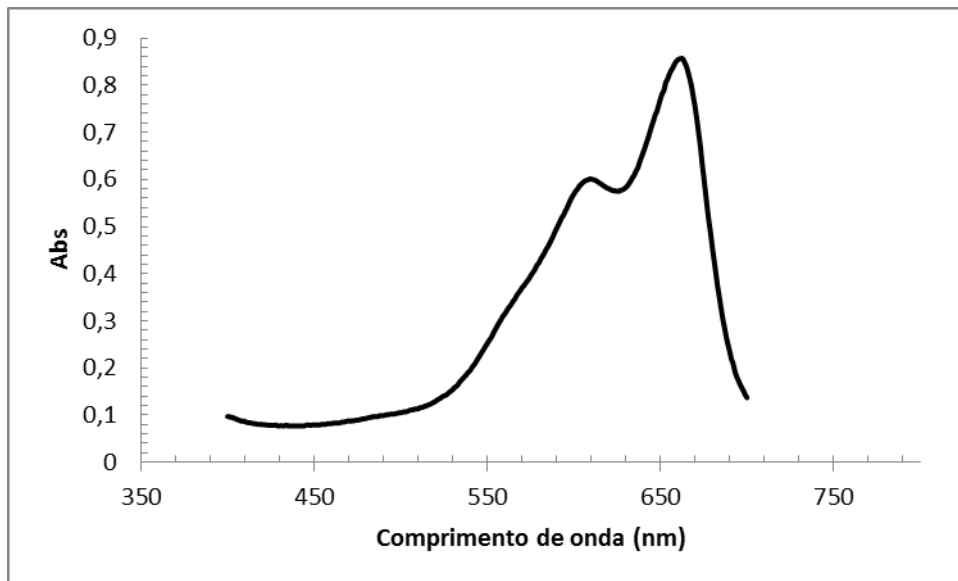


Figura 5. Espectro de absorção do azul de metileno

Depois de realizadas as leituras de varredura, verificou-se que o comprimento de onda máximo da solução de azul de metileno foi de 675 nm. Assim, realizaram-se as demais leituras espectrofotométricas somente neste comprimento de onda. Os dados experimentais foram tratados pelos modelos de Langmuir e Freundlich.

3.4 Estudo da adsorção em coluna

Os estudos de adsorção em coluna foram realizados em uma coluna cromatográfica com torneira de vidro e placa porosa (15x200 mm). Foi acoplado em cima da coluna um funil de separação de 500 mL contendo a solução de azul de metileno. A massa de adsorvente utilizada foi de 1 g. Para obtenção da curva de ruptura, empacotou-se a coluna com a massa do adsorvente, percolou-se 1,2 L da

solução do corante azul de metileno 100 mg L^{-1} e recolheu-se alíquotas de 50 mL e 100 mL para a determinação da concentração remanescente de corante por espectrofotometria UV-VIS.

3.4.1 Dessorção

A coluna saturada de corante utilizada no processo de adsorção foi percolada com 1,0 L da solução de HCl $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ com o intuito de promover a dessorção do corante.

3.4.2 Reutilização

A coluna contendo o adsorvente casca de batata foi reutilizada através de um novo ciclo de adsorção. Foi percolado 1,2 L do corante azul de metileno 100 mg L^{-1} , retirada alíquotas de 50 mL e 100 mL que posteriormente foram diluídas e realizadas as leituras de absorvância no comprimento de onda máximo de 657 nm no espectrofotômetro.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Teste preliminar

Para o início dos estudos de adsorção, tanto para utilização no método em batelada quanto para o método em coluna, obteve-se a curva de calibração para as determinações da concentração do corante azul de metileno (Figura 6).

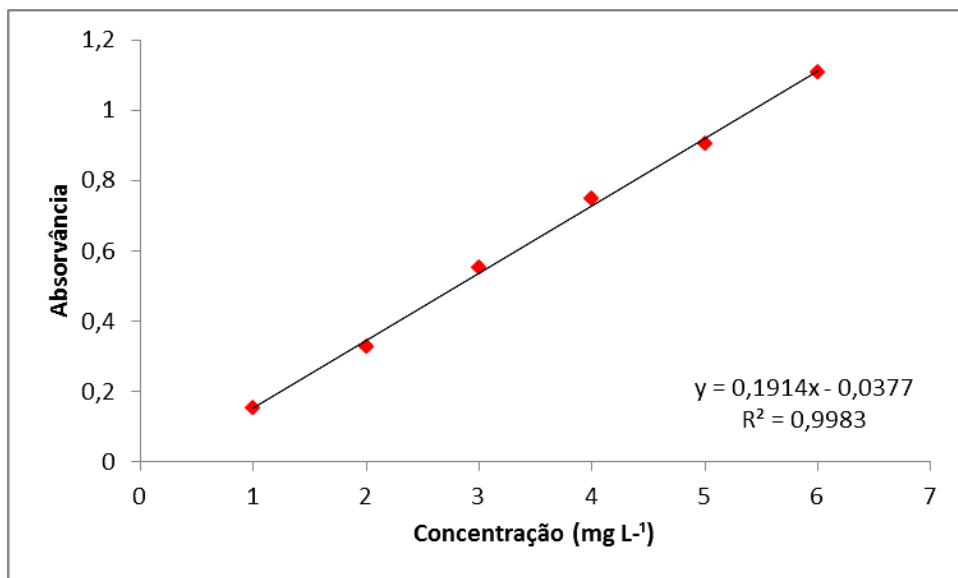


Figura 6. Curva de calibração para a determinação espectrofotométrica do azul de metileno

O coeficiente de correlação (r^2) da equação foi de 0,9983 sendo um valor que expressa alta linearidade entre os dados.

4.2 Caracterização do adsorvente

4.2.1 Caracterização físico-química

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados das análises de caracterização do adsorvente. Sendo elas as análises de: umidade, cinzas, granulometria e

densidade do adsorvente casca de batata.

Tabela 1. Resultados das análises de caracterização do adsorvente

Análise	<i>In natura</i>	Adsorvente pronto
Cinzas (%)	5,7*	-
Densidade	-	1,01 g cm ⁻³
Granulometria	-	425 e 600 µm
Umidade (%)	83*	-

*Análise feita em triplicata

A quantidade de cinzas num determinado alimento representa a quantidade total de minerais presentes nele. O conteúdo mineral afeta as propriedades físico-químicas do alimento. Alimentos frescos raramente excedem o valor de 5% de cinzas. Logo, a porcentagem de cinzas da casca de batata foi alta, o que normalmente indica impurezas ou alterações no alimento²⁷. Como a batata é um tubérculo justifica-se o alto teor de cinzas por impurezas.

A casca de batata apresentou um teor de umidade alto de 83%, pois a análise foi realizada com a casca *in natura*. Isto aumenta o tempo de processamento do adsorvente com a secagem em estufa, como também, aumenta o cuidado com o armazenamento do adsorvente depois de pronto.

É muito importante efetuar a análise de densidade antes do início dos estudos de adsorção, principalmente no método de adsorção em batelada. A densidade é um fator que impacta diretamente nos resultados dos experimentos, se a densidade do material a ser estudado for muito baixa o adsorvente flutuará sobre o fluido diminuindo sua capacidade de adsorção. Já uma densidade alta fará com que o adsorvente decante aumentando a área de contato com o fluido a ser adsorvido. A densidade da casca de batata se aproximou bastante à densidade da água, fazendo com que inicialmente o adsorvente ficasse por cima da solução. Porém, após o seu contato com a solução de azul de metileno o material começou a adsorvê-la ganhando peso e decantando.

A realização do peneiramento do adsorvente não teve como objetivo estudar o desempenho de adsorção do mesmo em diferentes granulometrias, apenas para caracterização do diâmetro médio da partícula. Porém, foram realizados breves ensaios com diferentes granulometrias para otimizar o estudo do método de

adsorção em coluna com relação à vazão e capacidade de adsorção do fluido. O diâmetro médio do adsorvente que obteve melhor desempenho para a adsorção em leito fixo foi de 600 μm e para os ensaios de adsorção em batelada foi utilizado o diâmetro médio de 425 μm .

