



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

ROBSON PINHEIRO DA SILVA JUNIOR

**ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE AZUL DE TOLUIDINA E SAFRANINA
EM BIOMATERIAL LIGNOCELULÓSICO.**

**Juazeiro – BA
2016**

PGCM

PÓS-GRADUAÇÃO EM
**CIÊNCIA DOS
MATERIAIS**

UNIVASF

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

ROBSON PINHEIRO DA SILVA JUNIOR

**ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE AZUL DE TOLUIDINA E SAFRANINA
EM BIOMATERIAL LIGNOCELULÓSICO.**

Dissertação apresentada a
Universidade Federal do Vale do São
Francisco - UNIVASF, Campus
Juazeiro, como requisito para
obtenção do título de mestre em
Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Arlan Assis
Gonsalves

**Juazeiro – BA
2016**

	Silva Junior, Robson P. da.
S587e	Estudos de adsorção de azul de toluidina e safranina em biomaterial lignocelulósico / Robson Pinheiro da Silva Junior. -- Juazeiro-BA, 2016.
	xv, 74 f. il. ; 29 cm
	Dissertação de mestrado (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Vale do São Francisco, Campus Juazeiro, Juazeiro, 2016..
	Orientador: Profº.Dr. Arlan de Assis Gonsalves
	1. Adsorção. 2. Corantes 3. Tamarindo. I. Título. II. Gonsalves, Arlan de Assis. III. Universidade Federal do Vale do São Francisco
	CDD 541.33

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas SIBI/UNIVASF
Bibliotecário (a): Márcio Pedro Pataro

PGCM



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO

Avenida Antônio Carlos Magalhães, 510 - Santo Antônio, CEP: 48902-300 Juazeiro/BA

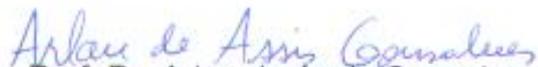
Tel/Fax: (74)21027645, www.univasf.edu.br/~cpqcm

COLEGIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

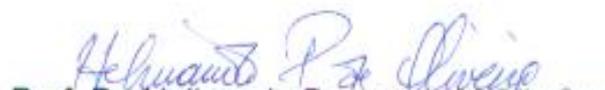
***Estudos de absorção de azul de toluidina e safranina em biomaterial
lignocelulósico***

Robson Pinheiro da Silva Júnior

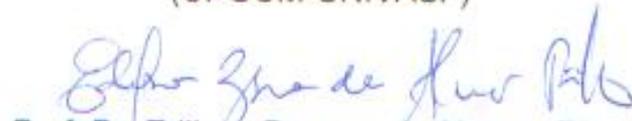
Dissertação de mestrado APROVADA em sessão pública no dia 13 de dezembro de dois mil e dezesseis perante a banca examinadora constituída pelos seguintes professores:


Prof. Dr. Arlan de Assis Gonsalves

(CPGCM-UNIVASF)


Prof. Dr. Helinando Pequeno de Oliveira

(CPGCM-UNIVASF)


Prof. Dr. Edilson Bezerra de Alencar Filho

(CFARM/UNIVASF)

Dedico este trabalho a todos que acreditaram em mim, com um carinho especial aos meus pais Ana Lúcia e Robson, a memória de minha Vozinha Ana e aos meus amigos.

Agradecimentos

Primeiramente ao pai celestial, que me guia e ilumina o caminho certo.

A minha mãe Ana Lúcia por ser sempre meu exemplo todos os dias de profissional e de uma pessoa íntegra.

Ao carinho e apoio de meu pai Robson, meus irmãos Mariana e Lucas e todos os familiares dedicados a mim.

Aos meus amigos em nome de Erisvaldo Junior, agradeço por sempre me incentivarem e companheirismo em momentos de tensão.

Ao professor Dr. Arlan Assis Gonsalves pelo conhecimento transmitido, pela paciência e pela confiança.

Aos meus amigos do mestrado por todas as horas que o apoio do outro era a nossa melhor opção.

A Cícero Corcino por todo apoio no laboratório e com participação fundamental na construção de minha dissertação.

Ao pessoal do laboratório de química analítica e geral, por ajuda, incentivos e momentos que tornaram esse trabalho mais fácil.

A CAPES pelo apoio financeiro do trabalho que foi essencial em todas as fases do mestrado.

Aos professores do IPCM que de forma direta ou indireta ajudaram para a construção do trabalho.

**“O maior julgamento dos homens é o julgamento dos seus
pensamentos”**

Robson Jr.

Resumo

Efluentes industriais que apresentam corantes orgânicos podem ser possíveis contaminantes de águas de rios e lagos, caso esses resíduos não sejam devidamente tratados antes de serem lançados em corpos d'água. O processo adsorptivo é uma importante estratégia dos tratamentos de efluentes contaminados. Atualmente o carvão ativo é o adsorvente mais utilizado nestes tipos de tratamentos, contudo, esse material ainda possui um custo elevado para esse propósito. Em razão disso, pesquisas vem sendo realizadas no sentido de descobrir outros materiais adsorventes, tão eficazes quanto o carvão ativo de fácil aquisição e menor custo. Neste contexto, o trabalho descreve a utilização da casca do tamarindo (*Tamarindus indica* L.) como um adsorvente alternativo para a remoção do azul de toluidina e safranina (corantes catiônicos), corantes esses que apresentam caráter positivos em pH 7,0 ou próximo de 7,0 e de uso bem comum na indústria têxtil e como corantes histológicos, preparados a partir de soluções aquosas. O adsorvente, na sua forma *inatura*, ou seja, sem nenhum tratamento químico, foi utilizado para a remoção de ambos os corantes a partir de solução aquosa a $15,0 \text{ mg L}^{-1}$ (corantes soluções em tampão de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 / \text{Na}_2\text{HPO}_4$ de pH 7,0), através de uma quantidade uma determinada de tempo de contato, à temperatura ambiente ($27 \pm 2 \text{ }^\circ \text{C}$). Os procedimentos experimentais de adsorção foram realizados usando as técnicas de coluna sob fluxo hidrodinâmico e de batelada sob agitação magnética. A análise dos resultados para ver a possibilidade do uso da CT, um subproduto agrícola, como um material economicamente viável e promissor para a remoção de corantes catiônicos de águas contaminadas.

Abstract

Industrial effluents that present organic dyes may be possible contaminants in rivers and lakes if they are not properly treated before being dumped into these bodies of water. The adsorption process is an important strategy for treating contaminated effluents. Currently, active coal is the most used adsorbent in these types of treatments, however, this material still has a high cost for this purpose. Due to this fact, research has been carried out in the sense of discovering other adsorbent materials as effective as the active coal, of easy acquisition, and lower cost. In this context, this work describes the use of tamarind bark (*Tamarindus indica* L.) as an alternative adsorbent for the removal of blue toluidine and safranin (cationic dyes), which have a positive character of pH 7.0, or close to 7.0, and of common use in the textile industry and as histological dye prepared from aqueous solutions. The adsorbent, in its inatura form, i.e. without any chemical treatment, was used for the removal of both dyes from a 15.0 mg L⁻¹ aqueous solution (solutions dyes in NaH₂PO₄ / Na₂HPO₄ buffer of pH 7.0) by a predetermined amount of contact time at room temperature (27 ± 2 °C). The experimental adsorption procedures were performed using the column techniques under hydrodynamic flow and batch under magnetic stirring. Results were analyzed in order to evaluate the possibility of using CT, an agricultural byproduct, as an economically viable and promising material for the removal of cationic dyes from contaminated water.

Lista de figuras

- Figura 1 Tamarindeiro e o fruto tamarindo.
- Figura 2 Estrutura química da celulose.
- Figura 3 Estrutura química da hemicelulose
- Figura 4 Estrutura química álcool p-cumaril (a), álcool coniferil (b) e álcool sinapil (c)
- Figura 5 Estrutura química do cloridrato de safranina.
- Figura 6. Estrutura química do cloridrato de azul de toluidina.
- Figura 7 Ilustração do fenômeno da adsorção sobre carvão ativo.
- Figura 8 Fotografia do adsorvente preparado e utilizado nos estudos de adsorção.
- Figura 9 Técnica de adsorção em batelada dos corantes SAF (a) e ATO (b) na CT.
- Figura 10 Técnica de adsorção em batelada dos corantes SAF (a) e ATO (b) na CT.
- Figura 11 Técnica de adsorção em coluna dos corantes SAF (a) e ATO (b) na CT.
- Figura 12 (a) Imagem da CT *in natura*: (a) ampliada em 200x, (b) ampliada em 2000x
- Figura 13 Difratoograma da CT *in natura*
- Figura 14 Espectro de varredura UV-Vis da safranina (a) e do azul de toluidina (b)
- Figura 15 Curvas de referência para a determinação do corante SAF e ATO.

- Figura 16 Cinética de adsorção em batelada de SAF na CT.
- Figura 17 Cinética de adsorção em batelada de SAF na CT.
- Figura 18 Aplicação do modelo teórico linearizado de pseudo-primeira ordem nos dados experimentais da cinética de adsorção de SAF e ATO na CT em processo de batelada.
- Figura 19 Aplicação do modelo teórico linearizado de pseudo-segunda ordem nos dados experimentais da cinética de adsorção de SAF e ATO na CT em processo de batelada.
- Figura 20 Aplicação do modelo teórico linearizado de difusão intrapartícula nos dados experimentais da cinética de adsorção de SAF e ATO na CT em processo de batelada.
- Figura 21 Isoterma experimental da adsorção em batelada dos corantes SAF e ATO na CT na temperatura de 30 ± 2 °C.
- Figura 22 Classificação das isotermas de adsorção segundo Giles e colaboradores.
- Figura 23 Aplicação dos modelos teóricos linearizados de Langmuir, Freundlich e Temkin nos dados experimentais da isoterma de adsorção de SAF e AZO na CT em processo de batelada.
- Figura 24 Adsorção de SAF e ATO na CT em função do tempo usando a técnica de coluna.
- Figura 25 Curvas de ruptura da adsorção de safranina e azul de toluidina na CT em processo de fluxo hidrodinâmico (coluna).
- Figura 26 Aplicação dos modelos teóricos linearizados de Thomas, Yoon-Nelson e Bohart-Adams nos dados experimentais da adsorção de SAF e ATO na CT em processo de coluna.

Lista de tabelas

- Tabela 1 Propriedades da coluna de leito fixo utilizada para a adsorção de safranina e azul de toluidina na CT em processo de fluxo hidrodinâmico.
- Tabela 2 Dados para a construção da curva analítica de SAF
- Tabela 3 Dados para a construção da curva analítica de ATO.
- Tabela 4 Parâmetros dos modelos cinéticos teóricos frente à adsorção em processo de batelada dos corantes SAF e ATO na CT.
- Tabela 5 Parâmetros dos modelos teóricos linearizados de Langmuir, Freundlich e Temkin obtidos a partir dos dados experimentais das isotermas de adsorção dos corantes na CT.
- Tabela 6 Parâmetros de adsorção de SAF e ATO na CT em processo de coluna.
- Tabela 7 Parâmetros dos modelos teóricos linearizados de Thomas, Yoon-Nelson e Bohart-Adams obtidos a partir dos dados experimentais da adsorção de SAF e ATO na CT em processo de coluna.

Lista de quadro

Quadro 1 Modelos cinéticos linearizados utilizados em estudos de adsorção em batelada.

Lista de siglas

ATO	azul de toluidina
B _T	constante de equilíbrio de ligação (L mg ⁻¹)
CA	carvão ativo
C _e	concentração de equilíbrio do adsorvato (mg L ⁻¹).
C _o	concentração inicial de adsorvato (mg/L)
C _o	concentração inicial do adsorvato (mg L ⁻¹).
CT	casca do tamarindo
C _t	concentração final de adsorvato (mg/L)
DR-X	Difração de Raio X
F	fluxo volumétrico em (mL.min ⁻¹)
IPCM	Instituto de Pesquisa em Ciência dos Materiais
K ₁	Constante do Modelo de Pseudoprimeira Ordem de Lagergren
K _{AB}	constante cinética(L.mg ⁻¹ .min ⁻¹)
K _f	constante de Freundlich, relacionada à capacidade de adsorção(mg g ⁻¹)
K _L	constante isoterma de Langmuir (L mg ⁻¹)
K _{MT}	constante de velocidade de Thomas Modificado (mL.mg ⁻¹ .min ⁻¹)
K _T	representa a constante de Thomas (mL.min ⁻¹ .mg ⁻¹)
K _{YN}	constante da taxa de velocidade (min ⁻¹)
L	altura do leito adsorvente (cm)
m	massa de adsorvente (g)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
nm	nanometro
N _o	capacidade adsorção do adsorvente (mg.L ⁻¹)
pH	potencial hidrogeniônico
Q	capacidade de adsorção (mg/g)
Q	quociente de vazão (mL/min)

Q_{cal}	capacidade de adsorção calculado (mg/g)
Q_e	quantidade de corante adsorvido por grama de adsorvente em condições de equilíbrio (mg g ⁻¹)
Q_{exp}	capacidade de adsorção experimental (mg/g)
$Q_{máx}$	capacidade de adsorção máxima (mg/g)
Q_{MT}	capacidade de remoção de Thomas Modificado (mg.g ⁻¹)
Q_o	capacidade máxima cobertura monocamada (mg g ⁻¹)
R	constante universal dos gases (8,314 J K ⁻¹ mol ⁻¹)
R_L	fator adimensional
SAF	safranina
t	Tempo (min)
T	temperatura (K)
$t_{0,5}$	tempo de meia vida
t_e	tempo necessário para a conclusão da adsorção (min)
t_{rp}	tempo necessário para atingir o ponto de ruptura (min)
UNIVASF	Universidade Federal do Vale do São Francisco
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
V	volume de solução (L)
Z	altura do leito da coluna (cm)
ZMT	zona de transferência de massa
μm	micrometro

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. REFERENCIAL TEÓRICO	20
2.1. Tamarindo	20
2.2. Corantes Orgânicos	23
2.2.1. Corantes Catiônicos	24
2.2.2. Corante Safranina	24
2.3. Processos Adsorptivos	26
2.3.1. Adsorção em Banho Finito de Líquido	28
2.3.1.1. Modelos de Cinética de Adsorção em Batelada	29
2.3.1.2. Modelos de Isotermas de Adsorção em Batelada	30
2.3.1.2.1. Isotermas de Langmuir	31
2.3.1.2.2. Isotermas Freundlich	32
2.3.1.2.3. Isotermas Temkin	32
2.3.2. Adsorção em Fluxo Hidrodinâmico	33
2.3.2.1. Modelos de Cinética de Adsorção em Coluna	35
3 – OBJETIVOS	39
3.1 – Geral	39
3.2 – Específicos	39
4. MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1. Equipamentos	41
4.2. Reagentes	41
4.3. Soluções	42
4.3.1. Preparação da solução estoque de tampão fosfato pH 7,0	42
4.3.2. Preparação da solução estoque de safranina 100 mg/L	42
4.4. Preparação do adsorvente (casca do tamarindo)	43
4.5. Caracterização do adsorvente	44
4.6. Preparação das curvas de referência	44
4.7. Estudo de adsorção em batelada	45
4.8. Isoterma	46
4.9. Estudo de adsorção em coluna	47
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
5.1. Caracterização do adsorvente	50

5.2. Caracterização espectrofotométrica dos corantes	52
5.3. Curvas analíticas para a determinação dos corantes.....	53
5.4. Estudos de cinética de adsorção em batelada dos corantes	54
5.5. Aplicação de modelos teóricos de cinética frente à adsorção em batelada.....	57
5.6. Estudos de isoterma de adsorção em batelada dos corantes.....	60
5.7. Aplicação de modelos teóricos de isoterma frente à adsorção em batelada.....	62
5.8. Estudos de cinética de adsorção em coluna dos corantes	65
5.9. Aplicação de modelos teóricos de cinética frente à adsorção em coluna	69
6.PERSPECTIVAS FUTURAS	76
7.CONCLUSÃO	74
8.REFERÊNCIAS	78

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o crescimento da população mundial exerceu influência para ocorrer conjuntamente uma evolução do setor industrial, fato que oportunizou muitos ganhos para a humanidade, mas, em contraproposta, também trouxe uma série de problemas econômicos e sociais, sendo um dos principais a poluição do meio ambiente, um problema grave que pode ser observado através de alterações na qualidade do solo, ar e água (ALVES, 2013; KUNZ et al., 2002).

Diante dos diversos fatores poluentes do ambiente, a contaminação de águas naturais vem sendo um dos principais problemas para a sociedade moderna (KUNZ et al., 2002). As águas residuárias industriais são efluentes provenientes de operações e processos em que se faz uso da água. Ficam acrescidas às águas residuárias as substâncias que conferem qualidades físicas, químicas e biológicas correspondentes à sua utilização e geração (PIRES et al., 2013).

Os cátions de metais pesados, os compostos aromáticos (incluindo pesticidas, fármacos, derivados fenólicos e compostos policíclicos aromáticos) e os corantes são comumente encontrados no ambiente na forma *in natura* como resultado dos dejetos industriais que contêm tais substâncias. Esses compostos são constituintes comuns em águas residuais oriundas de indústrias químicas e muitos destes são conhecidos por sua toxicidade, incluindo as ações carcinogênicas (CHAVES, 2009). Nesse contexto, cabe destacar os corantes como uma importante classe de poluentes, em razão principalmente de sua estabilidade química, fato que dificulta sua biodegradação no meio ambiente (DUTTA et al., 2004; BESTANI et al., 2008).

Atualmente, são produzidos milhões de toneladas de diferentes tipos de corantes por ano e, diante desta grande taxa produtiva, estima-se que entre 10 e 15% são perdidos em efluentes de águas residuais durante a fabricação e/ou operação de tratamento (LEÃO et al., 2002; LAMBRECHT, 2007). Dessa forma, tal percentual torna-se um grande montante de resíduo químico final que chega aos corpos d'água.

Os corantes, assim como seus possíveis produtos de degradação, liberados em corpos d'água não são desagradáveis apenas pelo fato de

modificarem a cor natural das águas, mas também por, muitas vezes, serem tóxicos e/ou mutagênicos para os organismos vivos (AL-GHOUTI et al., 2003). Os efluentes que demonstram alterações de cor provenientes de fontes não naturais, normalmente, são classificados como de toxicidade elevada para a fauna e a flora aquática. Os corpos d'água coloridos também propiciam a redução da atividade fotossintética, prejudicando, mais uma vez, o equilíbrio natural (WALSH; BAHNER; HORNING, 1980).

