



UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E
ENGENHARIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS
AMBIENTAIS - PPGECAM

UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DA PRODUÇÃO DE FARINHA DE TRIGO COMO
MATERIAL ADSORVENTE DOS CORANTES TÊXTEIS ÍNDIGO CARMIM E AZUL
DE METILENO

CASSIANE CHEFFER VENDRUSCOLO

Caxias do Sul
2017



UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E
ENGENHARIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS
AMBIENTAIS - PPGECAM

CASSIANE CHEFFER VENDRUSCOLO

UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DA PRODUÇÃO DE FARINHA DE TRIGO COMO
MATERIAL ADSORVENTE DOS CORANTES TÊXTEIS ÍNDIGO CARMIM E AZUL
DE METILENO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Ambientais (PPGECAM) da Universidade de Caxias do Sul, como requisito para obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciências Ambientais.

Caxias do Sul
2017

C515u Cheffer Vendruscolo, Cassiane

Utilização de resíduos da produção de farinha de trigo como material adsorvente dos corantes têxteis índigo carmim e azul de metileno / Cassiane Cheffer Vendruscolo. – 2017.

105 f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Ambientais, 2017.

Orientação: Lademir Luiz Beal.

Coorientação: Marcelo Giovanela.

1. tratamento de efluentes têxteis. 2. adsorção. 3. corantes azul de metileno e índigo carmim. 4. utilização de resíduos. 5. carvão ativado. I. Beal, Lademir Luiz, orient. II. Giovanela, Marcelo, coorient. III. Título.

CASSIANE CHEFFER VENDRUSCOLO

**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DA PRODUÇÃO DE FARINHA DE TRIGO COMO
MATERIAL ADSORVENTE DOS CORANTES TÊXTEIS ÍNDIGO CARMIM E AZUL
DE METILENO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Ambientais (PPGECAM) da Universidade de Caxias do Sul, como requisito para obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciências Ambientais.

Aprovada em 27 de outubro de 2017

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Lademir Luiz Beal (Orientador)
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Marcelo Giovanela (Coorientador)
Universidade de Caxias do Sul

Profa. Dra. Eloane Malvessi
Universidade de Caxias do Sul

Profa. Dra. Mara Zeni Andrade
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Pós-Dr. Luis Alcides Schiavo Miranda
Universidade do Vale do Rio dos Sinos

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter iluminado meu caminho, por me manter firme apesar das dificuldades e ter me dado essa graça de mais uma conquista.

Aos meus pais Ana Danila e Vilmar, e meu irmão Felipe por estarem presentes em todos os momentos desta caminhada, sempre apoiando nos momentos difíceis, assim como incentivando e ajudando de todas as maneiras possíveis para a realização desse sonho. Amo vocês, vocês são tudo para mim!

Ao meu marido Jean, companheiro de todas as horas, pelo carinho, amor, compreensão nos momentos de estresse, por entender o tempo que estive ausente, sempre me apoiando em todas as minhas decisões, e por tornar minha vida cada dia mais feliz!

A minha querida amiga e orientadora da graduação Profa. Dra. Karine Arend que me incentivou para cursar o mestrado, por acreditar em mim, e por ter colaborado com a realização desse trabalho. Ao Prof. Dr. Marcelo Giovanela por esclarecer minhas dúvidas e pela disponibilidade em colaborar com seus conhecimentos na elaboração deste trabalho. Ao Prof. Dr. Lademir Luiz Beal pela orientação, paciência, seus ensinamentos durante o mestrado. Ao Prof. Dr. Irajá do Nascimento Filho por ter me orientado no início desse trabalho e pelos seus ensinamentos.

Agradeço de forma especial a URI - Campus de Frederico Westphalen pela disponibilidade dos laboratórios e pelas análises realizadas. À toda equipe da Sala de Materiais (Aline, Angela, Ana, Patrícia, Lenon, Vanderlei, Cassieli) principalmente ao supervisor de Laboratório Gustavo M. Saraiva que me auxiliou nas análises de infravermelho. Agradeço a todos pelas conversas, pelas ajudas, pelas risadas e pela amizade!

Agradeço à Universidade de Caxias do Sul pelo espaço disponibilizado para a realização deste trabalho. Ao Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciências Ambientais, por sua estrutura curricular que contribuíram para minha aprendizagem e agregaram novos conhecimentos. À equipe do LATAM, principalmente a Juliane I. de Azevedo e as colegas de mestrado (Vânia, Vanessa, Camila e Janaina) e ao Prof. Dr. Juliano R. Gimenez. Agradeço a todos por toda a ajuda, carinho e amizade!

Ao funcionário da UCS, Flávio Arí Pedrotti, por sua cordialidade e por ter auxiliado sempre que preciso.

A todos os meus familiares que sempre acreditaram muito no meu trabalho e me ajudaram no que foi preciso.

A todos os meus professores que de alguma forma me auxiliaram, transmitindo conhecimento ao longo destes anos, possibilitando o desenvolvimento de um pensamento mais crítico.

Enfim, agradeço a todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste sonho, meu sincero muito obrigada!

“Descobri como é bom chegar quando se tem paciência. E para se chegar, onde quer que seja, aprendi que não é preciso dominar a força, mas a razão. É preciso, antes de mais nada, querer”.

(Amyr Klink)

RESUMO

A utilização de resíduos sólidos como materiais precursores para a produção de carvão ativado é uma alternativa que, além de propiciar um novo destino para esses materiais, pode ser aplicada no tratamento de efluentes contendo corantes. Nesse contexto, o presente trabalho teve por objetivo avaliar a capacidade de adsorção de amostras de carvão ativado preparadas a partir de resíduos da produção de farinha de trigo. Inicialmente, as amostras de resíduo foram ativadas termicamente em diferentes temperaturas (350 °C, 450 °C, 550 °C e 650 °C) e, em seguida, ativadas quimicamente utilizando peróxido de hidrogênio. Após a preparação, os carvões ativados foram caracterizados por meio de espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), da análise termogravimétrica (TG), da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e da análise de área superficial específica pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). As amostras de carvão ativado foram igualmente avaliadas através de estudos de adsorção para a remoção do corante catiônico azul de metileno e do corante aniônico índigo carmim. Os espectros de FT-IR evidenciaram a completa carbonização dos resíduos da produção de farinha de trigo nas diferentes temperaturas de ativação. As análises de TG mostraram que houve a degradação de materiais lignocelulósicos no segundo estágio de decomposição. Os resultados de MEV mostraram que a estrutura dos materiais apresenta uma morfologia bastante heterogênea, com partículas de formas e tamanhos variados. Em relação à área superficial específica (BET), a maior área encontrada foi para a amostra CAS550 (296,026 m² g⁻¹). A área superficial específica aumentou com o aumento da temperatura de ativação dos carvões, o que possibilitou que o material fosse ativado. Também se observou que a estrutura dos carvões ativados é constituída, na maior parte, por mesoporos (tamanho dos poros > 20 Å). Em relação aos ensaios de adsorção utilizando o azul de metileno como adsorvato, a isoterma que melhor se ajustou os dados experimentais foi a de Freundlich. Para os ensaios utilizando o índigo carmim como adsorvato, a isoterma que também melhor se ajustou foi a de Freundlich, com exceção para as amostras de carvões obtidas a partir de palha, nas quais a isoterma que melhor se ajustou foi a de Langmuir. Dentre os materiais estudados, a amostra de carvão que apresentou a maior capacidade de adsorção para o azul de metileno foi aquela ativada em 450 °C, onde o valor de K_F foi de 5.569 mg kg⁻¹ para a amostra de carvão PF450. Os valores de K_F para as amostras de carvão utilizando o índigo carmim não foram muito satisfatórios, no entanto o valor de Ads_{máx} foi de 1.667 mg kg⁻¹ para a amostra PAL450. Por fim, os carvões ativados produzidos mostraram-se bons adsorventes para a remoção dos corantes, em especial o azul de metileno, podendo ser uma alternativa para a reutilização de resíduos, minimizando impactos ambientais.

Palavras-chave: resíduo, adsorção, carvão ativado, corantes.

ABSTRACT

The use of solid waste as precursor materials for the production of activated carbon is an alternative that, in addition to providing a new destination for these materials, can be applied in the treatment of effluents containing dyes. In this context, the present work aimed to evaluate the adsorption capacity of activated carbon samples prepared from wheat flour production residues. Initially, the residue samples were thermally activated at different temperatures (350 °C, 450 °C, 550 °C and 650 °C) and then chemically activated using hydrogen peroxide. After preparation, activated carbons were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Thermogravimetric (TG), Scanning Electron Microscopy (SEM) and specific surface area using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method. Activated carbon samples were also evaluated through adsorption studies for the removal of methylene blue cationic dye and indigo carmine anionic dye. FT-IR spectra showed the complete carbonization of the residues of wheat flour production in different activation temperatures. The TG analyzes showed that there were degradation of lignocellulosic materials in the second stage of decomposition. SEM results showed that the structure of the materials has a very heterogeneous morphology, with particles of varied shapes and sizes. In relation to the specific surface area (BET), the largest area found was for the CAS550 sample (296,026 m² g⁻¹). The specific surface area increased with the increase of the activation temperature of the coals, which allowed the material to be activated. It was also observed that the structure of the activated carbons consists, for the most part, of mesopores (pore size > 20 Å). In relation to the adsorption tests using methylene blue as adsorbate, the isotherm that best fit the experimental data was Freundlich. For the tests using indigo carmine as adsorbate, the best fit isotherm was Freundlich, except for coals samples obtained from straw, in which the best fit is the Langmuir isotherm. Among the materials studied, the coal sample with the highest adsorption capacity for methylene blue was activated at 450 °C, where the K_F value was 5,569 mg kg⁻¹ for the PF450 coal sample. The K_F values for the charcoal samples using indigo carmine were not very satisfactory, however the Ads_{max} value was 1,667 mg kg⁻¹ for the PAL450 sample. Finally, the activated carbons produced were good adsorbents for the removal of the dyes, especially methylene blue, and could be an alternative for the reuse of waste, minimizing environmental impacts.

Keywords: residue, adsorption, activated carbon, dyes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química do corante azul de metileno	20
Figura 2 – Estrutura química do corante aniônico índigo carmim	20
Figura 3 – Formas possíveis de isothermas de adsorção	27
Figura 4 - Isothermas BET de adsorção segundo a IUPAC	28
Figura 5 – Fluxograma da produção de farinha de trigo e os pontos onde foram realizadas as coletas das amostras.....	41
Figura 6 - Fluxograma do ensaio de adsorção com o corante azul de metileno.....	45
Figura 7 - Fluxograma do ensaio de adsorção com o corante índigo carmim.....	45
Figura 8 – Cinética de adsorção de azul de metileno com as amostras de carvão (a) palha, (b) trigo, (c) casca, (d) pó de filtro	92
Figura 9 – Cinética de adsorção de índigo carmim com as amostras de carvão (a) palha, (b) trigo, (c) casca, (d) pó de filtro	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tipos de amostras de carvão ativado segundo o material precursor e a temperatura de ativação	42
---	----

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

$\frac{1}{K}$	Constante de dissociação
$[]_{ads}$	Concentração adsorvida
A	Adsorvato
AB	Complexo formado de adsorvato e adsorvente
ABIQUIM	Associação Brasileira de Indústria Química
Abs	Absorvância
$Ads_{Max} =$	Capacidade máxima de adsorção segundo Langmuir
A_s	Área superficial específica do adsorvente
B	Adsorvente
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barret, Joyner e Halenda
CAS	Material precursor Casca
CAS350	Amostra de carvão ativado na temperatura de 350 °C, produzido a partir da casca
CAS450	Amostra de carvão ativado na temperatura de 450 °C, produzido a partir da casca
CAS550	Amostra de carvão ativado na temperatura de 550 °C, produzido a partir da casca
CAS650	Amostra de carvão ativado na temperatura de 650 °C, produzido a partir da casca
C_e	Concentração de adsorvato no equilíbrio
C_o	Concentração inicial do adsorvato
DTG	Primeira derivada da curva termogravimétrica
FT-IR	Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier
GR	Ácido brilhante escarlate
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
K	Constante de equilíbrio
K_F	Coeficiente de Freundlich
K_L	Coeficiente de Langmuir
LCMIC	Laboratório Central de Microscopia
LEBIO	Laboratório de Energia e Bioprocessos