4.2.2 Ponto de carga zero

O ponto de carga zero foi determinado através da variação do pH inicial da solução eletrolítica de NaCl (Figura 7). Realizando a média aritmética dos pontos em que o pH se manteve quase que constante (5,34; 5,36; 5,58; 5,33; 5,53), obteve-se o valor o ponto de carga zero do adsorvente.

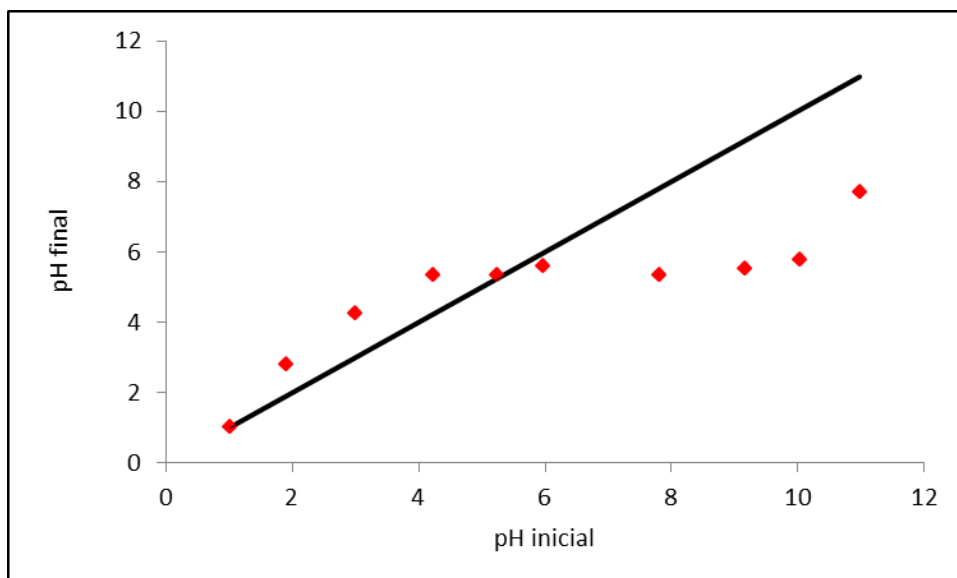


Figura 7. Obtenção do ponto de carga zero do adsorvente

O ponto de carga zero (PCZ) indica quando o balanço entre as cargas positiva e negativas no adsorvente são nulas. O valor encontrado para o adsorvente casca de batata foi de 5,43, valor no qual o adsorvente atua como tampão, mostrando que soluções acima deste ponto fornecerão carga superficial negativa, favorecendo a adsorção de cátions e abaixo do PCZ apresentarão carga superficial positiva, favorecendo a adsorção de ânions²⁸.

4.3 Adsorção em batelada

Iniciaram-se os experimentos de adsorção em batelada com o estudo da cinética da adsorção, para que fosse definido o tempo ideal para a obtenção das isotermas de adsorção.

4.3.1 Cinética da adsorção

A cinética representa a velocidade de adsorção das moléculas do adsorvente na superfície do adsorvente. Os resultados da cinética estão apresentados na Figura 8.

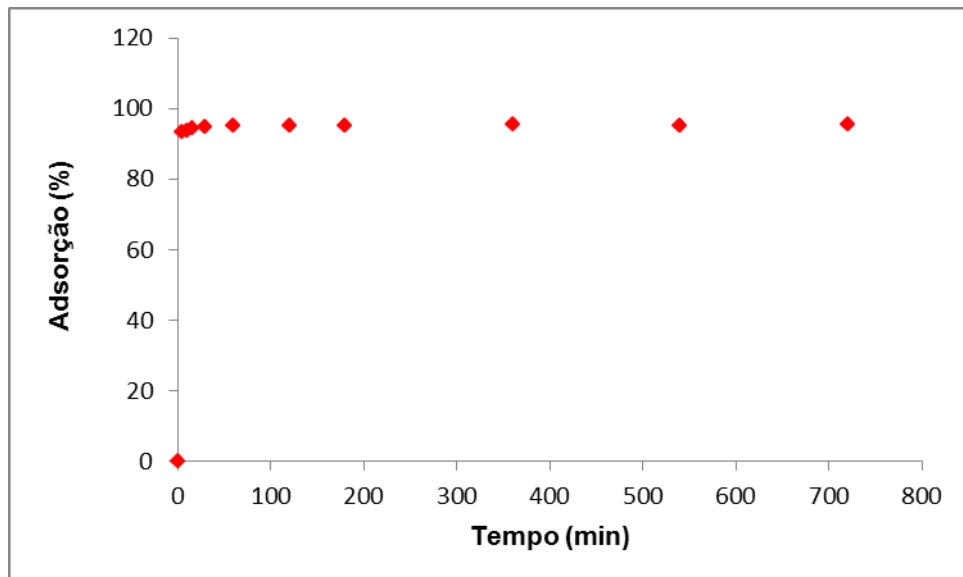


Figura 8. Efeito do tempo de contato na adsorção de azul de metileno em casca de batata ($m = 0,2$ g de adsorvente, $C_i = 100$ mg L⁻¹, $T = 25^\circ\text{C}$)

Por meio da Figura 8, verifica-se que quanto maior o tempo de contato do corante com o adsorvente maior a concentração do azul de metileno retido na casca de batata. Avaliando o resultado da cinética, verifica-se que houve um aumento na remoção do corante nos primeiros 30 minutos de adsorção, após este período a adsorção se manteve quase constante variando de 94,8% no tempo de 30 minutos a 95,5% no tempo de 6 horas.

A Figura 9 mostra a cinética da adsorção expressada em termos de concentração remanescente de azul de metileno.

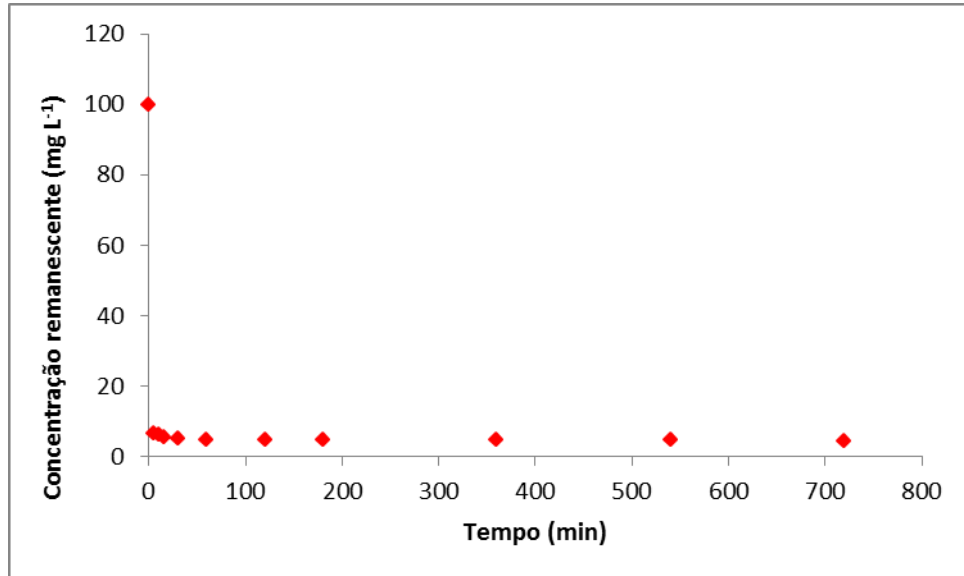


Figura 9. Cinética da adsorção do azul metileno em casca de batata ($m = 0,2$ g de adsorvente; $C_i = 100$ mg L⁻¹; $T = 25^{\circ}\text{C}$)

Pode-se perceber que a cinética da adsorção é rápida alcançando o equilíbrio em 1 hora de ensaio. Em 5 minutos do ensaio a concentração do azul de metileno decaiu de 100 mg L⁻¹ para 6,62 mg L⁻¹. No último ensaio, após 12 horas do contato do adsorvente com o corante a concentração foi de 4,5 mg L⁻¹, sendo que no ponto de equilíbrio da adsorção a concentração foi de 4,69 mg L⁻¹.