Atualmente, é possível buscar diferentes métodos para serem aplicados no tratamento de efluentes industriais poluídos, tais como: coagulação, sedimentação, precipitação, processos oxidativos avançados e adsorção. (GONSALVES et al., 2014). Dentre os citados, o processo adsorção é uma importante estratégia nos tratamentos de efluentes contaminados, sendo considerada uma técnica que exhibe algumas vantagens em relação a outras, tais como baixo custo de implantação, flexibilidade de aplicação, facilidade de execução e a não produção de subprodutos químicos desconhecidos e/ou de toxicidade indeterminada.

Atualmente, o carvão ativo (CA) é o adsorvente mais utilizado nesses tipos de tratamentos. O CA é um adsorvente que apresenta uma superfície microporosa e que pode ser obtido a partir de diversos materiais carbonáceos. Sua capacidade adsorvente deve-se à alta área superficial e à existência de uma variedade de grupos funcionais orgânicos em sua superfície. Contudo, a aplicação deste material em sua forma ativada ainda possui um custo elevado para o tratamento de efluentes contaminados e, a depender do propósito de tratamento, pode não apresentar uma seletividade de adsorção (GUILARDUCI, 2006; CRINI, 2006).

Em razão dos fatos expostos, pesquisas vêm sendo realizadas no sentido de se descobrir materiais adsorventes alternativos, tão eficazes quanto o carvão ativo, porém, de fácil aquisição e de menor custo de obtenção e de aplicação em estações de tratamentos de efluentes. Desse modo, alguns materiais já estudados podem ser citados para serem usados como adsorventes alternativos ao CA: casca do amendoim, casca de banana, casca de arroz, casca de pinhão e casca de coco verde (MIMURA et al., 2010; CASTRO et al., 2008; RABELO, ALBARELLI, 2009; SOUZA, 2007; CALVETE, 2010)

Um fruto ainda pouco explorado em pesquisas envolvendo processos adsorptivos e que apresenta uma característica de casca semelhante aos já relatados na literatura é o tamarindo. Dessa forma, o presente trabalho foi realizado no sentido de se avaliar a capacidade adsorptiva da casca desse fruto, denominada de casca do tamarindo (CT), em sua forma natural (*in natura*). O estudo foi realizado, usando efluentes sintéticos representados por soluções aquosas, contendo os corantes orgânicos safranina (SAF) e azul de toluidina (ATO), os quais serviram de moléculas modelo ao procedimento em estudo e utilizando os métodos de adsorção em banho finito de líquido (batelada), processo onde uma determinada quantidade de adsorvente e adsorvato são deixados em contato sob agitação magnética para que aconteça a adsorção, e o de adsorção em fluxo hidrodinâmico (coluna), processo onde uma coluna com o adsorvente passa um fluxo constante da solução dos corantes para que aconteça a adsorção.

REFERENCIAL TEÓRICO

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Tamarindo

O tamarindo é um fruto da família das leguminosas (plantas cujas sementes crescem em vargens). A árvore que o produz é chamada de tamarindeiro. Trata-se de uma planta de grande porte, podendo atingir 20 m de altura, que produz flores amarelas e vermelhas, e que é conhecida cientificamente como *Tamarindus indica* L.. Essa planta tem origem africana, mas pode ser cultivada naturalmente em localidades de clima tropical e subtropical. O tamarindeiro foi introduzido em mais de 50 países, tendo como principais produtores comerciais de tamarindo a Índia e a Tailândia. Na África, a produção é mais voltada ao mercado interno (TSUDA, T. et al, 1994).

Figura 1 – Tamarindeiro e o fruto tamarindo.



Fonte: <https://belezadacaatinga.blogspot.com.br/2013/03/tamarindo-tamarindus-indica-l.html>

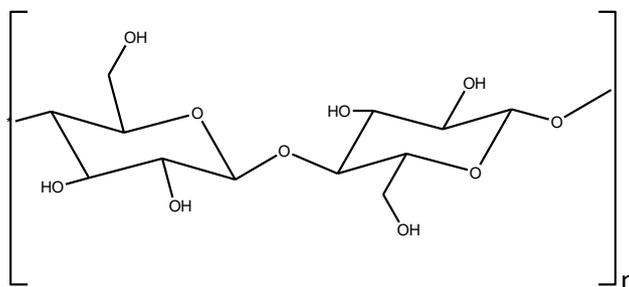
No Brasil, a produção de tamarindo é localizada principalmente na região Nordeste, por apresentar as condições climáticas necessárias para sua plantação. Em nosso país, vem crescendo, aos poucos, o interesse pelo tamarindo por parte da indústria alimentícia, uma vez que, a nível nacional, ainda, é um fruto pouco explorado (GONSALVES et al., 2014). O sabor único de sua polpa, de aspecto doce/azedo, é muito popular na culinária, sendo utilizado para este fim como aromatizante. Concentrado de suco de tamarindo é um

produto com fácil dissolução e reconstituição em água morna. O produto também pode ser armazenado por longos períodos. (MAIA, 2014).

O tamarindo possui uma casca marrom, com aspecto lenhoso quando maduro, sendo insolúvel em água. Cada fruto pode apresentar de 1 a 10 sementes, as quais são envoltas na polpa do fruto (DE CALUWÉ, 2010). A casca do tamarindo (CT) é uma biomassa de natureza lignocelulósica, ou seja, é um material que apresenta uma mistura complexa de polímeros naturais de carboidratos conhecidos como celulose, hemicelulose e lignina, além de pequenas quantidades de outras substâncias, as quais são componentes da parede celular de células vegetais (BRIDGWATER, 2002).

A celulose é o principal composto das plantas, um polissacarídeo de fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n$. Sendo formada de uma cadeia linear com muitas unidades de celobiose ou anidro glicosindiotática. Apresenta uma tendência de estabelecer ligações de hidrogênio intra e intermoleculares (MESA-PEREZ, 2004; SILVA et al., 2009).

Figura 2 – Estrutura química da celulose.

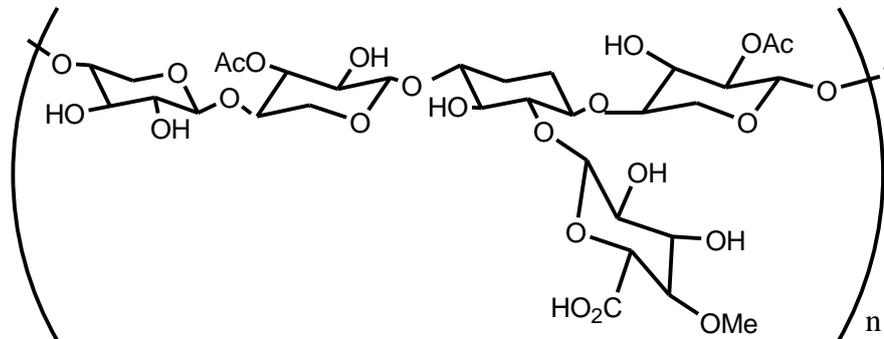


Fonte: Próprio Autor (2016).

As hemiceluloses ou polioses, por sua vez, são responsáveis por promover a flexibilidade das plantas, são grupos de polissacarídeos de cadeia ramificada e baixa massa molecular, que representam agentes de ligação entre a celulose e a lignina nas paredes das plantas. Sua estrutura é formada por um ou mais tipos de açúcar, contendo 5 ou 6 átomos de carbono. As hemiceluloses são classificadas segundo sua composição como, por exemplo: galactoglucomanana, arabinogalactana.

Na sua estrutura, ainda existem grupos substituintes acetil e metoxi (MESA-PEREZ, 2004; SILVA et al., 2009).

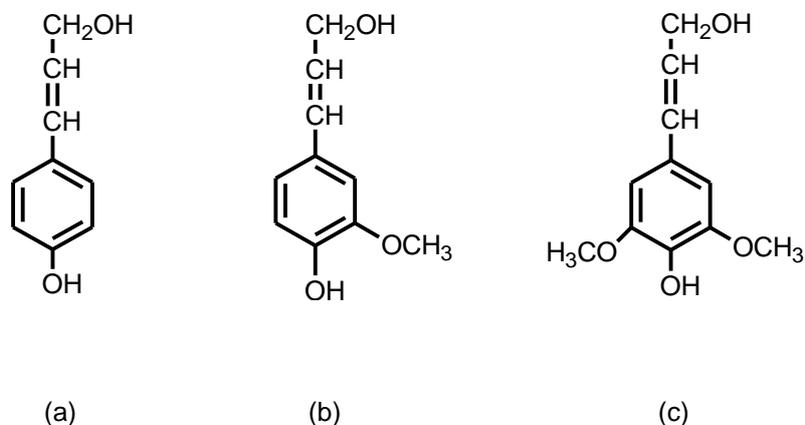
Figura 3 – Estrutura química da hemicelulose.



Fonte: Próprio Autor (2016).

A lignina, que também é uma macromolécula assim como a celulose e a hemicelulose, apresenta uma natureza química totalmente diferente dessas. A lignina pode ser representada como um polímero cujos monômeros são uma unidade de fenilpropenona que pode se apresentar em diferentes posições em relação ao anel benzênico (GODINHO, 2011). Por definição, as ligninas são polímeros fenólicos de ligações cruzadas e amorfos. Sua estrutura aromática permite que a mesma tenha uma maior estabilidade química. Os principais componentes da lignina são álcool p-cumaril, álcool coniferil e álcool sinapil (Figura x) (MESA-PEREZ, 2004; SILVA et al., 2009).

Figura 4 – Estrutura química álcool p-cumaril (a), álcool coniferil (b) e álcool sinapil (c)



Fonte: Próprio Autor (2016).

2.2. Corantes Orgânicos

Corantes são substâncias químicas orgânicas que têm como propriedade principal a absorção da luz visível seletivamente, com o objetivo de se mostrarem coloridos. Tal fenômeno deve-se à existência de grupos cromóforos em sua estrutura química, tais como nitro, nitroso, azo e carbonila. Essas substâncias também podem ter sua cor intensificada e/ou modificada por grupos auxocromos, tais como etila, nitro, amino, sulfônico, hidroxila, metóxi, etóxi, cloro e bromo (KIMURA, I. Y., et al., 1999).

A absorção de radiação eletromagnética na faixa da luz visível pelos compostos é que determina as cores observadas, sendo as diferenças de energia entre os orbitais que irão determinar onde a “cor” aparece no espectro eletromagnético na faixa do visível (VERMELHO NETO, 2008). O olho humano se limita a observar o segmento visível do espectro eletromagnético, uma faixa de comprimento de onda que varia de 380 a 750 nm (BILLMEYER & SALTZMAN, 1966). Dessa forma, as cores enxergadas estão relacionadas a comprimentos de onda particulares. O vermelho, por exemplo, corresponde à faixa entre 490 a 560 nm, e o azul, de 595 a 650 nm.

Compostos com um elevado número de ligações duplas conjugadas em sua estrutura química é que são capazes de absorver radiação na faixa de luz visível. Com isso, somente moléculas orgânicas de considerável complexidade, contendo sistemas conjugados extensos e substituintes polares ou semi-polares, são usados como corantes (COELHO, 2005; ALMEIDA, 2006).

2.2.1. Corantes Catiônicos

Os corantes catiônicos, historicamente, eram usados no processo de tingimento de algodão, couro e papel; porém, com o avanço tecnológico, percebeu-se que essa classe de compostos poderia ser aplicada em diversas outras áreas, tais como no setor alimentício, na biologia, na química analítica e até na medicina, já que alguns compostos dessa classe apresentam atividade bacteriostática e bactericida (MELLO, 2006).

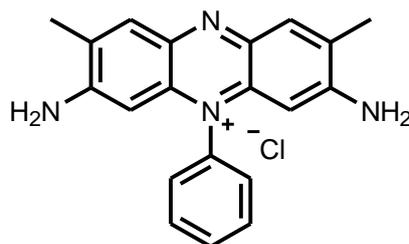
A incorporação de corantes catiônicos em materiais também é um campo de pesquisa de interesse científico. Nesse contexto, os corantes catiônicos podem ser utilizados em estudos de fotodegradação de poluentes orgânicos, em eletrocatalise, em células solares e em biosensores, já que suas propriedades fotofísicas e fotoquímicas variam de acordo com o meio em que o mesmo está inserido (PONS, et al, 2001; MELLO, 2006).

2.2.2. Corante Safranina

A safranina (SF), também denominada de vermelho básico 2, é um corante biológico usado em histologia e citologia. A safranina é também usada como um corante secundário em alguns procedimentos de coloração histológica, a qual cora todos os núcleos celulares de vermelho. A cor produzida por esse corante em sistemas biológicos é utilizada para a detecção de cartilagem, mucina e mastócitos (MELLO, 2006). Tal corante também é utilizado como indicador redox em química analítica. O nome safranina é derivado da palavra açafraão por ter uma coloração semelhante à da planta.

Trata-se de um corante catiônico, que apresenta uma fórmula química de seu sal cloridrato igual a $C_{20}H_{19}N_4Cl$ (MM = 350,84 g/mol; CAS = 477-73-6), sendo essa a estrutura química correspondente à dimetilsafranina. Também existe a trimetilsafranina, a qual possui um grupo metila extra na posição *orto* do anel aromático isolado. Ambos os compostos se comportam da mesma forma no que diz respeito à coloração de tecidos biológicos (SÁNCHEZ, 2012).

Figura 5 – Estrutura química do cloridrato de safranina.



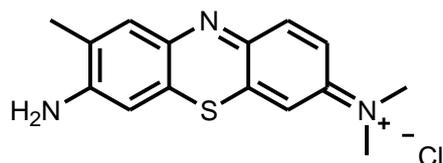
Fonte: Próprio Autor (2016).

2.2.3. Corante Azul de Toluidina

O corante azul de toluidina (ATO) é um composto solúvel em água em sua forma de cloridrato, apresentando uma estrutura heterocíclica, que, na região espectroscópica do ultravioleta-visível, absorve com alta intensidade (MARCOLAN, 2008). Trata-se de um eficiente inativador de organismos patogênicos como, por exemplo, bactérias e vírus, funcionando como um agente fotossensibilizante (WAINWRIGHT, 1997). A solução de azul de toluidina é usada no teste para lignina, uma molécula orgânica complexa que se liga às fibras de celulose e reforça e endurece as paredes celulares de células vegetais. Também pode ser utilizado como um corante histológico, atuando para a identificação de mastócitos, assim como para corar proteoglicanos e glicosaminoglicanos em tecidos cartilagosos.

Esse corante possui estrutura quimicamente bem semelhante ao corante azul de metileno, pertencendo à classe das tiazinas, sendo que ambos os corantes possuem características fotofísicas semelhantes (MARCOLAN, 2008), tendo fórmula molecular $C_{15}H_{16}ClN_3S$, massa molar 305,83 g/mol e CAS 6586-04-5.

Figura 6 - Estrutura química do cloridrato de azul de toluidina.

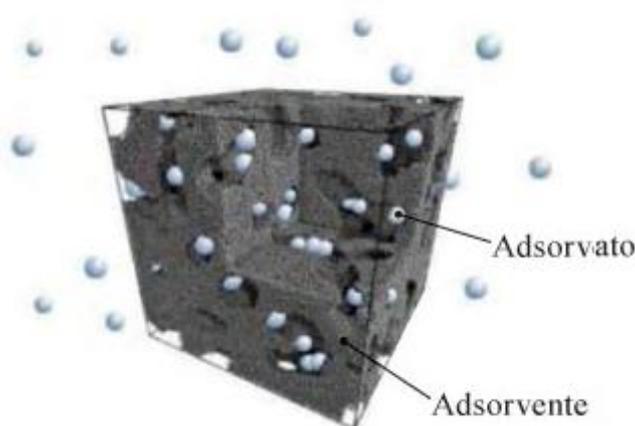


Fonte: Próprio Autor (2016).

2.3. Processos Adsorptivos

A adsorção é um processo de separação, através de um mecanismo físico e/ou químico, envolvendo um material sólido e uma espécie química presente em uma solução, com o intuito de remover ou reduzir a concentração desta última do meio. No processo, o sólido é conhecido como adsorvente e a espécie química presente na solução como adsorvato (CASTELLAN, 1986). A adsorção pode acontecer em diferentes campos de interação, como, por exemplo, gás-sólido, solução-sólido e solução-gás (Figura 7).

Figura 7 – Ilustração do fenômeno da adsorção.



Fonte: <http://www.engenhariae arquitetura.com.br/noticias/997/Ar-condicionado-por-adsorcao.aspx>

Existem dois tipos principais de adsorção: a física e a química. Tratando-se de adsorção física ou fisissorção, o adsorvato se apresenta ligado à superfície do adsorvente por forças de van der Waals (forças dipolo-dipolo e forças de polarização, envolvendo dipolos induzidos), além de outras forças, tais quais interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio, ou seja, interações do tipo não específicas, rápidas e reversíveis. Já na adsorção química ou quimissorção, que é específica e não reversível por envolver a formação de ligações químicas covalentes, ocorre a formação de um composto bidimensional (NIEDERSBERG, 2012).

Do ponto de vista termodinâmico, processos adsorptivos que ocorrem por fisissorção exibem valores típicos de entalpia de adsorção em torno de 20 kJ/mol e, para processos quimissorptivos, a entalpia encontra-se em torno de 200 kJ/mol (MIMURA *et al.*, 2010).

Em processos adsorptivos, é pertinente classificar os poros do adsorvente sólido de acordo com seu tamanho: (a) poros com larguras superiores a 50 nm (0,05 μm) são chamados macroporos; (b) poros com larguras entre 2 nm e 50 nm são chamados mesoporos; e (c) poros com larguras inferiores a 2 nm são chamados microporos (IUPAC, 1985).

Em muitos casos, pode-se observar uma certa complexidade no processo de adsorção líquido/sólido devido às distintas interações que podem acontecer simultaneamente entre o adsorvato e o adsorvente, o adsorvato e o adsorvato, o adsorvato e o solvente e, finalmente, entre o adsorvente e o solvente (CARVALHO, 2010). Devido a isso, alguns parâmetros podem interferir no processo adsorptivo, sendo alguns deles:

- Área superficial específica do adsorvente: Sendo a adsorção um fenômeno de superfície, a extensão da adsorção vai ser proporcional à área superficial específica do adsorvente, que é a porção de área total disponível para adsorção. Assim, quanto mais dividido o adsorvente e quanto mais poroso ele seja, maior será a quantidade adsorvida de adsorvente (MCKAY, 1982).
- Concentração inicial do adsorvente e o tempo de contato: Um aumento da concentração inicial das soluções provoca um aumento no tempo em que o sistema irá atingir o equilíbrio (SILVARAJ; NAMASIVAYAM; KADIRVELU, 2001).
- pH e a carga superficial do sólido: Modificações no pH do sistema produzem alterações na carga superficial do adsorvente e afetam o grau de ionização do corante.
- Temperatura da solução: O aumento da temperatura, normalmente, eleva a velocidade de difusão das partículas de adsorvato no seio da solução por reduzir a viscosidade desta última. Além disso, o aumento de temperatura também proporciona um aumento na difusão das partículas na periférica externa e nos poros internos do adsorvente (DOGAN *et al.*, 2004).