LPOL	Laboratório de Polímeros
m	Massa de adsorvente
M_A	Massa molar de adsorvato
M_B	Massa molar de adsorvente
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
n	Constante de Freundlich relacionada à heterogeneidade da superfície
PAL	Material precursor Palha
PAL350	Amostra de carvão ativado na temperatura de 350 °C, produzido a partir da palha
PAL450	Amostra de carvão ativado na temperatura de 450 °C, produzido a partir da palha
PAL550	Amostra de carvão ativado na temperatura de 550 °C, produzido a partir da palha
PAL650	Amostra de carvão ativado na temperatura de 650 °C, produzido a partir da palha
PF	Material precursor Pó de filtro
PF350	Amostra de carvão ativado na temperatura de 350 °C, produzido a partir pó de filtro
PF450	Amostra de carvão ativado na temperatura de 450 °C, produzido a partir pó de filtro
PF550	Amostra de carvão ativado na temperatura de 550 °C, produzido a partir pó de filtro
PF650	Amostra de carvão ativado na temperatura de 650 °C, produzido a partir pó de filtro
q	Capacidade de adsorção
$Q_{\max}$	Capacidade máxima de adsorção
RO16	Corante Reactive Orange 16
RR141	Corante Reactive Red 141
RR2	Corante Reactive Red 2
TG	Análise termogravimétrica
TRI	Material precursor Trigo
TRI350	Amostra de carvão ativado na temperatura de 350 °C, produzido a partir do trigo

TRI450	Amostra de carvão ativado na temperatura de 450 °C, produzido a partir do trigo
TRI550	Amostra de carvão ativado na temperatura de 550 °C, produzido a partir do trigo
TRI650	Amostra de carvão ativado na temperatura de 650 °C, produzido a partir do trigo
UCS	Universidade de Caxias do Sul
URI	Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões
UV	Ultravioleta
V	Volume da solução
$\lambda_{\text{máx}}$	Comprimento de onda

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	17
2.1 Objetivo geral.....	17
2.2 Objetivos específicos.....	17
3 REFERENCIAL TEÓRICO	18
3.1 Histórico e classificação dos corantes	18
3.1.1 Características e aplicações do corante azul de metileno	19
3.1.2 Classificação e aplicações do corante índigo carmim.....	20
3.2 Tratamento de efluentes têxteis.....	21
3.3 Histórico da adsorção como tratamento de água	23
3.4 Fenômeno da adsorção.....	24
3.5 Isotermas de Adsorção	25
3.5.1 Isoterma de Langmuir	29
3.5.2 Isoterma de Freundlich.....	32
3.6 Carvão ativado.....	34
3.7 Material precursor para produção de carvão ativado	35
3.8 Processos de ativação do carvão ativado	37
4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS	40
4.1 Coleta dos resíduos da produção de farinha de trigo e preparação dos carvões ativados.....	40
4.1.1 Coleta dos resíduos.....	40
4.1.2 Preparação dos carvões ativados.....	41
4.2 Caracterização do carvão ativado.....	42
4.2.1 Análise termogravimétrica	43
4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	43
4.2.4 Determinação da Área Superficial Específica, Volume e Raio dos Poros.....	43
4.3 Ensaio de adsorção.....	44
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1 Produção de carvão ativado com as amostras de casca e pó de filtro	46
5.2 Utilização de resíduos de trigo e palha da produção de farinha de trigo para produção de carvão ativado.....	70
5.3 Outros resultados.....	92
5.3.1 Cinética de adsorção.....	92
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	95
7 RECOMENDAÇÕES.....	97
REFERÊNCIAS	98

1 INTRODUÇÃO

Para que o desenvolvimento industrial seja vantajoso sustentavelmente e não acarrete em riscos ao meio ambiente, este deve apresentar um bom planejamento ambiental, considerando ações voltadas ao desenvolvimento sustentável, o qual contempla metodologias de preservação e remediação ambiental. Assim, as mais diversas áreas de pesquisa, aliadas às leis ambientais vigentes, buscam desenvolver novos processos de tratamento de resíduos que visem à preservação ambiental, bem como o aprimoramento daqueles existentes, de modo a aliar eficiência à viabilidade econômica.

No tratamento de efluentes industriais, vários tipos de processos físicos, químicos ou biológicos podem ser utilizados. No entanto, o tratamento ideal para cada tipo de efluente é indicado de acordo com a carga poluidora e a presença de contaminantes da indústria geradora. No caso de indústrias provenientes do setor têxtil, os efluentes gerados são complexos, podendo conter uma ampla variedade de compostos químicos, como corantes, dispersantes, ácidos, bases, sais, detergentes, umectantes, oxidantes, entre outros.

Os efluentes contendo corantes são muito difíceis de serem tratados devido à elevada concentração de matéria orgânica, de sólidos suspensos e de compostos tóxicos, além da alta coloração (PINTO; SILVA; SARAIVA, 2012). As principais técnicas disponíveis atualmente para a descoloração das águas de rejeitos envolvem, principalmente, processos de adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica e fotoquímica e biodegradação (GUARATINI; ZANONI, 2000).

A adsorção tem sido relatada como um método adequado para tratar efluentes contendo corantes por ser um processo de fácil operação, rentável, ambientalmente e economicamente viável, principalmente quando são utilizados adsorventes produzidos a partir de resíduos (DOTTO, 2010). O carvão ativado tem sido o adsorvente mais utilizado nesse contexto; porém, atualmente tem aumentado o interesse por materiais alternativos que possam ser utilizados como precursores na produção do carvão ativado para eliminação de contaminantes em efluentes aquosos (PEREIRA et al., 2008). Segundo Alessandreti, Rabelo e Soler (2005), a adsorção utilizando biossorventes vem sendo estudada como uma alternativa de baixo custo e de fácil obtenção em relação aos adsorventes convencionais. Nesse contexto, diferentes tipos de resíduos agroindustriais têm sido estudados e em geral têm apresentado bons resultados como adsorventes, sendo que sua utilização possibilita destino

adequados para esses resíduos, diminuindo com isso também o custo total dos sistemas de tratamento.

Dessa forma, o presente trabalho teve por objetivo avaliar a utilização de resíduos da produção de farinha de trigo como material precursor para produção de carvão ativado. Até o presente momento não foram encontrados estudos na literatura sobre a utilização desse material como precursor, o qual foi escolhido por ser uma fonte de carbono e também agregar valor a esse resíduo, minimizando o impacto ambiental causado por seu acúmulo no meio ambiente. Para isso, foram investigadas as características do material e suas condições de processamento e operação. Considerando que no processo de preparação do carvão ativado geralmente são empregadas ativações químicas ou físicas, este trabalho sugere ambos os processos de ativação do material precursor. Após o preparo do carvão ativado foi avaliado o efeito do tempo de contato entre adsorvente e adsorvato e a melhor concentração em que ocorre a adsorção dos corantes índigo carmim e azul de metileno pelo adsorvente produzido, com o intuito de remover estes poluentes em soluções aquosas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a capacidade de adsorção de amostras de carvão ativado preparadas com resíduos da produção de farinha de trigo para a remoção dos corantes têxteis índigo carmim e azul de metileno.

2.2 Objetivos específicos

Para alcançar o objetivo geral, as atividades foram estruturadas nos seguintes objetivos específicos:

- a) realizar a caracterização das amostras de resíduo de farinha de trigo: palha, casca, trigo e pó da farinha retido em filtros do moinho;
- b) preparar carvões ativados através de ativação física em diferentes temperaturas;
- c) preparar carvões ativados através da ativação química do material precursor utilizando peróxido de hidrogênio;
- d) realizar a caracterização química e morfológica das amostras de carvão ativado, após os processos de ativação;
- e) avaliar a cinética de adsorção das amostras de carvão ativado, utilizando os corantes têxteis índigo carmim e azul de metileno;
- f) avaliar a capacidade de adsorção das amostras de carvão ativado pelos corantes azul de metileno e índigo carmim, utilizando os modelos de Langmuir e Freundlich.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Histórico e classificação dos corantes

Até a metade do século XIX, todos os corantes eram derivados de folhas, ramos, raízes, frutos ou flores de várias plantas e de substâncias extraídas de animais. Embora a indústria de corantes têxteis tenha se originado na Europa no século XVI, o primeiro corante sintético foi descoberto apenas em 1856, por W.H. Perkin na Inglaterra, durante uma tentativa abortada de sintetizar o quinino. Desde então, a indústria do corante, particularmente na Europa, tem crescido rapidamente. Com a intensa inovação tecnológica, em 1915, a Alemanha manteve o monopólio sobre a produção de corante sintético até a Segunda Guerra Mundial (ASPLAND, 1992). No entanto, atualmente os países asiáticos concentram a maior produção têxtil mundial (CUNHA, 2017).

Nos dias atuais, praticamente todos os corantes utilizados na indústria têxtil são sintéticos e suas moléculas apresentam duas partes principais: uma contendo o grupo funcional responsável pela fixação à fibra, e outra contendo o grupo cromóforo, responsável pela cor, que absorve a luz solar. Em função da sua origem sintética, alta estabilidade da molécula - responsável pela permanência das cores nos tecidos - complexidade da estrutura química e das propriedades xenobióticas, a maioria dos corantes apresenta baixa degradabilidade (BALDISSARELLI, 2006).

De acordo com Guaratini e Zanoni (2000), os corantes podem ser classificados em função de sua estrutura química (antraquinona, azo e etc.) ou com relação ao método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil. Os principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação são:

a) corantes ácidos – o termo corante ácido corresponde a um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. Esses corantes caracterizam-se por substâncias com estrutura química baseada em compostos azo, antraquinona, e outros que fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação;

b) corantes diretos – são solúveis em água, tingindo diretamente as fibras de celulose através das interações de van der Waals;

c) corantes à cuba – apresentam ótima solidez à lavagem, luz e transpiração. Eles são aplicados praticamente insolúveis em água, porém durante o processo de tintura eles são reduzidos com ditionito, em solução alcalina, transformando-se em um composto solúvel

(forma leuco). Posteriormente, a subsequente oxidação pelo ar, peróxido de hidrogênio, etc., regenera a forma original do corante sobre a fibra;

d) corantes básicos – são corantes hidrossolúveis catiônicos. São formadas ligações iônicas entre o cátion da molécula do corante e os sítios aniônicos na fibra. São fortemente ligados e não migram facilmente. Produzem cores brilhantes e boa resistência (exceto em fibras naturais) e apresentam um número grande de cores

e) corantes de enxofre – são insolúveis em água, sendo aplicados após terem sido reduzidos com hidrossulfito de sódio. Após a montagem são oxidados convertendo-se em corantes insolúveis originais;

f) corantes dispersos – insolúveis em água, são aplicados em fibras de celulose e em outras fibras hidrofóbicas através de suspensão;

g) corantes branqueadores – são substâncias que quando aplicadas em tecidos brancos proporcionam alta reflexão de luz, inclusive de comprimento de onda não visíveis que são transformados em visíveis por excitação e retorno de elétrons aos estados fundamentais;

h) corantes reativos – possuem um grupo eletrofílico capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, como amino, hidroxila e tióis das fibras proteicas e também com grupos amino das poliamidas.

Os corantes mais utilizados em pesquisas envolvendo a adsorção são o azul de metileno e o índigo carmim. O azul de metileno pode ser classificado, segundo a sua fixação, como um corante básico que reage com componentes ácidos dos tecidos, enquanto o corante índigo carmim é considerado um corante ácido que reage com os componentes básicos dos tecidos.