4.3.1.1 Modelos cinéticos

Na modelagem cinética dos dados experimentais foram aplicadas aos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem e pseudo-segunda ordem de Lagergren. Porém, como a cinética da adsorção do experimento é muito rápida, os dados do ensaio não se ajustaram a cinética de pseudoprimeira ordem. Isto se justifica pelos valores de q_e e q_t serem praticamente iguais após o tempo de 1 hora. Assim, a cinética da adsorção foi representada somente pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresentado na Figura 10.

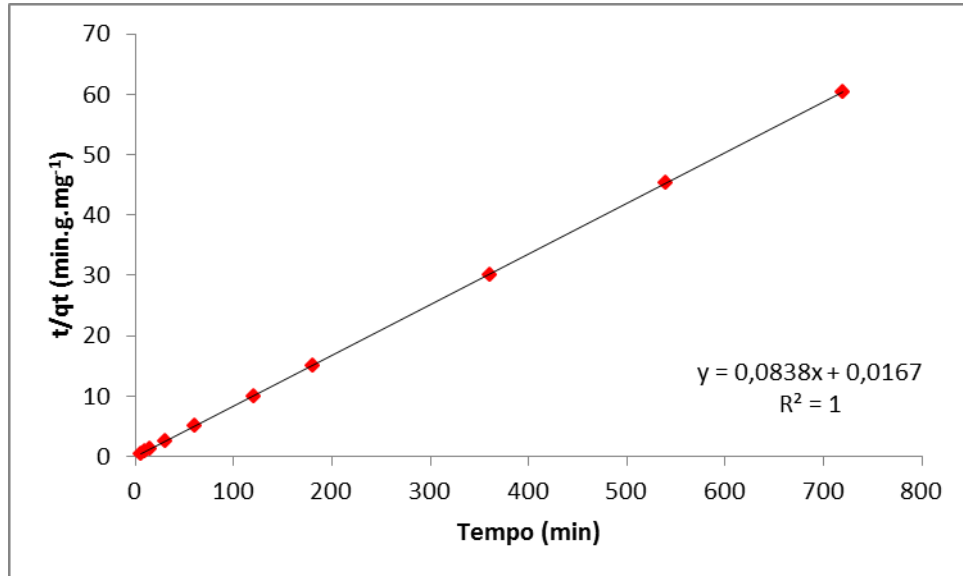


Figura 10. Representação da cinética de pseudo-segunda ordem

Na Tabela 2, estão descritos os resultados obtidos do modelo.

Tabela 2. Dados da cinética de pseudo-segunda ordem

	Parâmetro
K_2	0,42
r^2	1
q_e (mg g ⁻¹) modelo	11,93
q_e (mg g ⁻¹) experimental (1hora)	11,91

Por meio do coeficiente de correlação (r^2) e da comparação entre o valor experimental e calculado de q_e , verifica-se que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem representou bem a cinética de adsorção. A Figura 11 mostra a curva da isoterma do azul de metileno em casca de batata.

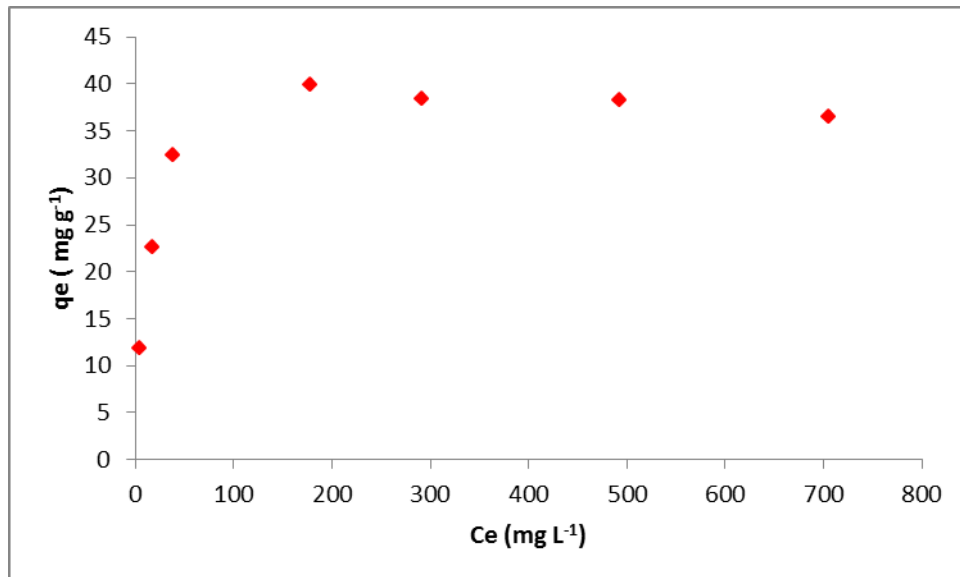


Figura 11. Curva da isoterma de adsorção do azul de metileno em casca de batata (T = 25°C; t = 1 h)

Por meio dos estudos de modelagem pode-se verificar que há diferentes fases na cinética de adsorção em fase aquosa. Isto pode ser visto experimentalmente através da Figura 11. O primeiro estágio representado na curva da isoterma pelo tempo de 5 min a 60 min representa uma rápida redução na concentração da fase aquosa devido a adsorção imediata na superfície externa do adsorvente. A adsorção na segunda etapa, representado pelo tempo de 120 min em diante, acontece vagarosamente como resultado da limitação pela difusão intrapartícula. Na maioria dos sistemas, a primeira etapa da adsorção ocorre em tempos inferiores a 1 hora, independente da concentração inicial (²⁹ apud ³⁰).

4.3.2 Isotermas de adsorção

Avaliando o estudo da cinética verificou-se que o tempo de 1 hora seria o ideal para os estudos da adsorção em batelada. Depois de realizados os experimentos das isotermas, os resultados das concentrações obtidas na adsorção em batelada foram plotados na planilha eletrônica do *software* Excel e realizados os cálculos das isotermas utilizando os modelos de Langmuir e Freundlich.

O modelo de Freundlich supõe que a adsorção seja um processo ilimitado, logo, é mais adequado para representar faixas de dados experimentais em que não se atinge saturação⁷. A constante de Freundlich está relacionada com a capacidade

de adsorção de um adsorvato em um determinado adsorvente²⁸.

O modelo de Langmuir considera a adsorção como um fenômeno químico, ele pressupõe a existência de um número bem definido e localizado de sítios de adsorção¹⁰. A constante de Langmuir é a constante de equilíbrio do processo de adsorção e está relacionada com a intensidade da interação do fluido com o adsorvente²⁸. A Figura 12 apresenta o modelo de isoterma do experimento em batelada.