- Diâmetro iônico ou molecular: Compostos com diâmetros moleculares menores têm mais facilidade em difundir-se para o interior do sólido e, conseqüentemente, a adsorção será maior (FOUST, 1980; PENHA et al., 2001; VASQUES, 2008).
- Velocidade de agitação: A velocidade de agitação no processo de adsorção em um sistema solução-adsorvente pode gerar uma redução da resistência da camada periférica ao redor da partícula do adsorvente, favorecendo a adsorção (MCKAY, 1982).
- Estrutura do adsorvato: A própria estrutura química do adsorvato e/ou a presença de espécies químicas distintas, competindo pelo mesmo adsorvente, influenciam o processo adsorvativo (FOUST, 1980; PENHA et al., 2001; VASQUES, 2008).

2.3.1. Adsorção em Banho Finito de Líquido

O ensaio de adsorção em banho finito de líquido, também denominado de adsorção em batelada, é um dos métodos mais utilizados para avaliar a viabilidade de adsorventes na extração em fase sólida de adsorvatos de interesse. Isso decorre principalmente da simplicidade do aparato experimental utilizado e de sua operacionalidade, rapidez e facilidade de execução (TAVARES, 2009).

O mesmo consiste na mistura direta, em um recipiente fechado, de um dado volume de solução (V) que contém o adsorvato com uma determinada massa de adsorvente (m), durante um tempo estabelecido e mantendo-se, geralmente, a mistura heterogênea sob agitação contínua. Nesse ensaio, a capacidade de adsorção (Q) do adsorvente frente ao adsorvato pode ser obtida conhecendo-se a concentração inicial e de equilíbrio do adsorvato na solução, sendo esta última determinada por análise química após o tempo de contato estabelecido ter sido atingido (SOUSA et al., 2007). A Equação 1 permite calcular este importante parâmetro de adsorção.

$$Q_t = \frac{(C_o - C_t)}{m} \cdot V \quad \text{Eq. 1}$$

Onde, Q_t representa a capacidade de adsorção (mg/g); C_o a concentração inicial de adsorvato na solução (mg/L); C_t a concentração final de adsorvato na solução (mg/L); V o volume de solução (L) e m a massa de adsorvente (g).

2.3.1.1. Modelos de Cinética de Adsorção em Batelada

Os estudos de cinética de adsorção líquido/sólido são de grande importância, pois esses estudos mostram o tempo decorrido e a velocidade com que uma dada quantidade de adsorvato é removida da solução e o sistema atinge o estado de equilíbrio (CARVALHO, 2010). Além disso, a cinética de adsorção também determina a possibilidade de utilização do material como adsorvente (PAVAN *et al.*, 2004). Tais estudos devem ser realizados anteriormente à construção da isoterma de adsorção, pois é necessário conhecer o tempo no qual o sistema atinge o estado equilíbrio (GONSALVES, 2012).

As aplicações de alguns modelos cinéticos aos dados experimentais obtidos a partir desses estudos auxiliam, de uma forma empírica, mas com resultados experimentais relevantes, na compreensão do processo adsorptivo (mecanismo) ou a sua etapa limitante (VASQUES, 2008). Em adição, tais modelos também possibilitam o cálculo de parâmetros cinéticos intrínsecos ao processo adsorptivo (OLIVEIRA, 2009). Dentre os modelos cinéticos mais utilizados estão os modelos de pseudo-primeira ordem de Lagergren, modelo de pseudo-segunda ordem de Ho e McKay, modelo de Elovich e modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris. O Quadro 1 traz um resumo das equações linearizadas dos principais modelos cinéticos utilizados em estudos de adsorção em batelada.

Quadro 1 – Modelos cinéticos linearizados utilizados em estudos de adsorção em batelada.

Modelo de Pseudoprimeira Ordem de Lagergren	
$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 \cdot t$	Eq. 2
Modelo de Pseudossegunda Ordem de Ho e McKay	
$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \cdot t$	Eq. 3
Modelo de Difusão Intrapartícula de Weber e Morris	
$Q_t = C + K_d \cdot t^{0,5}$	Eq. 4

Onde, Q_e é quantidade de corante adsorvido por grama de adsorvente em condições de equilíbrio (mgg^{-1}); K_1 constante do modelo de pseudoprimeira ordem de Lagergren; t tempo de contato; Q_t representa a capacidade de adsorção (mg/g); K_2 constante do modelo de pseudossegundo ordem de Ho e McKay; C a concentração final de adsorvato na solução (mg/L); K_d constante do modelo de Difusão Intrapartícula de Weber e Morris; $t^{0,5}$ tempo de meia vida.

2.3.1.2. Modelos de Isotermas de Adsorção em Batelada

Para a escolha de um melhor adsorvente, usa-se a técnica de isoterma de adsorção, obtendo-se a descrição de como vai interagir o adsorvato com o adsorvente (ARMED *et al*, 2012). Existem vários tipos de isotermas de adsorção com vários mecanismos e equações propostas das quais se destacam-se: a de Langmuir e a de Freundlich.

2.3.1.2.1. Isotermas de Langmuir

Esse modelo baseia-se na hipótese de que as moléculas do adsorvato são adsorvidas e ligam-se à superfície do adsorvente em sítios livres, definidos e localizados. Portanto, o ponto máximo de adsorção corresponde à monocamada saturada de moléculas de soluto na superfície do adsorvente, sem que haja qualquer interação lateral entre as moléculas adsorvidas (CARVALHO, 2010). O modelo de isotermas de Langmuir pode ser representado pela Equação 5.

$$Q_e = \frac{K_L Q_o C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Eq. 5}$$

Onde, Q_e é a quantidade de corante adsorvido por grama de adsorvente em condições de equilíbrio (mg g^{-1}); K_L é a constante isoterma de Langmuir (L mg^{-1}); Q_o é a capacidade máxima cobertura monocamada (mg g^{-1}); C_e é a concentração de equilíbrio do adsorvato (mg L^{-1}).

Porém, as isotermas de Langmuir podem ocorrer de forma linear e não linear. Contudo, para obtenção de linearidade nas isotermas faz-se necessário a aplicação da Equação 7, que é a mais utilizada para verificar a aplicabilidade da teoria.

$$\frac{C_o}{Q_e} = \frac{1}{Q_o K_L} + \frac{C_o}{Q_o} \quad \text{Eq. 6}$$

As falhas encontradas na isoterma de Langmuir, em sua maioria, atribuídas à heterogeneidade da superfície, não impedem que a equação se ajuste razoavelmente bem aos dados experimentais de muitos sistemas. Portanto, as características essenciais da isoterma de Langmuir podem ser explicadas em termos de um fator de separação adimensional R_L , definido pela Equação 8 (FERNANDES, 2008).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L Q_o} \quad \text{Eq. 7}$$

Essa equação permite identificar o perfil da isoterma, demonstrando se o processo ocorreu de forma favorável ou desfavorável do fator adimensional R_L . O processo é considerado favorável quando ($0 < R_L < 1$), desfavorável quando ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$) e irreversível quando ($R_L = 0$) (KUSVURAN, 2005, DIAS, 2013).

2.3.1.2.2. Isotermas Freundlich

O modelo de isoterma de Freundlich é muito usado na descrição de sistemas heterogêneos e pode ser representado pela Equação 8.

Eq. 8

$$Q_e = K_f C_e^{1/n}$$

Onde, Q_e é a quantidade adsorvida de corante no equilíbrio (mg g^{-1}); C_e a concentração do adsorvato (corante) no equilíbrio (mg L^{-1}), K_f é a constante de Freundlich, relacionada à capacidade de adsorção (mg g^{-1});

2.3.1.2.3. Isotermas Temkin

O modelo de isoterma de Temkin supõe que o calor de adsorção de todas as moléculas diminui linearmente com o aumento da cobertura do adsorvente superfície, e que a adsorção é caracterizada por uma distribuição uniforme de energias de ligação, até uma energia de ligação máxima. A isotérmica Temkin pode ser descrita pela Equação 9.

$$Q_e = \frac{RT}{b} \ln(B_T C_e) \quad \text{Eq. 9}$$

onde, B_T é a constante de equilíbrio de ligação ($L \text{ mg}^{-1}$), b é o calor de adsorção, R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e T é a temperatura (K).

2.3.2. Adsorção em Fluxo Hidrodinâmico

Em escala industrial, a utilização de sistemas contínuos com colunas de leito fixo se mostra mais vantajosa, por ocupar um menor espaço físico e por suportar grandes volumes de efluentes e diferentes concentrações de adsorvato na alimentação das colunas (COSTA, 1998). Os parâmetros de transferência de massa necessários para projetar esse processo são obtidos pelas curvas de ruptura, que é dada por concentração final (C) sobre concentração inicial (C_o) em função do tempo. O conhecimento das zonas de transferência de massa (ZTM), variância adimensional de adsorção, razão operacional e capacidade dinâmica da coluna permite a otimização do processo, obtendo-se a melhor vazão de trabalho (BARBOSA, et al., 2014).

A análise dos dados experimentais e a simulação do comportamento da dinâmica da coluna são questões importantes na concepção de um processo industrial de adsorção (MARKOVSKA et al., 2001). A remoção do corante é avaliada a partir da curva de ruptura. O tempo de ruptura (t_{rp}) e tempo exaustão (t_e) indica o momento que a concentração do corante nos efluentes atinge 5 e 95%, respectivamente (KAZEMI, 2016). A quantidade total de massa de corante adsorvido (Q_{total}) na coluna é calculada a partir da área acima da curva de ruptura, indicada pela Equação 10.

$$Q_{total} = \frac{QC_o}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} \left(1 - \frac{C_{ef}}{C_o} \right) dt \quad \text{Eq. 10}$$

Onde $(1 - C_{ef} / C_o)$ equivale à quantidade de corante adsorvido e Q o quociente de vazão (mL/min), sendo calculado pela divisão do volume (V_{ef} em mL) por tempo total (t_{total} em minuto), de acordo com a Equação 11.

$$Q = \frac{V_{ef}}{t_{total}} \quad \text{Eq. 11}$$

A quantidade total de corante enviado para a coluna (mg) pode ser calculada pela Equação 12.

$$m_{total} = \frac{C_o \times Q \times t_e}{1000} \quad \text{Eq. 12}$$

Já a remoção do corante total pela coluna pode ser obtida pela Equação 13.

$$R = \frac{Q_{total}}{m_{total}} \times 100 \quad \text{Eq. 13}$$

A adsorção no equilíbrio (Q_e em mg/g) e a concentração no equilíbrio (C_e em mg/L) podem ser calculadas pelas Equações 14 e 15, respectivamente.

$$Q_e = \frac{Q_{total}}{m} \quad \text{Eq. 14}$$

$$C_e = \frac{m_{total} - Q_{total}}{V_{ef}} \quad \text{Eq. 15}$$

Onde o m é de massa adsorvida (g). Por fim, a zona de transferência de massa (ZMT) onde ocorre a adsorção é calculada pela Equação 16.

$$ZTM = L \frac{t_e - t_{rp}}{t_e} \quad \text{Eq. 16}$$

Onde L é a altura do leito adsorvente (cm), a t_{rp} o tempo necessário para atingir o ponto de ruptura (min), e de t_e o tempo necessário para a conclusão da adsorção (min).

2.3.2.1. Modelos de Cinética de Adsorção em Coluna

O modelo de Thomas é um dos mais comumente usados para descrever, teoricamente, o desempenho de adsorção em coluna, que pode ser aplicado para condições de adsorção favoráveis e desfavoráveis. Tradicionalmente, esse modelo é utilizado para determinar a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente em sistemas de fluxo constante (TRIGO *et al.* 2011). O modelo de Thomas é expresso pela Equação 17.

$$\frac{C_e}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp\left[\left(\frac{K_T}{F}\right)(Q_T M - C_o V)\right]} \quad \text{Eq. 17}$$

Onde, C_e e C_o (mg.L^{-1}) são as concentrações final e inicial dos analitos no efluente, K_T ($\text{mL.min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$) representa a constante de Thomas; Q_T (mg.g^{-1}) a máxima concentração do soluto adsorvido, ou seja, a capacidade máxima de adsorção; M (g) a massa de adsorvente e F é o fluxo volumétrico em (mL.min^{-1}) e V (L) o volume efluente à coluna.

Outra equação matemática, chamado modelo Thomas modificado também pode ser utilizado para prever o comportamento dos resultados experimentais de coluna sobre zona de transferência de massa. As curvas de ruptura foram plotadas, usando C_e / C_o função do volume de efluentes (L) para aplicar o modelo de Thomas Modificado. A expressão de modelo Thomas modificado é dado como a Eq.18

$$\frac{C_e}{C_o} = c + \frac{1}{1 + \exp\left[\left(\frac{K_{MT}}{F}\right)(Q_{MT} M - C_o V)\right]} \quad \text{Eq. 18}$$

Onde C é uma constante adimensional adicionado ao modelo Thomas, K_{MT} é a constante de velocidade de Thomas Modificado ($\text{mL.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) e Q_{MT} é a capacidade de remoção de Thomas Modificado (mg.g^{-1}). Os outros parâmetros da equação são descritos no modelo original Thomas.

O modelo de dose-resposta também é usado para descrever os dados de adsorção em coluna. A utilização desse modelo minimiza o erro resultante da utilização do modelo Thomas, especialmente em períodos de tempo inferiores ou superiores da curva de eluição. A expressão do modelo de Dose-Resposta de modificação é dado pela Equação 19 (SONG et al 2011).

$$\frac{C_e}{C_o} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{Ft}{b}\right)^a} \quad \text{Eq. 19}$$

Onde F é o caudal volumétrico (L min^{-1}), a é uma constante adimensional e b um parâmetro de volume (L), obtido a partir do modelo de Dose-Resposta de modificação e t é o tempo de serviço (min). As curvas de ruptura foram usando C_e / C_o versus tempo (min) para aplicar o modelo dose-resposta de modificação. A partir do valor de b , o valor da capacidade de remoção de Dose-Resposta de modificação (q_{MDR} ; mg g^{-1}) pode ser calculada usando a Equação 14. Neste caso, M é a quantidade de adsorvente na coluna (G).

$$Q_{MDR} = \frac{bC_o}{M} \quad \text{Eq. 20}$$

O modelo de Adam's Bohart propõe equações fundamentais que descrevem a relação entre C_e/C_o e t em um sistema contínuo. O modelo Adam's Bohart é utilizado para descrição da parte inicial da curva de ruptura, sendo expresso na Equação 21.

$$\ln \frac{C_e}{C_o} = K_{AB}C_o t - K_{AB}N_o \frac{Z}{F} \quad \text{Eq. 21}$$

onde K_{AB} ($\text{L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) é a constante cinética, F (cm.min^{-1}) é a velocidade linear calculada, dividindo-se a vazão pela área da secção da coluna, Z (cm) é a altura

do leito da coluna e N_0 (mg.L^{-1}) é a capacidade adsorção do adsorvente. O gráfico linear de $\ln(C_e/C_0)$ em função do tempo (t) determina os valores de K_{AB} e N_0 a partir da intercepção e da inclinação do gráfico.

O modelo de Yoon-Nelson foi baseado na suposição de que a taxa de diminuição da probabilidade de adsorção da molécula do adsorvato é proporcional à probabilidade de adsorção do adsorvato e à concentração do adsorvato no tempo de ruptura. Esse modelo linearizado para um sistema de componente único é expresso pela Equação 23.

$$\ln \frac{C_e}{C_0 - C_e} = K_{YN}t - \tau K_{YN} \quad \text{Eq. 23}$$

onde K_{YN} (min^{-1}) é a constante da taxa de velocidade, τ (min) é o tempo necessário para reduzir a concentração inicial do adsorvato a 50%. C_0 (mg.L^{-1}) é a concentração de entrada do adsorvato e C_e (mg.L^{-1}) é a concentração de saída. O gráfico linear de $\ln[C_e/(C_e-C_0)]$ versus o tempo dos experimentos (t) determina os valores de K_{YN} e τ pela intersecção e inclinação do gráfico.

OBJETIVOS

3 – OBJETIVOS

3.1 – Geral

- Estudar a adsorção de corantes em biomaterial lignocelulósico.

3.2 – Específicos

- Estudar a adsorção dos corantes safranina e azul de toluidina na casca do tamarindo, usando a técnica de batelada (banho finito de líquido);
- Estudar a adsorção dos corantes safranina e azul de toluidina na casca do tamarindo, usando a técnica de coluna (fluxo hidrodinâmico).

MATERIAIS E MÉTODOS

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Equipamentos

Os equipamentos utilizados no decorrer deste trabalho estão listados a seguir:

- Agitador magnético com aquecimento (NOVA Instrumento);
- Balança analítica (Mettler Toledo AG245);
- Bomba peristáltica (MS TECNOPON Instrumentação);
- Cubetas de vidro com 1,0 cm de percurso óptico;
- Deionizador de água (CasaLabor 050C);
- Espectrofotômetro de varredura UV-Vis (Shimadzu Multispec-1501);
- Espectrofotômetro UV-Vis (NOVA instruments);
- Estufa de secagem e esterilização AL 100/100 (American Lab);
- Microscópio eletrônico de varredura – MEV (Hitachi TM-1000) (UNIVASF);
- pHmetro de bancada (Quimis Q-400A);
- Moinho de facas SL 31 (SOLAB);
- Liquidificador caseiro (Master Home).

Além desses equipamentos, também foram utilizados vidrarias e outros materiais de uso comum em laboratórios de química.

4.2. Reagentes

Todos os reagentes utilizados ao longo deste trabalho apresentavam grau de pureza analítica. Os mesmos estão listados a seguir:

- Ácido clorídrico (Dinâmica);
- Azul de toluidina (Dinâmica);
- Hidróxido de sódio (Dinâmica);
- Fosfato de sódico, monobásico (Dinâmica);

- Safranina (Dinâmica).

Todas as soluções aquosas utilizadas no decorrer deste trabalho foram preparadas, utilizando água deionizada.

Os solventes orgânicos utilizados nos experimentos não foram submetidos a tratamento prévio de purificação e/ou secagem.