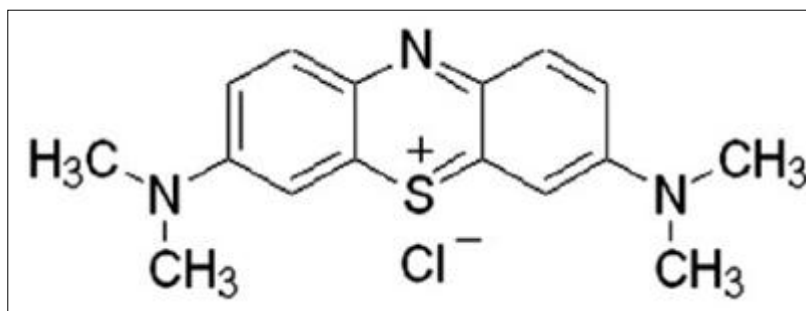
3.1.1 Características e aplicações do corante azul de metileno

O azul de metileno é um corante orgânico redox fenotiazínico descoberto por Heinrich Caro em 1876, que inicialmente ganhou prestígio como corante citológico e como indicador de óxido-redução (SCOTTI et al., 2006). A nomenclatura do corante azul de metileno segundo a IUPAC é cloreto de 3,7-bis-dimetilaminofenotiazin, de fórmula molecular $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$. Trata-se de um corante catiônico, ou seja, que em solução aquosa dissocia-se em ânions cloreto (Cl^-) e cátions azul de metileno ($C_{16}H_{18}N_3S^+$) (BONINI, 2005).

A Figura 1 mostra a estrutura do corante azul de metileno. O referido corante é classificado como uma fenotiazina, em relação ao seu grupo cromóforo, devido à presença de um anel contendo um átomo de nitrogênio e um de enxofre, além de dois anéis aromáticos, cada um ligado a um átomo de nitrogênio, o qual interage com dois grupos metila. Essa

estrutura lhe confere resistência a processos de biodegradação, assim como os demais compostos fenólicos substituídos (Chowdhury et al., 2009; Wang, X. et al., 2014). Segundo sua forma de aplicação, é classificado como um corante básico, devido à presença de uma carga positiva deslocalizada (Zollinger, 1991).

Figura 1 – Estrutura química do corante azul de metileno



Fonte: DOMINGUINI et al. (2014, p. 221).

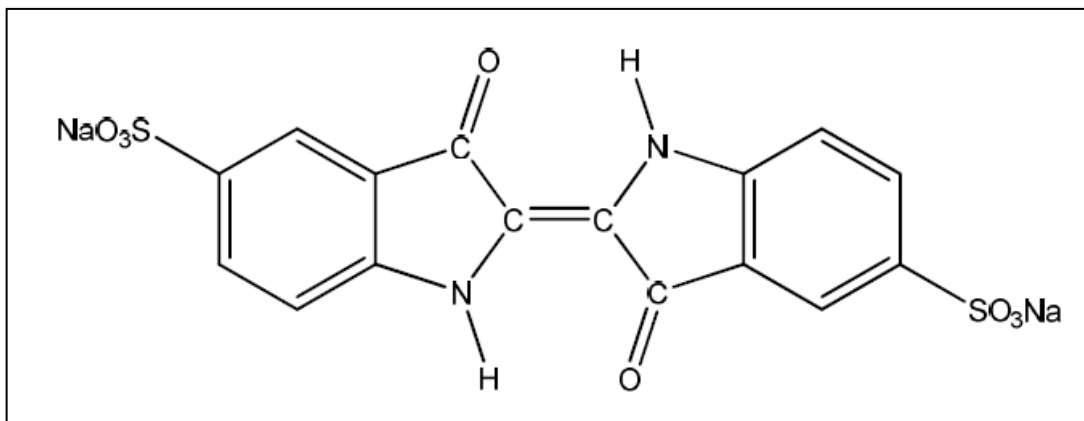
De acordo com Bonetto (2016) o azul de metileno apresenta várias aplicações: para tingir algodão e madeira; na área médica, para o reconhecimento de tecidos anormais; em laboratórios, como indicador redox na detecção de detergentes aniônicos em águas, e na análise quantitativa de sulfetos. O azul de metileno é um corante catiônico bastante estudado, uma vez que ele se apresenta como modelo já que as bandas de absorção de suas diferentes espécies (monômeros, dímeros, agregados e espécies protonadas) são bem conhecidas e aparecem em regiões distintas do espectro na região do visível (LEAL et al., 2012).

3.1.2 Classificação e aplicações do corante índigo carmim

O corante índigo carmim é um sal sódico do ácido 5,5-indigodisulfônico (Figura 2). Diferentemente do azul de metileno, esse corante é aniônico. (SALGADO et al. 2009).

Os corantes indigoides são os de maior uso na indústria têxtil, com aplicações também na indústria de papel e celulose e indústria alimentícia. Possuem uma estrutura molecular complexa, o que os tornam mais estáveis quimicamente e mais resistentes aos processos de biodegradação e de remoção mais comumente utilizados para tratamento de efluentes. O corante índigo carmim é o único corante desta classe permitido no Brasil (PAVANELLI, 2010).

Figura 2 – Estrutura química do corante aniônico índigo carmim



Fonte: PAVANELLI (2010, p. 8).

3.2 Tratamento de efluentes têxteis

Atualmente, as indústrias devem pensar na sustentabilidade como uma forma de progredir economicamente, e assim contribuir para a preservação dos recursos naturais. O risco ambiental é inerente ao processo produtivo e varia em função das tecnologias adotadas. Um dos aspectos de maior importância na análise de um projeto de indústria têxtil é o elevado consumo de água, principalmente nas etapas de acabamento, existindo necessidade de processos adequados de tratamento de águas residuais (KAWA, 2015).

Mais de 700 mil toneladas de 10 mil tipos de corantes e pigmentos são produzidas anualmente no mundo, sendo o Brasil responsável por 2,6% dessa demanda. A utilização de corantes no Brasil concentra-se, principalmente, nos corantes reativos para fibras celulósicas, que hoje respondem por 57% do mercado, seguidos pelos corantes dispersos, com 35%, poliamida, com 3% e acrílico, com 2 % (ABIQUIM, 2012). Pelo menos 20% dos corantes têxteis fabricados no país são descartados em efluentes e, se não forem tratados adequadamente antes de serem lançados em corpos hídricos receptores, esses compostos podem provocar danos graves ao ecossistema e à saúde da população (ZANONI; CARNEIRO, 2013).

Vários tipos de corantes e pigmentos são persistentes no ambiente devido à solubilidade em água. Além da toxicidade das moléculas de corante, estas absorvem a luz e reduzem a sua disponibilidade para sistemas fotossintetizantes aquáticos, podendo também levar à redução da concentração de oxigênio disponível. Outros podem ser acumulados por plantas e, conseqüentemente, passar para a cadeia alimentar, contaminando outros organismos (HERAZO; ROMERO; ANAGUANO, 2011).

A remoção desses compostos dos rejeitos industriais é um dos grandes problemas ambientais enfrentados pelo setor têxtil. Isso se justifica, considerando que os corantes não pertencem a uma única classe de compostos químicos, mas apresentam grupos funcionais diferenciados, com grande variedade na reatividade, solubilidade, volatilidade, estabilidade, etc. Deste modo, são necessários métodos específicos para a identificação, quantificação e, na maioria das vezes, para a remoção ou degradação dos mesmos (CHAVES, 2009).

Existem diferentes métodos que são utilizados para tratar efluentes têxteis. No entanto, não existe um método geral para a descoloração desses efluentes. Grande parte das indústrias realiza processos de tratamentos baseados na precipitação e coagulação, sendo tratados posteriormente por processos biológicos. Apesar do método de coagulação seguida por flotação ou sedimentação, apresentar eficiência para a remoção de material particulado, essas técnicas não garantem a remoção de cor e de compostos orgânicos dissolvidos (PEIXOTO; MARINHO; RODRIGUES, 2013). Os processos convencionais de tratamento biológico, empregando lodos ativados também são muito utilizados pelas indústrias têxteis. Porém não são muito eficientes, pois dependem da carga do efluente, disponibilidade de nutrientes, das condições ótimas de crescimento e da baixa biodegradabilidade das moléculas de corante, sendo que, efluentes deficientes em nutrientes não ocorre crescimento microbiano (PIZATO, 2013).

Assim, muitas técnicas de tratamento de efluentes têxteis utilizam diferentes tipos de tratamentos físico-químicos ou uma combinação destes, tais como adsorção, eletrocoagulação, oxidação eletroquímica, tratamento Fenton e ultrafiltração. Algumas dessas técnicas apresentam elevado custo de operação, por isso há necessidade de alternativas que melhorem os tratamentos físico-químicos reduzindo custos (PEIXOTO; MARINHO; RODRIGUES, 2013). O processo que pode ser utilizado para remoção de corantes de efluentes industriais é a adsorção. Sua aplicação industrial está associada ao baixo custo, flexibilidade e simplicidade do processo, facilidade de operação se comparada a outras técnicas de tratamento. Além disso, a adsorção não resulta na formação de substâncias prejudiciais ao meio ambiente, não utiliza solventes orgânicos, bem como pode permitir o reaproveitamento do adsorvente (NETA et al. 2012).

3.3 Histórico da adsorção como tratamento de água

O fenômeno da adsorção é conhecido desde o século XVIII. Em 1773, C. W. Scheele observou que substâncias porosas possuíam a propriedade de adsorverem vapores. Desde então, estudos começaram a ser realizados em sistemas constituídos por sólidos e gases, e posteriormente, Lowitz observou o mesmo fenômeno em soluções (SILVA, 2005). De acordo com Freundlich (1909 apud MASEL, 1996) a adsorção foi descoberta por Scheele e Fontana em, aproximadamente, 1777. Scheele observou que quando o carvão era aquecido, gases adsorvidos eram desorvidos. Os gases então readsorviam quando o carvão arrefecia. Priestley, em 1775, fez experimentos semelhantes. No entanto, percebeu que quando adsorvia o ar, a composição do ar mudava de acordo com a adsorção/dessorção (MASEL, 1996).

A capacidade de adsorção para a remoção de cor em efluentes que contêm corantes é conhecida há mais de um século. No entanto, a natureza da adsorção foi controversa ao longo do século XIX. Anteriormente, em 1834, Faraday discutiu a possibilidade de gases serem mantidos em superfícies por uma força elétrica e sugeriu que os gases poderiam reagir mais facilmente, uma vez que eles estavam em um estado adsorvido. No entanto, Berzelius, em 1836, notou que os melhores adsorventes eram materiais altamente porosos. Berzelius propôs que a adsorção era um processo onde a tensão superficial ou alguma outra força faria com que o gás fosse condensado no interior dos poros de um material poroso (MASEL, 1996).

Os experimentos clássicos de vários cientistas, incluindo Brunauer, Emmett e Teller, McBain e Bakr, Langmuir, e mais tarde Barrer, todos na primeira parte do século XX, elucidaram sobre a maneira pela qual os sólidos removem contaminantes de gases e líquidos. Tornou-se evidente, por exemplo, que os efeitos observados eram melhores com sólidos porosos e que a adsorção é o resultado de forças interativas de atração física entre a superfície de sólidos porosos e moléculas do componente a ser removido. Assim a adsorção é o acúmulo de um determinado componente em uma superfície, em oposição à absorção que é o acúmulo de concentração de um componente no interior da massa de um líquido ou sólido (THOMAS; CRITTENDEN, 1998).