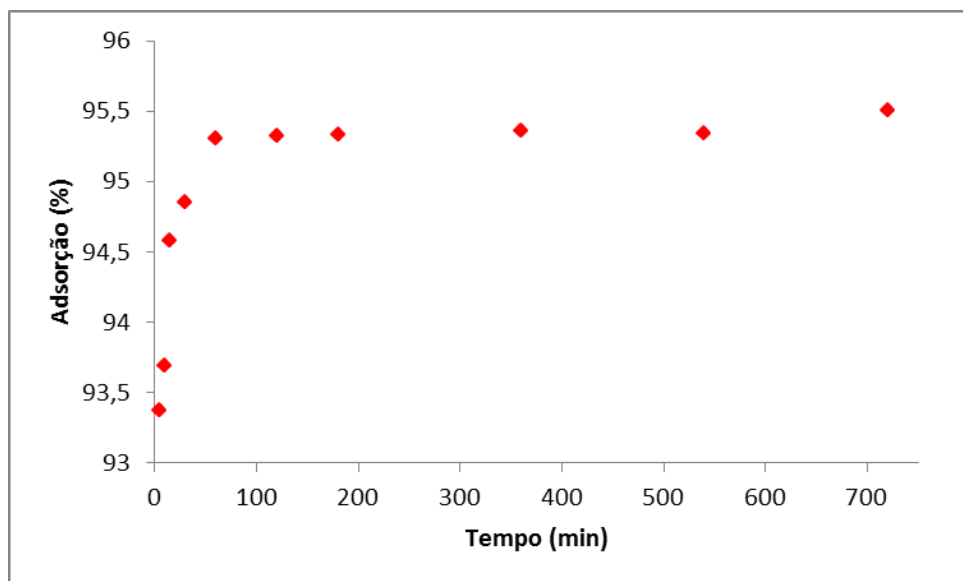


Figura 12. Efeito do tempo de contato na adsorção de azul de metileno em casca de batata ($m = 0,2$ g de adsorvente, $C_i = 100$ mg L⁻¹, $T = 25^\circ\text{C}$)

Observando o comportamento da curva da isoterma, pode verificar-se que trata-se do tipo de isoterma extremamente favorável. As isotermas côncavas são chamadas favoráveis, por extrair quantidades relativamente altas mesmo em baixos níveis de concentração de adsorvente no fluido⁶.

²⁹ CHOI, J. -W., CHOI, N. -C., LEE, S., -J., KIM, D., -J. **Novel three-stage kinetic model for aqueous benzene adsorption on activated carbon.** Journal of colloid and interface science, V. 27, p. 57-71, 1999

Os modelos de isotermas de adsorção são de grande importância para se observar a interação entre o adsorvente e o fluido, de forma que, compreendendo a natureza da interação, seja possível realizar o melhor uso do adsorvente. A forma das isotermas, além de fornecer informações sobre a afinidade entre as fases, reflete o possível mecanismo de adsorção³¹.

Os dados experimentais foram ajustados com os modelos matemáticos de isotermas de Langmuir e Freundlich (Figura 13).

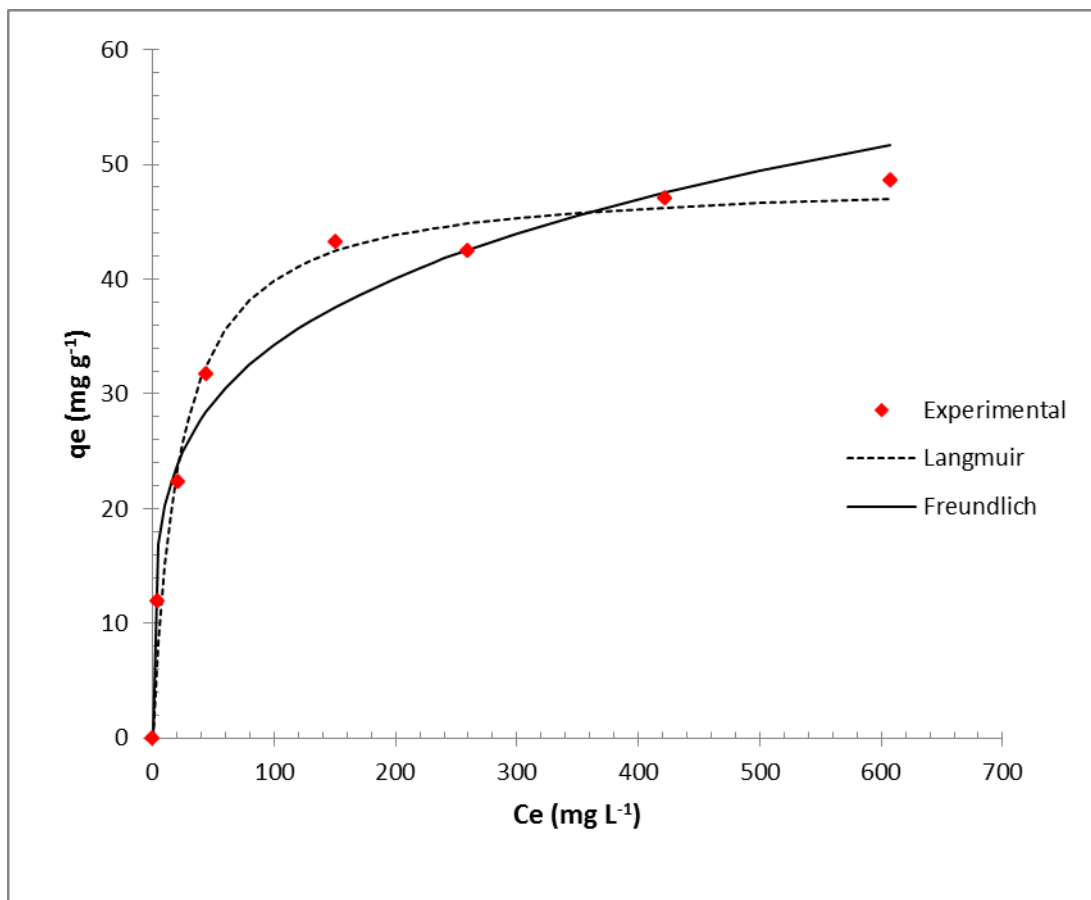


Figura 13. Representação das isotermas de Langmuir e Freundlich para adsorção do corante azul de metileno através do adsorvente casca de batata ($m = 0,2$ g de adsorvente; $t = 1$ h; $T = 25^{\circ}\text{C}$)

A Figura 12 mostra através da proximidade das curvas dos modelos de isotermas com os dados experimentais que a isoterma que melhor se ajusta aos dados foi a de Langmuir.

A Tabela 3 mostra os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich, obtidos por meio do ajuste não linear (*software Statistica 8*).

Tabela 3. Resultados das isotermas de Langmuir e Freundlich

Isoterma de Freundlich			Isoterma de Langmuir		
K_F	n	r^2	q_{max} ($mg\ g^{-1}$)	K_L ($L\ mg^{-1}$)	r^2
$11,9 \pm 2,6$	$4,38 \pm 0,77$	0,9314	$48,7 \pm 1,4$	$0,045 \pm 0,007$	0,9893

O parâmetro $q_{máx}$ de Langmuir fornece a quantidade máxima do corante azul de metileno que pode ser retido no adsorvente para a temperatura de 25°C. O valor da constante de Langmuir K_L (0,45) é a constante de equilíbrio do processo de adsorção e indica a intensidade da interação da solução de azul de metileno com os sítios ativos do adsorvente casca de batata²⁸.

O Parâmetro n de Freundlich indica o formato da isoterma, valores de $n > 1$ são obtidos para isotermas favoráveis.

A Tabela 4 traz os valores de q_{max} para a adsorção de azul de metileno em alguns resíduos agrícolas³².

Tabela 4. Adsorção de azul de metileno em resíduos sólidos agrícolas³²

Adsorventes	Capacidade de adsorção (q_{max} $mg\ g^{-1}$)	Referências (Apud ³²)
Resíduos de coco	70,92	33
Casca de amendoim	68,03	34
Resíduo de maracujá	44,70	35
Bagaço de azeitona	42,30	36
Casca de arroz	40,59	37
Serragem de cereja	39,84	38
Serragem de madeira	33,44	39
Serragem modificada	32,30	40
Gramma de jardim	30,40	41
Serragem de carvalho	29,94	38
Casca de arroz	28,00	42
Serragem de pinho do campo	27,78	38
Resíduo de algodão	24,00	42
Casca de banana	20,80	43
Casca de laranja	18,60	43
Casca de batata	37,45	Presente trabalho

Estes são materiais baratos, disponíveis e se mostram eficazes. Estes adsorventes alternativos poderiam ser usados no lugar do carvão ativado comercial para a remoção do azul de metileno. Pequenos esforços parecem ter sido feitos para realizar uma comparação de custos entre carvão ativado e vários adsorventes não

convencionais. Este aspecto tem de ser investigado a fim de promover a utilização em larga escala de adsorventes não convencionais, como por exemplo, a aplicação de bioadsorventes na indústria de tratamento de águas residuais³².