4.3. Soluções

A forma de preparação das soluções utilizadas no decorrer deste trabalho está apresentada a seguir.

4.3.1. *Preparação da solução estoque de tampão fosfato pH 7,0*

A solução de tampão fosfato $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ (pH 7,0) foi preparada, dissolvendo-se 2,5 g de Na_2HPO_4 em 90,0 mL de água deionizada. Em seguida, o pH foi ajustado ao valor desejado com auxílio de pHmetro e mediante adição, sob gotejamento, de uma solução de HCl 1,0 mol/L. Ao término do ajuste, adicionou-se água deionizada à solução até completar o volume final de 100,0 mL.

4.3.2. *Preparação da solução estoque de safranina 100 mg/L*

A solução do corante safranina (SAF) foi preparada, dissolvendo-se 0,025 g do corante em 200,0 mL de água deionizada. Em seguida, foram acrescentados 50,0 mL da solução tampão $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ (pH 7,0) à solução até completar o volume final de 250,0 mL em balão volumétrico. A concentração final do corante na solução estoque foi de 100 mg/L.

Por fim, a solução foi devidamente diluída, conforme a técnica analítica de diluição simples, para as concentrações de: 0,5; 2,0; 5,0; 8,0; 10,0; 12,0 e 15,0 mg/L. Tais diluições visaram à preparação dos padrões para se obter a curva de referência da análise espectrofotométrica de safranina, sendo a concentração de 15 mg/L para os estudos cinéticos e de batelada e coluna.

4.3.3. Preparação da solução estoque de azul de toluidina 100 mg/L

A solução do corante azul de toluidina (ATO) foi preparada dissolvendo-se 0,025 g do corante em 200,0 mL de água deionizada. Em seguida, foram acrescentados 50,0 mL da solução tampão $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ (pH 7,0) à solução até completar o volume final de 250,0 mL em balão volumétrico. A concentração final do corante na solução estoque foi de 100 mg/L.

Por fim, a solução foi devidamente diluída, conforme a técnica analítica de diluição simples, para as concentrações de: 0,5; 2,0; 5,0; 8,0; 10,0; 12,0 e 15,0 mg/L. Tais diluições visaram à preparação dos padrões para se obter a curva de referência da análise espectrofotométrica de azul de toluidina, sendo a concentração o estudo de 15 mg/L.

4.4. Preparação do adsorvente (casca do tamarindo)

A casca do tamarindo (CT) foi recolhida a partir do fruto (tamarindo) obtido em um tamarindeiro adulto em período de frutificação (*Tamarindus indica* L.) localizado vizinho ao Campus Petrolina Centro da UNIVASF.

Os frutos foram separados das cascas e descartados. As cascas foram reunidas, lavadas com água corrente e trituradas em um liquidificador caseiro. O material foi levado à estufa a 50 °C para secar durante 24 h. Em seguida, as cascas trituradas foram peneiradas com três peneiras granulométricas com malhas de abertura de 30, 35 e 40 mesh a fim de se obter um material com tamanho homogêneo de partículas. Esse material inicial, com tamanho médio de partícula de 984 μm .

Figura 8 – Fotografia do adsorvente preparado e utilizado nos estudos de adsorção.

CT



4.5. Caracterização do adsorvente

Foi realizada a caracterização do adsorvente para analisar a morfológica da superfície mediante Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e uma análise da existência de grupos específicos mediante Difração de Raio X (DR-X). Outras caracterizações do material foram realizadas em estudos anteriores.

4.6. Preparação das curvas de referência

Para os estudos de determinação de concentração foram realizadas varreduras de absorvância para detectar as faixas espectrais de absorção da safranina e do azul de toluidina; em seguida, foram preparadas soluções por meio de diluição da solução estoque dos corantes com diferentes concentrações. Os valores das concentrações foram determinados de modo a manter a faixa linear da relação entre a absorvância e a concentração dos corantes, favorecendo a lei de Lambert Beer. Utilizando um espectrofotômetro (UV/Vis) com comprimento de onda 520 nm e 620 nm, foram detectadas as absorvâncias nas diferentes concentrações e determinada a concentração residual dos

corantes após o processo de adsorção, para, desse modo, determinar o percentual de remoção.

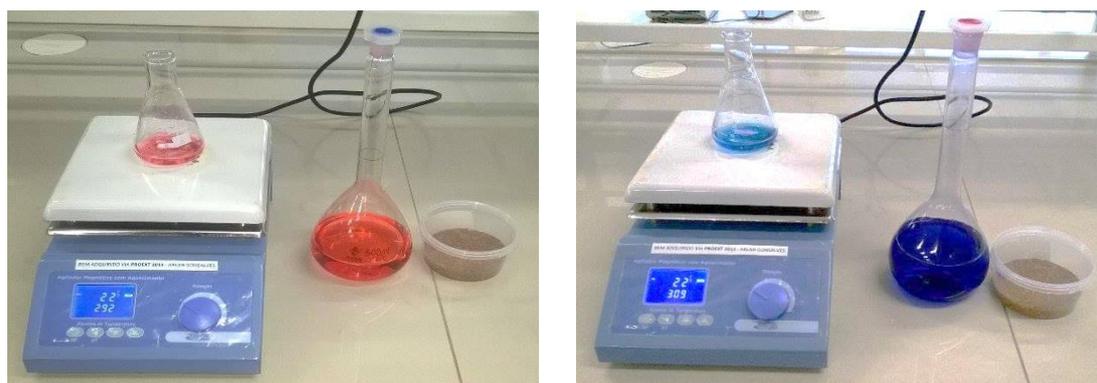
4.7. Estudo de adsorção em batelada

A técnica de adsorção em banho finito de líquido foi realizada com auxílio de um agitador magnético, sobre o qual foi posto um erlenmeyer de 125 mL contendo 50 mg do adsorvente e 25 mL da solução aquosa do corante tamponado, contendo inicialmente 15,0 mg/L. Cada experimento de adsorção foi realizado em triplicata.

A preparação da solução consistiu em misturar em um balão volumético de 25 mL, 3,75 mL da solução estoque do corante (100 mg/L) e 21,25 mL de água deionizada. triplicata (Figura 9) e utilizando os adsorventes do tipo CT.

Durante o processo, o erlenmeyer foi vedado com papel filme e deixado sob uma rotação de cerca de 300 rpm por 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos. As concentrações finais de SAF e ATO, ao término do tempo de contato, foram determinadas por espectrofotometria em 520 nm e 620 nm, respectivamente, e utilizando as devidas curvas de referência.

Figura 9 – Técnica de adsorção em batelada dos corantes SAF (a) e ATO (b) na CT.



(a)

(b)

Fonte: autoria própria (2016)

4.8. Isoterma

As isotermas foram realizadas utilizando a técnica de adsorção em banho finito de líquido as quais foram realizada com auxílio de um agitador magnético, sobre o qual foi posto um erlenmeyer de 125 mL, contendo 50 mg do adsorvente e 25 mL da solução aquosa do corante tampado, variando a concentração a 30°C. Cada experimento de adsorção foi realizado em triplicata (Figura 10) utilizando o adsorvente CT.

A preparação da solução consistiu em misturar em um balão volumético de 25 mL, determinados volumes da solução estoque do corante (100 mg/L) e completando 25 mL com água deionizada.

Durante o processo, o erlenmeyer foi vedado com plástico filme e deixado sob uma rotação de cerca de 300 rpm por 180 minutos. As concentrações finais de SAF e ATO, ao término do tempo de contato, foram determinadas por espectrofotometria em 520 nm e 620 nm, respectivamente, e utilizando as devidas curvas de referência.

Figura 10 – Isotermas a partir da técnica de adsorção em batelada dos corantes SAF (a) e ATO (b) na CT.



(a)



(b)

Fonte: autoria própria (2016)

4.9. Estudo de adsorção em coluna

O procedimento experimental de adsorção em coluna foi realizado usando a técnica de fluxo hidrodinâmico. A coluna utilizada nos estudos foi de polipropileno inerte, com diâmetro interno de 0,4 cm e altura total de 5,5 cm. A massa de 500 mg de adsorvente utilizada para preencher a coluna em cada ensaio produziu uma altura de leito de 5,5 cm. Uma bomba peristáltica foi utilizada para propelar a solução dos corantes através da coluna. As propriedades gerais da coluna podem ser observadas na Tabela 1.

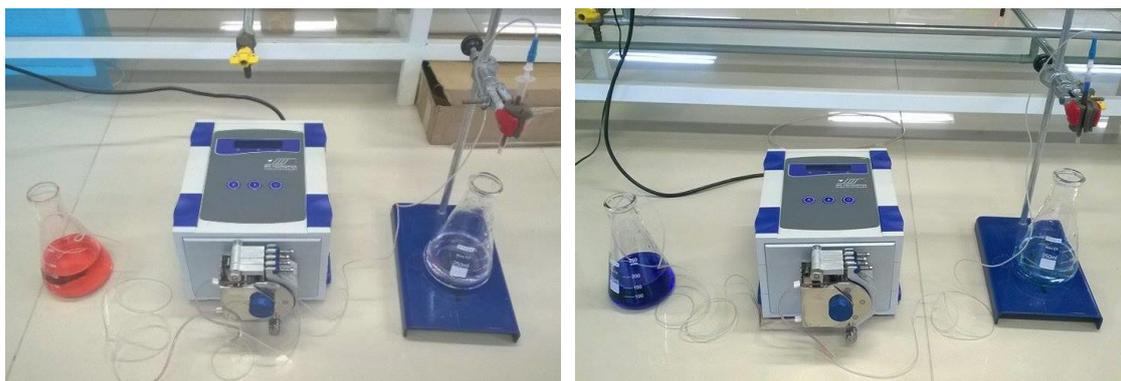
Tabela 1 – Propriedades da coluna de leito fixo utilizada para a adsorção de safranina e azul de toluidina na CT em processo de fluxo hidrodinâmico.

Diâmetro interno da coluna (cm)	0,40
Comprimento do leito adsortivo (cm)	5,50
Área da base do cilindro (cm ²)	0,12
Volume do leito adsortivo (cm ³)	0,66
Massa de adsorvente na coluna (g)	0,50
Densidade aparente da CT (g/cm ³)	0,75

A preparação da solução consistiu em misturar em um balão volumétrico de 25 mL, 3,75 mL da solução estoque do corante (100 mg/L) e 21,25 mL de água deionizada.

O adsorvente foi utilizado para a remoção do corante a partir da solução aquosa através de uma vasta gama de tempo de fluxo (5 - 360 min), na vazão de 2,0 mL/min e sob temperatura ambiente (27 ± 2 °C). Em tempos definidos, uma alíquota da solução de efluente era coletada na saída da coluna e analisada a fim de se obter a concentração do corante em função do tempo. As concentrações de saída de SAF e ATO foram determinadas por espectrofotometria em 520 nm e 620 nm, respectivamente, e utilizando as devidas curvas de referência.

Figura 11 – Técnica de adsorção em coluna dos corantes SAF (a) e ATO (b) na CT.



(a)

(b)

Fonte: autoria própria (2016)

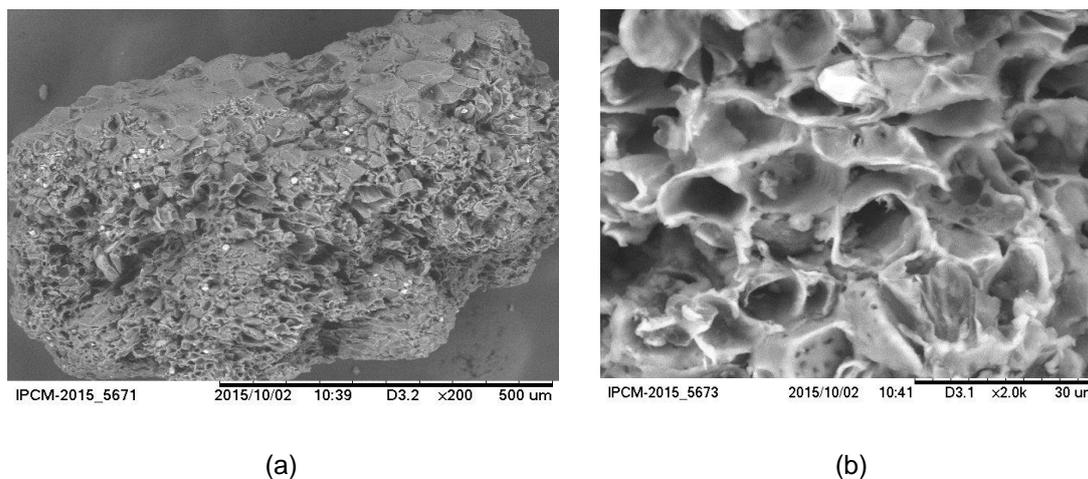
RESULTADOS E DISCUSSÕES

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização do adsorvente

Análises feitas no Instituto de Pesquisa em Ciência dos Materiais (IPCM), empregando a técnica de MEV, mostram que a superfície da CT apresenta regiões majoritariamente porosas (Figura 12). Segundo Gonsalves e Colaboradores (2014), a CT, anteriormente obtida de forma idêntica à utilizada neste trabalho através dos métodos BET (Brunauer, Emmett and Teller) e BJH (Barret, Joyner and Halenda), apresentou uma área superficial específica de $14,18 \text{ m}^2/\text{g}$, volume médio de poros de $0,014 \text{ cm}^3/\text{g}$ e diâmetro médio de poros de $50,8 \text{ \AA}$. Esses dados indicam que o adsorvente é principalmente caracterizado por mesoporos ($20 \text{ \AA} < \phi < 500 \text{ \AA}$) (CESSA et al, 2009). Assim, o MEV mostrado na Figura 17 revela tal característica superficial desse adsorvente.

Figura 12 – (a) Imagem da CT *in natura*: (a) ampliada em 200x, (b) ampliada em 2000x



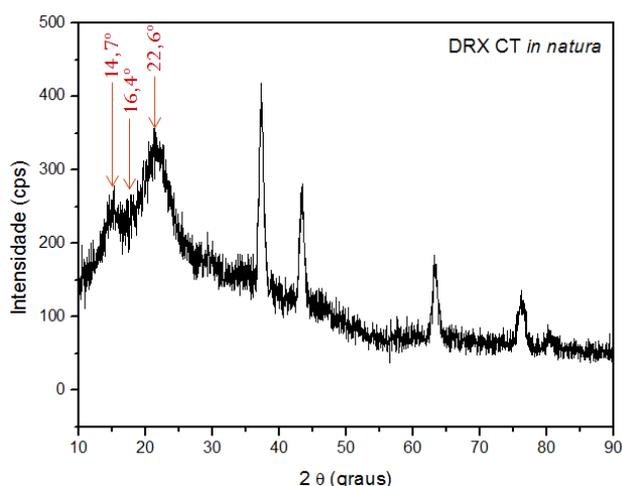
Fonte: Próprio Autor, 2016. (MEV obtido no IPCM)

A distribuição de poros é uma propriedade importante para caracterizar o poder de adsorção do adsorvente. A porosidade das partículas influencia o tamanho da área superficial do material. Microporos possuem elevada área superficial (interna) e, quando em elevada quantidade, contribuem expressivamente para aumento da área superficial específica do sólido (GREEG, 1982). A área superficial interna é formada pelas paredes dos sulcos, poros e cavidades com profundidades maiores do que o diâmetro e com abertura para o exterior. Já a área superficial externa é constituída pela superfície dos meso e

macroporos, e aumenta quando a superfície do sólido apresenta imperfeições na forma de sulcos e fissuras com dimensões maiores em comprimento do que em profundidade (HOWARD, 1981).

O difratograma da CT obtido no IPCM segue disposto na Figura 13. No DRX, é possível observar sinais característicos de regiões amorfas de material celulósico, difrações próximas aos ângulos de Bragg (2θ) em 15° , 16° e 23° (BARRETO, 2009). Em adição, picos no difratograma que sugerem a presença de fases cristalinas no material, com ângulos de Bragg (2θ) em 37° , 44° , 64° e 77° podem ter se originado a partir da presença de substâncias inorgânicas não identificadas, mas que, possivelmente, podem estar incorporadas no biopolímero, já que a CT utilizada neste trabalho estava *in natura*. Sivasankar e Colaboradores (2012) relatam em seu trabalho que a CT é um material rico em compostos de cálcio e, em razão disso, os autores a utilizaram como um adsorvente para a remoção de íons fluoreto presente em águas subterrâneas. No trabalho de Saha (2010), a autora relata que a difração de raio-X da CT indicou a presença de carboidratos contendo nitrogênio, cálcio, fósforo e ferro como componentes. Assim, tais informações reforçam a ideia de que os picos de fase cristalina, não identificados no DRX da Figura 18, podem ter origem inorgânica.

Figura 13 – Difratograma da CT *in natura*



Fonte: Próprio Autor, 2016. (Difratograma obtido no IPCM)

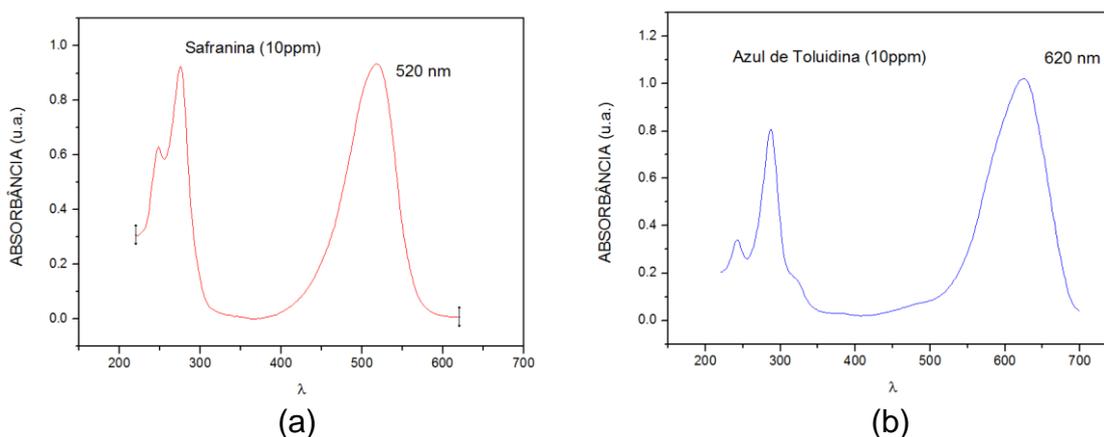
A casca do tamarindo é um resíduo natural ainda sem aproveitamento tecnológico. Suas características mostram que a mesma pode ser utilizada como

adsorvente alternativo para tratar águas contaminadas com corantes orgânicos catiônicos uma vez que a mesma, em sua forma *in natura*, exibe grupos orgânicos que, em pH próximos de 7,0, apresentam-se ionizados e carregados negativamente, tais como fenóis e ácidos carboxílicos (GONSALVES, et al., 2014).