No contexto da adsorção, o material mais utilizado é o carvão ativado, o qual tem sido utilizado para o tratamento de água potável há mais de 4.000 anos. A utilização de carvão em aplicações industriais tornou-se uma prática comum para descoloração de líquidos e, em particular, a sua utilização em máscaras de gás durante a Guerra Mundial (1914-1918) para a proteção dos militares de gases venenosos. Adsorventes como alumina, bauxita, sílica gel e carvão ativado foram utilizados para o refino de alguns óleos, gorduras e ceras; para a

recuperação de solventes, eliminação de odores, purificação de gases industriais; e para o tratamento de água (THOMAS; CRITTENDEN, 1998). Nos tempos modernos, desde a década de 1920, o carvão ativado tem sido usado em conjunção com processos de tratamento de água convencionais para melhorar a qualidade estética (sabor, odor, cor) e para reduzir a probabilidade da chegada de compostos potencialmente tóxicos ao consumidor (NEWCOMBE, 2008).

De acordo com Cloirec e Faur (2006), o primeiro carvão ativado granular para tratamento de água foi preparado em Hamm (Alemanha) no ano de 1929, e em Bay City no ano de 1930, em Michigan (EUA). Durante a década de 1970, o interesse pela adsorção e o desenvolvimento industrial de processos se intensificaram devido à presença de compostos orgânicos em água superficial e a observação de formação de trihalometanos, durante a cloração da água contendo matéria orgânica.

Sendo assim, o processo de adsorção com a utilização de carvão ativado tem sido objeto de interesse dos cientistas desde o início do século, apresentando importância tecnológica, biológica, além de aplicações práticas na indústria e na proteção ambiental, no tratamento de efluentes, tornando-se uma ferramenta útil em vários setores.

3.4 Fenômeno da adsorção

No tratamento de efluentes industriais existem vários métodos físico-químicos que podem ser utilizados, tais como a coagulação, floculação, oxidação avançada, filtração por membranas, precipitação química e a adsorção. Dentre essas técnicas, a adsorção é uma das mais apropriadas para o tratamento de efluentes, ganhando importância como um processo de separação e purificação (GONÇALVES, 2013). A adsorção é considerada um dos métodos mais promissores para a remoção de substâncias tóxicas e metais de soluções aquosas devido à simplicidade, baixo investimento, flexibilidade e alta eficiência em aplicações industriais (TAN et al., 2015)

A adsorção é um fenômeno físico-químico de transferência de massa, o qual avalia a capacidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, permitindo a separação desses componentes do fluido (ATKINS, 1999). Os componentes adsorvidos concentram-se sobre a superfície externa. Quanto maior for essa superfície externa, mais favorável será a adsorção. Por esse motivo, comumente os adsorventes são sólidos e constituídos de partículas porosas. A espécie que se acumula na interface do material é denominada de adsorvato ou adsorbato, enquanto a

superfície sólida na qual o adsorvato se acumula é denominada de adsorvente ou adsorbente (RUTHVEN, 1984).

Segundo Camargo (2005 apud SILVA, 2012) durante o processo de adsorção, as moléculas encontradas na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente (CAMARGO et al., 2005), tais como ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e interações de van der Waals. De acordo com a força de ligação envolvida existem dois tipos de adsorção, a adsorção física (ou fisiossorção) e a adsorção química (ou quimiossorção).

A fisiossorção é caracterizada por forças relativamente fracas, como as de Van der Waals, ou por forças eletrostáticas entre as moléculas do adsorvato e os átomos que compõem a superfície do adsorvente (HASSAN et al., 2015). A adsorção física é reversível, pois um aumento de temperatura provoca a dessorção do adsorvido. Além disso, a adsorção física não é específica e depende da natureza do adsorvido, caracterizando-se por uma baixa energia de ativação (SCHIFFINO, 2005). Em oposição, na quimiossorção as forças envolvidas são fortes devido às interações químicas entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente (ligações covalentes), onde há a transferência de elétrons (ATKINS, 1999). Justamente por envolver forças de natureza química, a adsorção não é reversível, sendo necessário elevar consideravelmente a temperatura para provocar a dessorção. Trata-se de uma adsorção altamente específica visto que ocorre somente a adsorção das moléculas capazes de se ligar ao sítio ativo presente no material adsorvente (SCHIFFINO, 2005).

De acordo com Fernandes (2008), o processo de adsorção depende de vários fatores, os quais incluem a natureza do adsorvente, do adsorvato e as condições de adsorção. A capacidade de adsorção de um material é determinada pela sua área superficial específica, presença, tamanho e distribuição de poros, teor de cinzas, densidade e a natureza de grupos funcionais presentes em sua superfície. Além disso, vários fatores afetam a adsorção, tais como a estrutura molecular, a natureza e o tamanho da partícula do adsorvente, a solubilidade do soluto, o tempo de contato, o pH do meio e a temperatura (VASQUES et al., 2011).

3.5 Isotermas de Adsorção

Isotermas de adsorção foram estudadas no século XIX e no início do século XX. Uma isoterma de adsorção é uma representação gráfica que mostra a relação entre a quantidade adsorvida por unidade de massa do adsorvente e a quantidade restante de adsorvato no estado de equilíbrio. Além disso, a isoterma estima a distribuição de soluto adsorvido entre as fases líquida e sólida, em várias concentrações de equilíbrio. Sendo assim, a isoterma de adsorção é baseada em dados que são específicos para cada sistema, e deve ser determinada para cada aplicação (LOSSO et al. 2002). As isotermas de adsorção indicam a forma como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto; se a purificação requerida pode ser obtida, assim como permite uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá e, ainda, fornece informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido (SANTOS, 2003).

Segundo Nascimento et al. (2014) a obtenção de uma isoterma de adsorção é um processo simples em que uma massa de adsorvente é adicionada em um determinado volume de adsorvato (V) de uma série de soluções com concentrações iniciais (C_o) diferentes e conhecidas. Quando o equilíbrio de adsorção é atingido, tem-se a concentração final de soluto na solução em equilíbrio (C_e , em gramas ou mols por litro de solução) e a capacidade de adsorção do adsorvente (q , em massa ou mols de adsorvato, por unidade de massa de adsorvente). Os valores de C_e podem ser determinados por técnicas analíticas (dependendo do adsorvato utilizado), tais como cromatografia líquida ou gasosa, espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta e visível, espectrometria de absorção ou emissão atômica, entre outras. Valores de q podem ser obtidos através da Equação (1):

$$q = \frac{(C_o - C_e).V}{m} \quad (1)$$

onde

q = capacidade de adsorção (mg g^{-1});

C_o = concentração inicial do adsorvato (mg L^{-1});

C_e = concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1});

V: volume da solução (L);

m: massa do adsorvente (g)

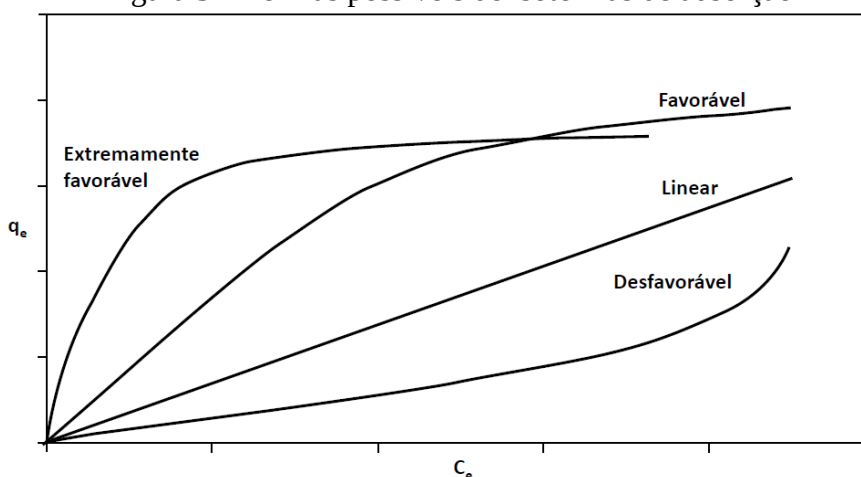
Os gráficos de isotermas podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção (Figura 3). Os principais fatores que determinam

a forma de uma isoterma são o número de compostos presentes na solução, a capacidade de adsorção relativa, a concentração inicial na solução, o grau de competição entre solutos pelos sítios de adsorção e as características específicas do carvão (LOSSO et al., 2002).

De acordo com Alves (2007) a análise das diversas formas de isotermas é muito importante, tendo em vista que é possível obter informações relevantes sobre o processo de adsorção:

- **Isoterma linear:** a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida;
- **Isoterma favorável:** a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida;
- **Isoterma irreversível e desfavorável** a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida e que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida;
- **Isoterma extremamente favorável:** a isoterma é côncava para baixo, pois, é possível obter uma capacidade de remoção relativamente alta, mesmo em condições de baixa concentração de adsorvato na solução;

Figura 3 – Formas possíveis de isotermas de adsorção



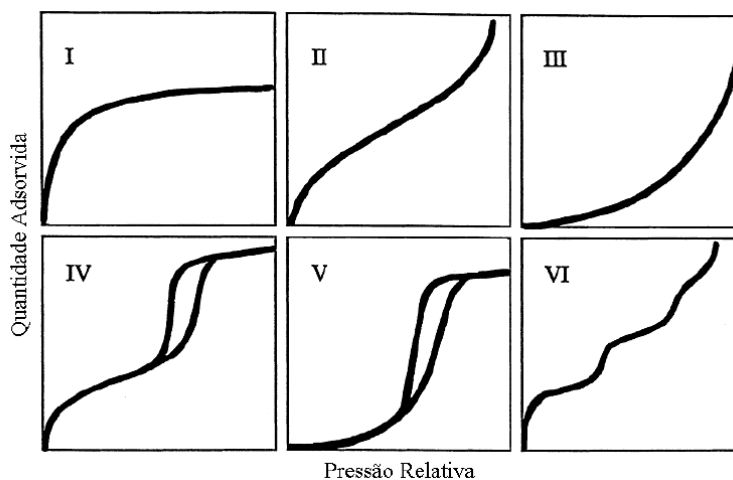
Fonte: NASCIMENTO et al. (2014)

A adsorção é um fenômeno complexo que depende das características físicas e químicas dos adsorvatos e adsorventes. O carvão ativado é um dos materiais mais estudados e utilizados nesse processo. Quando se utiliza esse material, os principais fatores que afetam o

processo de adsorção são a área superficial, a estrutura dos poros e as características químicas de superfície (presença de grupos funcionais) (PEREIRA, 2010).

Na literatura existem diversos registros de isotermas para diferentes tipos de adsorventes e adsorvatos. Elas podem ser convenientemente agrupadas em cinco classes, que representam a classificação originalmente proposta por Brunauer, Emmet e Teller (BET) (SOARES, 2001).

Figura 4 - Isotermas BET de adsorção segundo a IUPAC



Fonte: PEREIRA (2010)

Cada tipo de isoterma está relacionado ao tipo de poro do material adsorvente. A isoterma do tipo I está relacionada à adsorção em microporos e ocorre em baixas pressões. A isoterma do tipo II está relacionada à adsorção em sistemas não porosos. Nas isotermas do tipo IV a dessorção não coincide com a adsorção (histerese), consequência da presença de finos capilares. As isotermas II e IV estão relacionadas a sólidos macroporosos ou não porosos e de sólidos mesoporosos, respectivamente. Finalmente, isotermas do tipo III e V são características de sistemas nos quais as moléculas de adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido, ou seja, interação adsorvato-adsorvente fraca (MANGUEIRA, 2014).

Existem vários modelos que descrevem as isotermas de adsorção, os mais conhecidos são o modelo de Langmuir e o modelo de Freundlich. Suas maiores utilizações são devido ao fato de se prever a capacidade máxima de adsorção do material (modelo de Langmuir) e capacidade de descrever o comportamento dos dados experimentais. Além disso, o fato de elas apresentarem dois parâmetros torna mais fácil a sua utilização, considerando que equações de isotermas envolvendo três ou mais parâmetros dificilmente são utilizadas por requererem o desenvolvimento de métodos não lineares (NASCIMENTO et al., 2014).