4.4 Adsorção em coluna

Para a realização do estudo de adsorção em coluna, acoplou-se um funil de separação acima da coluna para que a vazão do corante a ser percolado fosse constante. Isso auxiliou na minimização de prováveis erros do experimento, considerando que a variação da vazão do fluido interfere no tempo de contato do corante com o adsorvente como também interfere na pressão do sistema. A Figura 14 apresenta o experimento em andamento.

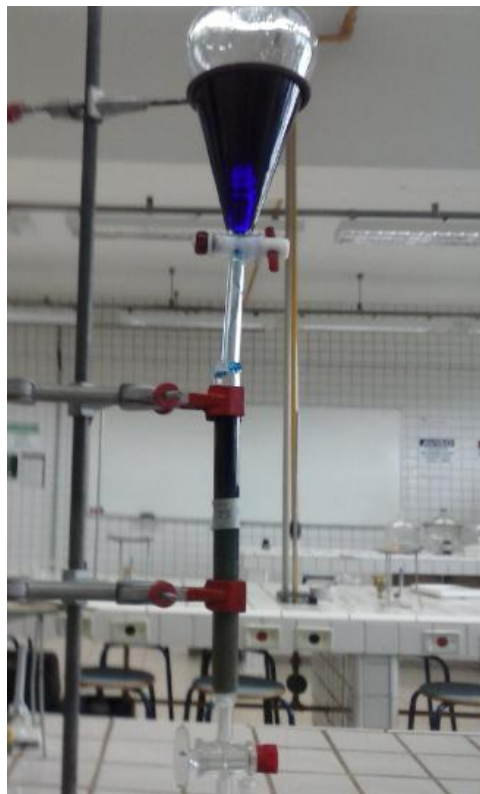


Figura 14. Coluna de adsorção utilizada no experimento

Montado o sistema, iniciou-se a percolação do corante pela coluna recheada com o adsorvente. As seis primeiras alíquotas recolhidas foram de 50 mL e as demais foram de 100 mL até se obter o volume de 1,2 L do azul de metileno. Estas alíquotas foram diluídas em água destilada e efetuou-se a leitura no

espectrofotômetro UV-VIS no comprimento de onda máximo da solução de 657 nm.

A Figura 15 mostra o comportamento da adsorção representado pela concentração na saída da coluna dividido pela concentração inicial da solução (C_v/C_i) *versus* o volume percolado pela coluna.

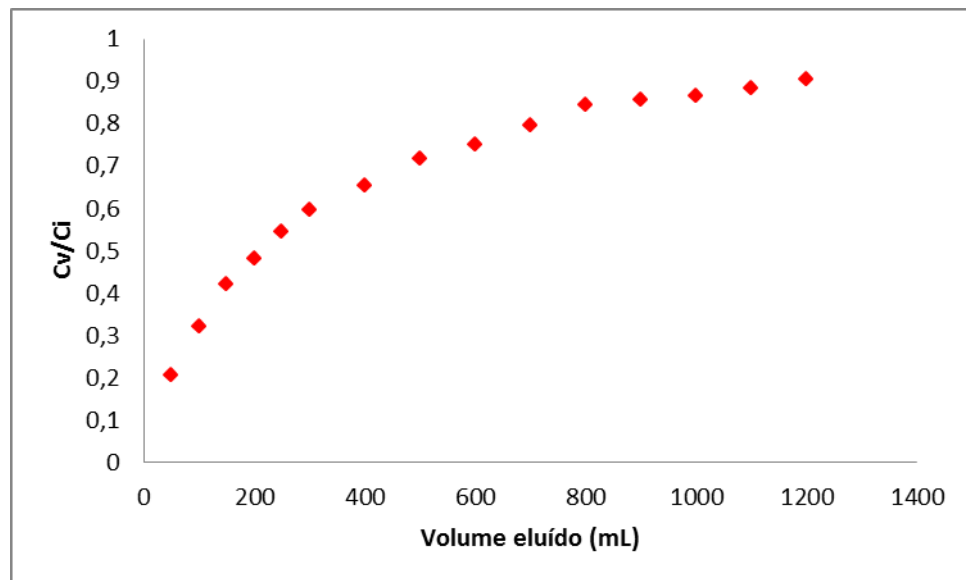


Figura 15. Curva de ruptura da adsorção em coluna do azul de metileno em casca de batata ($m = 1 \text{ g}$; $t = 24 \text{ min}$, $C_i = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $Q = 50 \text{ mL min}^{-1}$)

Pelo cálculo da capacidade de adsorção da coluna pela equação 1, pode-se determinar a quantidade de adsorção do corante no equilíbrio, sendo este valor de $35,83 \text{ mg g}^{-1}$. Estudos de adsorção em coluna do adsorvente casca de noz carbonizada com o corante azul de metileno obtiveram uma capacidade máxima de $32 \pm 2 \text{ mg g}^{-1}$ utilizando o método de Thomas e $22 \pm 3 \text{ mg L}^{-1}$ segundo o método de Bohart-Adams⁴⁴.

4.4.1 Dessorção

O processo de dessorção consiste em tentar remover do adsorvente o adsorvato nele concentrado usando um eluente. Foram realizados estudos prévios para verificar que tipo de reagente seria eficiente para a remoção do corante azul de metileno da coluna. Percolou-se água na coluna contendo o adsorvente saturado de corante na tentativa de remoção do azul de metileno, porém, não se obteve sucesso.

O mesmo aconteceu com a tentativa da utilização de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Logo, obteve-se resultado na remoção de azul de metileno percolando o ácido clorídrico $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Assim, para realização do processo de dessorção, foi percolado na coluna o volume de 1,0 L de HCl. O comportamento do processo de dessorção esta representado na Figura 16.

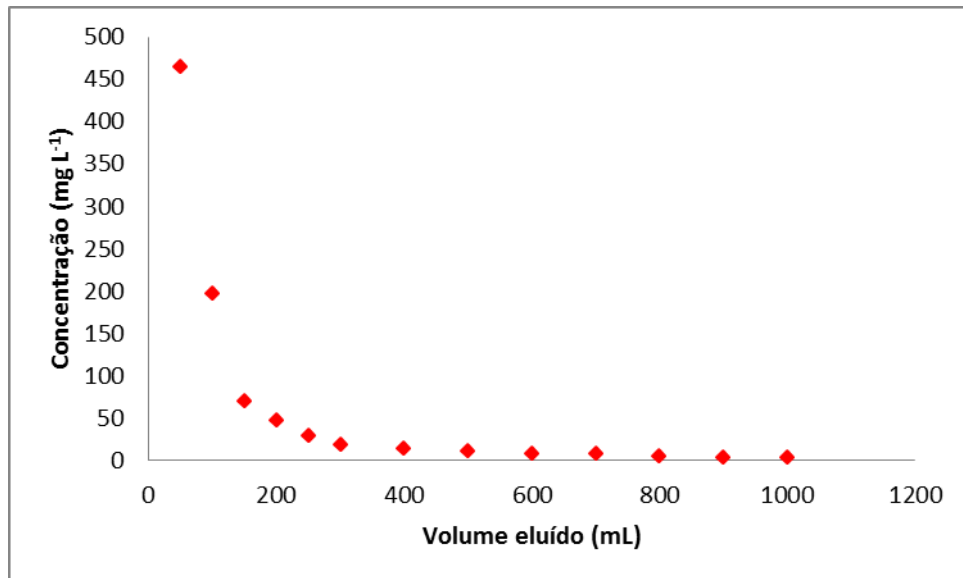


Figura 16. Dessorção do corante azul de metileno retido em coluna de casca de batata usando como eluente solução de HCl $0,010 \text{ mol L}^{-1}$

Observando a Figura 15, verifica-se a possibilidade de remover o corante azul de metileno que estava concentrado na coluna empacotada com o adsorvente. A concentração de azul de metileno removida da coluna com 50mL de eluente foi de $465,19 \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$ e ao final (1litro de eluente), a concentração do corante foi de $3,11 \text{ mg L}^{-1}$. O ácido clorídrico (HCl) $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ mostrou-se eficaz para o processo de dessorção. O processo poderia ser mais eficaz se fosse percolado apenas o volume de 300 mL de ácido clorídrico (alíquota que obteve maior remoção do corante) e realiza-se a recirculação do reagente pela coluna para uma maior remoção de azul de metileno.