5.2. Caracterização espectrofotométrica dos corantes

O comportamento espectral dos corantes safranina (SAF) e azul de toluidina (ATO) foi estudado por espectrofotometria de absorção molecular UV-Vis em solução aquosa tamponada com pH 7,0. Nos espectros apresentados na Figura 14 da SAF e do ATO, é possível verificar duas regiões de absorção. A primeira ocorre na faixa do ultravioleta, e a segunda, na faixa do visível. Com relação à SAF, λ máximos de absorção no UV ocorrem em 245 nm e 275 nm. Já para o ATO, as bandas com máximo de absorção ocorrem em 240 nm e 285 nm. Na região do visível, a SAF exibe uma banda de alta intensidade em 520 nm, e o ATO exibe uma banda de intensidade similar em 620 nm. Tais registros estão de acordo com o relatado por Batista (2010) e Souza (2007). Dessa forma, visando facilitar e baratear a análise espectrofotométrica dos corantes durante os estudos de adsorção, a determinação analítica dos mesmos foi realizada na região do visível, utilizando cubetas de vidro, e nos comprimentos de onda de 520 nm e 620 nm para a SAF e ATO, respectivamente.

Figura 14 – Espectro de varredura UV-Vis da safranina (a) e do azul de toluidina (b)



Fonte: Próprio Autor, 2016.

5.3. Curvas analíticas para a determinação dos corantes

As curvas analíticas para a determinação dos corantes SAF e ATO foram construídas em meio aquoso tamponado pH 7,0 visando obter a relação entre o sinal (absorbância) e a concentração dos analitos nas soluções após o processo adsorptivo ter ocorrido. Os registros de absorbância foram feitos nos comprimentos de onda de 520 nm e 620 nm para os respectivos corantes catiônicos. As Tabelas 2 e 3 mostram as faixas de concentração dos padrões utilizados e as absorbâncias médias obtidas. Já a Figura 15 mostra os respectivos gráficos obtidos por regressão linear, utilizando o método de ajuste dos mínimos quadrados.

Tabela 2 – Dados para a construção da curva analítica de SAF.

Concentração SAF (mg.L ⁻¹)	Absorbância Média (n=3)
0,5	0,08633
2,0	0,18767
5,0	0,40200
8,0	0,68667
10,0	0,78600
12,0	0,97667
15,0	1,19700

Equação da reta: $Y = 0,0774 \cdot X + 0,0371$ ($n = 7$; $r = 0,9989$)

Fonte: Próprio Autor, 2016.

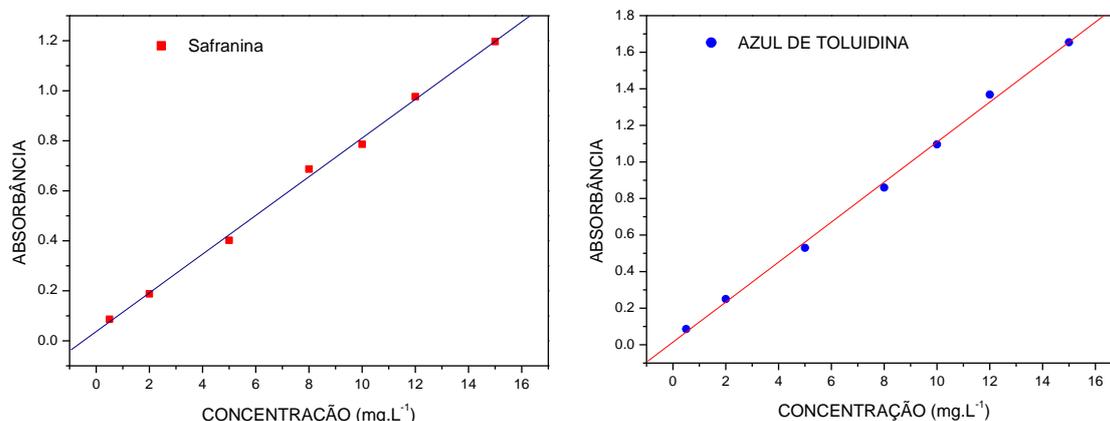
Tabela 3 – Dados para a construção da curva analítica de ATO.

Concentração ATO (mg.L ⁻¹)	Absorbância Média (n=3)
0,5	0,08600
2,0	0,25000
5,0	0,53033
8,0	0,86000
10,0	1,09567
12,0	1,36800
15,0	1,65433

Equação da reta: $Y = 0,1094 \cdot X + 0,0146$ ($n = 7$; $r = 0,9990$)

Fonte: Próprio Autor, 2016.

Figura 15 – Curvas de referência para a determinação do corante SAF e ATO.



Fonte: Próprio Autor, 2016.

Observando as curvas de referência da Figura 15, pode-se perceber uma ótima linearidade exibida pelas mesmas, indicando a obediência à lei de Beer na faixa de trabalho considerada, com coeficientes de correlação próximos da unidade. Cabe salientar que as construções dessas curvas de referência não foram precedidas de estudos de otimização, visando aumentar a sensibilidade da análise.

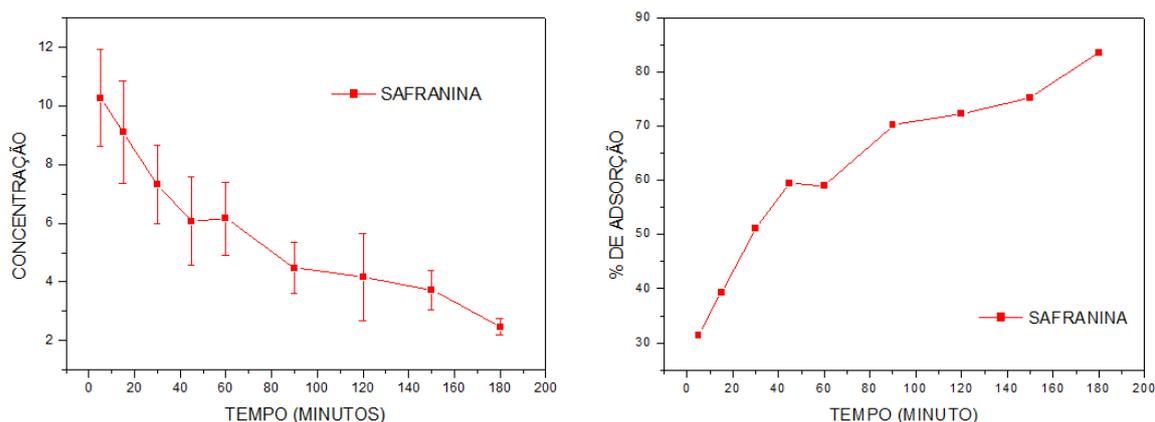
5.4. Estudos de cinética de adsorção em batelada dos corantes

O estudo da cinética de adsorção tem por objetivo determinar o tempo necessário para que a superfície do biadsorvente sob estudo torne-se saturada dos corantes utilizados como moléculas modelo, considerando as condições

experimentais estabelecidas, o que caracteriza o alcance do estado de equilíbrio de adsorção.

Observando o comportamento adsorptivo de safranina na CT expressa na Figura 16, percebe-se que o corante catiônico reduz sua concentração inicial ($C_i = 15,0 \text{ mg.L}^{-1}$) em 85% ($C_f = 2,3 \text{ mg.L}^{-1}$) após 180 minutos de contato, sob agitação constante, com o adsorvente. Também foi realizada uma análise após 240 minutos, sendo que o resultado obtido mostrou uma variação não significativa de concentração diante do tempo de 180 minutos, fato que sugere que o sistema atingiu o equilíbrio, e o adsorvente tornou-se saturado de corante. O cálculo da capacidade de adsorção (Q) experimental em $t_{180'}$ revelou um valor de 6,35 mg/g.

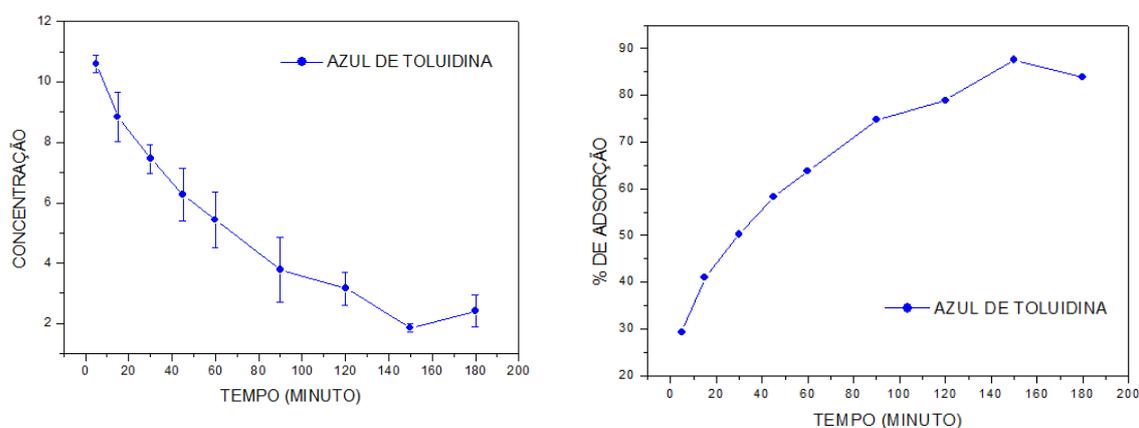
Figura 16 – Cinética de adsorção em batelada de SAF na CT.



Fonte: Próprio Autor, 2016.

Analisando a adsorção de azul de toluidina na CT, é possível verificar no estudo cinético que o adsorvente atingiu a saturação de corante, e o sistema entrou em estado de equilíbrio também após 180 minutos de contato. Nesse tempo, o percentual de remoção do ATO a partir do seio da solução aquosa atingiu um valor de 88%, reduzindo a concentração inicial do corante de $15,0 \text{ mg.L}^{-1}$ para $1,8 \text{ mg.L}^{-1}$. A análise, após o tempo de contato de 240 minutos, não mostrou uma variação significativa da análise feita até o período de 180 minutos. Dessa forma, o cálculo da capacidade de adsorção experimental em $t_{180'}$ revelou um valor de 6,60 mg/g.

Figura 17 – Cinética de adsorção em batelada de SAF na CT.



Fonte: Próprio Autor, 2016.

A técnica de batelada mostra-se uma estratégia muito efetiva nos estudos de adsorção; alguns trabalhos vêm utilizando a batelada para determinar a eficiência dos adsorventes como, por exemplo, o trabalho de Calvete e colaboradores (2010) que usou a casca do pinheiro para o estudo da adsorção do corante reativo laranja 16, e de Nunes (2014), que empregou a casca do amendoim para o estudo adsorativo do corante orgânico cristal violeta.

Uma busca no banco de dados do Scifinder®, um dos maiores bancos virtuais de registro de publicações científicas do mundo, localizou apenas 7 (sete) artigos que relatam estudos, envolvendo o fruto tamarindo (casca ou semente) para a adsorção de corantes. Em 2006, Reddy estudou a adsorção do corante aniônico vermelho congo (CI 22120) na casca do tamarindo preparada de maneira similar à deste trabalho. Nesse estudo, quando o autor utilizou 125 mg de adsorvente, 25 mL de solução do corante ($C_i = 20,0 \text{ mg.L}^{-1}$), 60 minutos de agitação a 180 rpm na temperatura de $30 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, foi obtida a taxa de 87% de remoção e uma capacidade de adsorção experimental de 3,48 mg/g. Tal resultado é próximo ao obtido no presente trabalho frente à adsorção de SAF e ATO na CT em processo de batelada.

Em 2007, Vasu estudou a remoção dos corantes catiônicos rodamina B e verde malaquita a partir de soluções aquosas também usando a casca do tamarindo como bioadsorvente preparada de forma similar à deste trabalho. No estudo de cinética de adsorção de rodamina B na CT, o tempo de equilíbrio foi

atingido em 30 minutos, revelando uma capacidade adsorptiva experimental próxima de 2,4 mg/g. Já para o verde malaquita, a saturação do adsorvente foi alcançada após 80 minutos, demonstrando uma capacidade de adsorção experimental em torno de 20,0 mg/g.

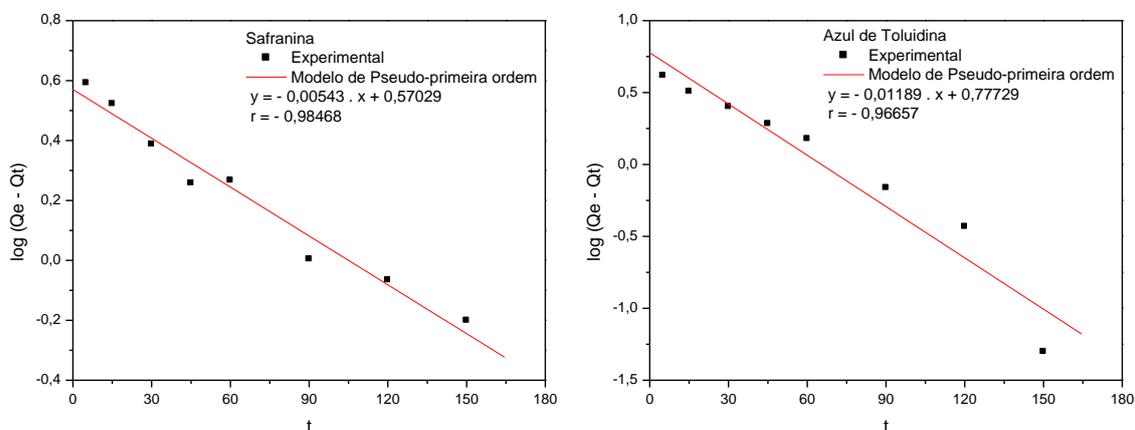
Em 2010, Khorramfar e Colaboradores estudaram a adsorção dos corantes catiônicos violeta básico 16 e vermelho básico 18 na casca do tamarindo. Nesse estudo, o percentual de remoção para ambos os corantes atingiu cerca de 80% e a capacidade adsorptiva experimental após 60 minutos de contato foi próxima de 20 mg/g e 40 mg/g para o violeta básico 16 e vermelho básico 18, respectivamente.

5.5. Aplicação de modelos teóricos de cinética frente à adsorção em batelada

A partir dos resultados obtidos nos estudos de adsorção em batelada realizados e visando avaliar mais detalhadamente o mecanismo que rege a adsorção dos corantes SAF e ATO na CT, decidiu-se aplicar aos dados experimentais três modelos cinéticos teóricos comumente empregados, sendo eles: os modelos linearizados de pseudo-primeira ordem de Lagergren (1898), pseudossegunda ordem de Ho e McKay (1995) e de difusão intrapartícula de Weber e Morris (1962).

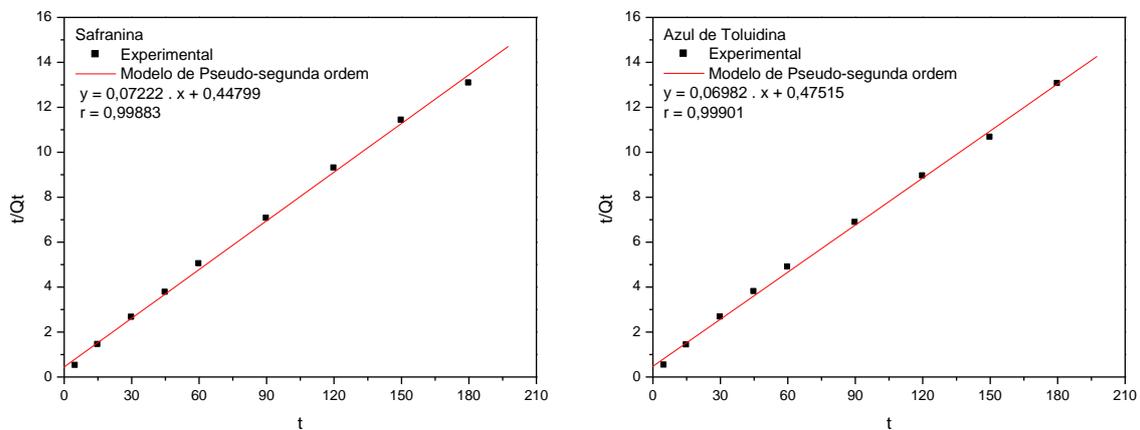
As Figuras 18, 19 e 20, trazem os gráficos resultantes do ajuste linear dos dados experimentais aos respectivos modelos cinéticos teóricos aplicados. E a Tabela 4 mostra os parâmetros cinéticos calculados a partir da aplicação desses modelos.

Figura 18 – Aplicação do modelo teórico linearizado de pseudo-primeira ordem nos dados experimentais da cinética de adsorção de SAF e ATO na CT em processo de batelada.



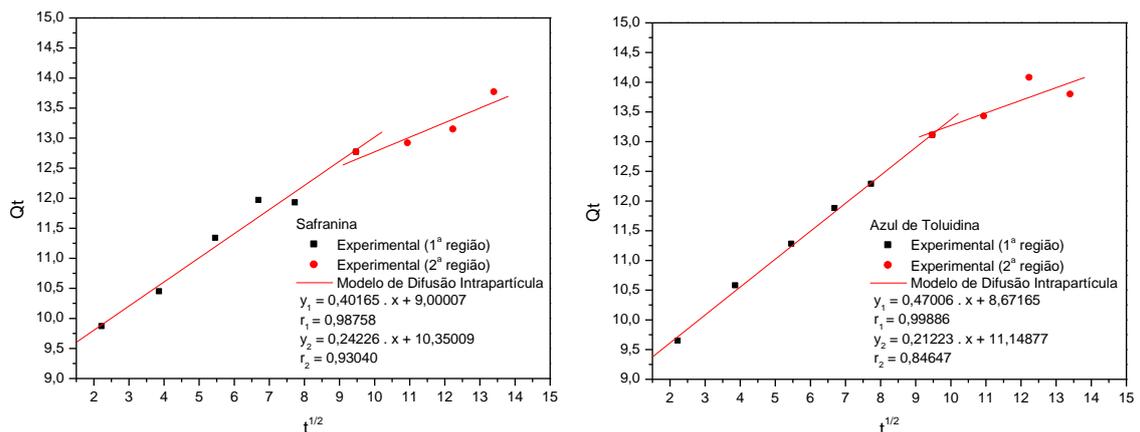
Fonte: Próprio Autor (2016).