3.5.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir foi proposto em 1918 e consiste em uma teoria para explicar a adsorção sobre uma superfície uniforme, simples, infinita e não porosa. O modelo baseia-se na hipótese de movimento das moléculas adsorvidas pela superfície do adsorvente, de modo que, à medida que mais moléculas são adsorvidas ocorre uma distribuição uniforme. Assim, essa distribuição forma uma monocamada que recobre toda a superfície, estabelecendo um equilíbrio dinâmico de adsorção com igualdade onde cada sítio adsorve apenas uma molécula, sem que existam interações entre as moléculas adsorvidas. A isoterma de Langmuir se aplica a sistemas onde ocorre adsorção química por ser esta uma adsorção que sempre ocorre em monocamada (CASTELLAN, 2001).

Atualmente a isoterma de adsorção de Langmuir é um dos modelos mais amplamente utilizados para descrever os comportamentos de equilíbrio de adsorção. A equação isotérmica de Langmuir pode ser teoricamente obtida com base em alguns pressupostos fundamentais. Na literatura, a isoterma de Langmuir é aplicada para ajustar os dados de adsorção obtidos no estado de equilíbrio, na maioria dos casos, a concentração de equilíbrio do adsorvato é dada como concentração volumétrica (mg L^{-1}) (LIU, 2006).

Segundo Sandoval-Ibarra, López-Cervantes e Gracia-Fadrique (2015) Langmuir estabeleceu três princípios para descrever a adsorção, os quais são:

- I. A formação de uma monocamada de moléculas adsorvidas;
- II. Todos os locais da superfície são igualmente susceptíveis de serem ocupados;
- III. Nenhuma interação entre as moléculas adsorvidas.

As propriedades da interface como uma região homogênea bidimensional são reconhecidas no primeiro e segundo postulado, respectivamente, como a condensação é rejeitada e indica que na superfície existe uma quantidade limitada de espaços com a mesma probabilidade de serem ocupados. O terceiro postulado sugere que as alterações nas propriedades de superfície relacionadas com adsorção de cada molécula são constantes, como não existem interações entre as espécies adsorvidas (SANDOVAL-IBARRA; LÓPEZ-CERVANTES; GRACIA-FADRIQUE, 2015).

Liu (2006) para facilitar o entendimento da isoterma de Langmuir primeiramente descreveu como a isoterma é derivada. Supondo que o adsorvente tem um número definido de sítios (n), e a ligação de cada adsorvato para cada sítio de ligação é semelhante, ou seja, os

sítios têm energia equivalente. Por exemplo, um adsorvato é ligado a um único sítio em um adsorvente:



em que A representa o adsorvato, B o adsorvente, e AB o complexo formado de A e B. Para a Equação (2), a constante de equilíbrio (K) pode ser expressa como:

$$K = \frac{[AB]}{[A].[B]} \quad (3)$$

De acordo com a definição da constante de equilíbrio, $[AB]$, $[A]$ e $[B]$ deve ser a concentração molar do respectivo composto na Equação (3). O número de mols de adsorvato ligados por mol de adsorvente (q) pode ser escrita de uma forma que:

$$q = \frac{[AB]}{[B] + [AB]} \quad (4)$$

Substituindo a Equação (3) pela Equação (4) tem-se:

$$q = \frac{K[A]}{1 + K[A]} \quad (5)$$

e a constante de dissociação $= \frac{1}{K}$

Se um adsorvente tem n sítios idênticos de ligação, a isoterma de adsorção pode ser considerada como sendo a soma dos valores para cada um dos locais de ligação, isto é:

$$q = n \frac{K[A]}{1 + K[A]} \quad (6)$$

A Equação (6) mostra que a capacidade de adsorção máxima teórica é n ($\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$). Multiplicando ambos os lados da Equação (6) pela razão de massa molar de adsorvato (M_A) e massa molar de adsorvente (M_B) resulta em:

$$\frac{M_A}{M_B} q = \frac{nM_A}{M_B} \frac{K[A]}{1+K[A]} \quad (7)$$

Sendo que o termo $(M_A / M_B) q$ é igual a Q , e o termo nM_A / M_B igual a Q_{max} , a Equação (7) torna-se:

$$Q = Q_{max} \frac{K [A]}{1+K [A]} \quad (8)$$

em que o símbolo Q representa a capacidade de adsorção, e Q_{max} é a capacidade máxima de adsorção. Portanto, a Equação (8) tem sido conhecida como a equação da isoterma de Langmuir. Deve ser enfatizado que $[A]$ nessa equação deve ser expressa como a concentração molar de adsorvato em equilíbrio.

Soares e Casagrande (2008) representam a isoterma de Langmuir como segue na Equação (9):

$$[]_{ads} = \frac{Ads_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (9)$$

em que:

$[]_{ads}$ = concentração adsorvida ($mg\ kg^{-1}$);

Ads_{Max} = capacidade máxima de adsorção após a formação de uma camada monomolecular do soluto sobre a superfície do adsorvente ($mg\ kg^{-1}$);

K_L = coeficiente de Langmuir, relacionado a afinidade do soluto pelo adsorvente ($L\ kg^{-1}$)

C_e = concentração de soluto na solução de equilíbrio ($mg\ L^{-1}$).

Segundo Nascimento et. al (2014) a Equação (9) é frequentemente rearranjada para outras formas lineares para determinar os valores de K_L e q_{max} :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max} C_e} \quad (10)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{max}} \quad (11)$$

$$q_e = q_{max} - \left(\frac{1}{K_L} \right) \frac{q_e}{C_e} \quad (12)$$

$$\frac{q_e}{C_e} = K_L q_{máx} - K_L q_e \quad (13)$$

Geralmente, as duas primeiras formas são as mais utilizadas. Alguns autores preferem a utilização do método não linear em vez do linear. No entanto, o método mais comum de determinação de parâmetros de isotermas é o da regressão linear usando variáveis transformadas; a qualidade do modelo dos dados experimentais é dada pela magnitude do coeficiente de correlação para a regressão. Quanto mais próximo da unidade melhor é a qualidade do modelo (NASCIMENTO et al., 2014).

3.5.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Herbert Max Finley Freundlich foi proposta em 1910, baseada em um modelo empírico que considera a adsorção em várias camadas sobre superfícies heterogêneas (CASTRO, 2009). Segundo Nascimento et al. (2014) o modelo proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas. Esse modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas. O modelo considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas.

A isoterma de Freundlich se aplica a fenômenos de adsorção que ocorrem com formação de multicamadas (fisiossorção), em que a quantidade de soluto adsorvido por massa aumenta gradualmente (LOSSO et al., 2002). Para esse modelo, o processo de adsorção deve ser puramente físico, não havendo associações ou dissociações das moléculas depois de adsorvidas, onde os valores de adsorção aumentam com a elevação da pressão ou concentração (PORPINO, 2009).

De acordo com Soares e Casagrande (2008) a equação da isoterma de Freundlich assume a forma:

$$[]_{ads} = K_F C_e^n \quad (14)$$

em que

$[]_{ads}$ = é a quantidade de soluto retida (mg kg^{-1})

C_e = a concentração do soluto na solução (mg L^{-1})

K_F = coeficiente de Freundlich (mg kg^{-1})

A equação de Freundlich foi originalmente introduzida admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constituem um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas do adsorvato (PORPINO, 2009). De acordo com Castro (2009), a equação de Freundlich sugere que a energia de adsorção decresce logaritmicamente à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo soluto, o que a diferencia da equação de Langmuir.

Sendo assim, a Equação (14) pode ser expressa na forma linearizada, tomando o logaritmo de cada lado, tornando-a:

$$\log[]_{ads} = \log K_F + n \log C_e \quad (15)$$

em que:

$[]_{ads}$: quantidade de soluto adsorvido (mg kg^{-1});

C_e : concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1});

n : constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

K_F : coeficiente de capacidade de adsorção de Freundlich (mg kg^{-1})

Na isoterma de Freundlich considera-se que alguns sítios são altamente energéticos e a ligação do soluto adsorvido se dá fortemente, enquanto alguns são muito menos energéticos e, conseqüentemente, a ligação se dá mais fracamente. Em geral, uma adsorção favorável tende a ter um valor de n (intensidade da adsorção) entre 1 e 10. Quanto maior o valor de n (menor valor de $1/n$), mais forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente. Por outro lado, quando o valor $1/n$ for igual a 1, isso indica que a adsorção é linear, ou seja, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção. Quando o valor de $1/n$ for maior do que a unidade, o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente, sugerindo que há uma forte atração intermolecular entre os dois (NASCIMENTO et al. 2014).

Semelhante à isoterma de adsorção Langmuir, a forma linear da equação (Equação 15) pode ser usada para avaliar se o processo de adsorção satisfaz a isoterma de Freundlich (se os resultados experimentais mostram linearidade apreciável) e para identificar as constantes. Geralmente, carvões ativados têm isotermas que obedecem ao modelo de Freundlich na faixa intermediária da pressão, sendo que em altas pressões e temperaturas baixas não obedecem a essa isoterma (CHUNG et al., 2015).

3.6 Carvão ativado

A crescente preocupação com a poluição dos cursos de água a partir de diferentes atividades antrópicas tem resultado em uma crescente procura por carvões ativados. Os carvões ativados têm sido utilizados em tratamentos como purificação, desodorização, desintoxicação, filtração, descoloração, desclorificação e para a remoção de substâncias orgânicas e inorgânicas. Assim, o carvão ativado tornou-se um produto de grande interesse nas mais diversas áreas, como alimentícia, farmacêutica, química, petrolífera, nuclear, automobilística, mineração, tratamento de água potável e água industrial (COUTO, 2009). Portanto, os carvões ativados são eficazes para a remoção de uma grande variedade de poluentes orgânicos e inorgânicos.

O carvão ativado é um material carbonáceo de estrutura porosa, com a presença de heteroátomos, principalmente oxigênio, ligados aos átomos de carbono (MACEDO, 2005). O excelente desempenho dos carvões ativados está relacionado com as estruturas porosas bem desenvolvidas, grande área superficial específica e a quantidade de grupos funcionais presentes em sua estrutura. A superfície do carvão ativado pode exibir características ácidas, básicas e/ou neutras, dependendo da presença de grupos funcionais em sua superfície (GE et al., 2015). Como o carvão ativado com grupos ácidos preferencialmente adsorve materiais básicos, e os carvões com grupos básicos tendem a adsorver materiais ácidos, pode-se entender que a natureza química da superfície do carvão ativado desempenha um papel importante em sua capacidade de adsorção (FENG et al., 2015).

Os carvões ativados são amplamente conhecidos por possuírem área superficial específica alta, que fornece uma porosidade bem desenvolvida. Os valores típicos variaram de 500 m²/g a 3000 m²/g (REFFAS et al., 2010). Segundo Mangueira (2014) todos os carvões ativados contêm micro, meso e macroporos em sua estrutura, mas a proporção relativa entre eles varia consideravelmente, dependendo do precursor e do processo de fabricação utilizado. Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), os carvões são classificados em:

- microporosos: com poros até 20 Å;
- mesoporosos: com poros de 20 a 500 Å
- macroporosos: com poros acima de 500 Å.

Inseridos na classificação de microporos, têm-se os ultramicroporos, que são aqueles com diâmetro menor que 10 Å. A caracterização do tamanho dos poros presentes nos carvões

é de grande importância, pois esse é um dos fatores que determinam o desempenho e a aplicação desses materiais (PEREIRA, 2010). Os carvões ativados são geralmente microporosos, proporcionando alta capacidade de adsorção de moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e diversos solventes. Porém devem também ter macro e mesoporos, importantes para a adsorção de moléculas grandes, além de servirem como meio de transporte (BRUM et al. 2008).

Carvões ativados podem ser fabricados a partir de uma variedade de matérias-primas, tais como madeira, endocarpo de coco, sementes, ossos de animais, petróleo, carvões minerais, plástico, pneus, lignita e material betuminoso (MANGUEIRA, 2014). O carvão ativado geralmente é produzido a partir de madeira, turfa (carvão fóssil) e carvão de pedra (brasa) (PEREIRA et al., 2008).