4.4.2 Reutilização

Após o processo de dessorção a coluna foi percolado novamente com 1,2 L do corante azul de metileno 100 mg L^{-1} . O comportamento da reutilização é

apresentado na Figura 17.

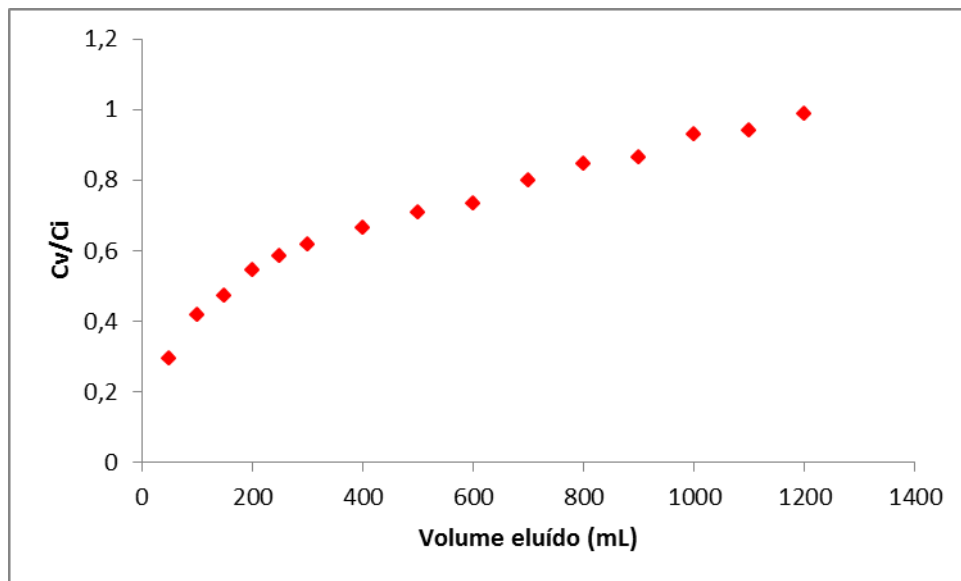


Figura 17. Curva de ruptura da reutilização do adsorvente casca de batata na adsorção de azul de metileno ($m = 1$ g de adsorvente; $t = 24$ min, $C_i = 100$ mg L⁻¹).

A Figura 16 demonstra que o processo de reutilização foi eficiente. A concentração remanescente de azul de metileno na primeira alíquota foi maior em comparação ao processo de adsorção inicial, caracterizando uma menor capacidade de adsorção no adsorvente no processo de reutilização. Entretanto, o comportamento da adsorção do processo de reutilização foi semelhante ao processo inicial como pode-se verificar na Tabela 5.

Tabela 5. Comparação entre os dados de adsorção e reutilização

	Adsorção	Reutilização
Alíquota inicial	21,75 mg L ⁻¹	31,15 mg L ⁻¹
Alíquota final	93,59 mg L ⁻¹	99,47 mg L ⁻¹
Volume eluído	1,2 L	1,2 L

A concentração inicial de azul de metileno no processo de reutilização poderia ter sido mais próxima do processo de adsorção, porém, no processo de dessorção o corante não foi totalmente removido da coluna, restando uma concentração de 3,11 mg L⁻¹ do corante. Isto ocasionou uma maior variação entre os dois experimentos. A Figura 18 mostra o comportamento da curva do método de adsorção e reutilização

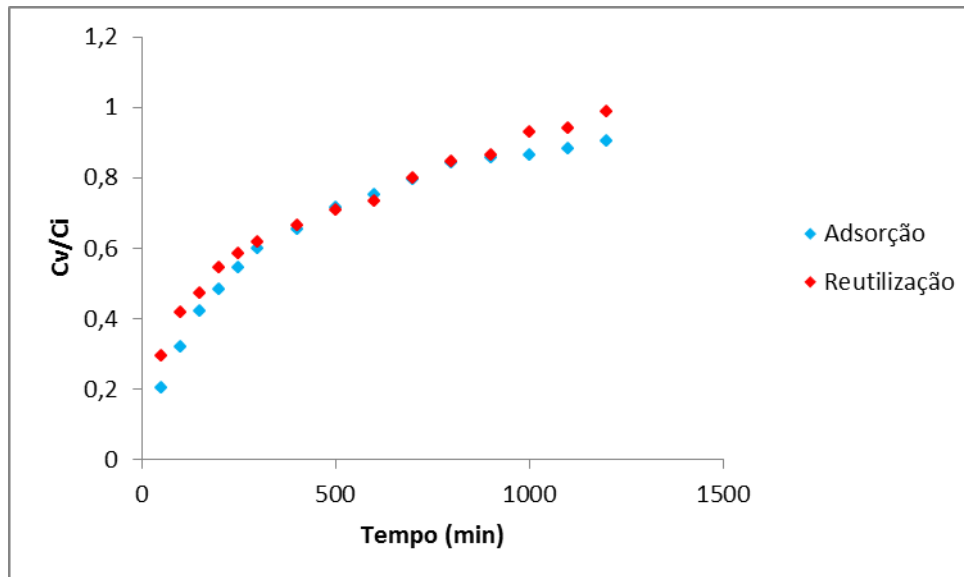


Figura 18. Comparação do comportamento de adsorção e reutilização da casca de batata em azul de metileno ($m = 1$ g de adsorvente; $t = 24$ min; $C_i = 100$ mg L⁻¹)

Realizando o cálculo da capacidade máxima de adsorção para o processo de reutilização obteve-se um valor de 32,83 mg g⁻¹ valor abaixo do calculado para o processo de adsorção inicial 35,83 mg g⁻¹, este fenômeno é esperado devido a saturação do leito.

Averiguando o procedimento de reutilização, através dos experimentos realizados, pode-se concluir que não é viável a utilização do método. O objetivo da adsorção é reduzir significativamente o volume do efluente a ser tratado, e para realizar o processo de reutilização é gerado um resíduo secundário. Mesmo que exista a eficácia de remoção no método de dessorção, o resíduo gerado tem um potencial poluidor maior do que o efluente a ser tratado. Isto ocorre devido à utilização de um ácido para a remoção do corante, que mesmo sendo de baixa concentração demanda um tratamento adicional.

Para que o método de reutilização fosse viável, o volume gasto do reagente removedor deveria ser bem menor do que o volume do fluido a ser tratado. Logo, para uma melhor remoção do corante é interessante realizar o reciclo do ácido para aumentar a capacidade de remoção utilizando um volume menor do eluente.

4.5 Estudo da variação da massa do adsorvente

Foram realizados ensaios do método de adsorção em coluna variando a quantidade do adsorvente empacotado no leito fixo. Foram efetuados experimentos com as massas de 1, 2, 3 e 4 g da casca de batata. Os resultados estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Comparação do método de adsorção com as massas de 1, 2, 3 e 4 g do adsorvente

Massa	1 g	2 g	3 g	4 g
Alíquota inicial	21,75 mg L ⁻¹	7,93 mg L ⁻¹	2,28 mg L ⁻¹	0,36 mg L ⁻¹
Alíquota final	91,5 mg L ⁻¹	47,37 mg L ⁻¹	31,38 mg L ⁻¹	12,10 mg L ⁻¹
Volume eluído	1 L	1 L	1 L	1 L
Vazão média	50,0 mL min ⁻¹	35,9 mL min ⁻¹	17,15 mL min ⁻¹	7,71 mL min ⁻¹

Através dos dados experimentais, percebe-se que a capacidade de adsorção do adsorvente aumenta a medida que se adiciona uma maior quantidade de massa do adsorvente na coluna. Isto devido a maior área de contato entre o adsorvente e o corante, como também, o aumento do período de operação do leito fixo. Contudo, deve-se realizar um estudo para otimizar a massa do adsorvente a ser utilizada para se obter uma vazão volumétrica que não inviabilize o estudo. Este é um fator importante que também pode-se verificar com as diferentes massas utilizadas no estudo de adsorção, pois, com a redução da massa de adsorvente a vazão volumétrica do corante aumenta devido a diminuição da operação da coluna.