Figura 19 – Aplicação do modelo teórico linearizado de pseudo-segunda ordem nos dados experimentais da cinética de adsorção de SAF e ATO na CT em processo de batelada.



Fonte: Próprio Autor (2016).

Figura 20 – Aplicação do modelo teórico linearizado de difusão intrapartícula nos dados experimentais da cinética de adsorção de SAF e ATO na CT em processo de batelada.



Fonte: Próprio Autor (2016).

No presente trabalho, os resultados obtidos nos experimentos cinéticos de adsorção dos corantes foram melhor ajustados ao modelo cinético de pseudossegunda ordem para ambos os adsorvatos. Tal fato é melhor constatado, analisando-se a Tabela 4 e os coeficientes de correlação de Pearson (r), que exibem ótima correlação, e os valores de Q_{exp} e Q_{cal} , que revelam uma boa proximidade, com erros relativos em módulo de 0,58% e 3,84% para a SAF e ATO, respectivamente.

A equação de pseudossegunda ordem de Ho e McKay (1995) é usada para descrever processos adsorptivos que podem envolver etapas de quimissorção, o que, conseqüentemente, conduz à geração de forças de valência entre adsorvente e adsorvato. A mesma considera que a velocidade de

adsorção é dependente da quantidade de adsorvato ligado à superfície do adsorvente e da quantidade de adsorvato retida no estado de equilíbrio (CARVALHO, 2010). Cabe salientar que a expressão de Ho e McKay (1995) foi derivada baseando-se na capacidade de adsorção (Q) da fase sólida (adsorvente) e não na concentração do adsorvato (Ho e Wang, 2004). Esse fato pode ser uma das razões que justifica um melhor ajuste de dados experimentais ao modelo de pseudosegunda ordem relatados em diversas publicações que estudam processos adsorptivos envolvendo corantes orgânicos.

Tabela 4 – Parâmetros dos modelos cinéticos teóricos frente à adsorção em processo de batelada dos corantes SAF e ATO na CT.

Pseudo-primeira Ordem				
Log(Qe-Qt) versus t				
Corante	Q_{exp}	Q_{cal}	K_1	r
SAF	13,77	3,72	0,012	0,985
ATO	13,79	5,98	0,026	0,966

Pseudo-segunda Ordem					
t/Qt versus t					
Corante	Q_{exp}	Q_{cal}	K_2	h	r
SAF	13,77	13,85	0,011	2,23	0,998
ATO	13,79	14,32	0,010	2,10	0,999

Difusão Intrapartícula						
Qt versus $t^{1/2}$						
Corante	K_{d1}	c_1	r_1	K_{d2}	c_2	r_2
SAF	0,402	9,00	0,987	0,242	10,35	0,930
ATO	0,470	8,67	0,998	0,212	11,14	0,846

Condições experimentais: C_0 : 15,0 mg/L; m = 50 mg; v = 25 mL; pH = 7,0; T = 30 ± 2 °C; agitação (300 rpm); n = 3.

Fonte: Próprio Autor (2016).

Nos estudos de Vasu (2007), envolvendo a adsorção dos corantes catiônicos rodamina B e verde malaquita na casca do tamarindo, os processos também foram melhor ajustados ao modelo de Ho e McKay. Em 2010, Chowdhury e Saha estudaram a adsorção do corante catiônico azul de metileno

na casca do tamarindo e verificaram que os dados de cinética de adsorção desse corante no referido adsorvente também seguiu a expressão de pseudossegunda ordem tanto em sua forma linearizada quanto em sua forma não linearizada.

Contudo, também existem relatos de processos adsorptivos de corantes que não seguem a expressão de Ho e McKay. Por exemplo, nos estudos de Reddy (2006), envolvendo a adsorção do corante aniônico vermelho congo (CI 22120) na casca do tamarindo, os dados foram melhor aplicados ao modelo de pseudoprimeira ordem de Lagergren.

Considerando os dados deste trabalho, o modelo de pseudoprimeira ordem revelou valores aceitáveis de coeficiente de correlação de Pearson ($r > 0,95$); contudo, a grande diferença entre os valores de capacidade de adsorção experimental e calculado (teórico) terminam anulando a aplicação desse modelo aos dados de adsorção obtidos para ambos os corantes. Já sob o ponto de vista do modelo de difusão intrapartícula, o valor de C_1 , diferente de zero, indica que as retas dos gráficos não passam pela origem e, portanto, sugerindo que o mecanismo de difusão intrapartícula não é a etapa determinante da velocidade. Ou seja, outros mecanismos devem atuar simultaneamente no controle do processo de adsorção (Weber et al., 1963).

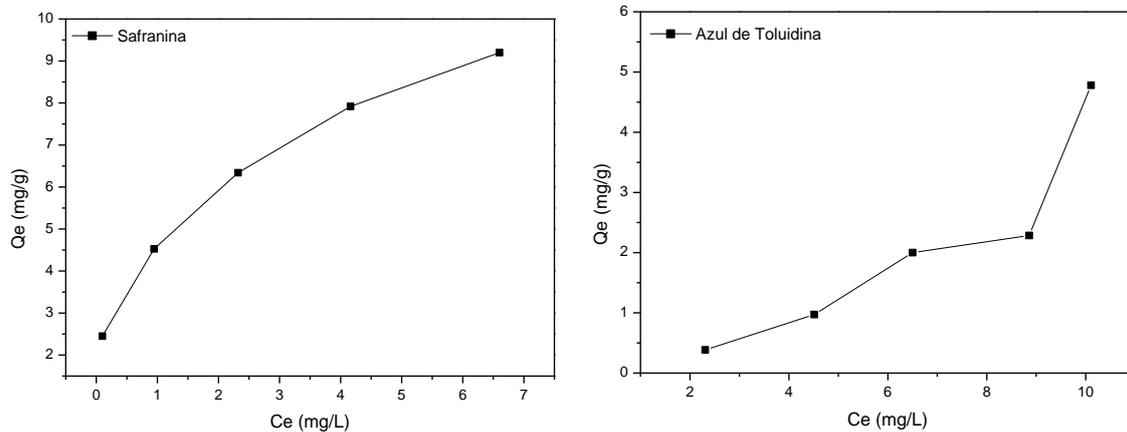
5.6. Estudos de isoterma de adsorção em batelada dos corantes

O processo de adsorção é descrito pela isoterma de adsorção, que é um gráfico que estabelece a relação entre a quantidade adsorvida de adsorvato num dado adsorvente (mg/g) e a concentração do adsorvato na solução (mg/L) em contato com o adsorvente após ser atingido o tempo mínimo necessário para que o sistema alcance o estado de equilíbrio, considerando uma determinada temperatura (FALONE E VIEIRA, 2004).

A elaboração de isotermas de adsorção permite avaliar uma série de características do processo adsorptivo, tais como: a maneira provável de interações entre adsorvente, adsorvato e solvente; a estimativa da capacidade máxima de adsorção; e se o processo é considerado favorável, desfavorável, reversível ou irreversível (VASQUES, 2008).

A Figura 21 apresenta as isotermas experimentais de adsorção para os corantes catiônicos safranina e azul de toluidina na casca do tamarindo na temperatura de 30 ± 2 °C.

Figura 21 – Isoterma experimental da adsorção em batelada dos corantes SAF e ATO na CT na temperatura de 30 ± 2 °C.



Fonte: Próprio Autor (2016).

Após uma série de estudos, envolvendo processos adsorptivos em geral, Giles e colaboradores propuseram uma classificação, de cunho qualitativo descritivo, das isotermas de adsorção líquido-sólido de acordo com as formas que estas curvas adquirem (IZIDORO, 2008). A Figura 22 mostra a classificação das isotermas de adsorção segundo Giles e Colaboradores.

Figura 22 – Classificação das isotermas de adsorção segundo Giles e colaboradores.

CAPACIDADE DE ADSORÇÃO (Q_e)	TIPO DE ISOTERMA				SUBGRUPO
	L	S	H	C	
				1	
				2	
				3	
				4	
				max	
	CONCENTRAÇÃO NO EQUILÍBRIO (C_e)				

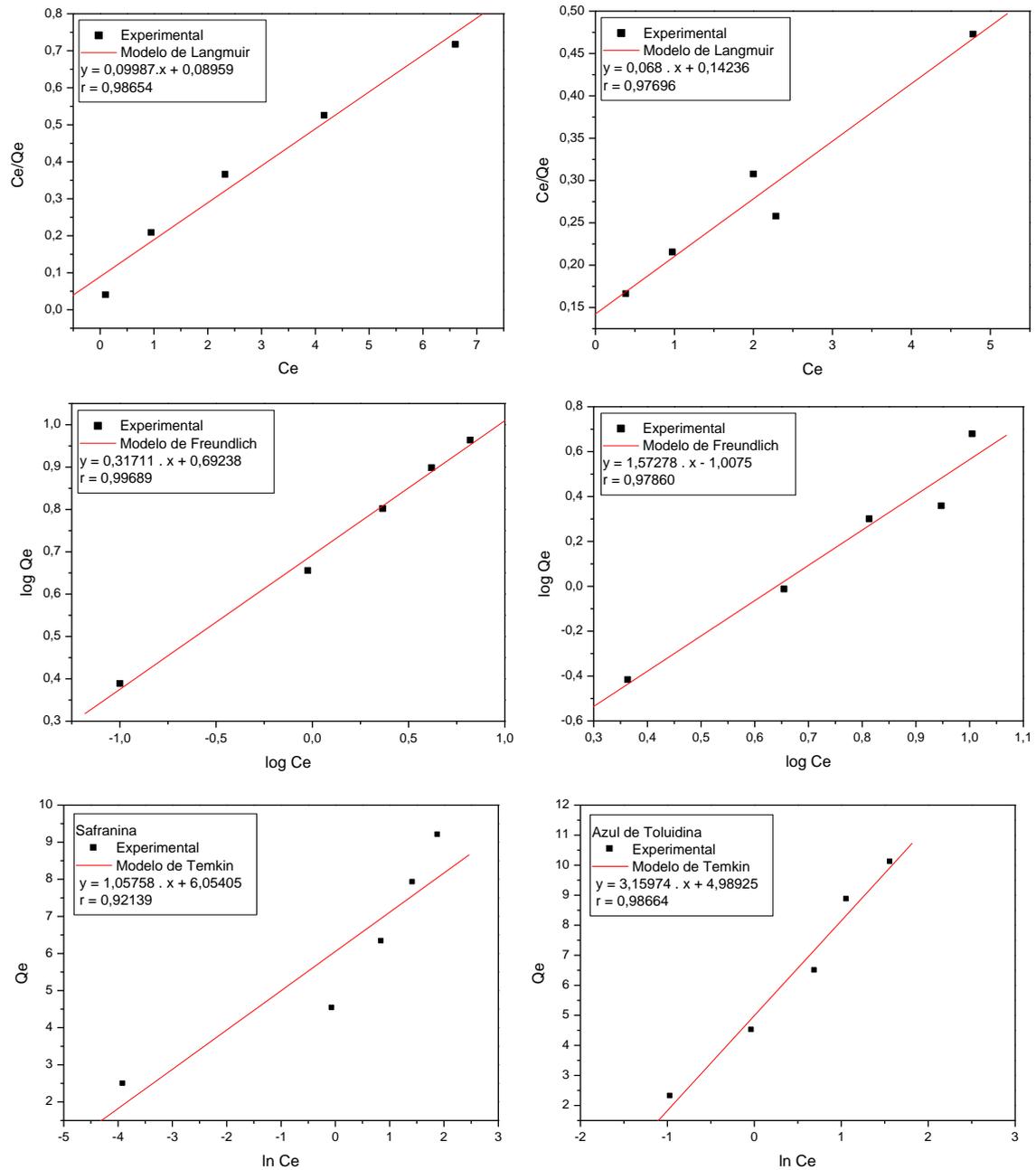
Fonte: Izidoro (2008).

Observando a isoterma para o corante SAF da Figura 22, percebe-se que a mesma assume um formato de isoterma da classe "L" (Langmuir), subgrupo "1". De acordo com Giles e colaboradores, processos adsorptivos que demonstram tal formato de isoterma sugerem uma grande afinidade entre o adsorvato e o adsorvente. Nesse caso, há uma rápida diminuição de sítios de adsorção livres à medida que a concentração de adsorvato aumenta (Gonsalves, 2012). Analisando da mesma maneira o formato da isoterma de adsorção para o corante ATO da Figura 22, percebe-se que a mesma assume um formato de isoterma da classe "S" (Spherical), subgrupo "1". Assim, de acordo com Giles e colaboradores, a isoterma da classe "S" sugere uma adsorção cooperativa (formação de multicamadas) que ocorre caso a interação adsorvato-adsorvato ou adsorvente-solvente seja mais forte que a interação adsorvato-adsorvente. Assim, a adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de espécies adsorvidas aumenta em razão da adsorção cooperativa (Gonsalves, 2012).

5.7. Aplicação de modelos teóricos de isoterma frente à adsorção em batelada

Os dados de isoterma de adsorção de SAF e ATO na CT foram aplicados aos modelos teóricos linearizados das isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin, visando fazer uma avaliação mais detalhada dos processos adsorptivos em estudo. O ajuste dos dados experimentais a esses modelos estão apresentados na Figura 23. Já a Tabela 5 mostra os parâmetros calculados a partir das isotermas frente à adsorção dos corantes SAF e ATO na CT na temperatura de 30 ± 2 °C.

Figura 23 – Aplicação dos modelos teóricos linearizados de Langmuir, Freundlich e Temkin nos dados experimentais da isoterma de adsorção de SAF e AZO na CT em processo de batelada.



Fonte: Próprio Autor (2016).

Tabela 5 – Parâmetros dos modelos teóricos linearizados de Langmuir, Freundlich e Temkin obtidos a partir dos dados experimentais das isotermas de adsorção dos corantes na CT.

Modelo de Langmuir					
Ce/Qe versus Ce					
Corante	Q_{exp}	$Q_{máx}$	K_L	R_L	r
SAF	9,20	10,01	1,11	0,082	0,986
ATO	10,11	14,70	0,48	0,125	0,977
Modelo de Freundlich					
log Qe versus log Ce					
Corante	n	K_F	r		
SAF	1,44	2,08	0,997		
ATO	0,99	0,10	0,979		
Modelo de Temkin					
ln Ce versus Qe					
Corante	B	b_T	A_T	r	
SAF	1,05	$2,34 \times 10^3$	306,25	0,921	
ATO	3,16	$7,84 \times 10^2$	4,85	0,937	

Condições experimentais: C_0 : 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 e 25,0 mg/L; $m = 50$ mg; $v = 25$ mL; $pH = 7,0$; $T = 30 \pm 2$ °C; agitação (300 rpm); $n = 3$.

Fonte: Próprio Autor (2016)

Analisando os parâmetros obtidos com o ajuste dos dados aos modelos de isoterma, é possível verificar que o modelo de Langmuir é o que melhor se aplicou frente à adsorção de SAF e ATO na CT. Além dos bons valores de coeficientes de correlação (r) calculados, o parâmetro R_L (entre 0 e 1) indica processos de adsorção favoráveis, fato evidenciado experimentalmente nos estudos realizados, já que a descoloração das soluções aquosas dos corantes no decorrer do tempo era nítida, evidenciando o processo adsorptivo. Além disso, dada a proximidade dos valores de R_L a 0 (zero), é possível inferir que a adsorção dos corantes na CT ocorra de forma quase que irreversível (Porpino, 2009).

O modelo de Langmuir explica o processo adsorptivo, considerando que o adsorvente possui uma superfície uniforme e energeticamente homogênea. O adsorvato liga-se ao adsorvente, formando uma monocamada, por meio de um mecanismo dinâmico de adsorção e dessorção até que o estado de equilíbrio seja alcançado e as velocidades de ambos os processos se igualem. Esse

modelo não considera que sejam estabelecidas interações entre substâncias adsorvidas vizinhas (CARVALHO, 2010).

No presente trabalho, o modelo de Langmuir aplicado aos dados experimentais revelou valores de capacidade de adsorção máxima ($Q_{m\acute{a}x}$) de 10,0 mg/g e 14,7 mg/g para os corantes catiônicos SAF e ATO, respectivamente. Para fins de comparação, Reddy (2006) aplicou seus dados de adsorção obtidos a 30 ± 1 °C do corante aniônico vermelho congo (CI 22120) na casca do tamarindo ao modelo de isoterma de Langmuir e obteve um valor de $Q_{m\acute{a}x}$ de 10,5 mg/g. Já nos estudos de Vasu (2007), envolvendo a adsorção dos corantes catiônicos rodamina B e verde malaquita na casca do tamarindo, os dados também foram melhor ajustados ao modelo de isoterma de Langmuir. Nos experimentos dos autores, realizados na temperatura de 30 °C, foram obtidas capacidades de adsorção máxima ($Q_{m\acute{a}x}$) de 57,5 mg/g e 165,4 mg/g para os corantes rodamina B e verde malaquita, respectivamente. Em 2010, Saha estudou a adsorção do corante azul de metileno na casca do tamarindo e os resultados obtidos na construção da isoterma a 30 °C foram melhor ajustados ao modelo de Langmuir, revelando uma $Q_{m\acute{a}x}$ de 1,72 mg/g.

No presente trabalho, o modelo aplicado de Freundlich, apesar de ter revelado ótimos ajustes lineares aos dados experimentais, revelou valores do parâmetro n menores que 2 (dois), sugerindo processos adsorptivos dos corantes na CT não favoráveis (Valente, 2002; Carvalho 2010). Contudo, tal fato não é condizente com as observações experimentais realizadas durante os ensaios. Isso descarta a adequação dos dados a tal modelo. Já o modelo de Temkin foi o que demonstrou o pior ajuste linear dos dados experimentais ao modelo, segundo os valores de coeficientes de correlação obtidos ($r < 0,95$).