A vantagem da utilização do carvão ativado é devida principalmente a sua elevada capacidade de adsorção e tamanho de poros, as quais são reflexo de suas propriedades estruturais e abundância de seus precursores, respectivamente (GONÇALVES, 2013). Muitos resíduos lignocelulósicos, como casca de coco e casca de arroz, têm sido transformados em carvão ativado, minimizando problemas ambientais e tornando-se uma alternativa economicamente viável para o reaproveitamento de diferentes rejeitos industriais, os quais podem ser empregados como material precursor para a produção de carvões ativados (PEREIRA et al., 2008).

3.7 Material precursor para produção de carvão ativado

Atualmente, a utilização de resíduos agroindustriais na remoção de poluentes em compartimentos ambientais tem sido de grande interesse devido ao baixo custo do material, reciclagem de um resíduo e uma alternativa para remediação de águas contaminadas com produtos químicos, diminuindo assim os impactos ambientais (GONÇALVES, 2013).

De acordo com Gonçalves et al. (2007), vários tipos de materiais, tais como argilas, bagaço de cana, madeira e outros resíduos celulósicos têm sido estudados nos processos de adsorção de contaminantes orgânicos. Materiais provenientes de resíduos agrícolas, tais como pó de coco, casca de arroz, palha de trigo, casca de avelã, casca de nozes, foram utilizados para a preparação de carvão ativado, cujos adsorventes possibilitaram a remoção de corantes e outros poluentes provenientes de águas residuais (BORAH et al., 2015).

No entanto, para verificar se um material pode ser aplicado como um adsorvente é necessário entender os aspectos fundamentais das suas propriedades físicas e químicas, assim

como a influência dos parâmetros médios (pH, tempo de contato) sobre a capacidade de adsorção do material (JORGETTO et al. 2015). Um precursor ideal deve ter uma matriz estável e insolúvel, que oferece locais abundantes de ligação (sítios ativos) que facilitam a adsorção (TAN et al., 2015).

Pereira et al. (2008) utilizaram como material precursor um rejeito agrícola, a casca proveniente da despolpa de café, muito abundante no Brasil e que possui uso limitado como fertilizante e no enriquecimento de ração animal. Herazo, Romero e Anaguano (2011) avaliaram a capacidade adsorvente da casca de arroz na remoção de corantes. O material mostrou-se eficiente na remoção dos corantes, o que pode estar associado ao alto teor de celulose (60,72%) e hemicelulose (16,28%), que possuem alta capacidade de adsorção.

Souza (2012) utilizou a lama vermelha, resíduo gerado em larga escala na produção de alumínio, como meio adsorvedor do corante Reativo Blue 19. Os resultados mostraram-se promissores, sendo que a lama vermelha ativada com nitrato de cálcio a 500 °C apresentou uma capacidade máxima de adsorção de 476,2 mg g⁻¹, e o carvão ativado com peróxido de hidrogênio apresentou uma capacidade de adsorção de 454,5 mg g⁻¹ a 500 °C. Sendo assim, a lama vermelha apresenta-se como um adsorvedor alternativo e de baixo custo com elevado potencial para uso no tratamento de efluentes têxteis.

Niedersberg (2012) avaliou a casca do tungue, resíduo da extração de óleo para a produção de biodiesel e outros produtos químicos, como material precursor para produção de carvão ativado. Os estudos mostraram que o material adsorvente carbonizado e previamente tratado com ZnCl₂, promoveu a remoção de cerca de 72% do corante azul de metileno. Gonçalves et al. (2007) prepararam carvões a partir do resíduo da produção de erva-mate e o material foi testado na remoção de compostos orgânicos em água. As isoterma de adsorção mostraram que os carvões apresentam potencial para utilização como adsorvente para compostos orgânicos, tais como o corante têxtil vermelho reativo (16 mg g⁻¹), o corante azul de metileno (230 mg g⁻¹) e para o herbicida atrazina (35 mg g⁻¹). Arim et al. (2014) investigaram a biomassa do bagaço dos frutos de *Butia quaraimana* (Arecaceae), como material adsorvente do corante catiônico azul de metileno. Os resultados mostraram que a aplicação dessa biomassa vegetal é viável para o tratamento de efluente à base do azo corante azul de metileno, exigindo uma baixa dosagem de biomassa e um curto tempo de contato para se obter um bom rendimento na remoção do corante.

Vasques et al (2011) avaliaram um adsorvente alternativo produzido a partir de lodo do processo de tratamento de efluentes têxteis na adsorção de corantes reativos mono e bifuncionais. O lodo foi obtido de uma indústria de beneficiamento têxtil da região de

Blumenau (SC), o qual foi empregado na adsorção após passar por etapas de ativação térmica e química. Os três corantes utilizados foram C.I. Reactive Orange 16, C.I. Reactive Red 2 e C.I. Reactive Red 141. Os resultados mostraram que a quantidade máxima de corante adsorvida por unidade de massa de adsorvente nas melhores condições adsorptivas para os corantes RO16, RR2 e RR141 foi de 81,3, 53,5 e 78,7 mg g⁻¹, respectivamente. Sendo assim, a utilização de adsorventes à base de lodo de indústrias têxteis também é eficaz na adsorção de corantes.

3.7.1 Resíduos da produção de farinha de trigo

Com relação aos resíduos da produção de farinha de trigo, objeto desse trabalho, ainda não se tem estudos sobre a utilização desse material como precursor para a produção de carvão ativado. O trabalho mais próximo foi o de Freitag (2013) que utilizou rama de mandioca como material adsorvente do corante azul de metileno. A capacidade máxima de adsorção do material foi de 90,1 mg g⁻¹, valor próximo ao encontrado para outras biomassas estudadas como adsorventes na literatura. Desta forma, a rama da mandioca apresentou-se como um bom adsorvente na adsorção do corante azul de metileno.

Os resíduos da produção de farinha de trigo foram escolhidos por serem uma fonte de carbono, os quais são uma mistura heterogênea de compostos provenientes da parede celular como celulose, hemicelulose, lignina e xilanos complexos (LEÃO, 2013). Além disso, o material, que é um resíduo, poderá ser utilizado no tratamento de efluentes industriais, agregando valor ao material.

3.8 Processos de ativação do carvão ativado

Os carvões ativados preparados convencionalmente apresentam microporos, implicando na necessidade de tratamentos específicos que favoreçam a formação de poros mais largos, acessíveis a moléculas maiores (MACEDO, 2005). O processo de ativação dos carvões ativados envolve basicamente a carbonização e a ativação. A carbonização é o tratamento térmico do material precursor em temperatura superior a 200 °C, em que elementos e gases voláteis (CO, H₂, CO₂ e CH₄) são eliminados da matéria-prima de origem, produzindo um material com uma estrutura porosa primária que favorece a ativação posterior (CLAUDINO, 2003).

A ativação consiste em submeter o material a reações secundárias, visando o aumento da área superficial. O processo de ativação será, então, responsável pelo aumento do diâmetro dos poros menores e desobstrução e criação de novos poros nos materiais (RODRÍGUEZ-REINOSO; MOLINA-SABIO, 1998). No processo de preparação do carvão ativado, os dois métodos mais utilizados são as ativações químicas ou físicas. A ativação química tem sido objeto de diversos estudos e apresenta algumas vantagens, como por exemplo, uso de menor temperatura de pirólise, maior rendimento e obtenção de material com maior área superficial. (PEREIRA et al., 2008).

Na ativação química, o material precursor é impregnado com um reagente químico e, em seguida, é aquecido para carbonização em uma atmosfera inerte. Agentes químicos ajudam a desenvolver a porosidade do carvão ativado por meio de desidratação e degradação. Após a impregnação do precursor com o agente químico e do tratamento térmico, o agente de impregnação e os seus sais são removidos por lavagem com ácido/base e água. A ativação química é considerada mais vantajosa, pois pode produzir carvões ativados com maior rendimento e estrutura dos poros mais desenvolvidos. Além disso, a temperatura de operação e tempo de contato são menores do que na ativação física (YORGUN; YILDIZ, 2015).

A ativação física desenvolve os poros do material precursor, aumentando a área superficial, através da carbonização da matéria-prima a uma temperatura de 700-1.000 °C, sob fluxo de vapor de água, gás oxidante, dióxido de carbono ou ar atmosférico, usados individualmente ou combinados. Na ativação química, o precursor é saturado com um agente ativador, com propriedades ácidas tais como H_3PO_4 , HCl , H_2SO_4 , ZnCl_2 , ou com propriedades básicas como KOH e NaOH (GAO et al., 2015). Em meio a esses agentes ativantes, o ZnCl_2 é o reagente mais utilizado na preparação de carvão ativado; porém, apesar de permitir um bom desenvolvimento de poros, apresenta elevado custo e exige elevadas temperaturas nas ativações, em média de 700 °C (PEREIRA et al., 2008).

Souza (2012) utilizou a lama vermelha, resíduo gerados em larga escala na produção de alumínio, através da combinação do tratamento químico (peróxido de hidrogênio e nitrato de cálcio) e térmico (400 °C e 500 °C). Os resultados mostraram que a área superficial da lama vermelha “*in natura*” aumentou de $15,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para: $44,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, lama vermelha ativada com nitrato de cálcio na temperatura de 400 °C; $39,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, lama vermelha ativada com nitrato de cálcio na temperatura de 500 °C; $57,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, lama vermelha ativada com peróxido de hidrogênio na temperatura de 400 °C; $45,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, lama vermelha ativada com peróxido de hidrogênio na temperatura de 500 °C. Nesse caso, pode-se observar que a ativação química e física leva a um aumento da área superficial específica.

Macedo (2005) desenvolveu um carvão ativado mesoporoso, utilizando o pó residual do beneficiamento do mesocarpo do coco, e empregando como agente ativador ZnCl_2 ou CH_3COONa em solução ou em fase sólida. Os resultados das isotermas de adsorção e distribuição de poros mostraram que o carvão ativado preparado, utilizando o ZnCl_2 em fase sólida apresentou, além de uma estrutura predominantemente mesoporosa, a mais elevada área superficial ($1.884 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), em comparação aos outros carvões ativados obtidos. Niedersberg (2012) também utilizou ZnCl_2 como agente ativante da casca de tunge, o material precursor para produção do carvão ativado. Os estudos mostraram que após o tratamento químico, a área superficial aumentou de $340,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para $2.201,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, facilitando a adsorção das moléculas do corante.

Pereira et al. (2008) realizaram estudos utilizando como material precursor a casca da despulpa de café e como agente ativante FeCl_3 , um agente pouco empregado no preparo de carvão ativado (de menor custo, comparado aos comumente utilizados). No estudo foram utilizadas baixas temperaturas durante o processo de ativação, uma vez que FeCl_3 é descrito na literatura como agente ativante; porém, empregando elevadas temperaturas. Os resultados mostraram que a área superficial específica do carvão ativado, após passar por processos de ativação teve valores superiores a $900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, ou seja, uma elevada área superficial específica e com grande potencial de ser empregado na retenção de gases, devido aos poros extremamente pequenos e uniformes que foram formados.

Gao et al. (2015) avaliaram a utilização de *Enteromorpha prolifera*, um tipo de alga com alto teor de carbono, e como precursor para a preparação de carvão ativado, utilizando aluminato de sódio, e como agente de ativação o ácido brilhante escarlate. Os resultados obtidos mostraram que o carvão apresentou uma área superficial de $1.374,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e um volume de poro de $1.150 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. O carvão ativado apresentou bom desempenho de adsorção para ácido brilhante escarlate (GR), cuja capacidade de adsorção foi de 1.000 mg g^{-1} .

Borah et al. (2015) realizaram estudos para a produção de carvão poroso através de folhas de chá (*Camelia sinensis*), empregando tratamento termoquímico e ácido fosfórico como agente de ativação. O carvão ativado produzido apresentou área superficial e volume dos poros de $2.054,49 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $1.747 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. O estudo revelou que a produção desse carvão ativado é uma alternativa de baixo custo, de grande área superficial e eficiente na remoção de corantes.