A Figura 19 apresenta o comportamento da adsorção para os estudos com 1, 2, 3 e 4 g do adsorvente empacotado na coluna.

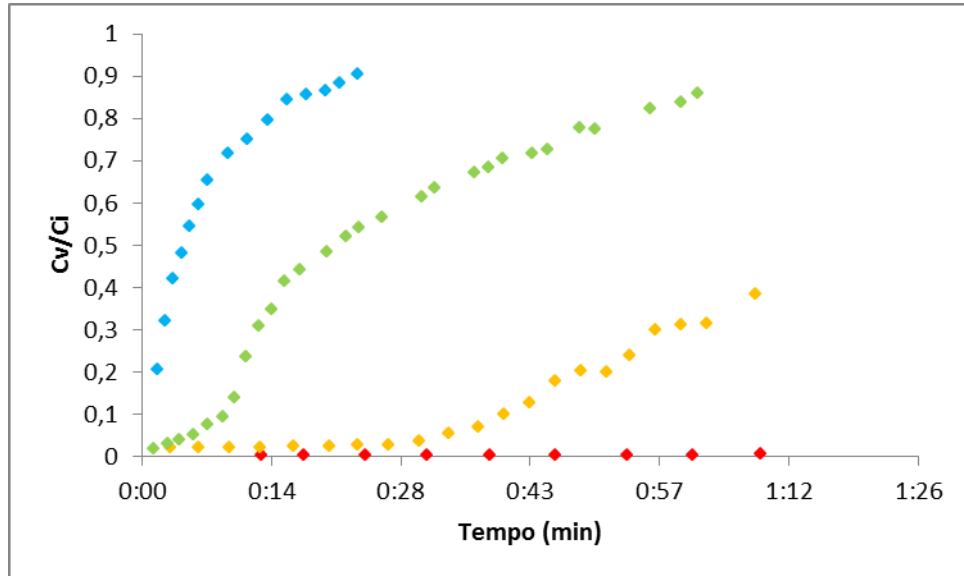


Figura 19. Comparação dos ensaios de adsorção em coluna com 1, 2, 3 e 4 g do adsorvente ($C_i = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$)

Avaliando a Figura 19, fica nítida a influência da quantidade da massa no processo de adsorção através das curvas de ruptura. Quanto maior a massa no leito fixo, mais distantes as curvas de ruptura ficam entre si, evidenciando uma maior capacidade de adsorção. Com a redução da massa do adsorvente na coluna, as curvas de ruptura ficam mais próximas mostrando a fácil saturação da coluna pelo pouco tempo de residência do corante na coluna.

5 CONCLUSÃO

O objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade de adsorção da casca de batata através dos métodos de adsorção em batelada e em coluna com base o azul de metileno. Foi realizada também a caracterização do adsorvente, o estudo da cinética da adsorção e as isotermas representadas pelos modelos de Langmuir e Freundlich.

Quanto à caracterização do adsorvente, verifica-se que a casca de batata possui um alto teor de umidade, valor em média de 83%, como também um alto valor de cinzas que caracteriza impurezas no material. O ponto de carga zero foi de 5,43, evidenciando o ponto de equilíbrio do adsorvente entre as cargas positivas e negativas.

No estudo da cinética de adsorção, verificou-se que o tempo de equilíbrio foi de 1 hora, o modelo que se ajustou aos dados cinéticos foi o de pseudo-segunda ordem por apresentar um alto coeficiente de correlação.

Pela elaboração da isoterma de adsorção do método em batelada, verificou-se que de acordo com a inclinação da curva a isoterma é favorável ao processo de adsorção. A isoterma de Langmuir foi a que melhor representou os dados experimentais, e através dela obteve-se o valor de adsorção máxima ($q_{m\acute{a}x}$) de 48,7 mg g⁻¹.

No estudo de adsorção em coluna verificou-se que a capacidade de adsorção máxima do leito foi de 35,83 mg g⁻¹, que foi possível a realização da remoção do corante da coluna pelo processo de dessorção usando uma solução de HCl 0,01 M. Verificou-se a possibilidade de realizar o processo de reutilização do adsorvente contido na coluna. Entretanto, o volume gasto do reagente removedor foi quase o mesmo volume do corante adsorvido, sendo necessário realizar outros estudos que diminuam o volume gasto de eluente, como por exemplo, a recirculação do ácido pela coluna.

Verificou-se a possibilidade de realizar a reutilização da coluna após a remoção do corante nela concentrado. O valor de adsorção máxima ($q_{m\acute{a}x}$) foi de 32 mg g⁻¹, sendo este muito próximo ao valor da adsorção inicial.

Estudando a variação da massa de adsorvente no método de adsorção em coluna verifica-se que com o aumento do adsorvente utilizado no método aumenta a

capacidade de adsorção da coluna, e em contrapartida, reduz a vazão volumétrica do fluido.

Comparando os métodos de adsorção em batelada e coluna verifica-se que ambos os métodos mostraram bons resultados evidenciando a eficácia e aplicabilidade dos métodos.

Avaliando os resultados obtidos no estudo, pode se concluir que o abundante resíduo de casca de batata teve um bom desempenho como adsorvente para o corante azul de metileno, e que possui potencial para o tratamento de efluentes coloridos.

REFERÊNCIAS

1 STRAUCH, Manuel. **Resíduos como lidar com recursos naturais**. 1º Ed. Oikos, 2008.

2 SCACABAROSSO, H.; CRUZ, C. F.; SILVA, G. F. N. S.; MUSSATO, B. M. **Análise dos impactos ambientais causados pelo sistema de tratamento de resíduos líquidos na área de expansão urbana da cidade de Boa Vista – RR**. Revista Geonorte, 2012 Disponível em: <http://www.revistageonorte.ufam.edu.br/attachments/009_AN%C3%81LISE%20DO%20IMPACTOS%20AMBIENTAIS%20CAUSADOS%20PELO%20SISTEMA%20DE%20TRATAMENTO%20DE%20RES%20L%C3%8DQUIDOS%20NA%20%C3%81REA%20DE%20EXPANS%C3%83O%20URBANA%20DA%20CIDADE%20DE%20BOA%20VISTA%20%E2%80%93%20RR..pdf>. Acesso em: 03 Mar. 2013.

3 É batata! **Revista Coopercitrus**. Disponível em: <<http://www.coopercitrus.com.br/index.php?pag=revista&p=materia&codigo=5579>>. Acesso em: 10 Mar. 2013.

4 GOMIDE, R. **Operações Unitárias: adsorção**. São Paulo: Edição própria do autor, 1983.

5 YOUSSEF, A. M., EI-NABARAWY Th. SAMRA, S. E. **“Sorption properties of chemically-activated carbons 1. Sorption of cadmium(II) ions”**. Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects 235, p. 153. 2004.

6 SCHIMMEL, Daiana. **Adsorção dos corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em carvão ativado comercial**. 2008. 83 f. Dissertação (Mestrado) – Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo, 2008.

7 ZUIM, Diana, Regazzi. **Estudo da adsorção de componentes do aroma de café (benzaldeído e ácido acético) perdidos durante o processo de produção do**

café solúvel. 2010. 154 f. Dissertação (Mestrado) – Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2010.