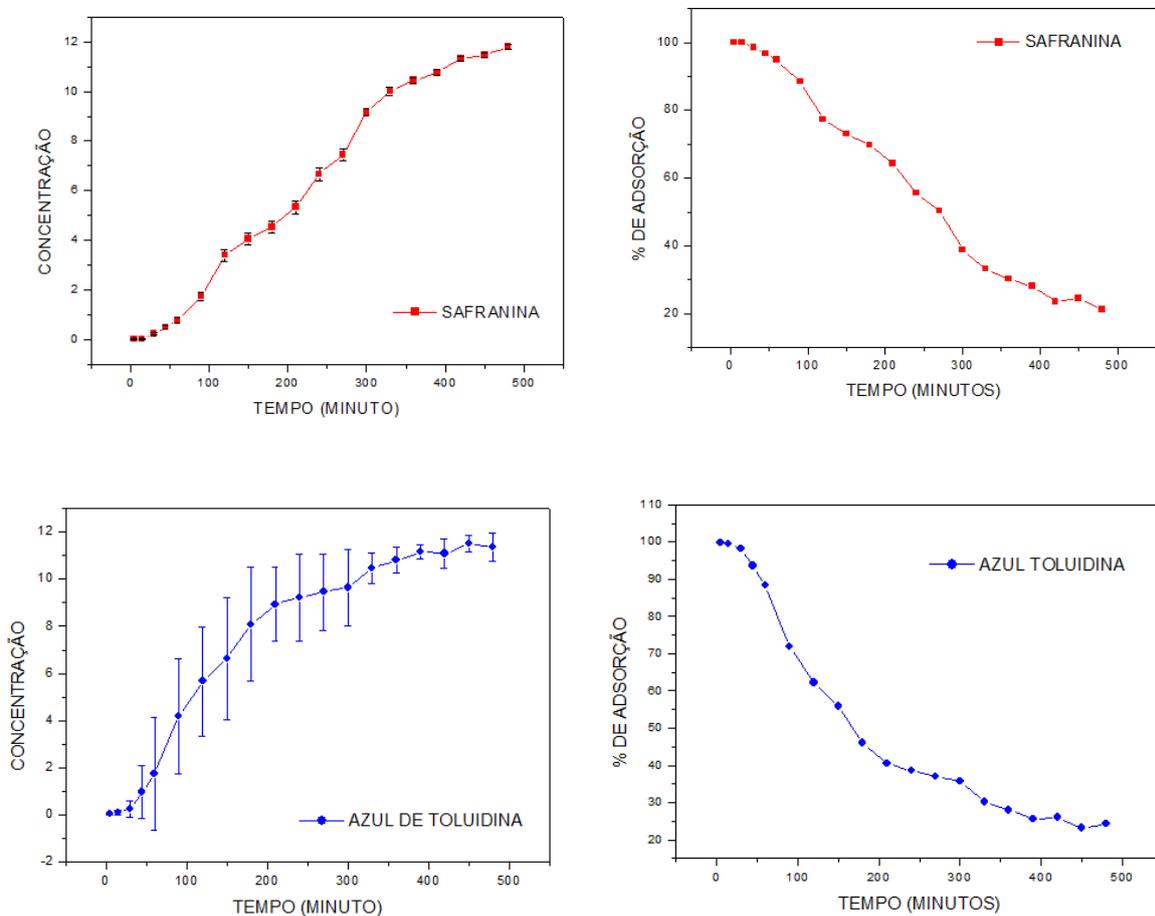
5.8. Estudos de cinética de adsorção em coluna dos corantes

Estudos de adsorção por meio de processos em batelada são utilizados em laboratório para o estudo de tratamento de pequenos volumes de efluentes contaminados com corantes, porém a extrapolação dos resultados para a escala industrial é pouco satisfatória (Ribeiro, 2014). Em virtude disso, estudos de adsorção dos corantes no adsorvente em processo de coluna (leito fixo) permitem obter dados experimentais que podem ser usados para estimar com

confiança e praticidade a aplicação do referido processo em escalas maiores, onde grandes volumes de águas residuais são continuamente gerados.

A Figura 24 mostra o perfil de adsorção dos corantes SAF e ATO em processo de coluna na CT. Como o processo adsorptivo em leito fixo é dinâmico, é possível avaliar melhor a variação da concentração dos adsorvatos no adsorvente sob estudo no decorrer do tempo. A Tabela 6 traz parâmetros de adsorção relacionados com o processo em estudo.

Figura 24 – Adsorção de SAF e ATO na CT em função do tempo usando a técnica de coluna.



Fonte: Próprio Autor (2016)

Tabela 6 – Parâmetros de adsorção de SAF e ATO na CT em processo de coluna.

Corante	C_0 (mg/L)	t_{total} (min)	m_{total} (mg)	Q_{total} (mg)	Q_{eq} (mg/g)	R_{total} (%)
SAF	15	480	14,41	6,78	13,56	47,1
ATO	15	480	14,41	7,07	14,14	49,1

$A_{SAF} = 3.537,04$; $A_{ATO} = 3.392,03$; $F = 2$ mL/min; $M = 0,5$ g; $H = 5,5$ cm; $pH = 7,0$

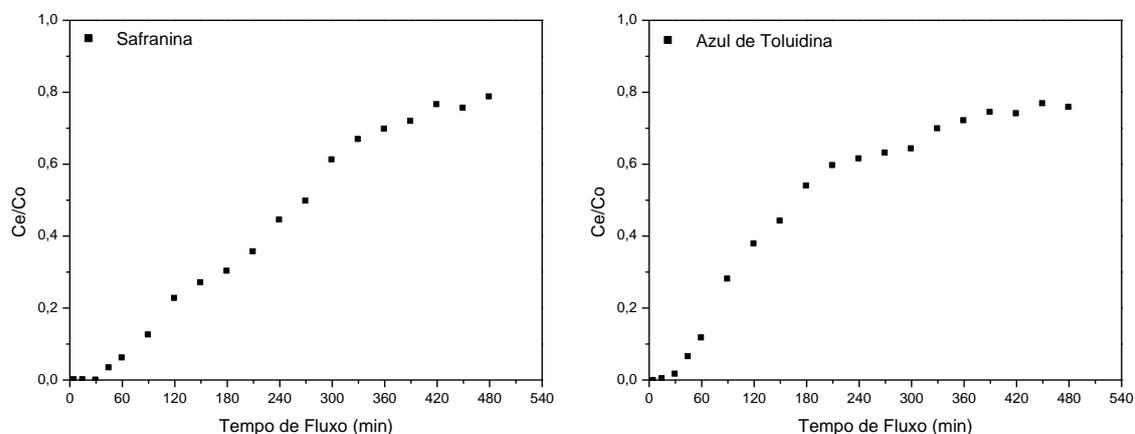
Fonte: Próprio Autor (2016).

Analisando os parâmetros da Tabela 6, é possível perceber que não houve uma grande diferença de capacidade de adsorção (Q_{eq}) frente aos corantes estudados. Tal fato pode estar relacionado à semelhança da estrutura química dos mesmos e das interações intermoleculares que ambos podem fazer com sítios de ligação existentes na superfície ou em poros da CT. É possível verificar também que, ao longo de 480 minutos de percolação, o volume de efluente tratado (V_{ef}) foi de 960 mL, o que correspondeu a uma remoção total média dos corantes da solução em torno de 48%. Tal valor é justificado, tendo em vista que o processo dinâmico e contínuo da adsorção em coluna não fornece tempo suficiente para uma remoção mais eficiente dos corantes do meio aquoso.

Para enriquecer a discussão dos resultados, seria interessante obter trabalhos publicados o mais semelhantes possível ao da presente dissertação; contudo, a busca no banco de dados do Scifinder®, um dos maiores bancos virtuais de registro de publicações científicas do mundo não localizou artigos que relatam estudos, envolvendo o fruto tamarindo (casca ou semente) para a adsorção de corantes em processo de coluna (leito fixo). Foi localizado apenas 1 (um) artigo, de Chowdhury e Saha (2013), que relata o emprego da CT como adsorvente, usando a técnica de coluna; contudo, o adsorvato estudado foi íons Cu(II), um cátion metálico, e não um corante orgânico como é abordado neste trabalho. De certa forma esse fato é interessante, pois sugere que o estudo realizado neste trabalho traz elementos inéditos para a comunidade científica.

A curva de ruptura, descritas normalmente como a razão entre as concentrações final (C_e) e inicial (C_0) *versus* o tempo de percolação, é um parâmetro característico de processos adsortivos em leito fixo muito importante para se determinar o funcionamento e a dinâmica de uma coluna de adsorção (SOUSA et al., 2007). As curvas de ruptura obtidas nos experimentos realizados são apresentadas na Figura 25.

Figura 25 – Curvas de ruptura da adsorção de safranina e azul de toluidina na CT em processo de fluxo hidrodinâmico (coluna).



Fonte: Próprio Autor (2016).

Em estudos de adsorção em coluna, quando não há uma legislação vigente que determina a concentração máxima permitida de determinadas espécies químicas em efluentes industriais, assume-se uma porcentagem baseada na concentração inicial da espécie estudada. Assim, um dos parâmetros normalmente utilizados para avaliar a eficiência de operação da coluna é o tempo de ruptura (t_r). Esse parâmetro diz respeito ao tempo de utilização da coluna nas condições experimentais de operação capaz de remover, a depender do tipo de contaminante, 90 ou 95% do adsorvato percolado (SOUZA et al., 2007). Assim, analisando os gráficos da Figura 25, é possível perceber que a coluna preenchida com a CT consegue remover, eficientemente, os corantes SAF e ATO em torno de 60 minutos de operação, momento em que $C_e/C_o = 0,10$, ou seja, obtêm-se 90% de remoção.

O tempo de exaustão (t_e), ou seja, o tempo necessário para a concentração dos corantes atingir 90% da concentração inicial ($C_e/C_o = 0,9$), não foi obtido nos experimentos realizados, tendo em vista que, ao longo de 480 minutos de fluxo contínuo, a concentração máxima de saída dos corantes atingiu cerca de 80% da concentração de entrada. Seria necessário ampliar o tempo de percolação para elevar a concentração dos corantes na saída da coluna e obter o tempo de exaustão.

Considerando a concentração de entrada (C_0) de 15 mg/L, a massa de adsorvente na coluna (M) de 0,5 g, o fluxo de percolação (F) de 2 mL/min e considerando o tempo de ruptura (t_r) de 60 minutos para a adsorção em coluna de ambos os corantes, a taxa de uso do adsorvente, definido como a massa de adsorvente requerida para obter uma unidade de volume de efluente limpo foi de 4,17 g/L (MORALES, 2013). Ou seja, seria necessário 4,17 g de CT para tratar eficientemente 1,0 L da solução de um efluente aquoso contaminado com os corantes SAF e ATO nas condições experimentais estudadas. Assim, diante dessa taxa, pode-se dizer que a utilização da CT como adsorvente torna-se vantajosa, pois uma pequena massa do material, que a *priori* seria descartado, já que, atualmente, é considerado um resíduo agrícola, é suficiente para tratar um volume considerável de um efluente contaminado.

Visando conhecer a eficiência do uso da CT, foi calculado o grau percentual de adsorvente utilizado (G_{AU}) segundo MORALES (2013). Considerando o tempo de ruptura (t_r) de 60 minutos para a adsorção em coluna de ambos os corantes e considerando a capacidade de adsorção no tempo de equilíbrio, que, no caso do sistema estudado, foi considerado como sendo 480 minutos, o valor de G_{AU} obtido foi de 23,9% para a safranina e 22,4% para o azul de toluidina. As taxas obtidas possuem um valor dentro do habitual, considerando processos adsorptivos em coluna, já que nesses procedimentos não há tempo suficiente de contato entre adsorvente e adsorvato para permitir uma maior taxa de remoção.

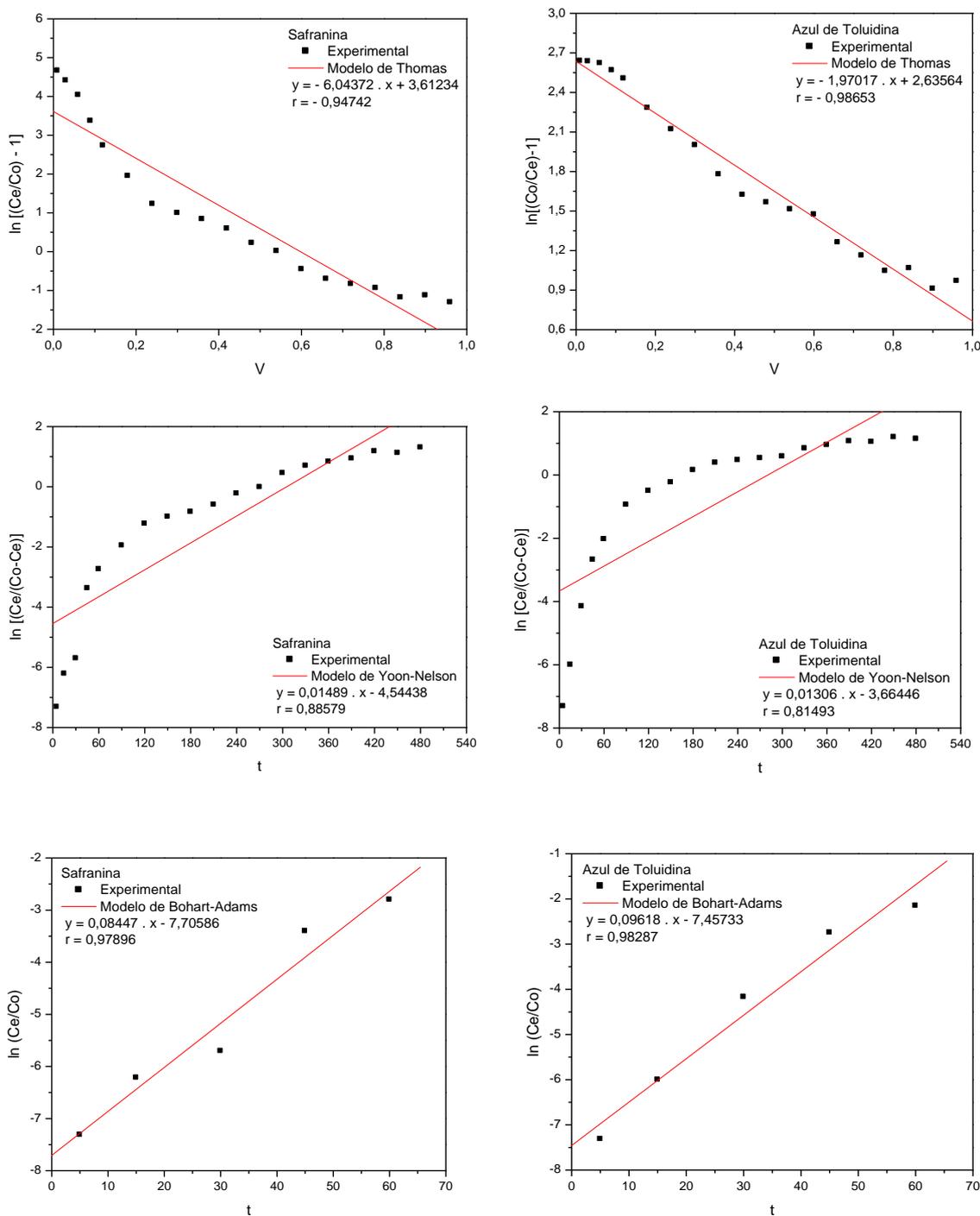
Por fim, o processo de adsorção em colunas de leito fixo torna-se vantajoso em razão do pequeno espaço que necessita para ser implementado, da facilidade de operação, com possibilidade inclusive de automatização do processo, do grande volume de efluente contaminado, que pode ser tratado de forma contínua, do rendimento considerável e da capacidade de acomodar variações na concentração de adsorvato na alimentação da coluna (AUTA e HAMEED, 2013).

5.9. Aplicação de modelos teóricos de cinética frente à adsorção em coluna

A análise da curva de ruptura pode ser complementada por fim do ajuste dos dados aos modelos teóricos existentes na literatura. Assim, para representar a dinâmica de adsorção em coluna de leito fixo, foram utilizados três modelos

teóricos linearizados: Thomas, Yoon-Nelson e Bohart-Adams. A Figura 26 mostra a aplicação dos referidos modelos aos dados experimentais obtidos, e a Tabela 7 traz os respectivos parâmetros calculados.

Figura 26 – Aplicação dos modelos teóricos linearizados de Thomas, Yoon-Nelson e Bohart-Adams nos dados experimentais da adsorção de SAF e ATO na CT em processo de coluna.



Fonte: Próprio Autor (2016).

Tabela 7 – Parâmetros dos modelos teóricos linearizados de Thomas, Yoon-Nelson e Bohart-Adams obtidos a partir dos dados experimentais da adsorção de SAF e ATO na CT em processo de coluna.

Modelo de Thomas			
ln [(Ce/Co) - 1] versus V			
Corante	K_T	Q_m	r
SAF	0,806	17,93	- 0,943
ATO	0,262	40,15	- 0,936
Modelo de Yoon-Nelson			
ln [Ce/(Co-Ce)] versus t			
Corante	K_{YN}	$t_{0,5}$	r
SAF	0,015	305,21	0,886
ATO	0,013	281,88	0,815
Modelo de Bohart-Adams*			
ln (Ce/Co) versus t			
Corante	K_{BA}	N_0	r
SAF	$5,63 \times 10^{-3}$	3.962,43	0,979
ATO	$6,41 \times 10^{-3}$	3.372,73	0,983

*Modelo aplicado no tempo de ruptura da coluna (5 a 60 minutos) segundo Magdalena (2015)

Condições experimentais: H = 5,5 cm; F = 2 mL/min; $A_c = 0,1256 \text{ cm}^2$; $v = 15,92 \text{ cm/min}$

Fonte: Próprio Autor (2016)

Fazendo uma análise da aplicação dos modelos linearizados, tomando-se por critério de ajuste os valores de coeficientes de correlação obtidos, o modelo de Bohart-Adams foi o que exibiu um melhor ajuste dos dados experimentais aos aspectos teóricos preconizados pela equação.

O modelo de Adam-Bohart fornece uma abordagem simples, porém bem condizente com a realidade. O modelo de Bohart-Adams considera que o equilíbrio na coluna não é instantâneo, sendo que a velocidade de adsorção depende da fração de sítios de adsorção livres presentes na superfície do adsorvente (ZANIN et al., 2009). O mesmo também assume que a taxa de adsorção é proporcional à capacidade residual do sólido e à concentração do adsorvato. Na literatura, tal modelo foi proposto para descrever somente a porção inicial da curva de ruptura; portanto, os parâmetros da Tabela 7 mostram o respectivo modelo aplicado até ser atingido o tempo de ruptura da coluna para ambos os corantes (60 minutos) (HAN et al., 2009). Analisando-se os resultados obtidos para as respectivas constantes cinéticas (K_{BA}), as mesmas possuem

valores bem próximos para ambos os corantes, indicando que tais compostos devem apresentar facilidade semelhante de se transferir da solução aos sítios de adsorção na estrutura do adsorvente (OLIVEIRA, 2009; MAGDALENA, 2015).