4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

Os experimentos foram realizados nos Laboratórios de Tecnologia Ambiental (LATAM) da Universidade de Caxias do Sul, e nos Laboratórios de Controle de Qualidade e Físico-Química da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões (URI), Campus de Frederico Westphalen.

4.1 Coleta dos resíduos da produção de farinha de trigo e preparação dos carvões ativados

4.1.1 Coleta dos resíduos

Para a produção do carvão ativado foram utilizadas amostras de resíduos provenientes da produção da farinha de trigo, como a palha (PAL), a casca (CAS), o trigo (TRI) e o pó de filtro (PF) (Figura 5).

A palha foi coletada na pré-limpeza do trigo, assim que chega ao moinho antes do processamento, onde também são removidos pó, palha, insetos, outros tipos de grãos, peças metálicas, pedras, pedaços de papelão e madeira (PINTO, 2010). A casca (rica em fibras, minerais e vitaminas) foi coletada no processo de moagem, a qual constitui o subproduto denominado farelo. Após a segunda limpeza do trigo, a amostra de trigo foi coletada, sendo que essa amostra era proveniente de grãos de trigo murchos e quebradiços, que não seriam utilizados na produção de farinha. Já o resíduo denominado como pó de filtro, foi amostrado do processamento da farinha semi-acabada até o envase da mesma, o qual era proveniente de todo o resíduo do chão da fábrica, que depois de aspirado ficava retido nos filtros do aspirador de pó, onde era coletado.

Os materiais percussores, após serem coletados, foram moídos com gral e pistilo, e depois de moídos foram peneirados com uma peneira com abertura de 300 mesh, permitindo uma mesma classe de tamanhos.

seguida, as amostras foram colocadas em Erlenmeyers sob agitação magnética por 20 min. Transcorrido esse tempo foi feita a lavagem da amostra com água gelada, para retirada do peróxido de hidrogênio passando por um filtro com auxílio da bomba a vácuo. Após a filtração, as amostras foram colocadas em uma estufa de 100 °C para secagem. Depois de secas, as amostras foram armazenadas em dessecador sob vácuo até o momento das análises e dos ensaios de adsorção.

Tabela 1 – Tipos de amostras de carvão ativado segundo o material precursor e a temperatura de ativação

Amostra	Material precursor do carvão ativado	Temperatura (°C)
PAL350	Palha	350
PAL450	Palha	450
PAL550	Palha	550
PAL650	Palha	650
CAS350	Casca	350
CAS450	Casca	450
CAS550	Casca	550
CAS650	Casca	650
TRI350	Trigo	350
TRI450	Trigo	450
TRI550	Trigo	550
TRI650	Trigo	650
PF350	Pó de filtro	350
PF450	Pó de filtro	450
PF550	Pó de filtro	550
PF650	Pó de filtro	650

4.2 Caracterização do carvão ativado

4.2.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A identificação dos principais grupos funcionais das amostras de carvão ativado foi realizada por espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), localizado no Laboratório de Controle de Qualidade da URI (Campus de Frederico Westphalen). Os espectros foram registrados em um espectrofotômetro PERKIN ELMER SPECTRUM ONE FTIR, com uma resolução nominal de 4 cm⁻¹ e dentro da faixa espectral compreendida entre 4000 e 400 cm⁻¹. A pastilha utilizada na análise foi preparada na proporção de 5 mg de amostra para 95 mg de KBr (grau espectroscópico).

4.2.1 Análise termogravimétrica

A estabilidade térmica das amostras de carvão ativado foi avaliada em um analisador termogravimétrico SHIMADZU TG-50 no Laboratório de Polímeros (LPOL) da UCS. A amostra (~10 mg) foi analisada sob atmosfera inerte de N₂ com fluxo de 50 mL min⁻¹, utilizando-se um porta-amostra de platina aquecido de 25 a 900°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹.

4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das amostras de carvão ativado foi avaliada por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras, antes de serem analisadas, foram previamente depositadas sobre uma plataforma de alumínio, utilizando uma fita de carbono de dupla face e, em seguida, recobertas com uma fina camada de ouro por 3 min. As imagens foram obtidas em um microscópio eletrônico SHIMADZU SSX-550, localizado no Laboratório Central de Microscopia (LCMIC) da UCS, operando com um feixe de elétrons de 15 kV.

4.2.4 Determinação da Área Superficial Específica, Volume e Raio dos Poros

A determinação da área superficial específica, assim como das demais informações acerca da porosidade das amostras de carvão ativado, foi realizada através do método de Barret, Joyner e Halenda (BJH) em um analisador de área superficial NOVA da QUANTACHROME INSTRUMENTS (modelo 1200e), no Laboratório de Energia e Bioprocessos (LEBIO) da Universidade de Caxias do Sul.

Anteriormente ao procedimento de degaseificação fez-se necessário a preparação das amostras de carvão ativado em forno do tipo mufla, durante o período de 3 h e a 350 °C. Posteriormente, conduziu-se a etapa de degaseificação. A degaseificação tem a finalidade de remover interferentes presentes na superfície do sólido em análise. Esse procedimento foi conduzido sob vácuo e a 380 °C, por um período de 20 h. Finalmente, conduziu-se a análise.

O processo de adsorção/dessorção de nitrogênio foi conduzido a -196,15 °C. Os dados foram obtidos através das isotermas de adsorção e de dessorção de N₂ pelo carvão ativado a -196,15 °C.

4.3 Ensaios de adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados em triplicata de acordo com a metodologia adaptada de Gonçalves et. al (2007). Os fluxogramas dos ensaios de adsorção com os corantes azul de metileno e índigo carmim estão representados nas Figuras 6 e 7. Primeiramente, colocaram-se 0,30 g de amostra de um dos carvões produzidos (Tabela 1) e 50 mL de solução de azul de metileno nas concentrações de 5, 10, 20, 30, 50 e 70 mg L⁻¹ em Erlenmeyers de 250 mL. Esses Erlenmeyers foram colocados sob agitação a uma velocidade de 200 rpm, com o auxílio de um agitador magnético por 6 h. Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente (25 °C), no pH normal da solução (aproximadamente 5,0). Após cada tempo de agitação, aproximadamente 1,0 mL das soluções eram transferidas dos Erlenmeyers para os tubos de ensaios com auxílio de uma micropipeta. Em seguida, eram colocados em uma centrífuga a uma rotação de 3.500 rpm durante 20 min para a separação do carvão. A leitura da absorbância das soluções foi realizada em um espectrofotômetro da SHIMADZU (modelo UV - 1800) no comprimento de onda de 645 nm. O mesmo procedimento foi repetido com todas as amostras de carvão ativado para o índigo carmim (nas mesmas concentrações e no mesmo tempo).

Antes de realizar os testes de adsorção foi determinada a concentração de equilíbrio, ou seja, a concentração na qual ocorre a máxima adsorção. Para isso, as concentrações dos dois corantes foram monitoradas ao longo do tempo (de 1 a 7 h). Depois de determinada a concentração de equilíbrio, foi possível avaliar a porcentagem de corante adsorvida (% Ads) no tempo de equilíbrio, utilizando a Equação (16):

$$\% Ads = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \cdot 100 \quad (16)$$

em que,

C_i = a concentração inicial da solução (mg L⁻¹);

C_e = a concentração que permanece em solução no equilíbrio (mg L⁻¹).

Finalmente, foram construídas as isotermas de adsorção para os corantes azul de metileno e índigo carmim, nas diferentes amostras de carvão. Os dados experimentais obtidos para as amostras foram ajustados, utilizando-se os modelos de Langmuir e Freundlich na forma linearizada.

Figura 6 - Fluxograma do ensaio de adsorção com o corante azul de metileno

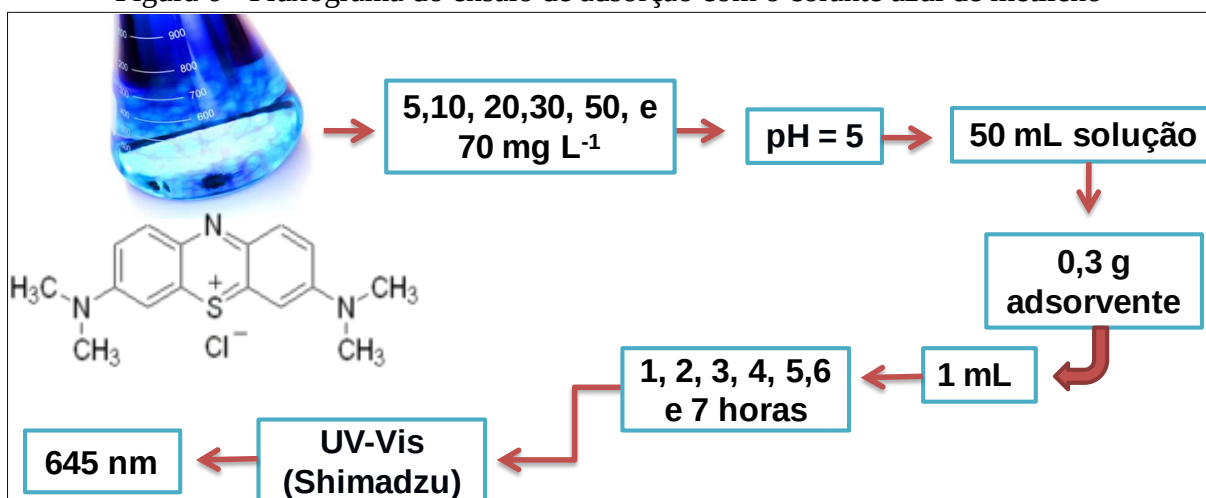
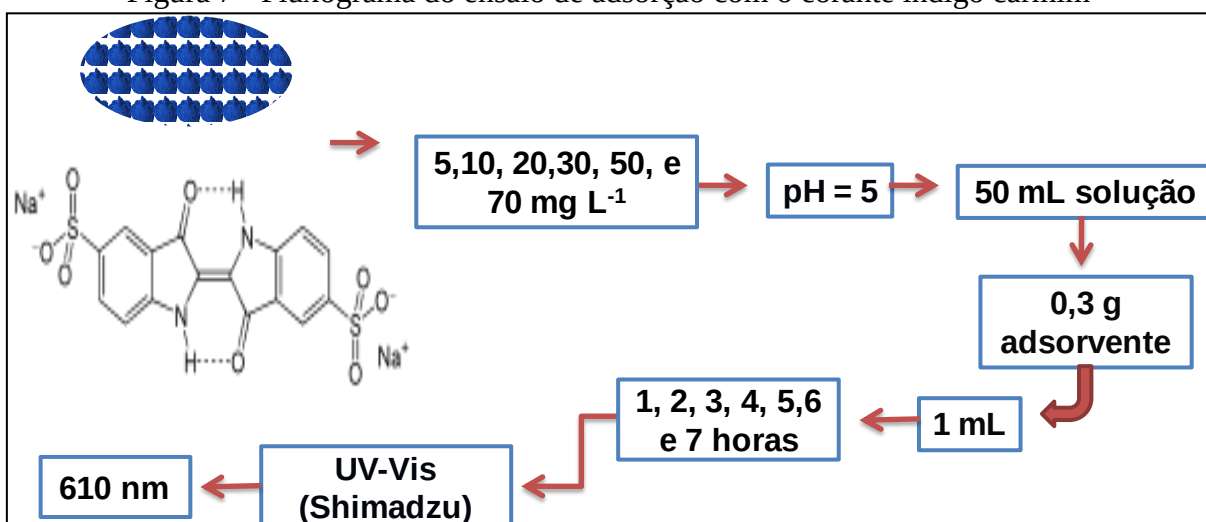


Figura 7 - Fluxograma do ensaio de adsorção com o corante índigo carmim



5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Produção de carvão ativado com as amostras de casca e pó de filtro

Nesta seção foi avaliada a utilização de resíduos da produção de farinha de trigo, como a casca e pó de filtro para a produção de carvão ativado. Para isso, os materiais foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), análise termogravimétrica (TG), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a análise de área superficial específica pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Além disso, após a caracterização do material foi estudada a capacidade de adsorção do material pelos corantes índigo carmim e azul de metileno utilizando as isothermas de Langmuir e Freundlich.