8 MALL, I. D., SRIVASTAVA, V. C., AGARWAL, N. K. “**Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash – kinetic study and equilibrium isotherm analyses**”. *Dyes and Pigments* 69, pp. 210-223. 2006.

9 ROBERT, L. **Adsorption**. Editions Techniques de l'Ingénieur, Paris: V. J2, J 2730, 1989.

10 SILVA, Curbelo, Fabíola Dias da. **Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada**. 2002. 88 f. Dissertação (Mestrado), Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2002.

11 COONEY, D. O. **Adsorption design for wastewater treatment**. USA: Lewis Publishers, 1999.

12 SANTOS, Elba Gomes dos; ALSINA, Odelsia Leonor Sanchez de; SILVA, Flávio Luiz Honorado da. **Desempenho de biomassas na adsorção de hidrocarbonetos leves em efluentes aquosos**. *Química Nova On-Line*, São Paulo, v. 30, n. 2, Abr. 2007.

13 GOMES, Luciana Lima Verde. **Adsorção como alternativa para dessulfurização da gasolina brasileira: estudo para remoção do benzotiofeno**. 2010. Monografia (Bacharel) – Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2010.

14 MARRA, Jr., W. D. **Adsorção de xilenos sobre zeólitas Y em leito fixo: interpretação “breakthrough”**. Dissertação de mestrado, PPGEQ, UFSCar, São Carlos, 1991.

15 GEANKOPOLIS, C., J. **Transport processes and unit operations**. 4^{ed.}, New York, PTR Prentice Hall, pag. 1026. 1993.

16 IUPAC Recommendations. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p 603-6019,

1985.

17 BRANDÃO, Poliana Cardoso. **Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes.** 147 f. 2006. Dissertação (mestrado) em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, 2006.

18 PORPINO, Karina Karla Pacheco. **Biossorção de Ferro (II) por casca de caranguejo *Ucides Cordatus*.** 2009. 90f Dissertação de Mestrado, Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2009.

19 SUZAKI, Pedro Y. R. **Estudo do processo de biossorção do corante Preto Reativo 5 utilizando a macrófita *Limnobium spongia*.** 80 p. 2013. Dissertação (Mestrado) em Engenharia Química. Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

20 HO, Yuh-Shan. **Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions.** *Scientometrics*, v.59, p.171-177, 2004.

21 HO, Yuh-Shan. **Review of second-order models models for adsorption systems.** *Journal of Hazardous Materials*, v.136, p.681-689, 2006.

22 BONINI, Andréa de Oliveira. **Proposta de um método de ensaio para determinação do volume de azul de metileno adsorvido pela fração fina de solos tropicais.** 2005. Dissertação (Mestrado em Transportes) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

23 POGGERE, Paula Andreia et al. Azul de Metileno: Propriedades e Tratamentos. **Anais do III ENDIT – Encontro de Divulgação Científica e Tecnológica,** Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, 19 a 21 de outubro de 2011. Disponível em: <<http://www.utfpr.edu.br/toledo/estrutura-universitaria/diretorias/dirppg/anais-do-endict-encontro-de-divulgacao-cientifica-e-tecnologica/anais-do-iii-endict/AZUL%20DE%20METILENO%20PROPRIEDADES%20E%20TRATAMENTO S.pdf>>. Acesso em: 30 Mar. 2013.

24 Molécula de azul de metileno. **Merck Chemicals**. Disponível em: <http://www.merckmillipore.com/brazil/chemicals/azuldemetilenoci52015/MDA_CHEM-115943/p_W2Gb.s1LILYAAA EWXeEfVhTI>. Acesso em: 29 Mai. 2013.

25 INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. v. 1: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos. 3. ed. São Paulo: IMESP, 1985.

26 SMICIKLAS, I. D.; MILONJIC, S. K.; PFENDT, P.; *et al.*; The point of zero charge and sorption of cadmium (II) and strontium (II) ions on synthetic hydroxyapatite. **Separation and Purification Technology**, v. 18, p. 185-194, 2000.

27 SILVEIRA, T., M., L. **Determinação de cinzas e minerais em alimentos**. Centro universitário de Belo Horizonte – Curso de Nutrição. Disponível em: <http://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=analise+de+cinzas+em+alimentos&source=web&cd=1&ved=0CDgQFjAA&url=http%3A%2F%2Fxa.yimg.com%2Fkq%2Fgroup_s%2F22745533%2F1616150516%2Fname%2FDeterminacao_de_cinzas_e_minerais_em_alimentos.pdf&ei=UaATUpOdGo3S8wSy34DgDA&usg=AFQjCNHRvxgkiZ7P5Dm2mDO48PaSH_fzLw>. Acesso em: 20 Ago. 2013.

28 FINGER, Cristina, Lais. **Sorção de Cr(VI) em biomassa de bagaço de laranja**. 66 f. Trabalho de conclusão de curso do Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, 2010.

29 CARPINÉ, Danielle. **Recuperação do aroma álcool fenilético por adsorção em batelada e em coluna**. 2011. 115 f. Dissertação (mestrado) – Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2011.

30 CHOI, J. -W., CHOI, N. -C., LEE, S., -J., KIM, D., -J. **Novel three-stage kinetic model for aqueous benzene adsorption on activated carbon**. Journal of colloid and interface science, V. 27, p. 57-71, 1999.

31 DEBRASSI, A., LARGURA, M., C., T., RODRIGUES, C., A. **Adsorção do corante vermelho congo por derivados da o-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados.** Quím. Nova vol.34 nº5, São Paulo 2011.

32 MOHD. RAFATULLAH, OTHMAN SULAIMAN, ROKIAH HASHIM, ANEES AHMAD. **A adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review.** Journal of Hazardous Material 177 (2010) 70-80.

33 B. H. Hameed, D. K. Mahmoud, A. L. Ahmad, **Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye a low-cost adsorbent: coconut (*cocos nucifera*) bunch waste,** J. Hazard, Mater. 158 (2008) 65-72.

34 R. Gong, M. Li, C. Yang, Y. Sun, J. Chen, **Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull,** J. Hazard. Mater. B121 (2005) 247-250.

35 F. A. Pavan, E. C. Lima, S. L. P. Dias, A. C. Mazzocato, **Methylene blue biosorption from aqueous solution by yellow passion fruit waste,** J. Hazard. Mater. 150 (2008) 703-712.

36 F. Banat, S. Al-Isheh, R. Al-Ahmad, F.Bni-Khalid, **Bench-scale and packed bed sorption of methylene blue using treated olive pomace and charcoal,** Bioresour. Technol. 98 (2007) 3017-3025.

37 V. Vadivelan, K. V. Kumar, **Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk,** J. Hazard. Colloid Interface Sci. 286 (2005) 90-100.

38 F. Ferrero, **Dye removal by low cost adsorbents: hazelnut shells in comparison with wood sawdust,** J. Hazard. Mater. 142 (2007) 144-152.

39 A.E. Ofomaja, **Equilibrium sorption of methylene blue using in mansonia**

wood sawdust as biosorbents, Desalination Water Treat. 3 (2009) 1-10.

40 D.S. De, J.K. Basu, **Adsorption of methylene blue on to a low cost adsorbent developed from sawdust**, Ind. J. Environ. Protec. 19 (1998) 416-421.

41 K.V. Kumar, K. Porkodi, **Mass transfer, kinetics and equilibrium studies for the biosorption of methylene blue using *Paspalum notatum***, J. Hazard, Mater. 146 (2007) 78-84.

42 G.McKay, G. Ramprasad, P. Pratapamowli. **Equilibrium studies for the adsorption of dyestuffs from aqueous solution by low-cost materials**, Water Air Soil Pollut, 29 (1986) 273-283.

43 G. Annadurai, R. Juang, D. Lee, **Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions**, J. Hazard. Mater. B92 (2002) 263-274.

44 OLIVEIRA, Paula Sofia Almeida. **Remoção de azul de metileno numa coluna de adsorção com enchimento de casca de noz carbonizada**. Dissertação de Mestrado, Mestrado Integrado em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Portugal, 2009