O modelo de Thomas não foi adequado para a previsão do comportamento da coluna, dentro da faixa de parâmetros estudados. O modelo de Yoon-Nelson foi aplicado para investigar o comportamento da adsorção dos corantes sobre a CT em leito fixo; contudo, os baixos valores de coeficiente de correlação obtidos ($r < 0,95$) também indicam um ajuste não adequado aos dados experimentais.

O presente trabalho trouxe informações importantes, porém iniciais, sobre o processo de adsorção em coluna dos corantes SAF e ATO na CT; contudo, estudos de adsorção em leito fixo devem ser melhor explorados para fornecer características mais atrativas ao uso do adsorvente proposto, tendo em vista sua potencialidade para se tornar um elemento adsortivo comercial.

CONCLUSÃO

6. CONCLUSÃO

A pesquisa realizada mostra que a CT um subproduto ainda sem uma utilização, apresenta características interessantes que pode ser um adsorvente economicamente viável para a adsorção de corantes orgânicos catiônicos.

A CT conseguiu adsorver cerca de 90% dos corantes catiônicos em meio aquoso, em processo de batelada. Os dados experimentais de adsorção em batelada seguiu o modelo cinético de Ho e McKay, sugerindo processos químicos de adsorção dos corantes na CT. Os dados experimentais de adsorção em batelada seguiu o modelo de isoterma de Langmuir, sugerindo processos de adsorção favoráveis para os corantes na CT e de forma quase irreversível.

A coluna conseguiu remover cerca de 95% dos corantes percolados nos primeiros 45 min de funcionamento. Os dados experimentais de adsorção em coluna seguiu o modelo cinético de Bohart-Adams, sugerindo que os processos de adsorção dos corantes na CT não ocorrem de forma rápida, sendo dependente da fração de sítios livres na superfície do adsorvente.

Dada à importância do assunto, torna-se necessário o desenvolvimento de novos materiais economicamente viáveis a serem usados no tratamento de efluente contaminados com corantes. Além disso, também permitiu uma pesquisa onde obteve dados mais consistentes sobre as etapas do processo adsorção na CT.

PERSPECTIVAS FUTURAS

7.PERSPECTIVAS FUTURAS

Como já foi dito anteriormente, o presente trabalho trouxe informações importantes, porém iniciais, sobre o processo de adsorção em coluna dos corantes SAF e ATO na CT; contudo, estudos de adsorção em leito fixo devem ser melhor explorados para fornecer características mais atrativas ao uso do adsorvente proposto, tendo em vista sua potencialidade para se tornar um elemento adsorvente comercial.

Assim, os seguintes estudos de adsorção em coluna, que são os mais atrativos sob o ponto de vista industrial e comercial, devem ser realizados futuramente: estudo da concentração de entrada dos corantes, estudo do pH, estudo da vazão, estudo da altura do leito fixo, estudo da força iônica e estudo de adsorção/dessorção dos corantes na coluna.

REFERÊNCIA

8.REFERÊNCIAS

AL-GHOUTI, M. A. et al. **The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth.** Journal of Environmental Management, New York, v. 69, n. 3, p. 229-238, 2003.

ALMEIDA, V. C. **Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação e extração de corantes têxteis em efluentes industriais.** 2006, f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Maringá – UEM – Maringá, 2006.

ALVES, L. A. **Avaliação da qualidade ambiental de estabelecimentos comerciais da região central de São Carlos, SP.** 2013. 89 f. Dissertação (Mestrado em Ciências: Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos – USP – São Carlos-SP, 2013.

AUTA, M.; HAMEED, B. H. **Coalesced chitosan activated carbon composite for batch and fixed-bed adsorption of cationic and anionic dyes.** Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, v. 105, p. 199, 2013.

BARBOSA, J. G.; FIGUEREDO, C. H. J.; PEREIRA, A. K. A.; NETO, J. R. B.; OSTROSKI, I. C. **Adsorção do íon cádmio em colunas de leito fixo utilizando o carvão de osso.** Resumo do 10º Encontro Brasileiro sobre Adsorção – eba10. Guarujá-SP, Brasil, 2014.

BARRETO, C. H. **Modificações químicas em fibras lignocelulósicas para aplicação na elaboração de biocompósitos de matriz fenólica derivada do LCC e na biossorção de metais.** 2009. 89 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Ceará – UFCE – Fortaleza/CE, 2009.

BATISTA, T. **Fotopolimerização de Estireno sulfonato de sódio em suspensão de argila. Caracterização do Sistema reacional e dos**

compósitos obtidos. 2010. 112 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de química de São Carlos – IQSC – São Carlos/SP, 2010.

BELTRÃO, Patrícia; STRINGHETA, Paulo; SANDI, Delcio. **Corantes Alimentícios.** *Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos.* Curitiba, v. 20, n. 2, p.203-220, jul/dez. 2002.

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

BILLMEYER, F. W. JR.; SALTZMAN, M. **Principles of Color Technology,** 1st Edition, John Wiley & Sons, New York, 1966.

BUENO, C. I. DE C.; CARVALHO, W. A. **Remoção de chumbo(II) em sistemas descontínuos por carvões ativados com ácido fosfórico e com vapor.** *Química Nova,* v. 30, n. 8, p. 1911–1918, 2007.

CALVETE, T.; LIMA, E. C.; CARDOSO, N. F.; VAGHETTI, J. C. P.; DIAS, S. L. P.; PAVAN, F. A. **Application of carbon adsorbents prepared from Brazilian-pine fruit shell for the removal of reactive orange 16 from aqueous solution: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies.** *Journal of Environmental Management,* v. 91, n. 8, p. 1695-1706, 2010.

RIBEIRO, C. **Adsorção do corante reativo azul 5g utilizando escama de peixe como adsorvente.** Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2014.

CARVALHO, T. E. M. **Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão.** São Paulo–SP, 2010. Dissertação - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo.

CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.*; IZIDORO, J. de C. **Adsorção do Corante Reativo Laranja 16 de Soluções Aquosas por Zeólita Sintética.** *Rev. Quim. Nova*, 2010 v. 33, n. 2, 358-363, São Paulo – SP, Brasil, 2010.

CASTELLAN, G. **Fundamentos de físico-química.** Editora LTC – Livros Técnicos e Científicos, São Paulo, 1986.

CASTRO, R. S. D.; Sá, M. A.; MARTINES, M. A. U.; CASTRO, G. R. **Adsorção de íons Cd(II) e Pb(II) em meio aquoso utilizando casca de amendoim.** *Resumos do 48º Congresso Brasileiro de Química*, Rio de Janeiro, Brasil, 2008.

CHAVES, J. A. P. **Adsorção de corantes têxteis sobre quitosana: condições, modelagem e otimização.** 2009. 120 f. Tese (Doutorado em Química na Área de Concentração Química Analítica) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza – CCEN/UFPB, João Pessoa-PB, 2009.

Chowdhury, S.; Saha, P. **Batch and continuous (fixed-bed column) biosorption of Cu(II) by Tamarindus indica fruit shell.** *Korean J. Chem. Eng.*, 30(2), 369-378 (2013).

Chowdhury, S.; Saha, P. **Pseudo-Second-Order Kinetic Model for Biosorption of Methylene Blue onto Tamarind Fruit Shell: Comparison of Linear and Nonlinear Methods.** *Bioremediation Journal*, 14(4):196–207, 2010.

COELHO, T. M. **Aplicação de Métodos Fototérmicos para o Estudo de Materiais: Filmes Poliméricos, Corantes Alimentícios e Hidroxiapatita Natural.** 2005. 137 f. Tese (doutorado em Física) – Universidade Estadual de Maringá – UEM/PR, Maringá, 2005.

COSTA, C. A., **Sorção de íons Cobre, Níquel e Zinco com o Rejeito do Beneficiamento de Carvões e outros Materiais Alternativos.** 1998. 64 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia), Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre – RS, Brasil, 1998.

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

DE CALUWÉ, E.; HALAMOVÁ, K.; VAN DAMME, P. **Tamarindus indica L. – A review of traditional uses, phytochemistry and pharmacology**. *Afrika Focus*, África, v. 23, n. 1, p. 53-83, 2010.

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

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

GODINHO, A. L. P. **Aproveitamento de rejeito agroindustrial como adsorvente de contaminante orgânico**. 2011. 80 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras – UFLA – Lavras/MG, 2011.

GONSALVES, A. A. **Síntese de bioadsorvente derivado da quitosana e aplicação na pré-concentração e determinação de íons cobre(II) em álcool etílico combustível por espectrofotometria**. 2012. 135 f. Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) – Instituto de Química e Biotecnologia – UFAL/AL, 2012.

GONSALVES, A. A., LEITE FILHO, C. A., MEDEIROS, F. S., ARAÚJO, C. R. M. **Casca do Tamarindo: Caracterização e Estudos de Adsorção de Azul de Metileno e Cromo(VI) usando a Técnica de Banho Finito de Líquido**. *Revista Virtual de Química*, v. 6, n. 5, p. 1466-1482, 2014.

GREGG, S.J. & SING, K.S.W. Adsorption, surface area, and porosity. London, Academic Press, 1982. 303p.

GUILARDUCI, V. V. S.; de MESQUITA, J, P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. **Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino**. *Rev. Química Nova*, v. 29, n. 6, 1226, 2006.

HO, Y. S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, v. 59, n. 1, p. 171–177, 2004.

Ho, Y. S.; Wang., C. C. **Pseudo-isotherms for the sorption of cadmium ion onto tree fern**. *Process Biochem.* 39:759–763, 2004.

HOWARD, G.J. & MIDGLEY, C.A. **The formation and structure of suspension-polymerized styrene-divinylbenzene copolymers**. *J. Appl. Polym. Sci.*, 26:3845- 3870, 1981.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). **Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special reference to the Determination of Surface Area and Porosity**, *Pure & Appl. Chem.* v. 57 p. 603-619, 1985.

JIREKAR, D. B.; Pathan, A. A.; Farooqui, M. **Adsorption studies of methylene blue dye from aqueous solution onto *Phaseolus aureus* biomaterials**. *Oriental Journal of Chemistry*, v. 30, n. 3, p. 1263-1269, 2014.

KARAGOZOGLU, B.; TASDEMIR, M.; DEMIRBAS, E.; KOBYA, M. **The adsorption of basic dye (Astrazon Blue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies**. *J. Hazard. Mater.*, v. 147, p. 297– 306, 2007.

KAZEMI, F. et al. Thiol-incorporated activated carbon derived from fir wood sawdust as an efficient adsorbent for the removal of mercury ion: Batch and fixed-bed column studies. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 100, p. 22-35, 2016. ISSN 0957-5820. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957582015002256> >.

KIMURA I.Y.; GONÇALVES Jr. A.C.; STOLBERG, J.; LARANJEIRA, M.C.M.; FÁVERE, V.T.; **Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana**. *Polímeros Ciência e Tecnologia*. v. 9, n. 3, p. 51-57, 1999.

KUNZ, A, et al. **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis**. *Rev. Química Nova*, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

LAMBRECHT, R. **Adsorção do corante azul 5G em carvão ativado e em xisto retornado**. 2007. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2007.

LEÃO, M. M. D. et al. **Controle ambiental na indústria têxtil: acabamento de malhas**. Belo Horizonte: Minas Ambiente, 3566 p., 2002.

MAIA, J. D. et al. **Desenvolvimento, avaliação físico-química, microbiológica e sensorial de geleia de tamarindo**. *Revista GEINTEC*, v. 4, n. 1, p. 632-641, 2014. ISSN 2237-0722. Disponível em: <
<http://www.revistageintec.net> >.

MARCOLAN, M.; MOREIRA L. M.; GRACETTO, A.; HIOKA N.; MARTINS, P. A.; MACHADO, A. E. H.; RODRIGUES, M. R.; CODOGNOTO, L.; OLIVEIRA, H. P. M. O. **Propriedades espectroscópicas do azul de toluidina**. Universidade do vale do Paraíba/ FCS. In: ENCONTRO LATINO AMERICANO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA - INIC, 12., 2008, São José dos Campos. Anais... p. 1-4. São José dos Campos: UNIVAP, 2008.

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

MELLO, P. H. MELLO, **Estudo teórico sobre corante catiônico e possíveis modelos que expliquem a interação com a argila do tipo montmorilonita.** 2006. 126 f. Tese (doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo – USP/SP, São Carlos, 2006.

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

MIMURA, A. M. S.; SALES, J. R. C.; PINHEIRO, P. C. Atividades Experimentais Simples Envolvendo Adsorção sobre Carvão. **Química Nova na Escola**, v. 32, n. 1, 53-56, 2010.

MIMURA, A. M. S.; VIEIRA, T. V. de A.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. de F. **Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu²⁺, Al³⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺.** *Química Nova*, v. 33, n. 6, 1279, 2010.

MIRANDA, P. R. B. **Interação de naftoquinonas biologicamente ativas em superfícies de quitosana: mecanismo, cinética de adsorção e liberação controlada.** 2010. Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) Universidade Federal de Alagoas – UFAL/AL, 2010.

Mirhosseini, H.; AMID, B. T. A review study on chemical composition and molecular structure of newly plant gum exudates and seed gums. **Food Research International**, v. 46, p. 387-398, 2012.

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

NIEDERSBERG, C. **Ensaio de adsorção com carvão ativado produzido a partir da casca do tungue (*Aleurites fordii*), resíduo do processo de produção de óleo.** 2012. 65 f. Dissertação (Mestrado em Gestão e Tecnologia Ambiental) – Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC, Santa Cruz do Sul, 2012.

OLIVEIRA, I. A. **Síntese e caracterização do híbrido sílica/quitosana: estudo da interação com corante aniônico.**, 2009. Tese – Núcleo de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Sergipe – UFSE/SE – São Cristóvão – SE, 2009.

Papita Saha. **Assessment on the Removal of Methylene Blue Dye using Tamarind Fruit Shell as Biosorbent.** Water, Air, & Soil Pollution (2010), 213, (1-4), 287-299.

PAVAN, F. A.; COSTA, T. M. H.; BENVENUTTI, E. V. **Extração de Al(III), Cr(III) e Fe(III) de meio etanólico usando o xerogel anilina-propilsílica.** Química Nova, v. 27, n. 5, p. 730–733, 2004.

PENHA, F. G.; SPIER, V. C.; DEBACHER, N. A. Adsorção de xantatos sobre pirita. **Química Nova**, v. 24, n. 5, p. 612–615, 2001.

PETRONI, S. L. **Avaliação cinética e de equilíbrio do processo de adsorção dos íons dos metais cádmio, cobre e níquel em turfa.** 2004. 134 f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/USP, São Paulo, 2004.

PONS, O. R.; GREGORIO, D. M.; MATEO, J. V. G.; CALATAYUD, J. M. Flow injection analysis study of the chemiluminescent behaviour of proflavine and acriflavine. *Analytica Chimica Acta*, v. 438, p. 149-156, 2001.

PORPINO, K. K. P. **Biossorção de ferro (II) por casca de caranguejo *Ucides cordatus*.** João Pessoa – PB, 2009. Dissertação - Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Departamento de Química.

RABELO, R. B.; ALBARELLI, J. Q.; **Resumos do VI Encontro Nacional de Engenharia e Desenvolvimento Social,** Campinas-SP, Brasil, 2009.

Reddy, M. C. S. **Removal of direct dye from aqueous solutions with an adsorbent made from tamarind fruit shell, an agricultural solid waste.** *Journal of Scientific and Industrial Research*, v. 65, 443-446, 2006.

SÁNCHEZ, H. I. A. **Colorante Safranina O.** *Investigación en Discapacidad*, v. 1, n. 2, p 83-85, 2012.

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

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

SOUSA, F. W. et al. **Uso da casca de coco verde como adsorbente na remoção de metais tóxicos.** *Química Nova*, São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1153-1157, set./out. 2007.

SOUSA, F. W.; MOREIRA, S. A.; OLIVEIRA, A. G.; CAVALCANTE, R. M.; NASCIMENTO, R. F.; ROSA, M. F. **Uso da casca de coco verde como adsorvente na remoção de metais tóxicos.** *Rev. Química Nova*, v. 30, n. 5, 1153, 2007.

SOUZA, G. R. **Análise comparativa da emissão de luz por led e lasers emitindo no vermelho do espectro eletromagnético na redução de bactérias periodontopatogênicas**". Estudo "in vitro". 2007. 119 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Minas Geral – UFMG – Belo Horizonte/MG, 2007.

TAVARES, S. R. DE L. **Fitorremediação em solo e água de áreas contaminadas por metais pesados provenientes da disposição de resíduos perigosos.** 2009, 371 f. Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE) - Rio de Janeiro – RJ, 2009.

TSUDA, T. et al. **Antioxidative Components Isolated from the Seed of Tamarind (*Tamarindus indica* L.)** *J. Agric. Food Chem.* v. 42, n. 12. 2671-2674, 1994.

V. Sivasankar, S. Rajkumar, S. Muruges, A. Darchen. **Tamarind (*Tamarindus indica*) fruit shell carbon: A calcium-rich promising adsorbent for fluoride removal from groundwater.** *Journal of Hazardous Materials* 225–226 (2012) 164–172.

VALENTE, J. P. S.; BOZANO, D. F.; COSTA JÚNIOR, C.; FLORENTINO, A. O. **Hidrogeneoftalato de potássio como molécula modelo para estudos de adsorção sobre TiO₂.** *Eclética Química*, v. 27, n. 4; p. 7–12, 2002.

VALENTE, J. P. S.; BOZANO, D. F.; COSTA JÚNIOR, C.; FLORENTINO, A. O. **Hidrogeneoftalato de potássio como molécula modelo para estudos de adsorção sobre TiO₂.** *Eclética Química*, v. 27, n. 4; p. 7–12, 2002.

VASQUES, A. R. **Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo**. 2008. Dissertação - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos Florianópolis – SC, 2008.

VASU, A. E. **Biosorption of Rhodamine B and Malachite green from aqueous solutions by Tamarindus indica fruit shells**. Current World Environment Vol. 2(2), 127-134 (2007).

VERMELHO NETO, P. C. **Desenvolvimento de síntese alternativa para a produção de corante orgânico**. 2008, 136 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ – Rio de Janeiro, 2008.

WAINWRIGHT M. **Non-porphyrin photosensitizers in biomedicine**. Chem. Soc. Rev. v. 25, p. 351- 359,1997.

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

Zanin, C. I. C. B.; Figueiredo, F. C. A.; Carvalho, W. A. **Remoção de chumbo(II) em sistemas contínuos por carvão ativado com vapor**. Química Nova vol.32 no.9 São Paulo 2009.