Os resultados foram promissores, pois foi possível observar nos resultados de caracterização e termogravimétricos a completa carbonização dos carvões ativados produzidos, levando a degradação térmica da celulose, hemicelulose e lignina. Os carvões apresentaram morfologia bastante heterogênea, com área superficial específica maior que outros relatos utilizando o mesmo método de ativação (SOUZA, 2012). O modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou aos ensaios realizados com as amostras de carvão e os corantes azul de metileno e índigo carmim. A capacidade de adsorção das amostras pode estar associada com a presença de mesoporos nos carvões e a afinidade dos sítios ativos do carvão com o adsorvato. Os resultados para as amostras de carvão ativado produzidas a partir das amostras de resíduo de casca e pó de filtro encontram-se detalhados no artigo submetido a revista Bioresource Technology (conforme comprovante abaixo).



[Contact us](#)  [Help ?](#)



Maintenance outage on 10 December 2017 ... [more](#)

[home](#) | [main menu](#) | [submit paper](#) | [guide for authors](#) | [register](#) | [change details](#) | [log out](#)

Username: cassianecheffer@yahoo.com.br
 Switch To: [Author](#) ▼ Go to: [My EES Hub](#)

Version: EES 2017.12

Submissions Being Processed for Author Cassiane Cheffer Vendruscolo, Masters

 Page: 1 of 1 (1 total submissions)
 Display results per page.

**PRODUCTION OF ACTIVATED CARBON FROM WASTES OF HUSK AND
FILTER POWDER FROM WHEAT FLOUR PRODUCTION, FOR ADSORPTION
OF INDIGO CARMINE AND BLUE METHYLENE DYES**

Cassiane Cheffer Vendruscolo^{a,*} e Lademir Luiz Beal^a

^aÁrea do Conhecimento de Ciências Exatas e Engenharias, Universidade de Caxias do Sul,
95070-560 Caxias do Sul – RS, Brasil

*e-mail: cassianecheffer@yahoo.com.br

In this work was evaluated the adsorption capacity of activated carbon samples prepared from wheat flour production residues: husk and filter powder. The residue samples were activated at different temperatures and using hydrogen peroxide. Activated carbons were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Thermogravimetric, Scanning Electron Microscopy and specific surface area using the Brunauer-Emmett-Teller method. Activated carbons samples were evaluated through adsorption studies to remove dyes, methylene blue and indigo carmine. The characterization results evidenced the complete carbonization of the carbons. A larger specific surface area was found for a sample CAS550 (296.026 m² g⁻¹). A structure of the activated carbons is constituted by mesopores. In relation to adsorption, the isotherm that best fit the experimental data was Freundlich. A sample with the highest adsorption capacity for the dyes was PF450 (5.569.3 mg kg⁻¹). Finally, the activated carbons produced were good adsorbents for dye removal, allowing the reuse of waste.

Keywords: Residues, activated carbon, dyes, adsorption

1 INTRODUCTION

1.1 Removal of organic contaminants

Good environmental planning, considering actions aimed at sustainable development, which includes methods of preservation and environmental remediation, is fundamental for industrial development to be advantageous and does not entail risks to the environment. Thus, the most diverse areas of research, together with current environmental laws, seek to develop new waste treatment processes that aim at environmental preservation, as well as the improvement of existing ones, in order to combine efficiency with economic viability.

In the treatment of industrial effluents, various types of physical, chemical or microbiological processes can be used. However, the ideal treatment for each type of effluent is indicated according to the pollutant load and the presence of contaminants from the industry that generated it (Awaleh and Soubaneh, 2014). In the case of industries from the textile sector, the generated effluents are quite complex and may contain a wide variety of chemical compounds, such as dyes, dispersants, acids, bases, salts, detergents, humectants, oxidants, among others (Hamid et al., 2017).

Effluents containing dyes are very difficult to treat due to the high concentration of organic matter, suspended solids and toxic compounds, besides the easy identification of the waste by its color. The main techniques currently available for discoloration of tailings waters mainly involve adsorption, precipitation, chemical degradation, electrochemical and photochemical and biodegradation processes (Vijayaraghavan et al., 2013).

1.2 Adsorption

Adsorption has been reported as a suitable method for treating effluents containing dyes as a process of easy operation, easily applicable and cost effective (Tan et al., 2015). Adsorption is a physical-chemical process that occurs on the surface of the adsorbent, so the higher the contact surface the more favorable the adsorption, assuming that the Van der Waals forces are evenly distributed. For this reason, the adsorbents are usually solid and composed of porous particles (Ross, 2012).

Adsorption isotherms are mathematical equations used to describe quantitatively the adsorption of solutes by solids at constant temperatures. An adsorption isotherm shows the amount of a certain solute adsorbed by an adsorbent surface, as a function of the equilibrium

concentration of the solute. Isotherms are based on data that is specific to each system, and should be determined for each application (Ayawei et al., 2017).

Among the models that describe adsorption isotherms, the best known are Langmuir and Freundlich models. Its major uses are due to the fact that the maximum adsorption capacity of the material (Langmuir model) and ability to describe the behavior of the experimental data are predicted. In addition, the fact that they present two parameters makes it easier to use them, considering that equations of isotherms involving three or more parameters are hardly used because they require the development of non-linear methods (Gao et al., 2013).

1.2.1 Langmuir isotherm

Langmuir established three principles to describe the adsorption: formation of a monolayer of adsorbed molecules; all surface sites are also likely to be occupied; no interaction between adsorbed molecules (Sandoval-Ibarra et al., 2015). The model is based on the hypothesis of movement of adsorbed molecules on the surface of the adsorbent, so that as more molecules are adsorbed a uniform distribution occurs. This distribution forms a monolayer that covers the entire surface, establishing a dynamic balance of adsorption with equality where each site adsorbs only one molecule, without there being interactions among the adsorbed molecules (Bolis, 2013). The equation proposed by Langmuir assumes that adsorption occurs in monolayer.

The Langmuir isotherm is represented as follows in Equation (1) (Mouta et al., 2008):

$$[]_{ads} = \frac{Ads_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

where:

$[]_{ads}$ = adsorbed concentration (mg kg^{-1});

Ads_{Max} = maximum adsorption capacity after the formation of a monomolecular layer of the solute on the surface of the adsorbent (mg kg^{-1});

K_L = Langmuir coefficient, related to the affinity of the solute for the adsorbent (L kg^{-1})

C_e = concentration of solute in the equilibrium solution (mg L^{-1}).

1.2.2 Freundlich isotherm

The model proposed by Freundlich was one of the first to equate the relationship between the amount of adsorbed material and the concentration of the material in the solution in a model with empirical characteristics. This empirical model can be applied to non-ideal systems on heterogeneous surfaces. The model considers the heterogeneous solid, while applying an exponential distribution to characterize the various types of adsorption sites, which have different adsorptive energies (de Sá et al., 2017). The Freundlich isotherm applies to adsorption phenomena that occur with multilayer formation (physisorption), in which the amount of solute adsorbed by mass increases gradually (Tan et al., 2015).

The Freundlich isotherm is represented in the linearized form as follows in Equation (2) (Mouta et al., 2008):

$$\log[]_{ads} = \log K_F + n \log C_e \quad (2)$$

where:

$[]_{ads}$: solute adsorbed (mg kg^{-1});

C_e : equilibrium concentration in solution (mg L^{-1});

n : constant related to surface heterogeneity;

K_F : coefficient of adsorption capacity of Freundlich (mg kg^{-1})

1.3 Activated carbon

Activated carbon is a carbonaceous material of porous structure, with the presence of heteroatoms, mainly oxygen, attached to the carbon atoms (Alabadi et al., 2015). The excellent performance of the activated carbons is related to well developed porous structures, large specific surface area and the number of functional groups present in their structure (Ge et al., 2015).

Activated carbon is usually produced from wood, peat (fossil coal) and hard coal (ember). Materials from agricultural residues, such as coconut powder, rice husk, wheat straw, hazelnut shell, nut shell, were used for the preparation of activated charcoal. The use of these materials for the production of activated carbon reduces environmental problems, making it an economically viable alternative for the reuse of different industrial waste, which can be

used as precursor material for the production of activated carbon, whose adsorbents made possible the dye removal and other pollutants from waste water (Borah et al., 2015)

Considering the need for new applications for waste from different processes, the objective of this work was to evaluate the use of residues from the production of wheat flour (husk and filter powder) as precursor material for the production of activated carbon. For this, the materials were characterized and activated physically and chemically. After adsorption of the activated carbon the indigo carmine and methylene blue dyes were adsorbed using the Langmuir and Freundlich isotherms.

2 MATERIAL AND METHODS

2.1 Collection of waste and preparation of activated carbon

Samples of residues from the production of wheat flour, such as husk (CAS), and filter powder (PF) were used for the production of activated carbon. The percussive materials were milled and sieved with a 300 mesh screen. Samples of the precursor material were oven dried at 110 ° C for 24 hours.

Initially the physical activation was performed, for which 100 g of the samples were charized in a muffle at temperatures of 350, 450, 550 and 650 ° C for 3 h. After the physical activation, the chemical activation of the samples was performed, adding 200 mL of hydrogen peroxide solution (20% v / v) to the carbonized samples. . The samples were then placed in Erlenmeyer flasks with magnetic stirring for 20 min. After this time the sample was washed with ice water, for the removal of hydrogen peroxide, and vacuum filtration. After filtration, the samples were placed in a 100 ° C oven for drying. After drying, the samples were stored in a desiccator until analysis and adsorption tests (De Souza et al., 2013).

2.2 Characterization of materials

The charcoals were characterized by infrared spectroscopy with Fourier transform (FT-IR) in a PERKIN ELMER SPECTRUM ONE FTIR equipment, and thermogravimetric analysis (SHIMADZU TG-50) in an air flow with a heating rate of 10 °C min⁻¹. The morphology of the materials was studied by scanning electron microscopy (SEM) in a SHIMADZU SS-550 equipment. The determination of the specific surface area, as well as other information on the porosity of the activated carbon samples, was performed by the

method of Barret, Joyner and Halenda (BJH) on a QUANTACHROME INSTRUMENTS NOVA surface area analyzer (model 1200e).

2.3 Adsorption tests

O The adsorption capacity tests were done in triplicate from solutions of two dyes, methylene blue and indigo carmine, at the concentrations of 5, 10, 20, 30, 50 and 70 mg L⁻¹. The experiments were performed at ambient temperature (25 °C). The pH was maintained at the normal pH of the solution (pH 5) using a buffer (acetic acid / sodium acetate). To obtain the adsorption isotherms, 50 mL of the dye solution and 0.3 g of the adsorbent were transferred to a 250 mL Erlenmeyer flask. These Erlenmeyers were shaken at a speed of 200 rpm with a magnetic stirrer for 1 h. After, approximately 1.0 mL of the solutions were transferred from the Erlenmeyers to the test tubes with a micropipette. They were then placed in a centrifuge at a rotation of 3,500 rpm for 20 min for charcoal separation. The absorbance reading of the solutions was performed on a SHIMADZU spectrophotometer. A leitura da absorvância das soluções foi realizada em um espectrofotômetro da SHIMADZU (UV-1800 model) at wavelength (λ_{max}) of 645 nm for methylene blue and 610 nm for indigo carmine. The experimental data obtained for the samples were adjusted using the linear models of Langmuir (Equation 1) and Freundlich (Equation 2). Adapted from Gonçalves et al.(2007).

3 RESULTS AND DISCUSSION

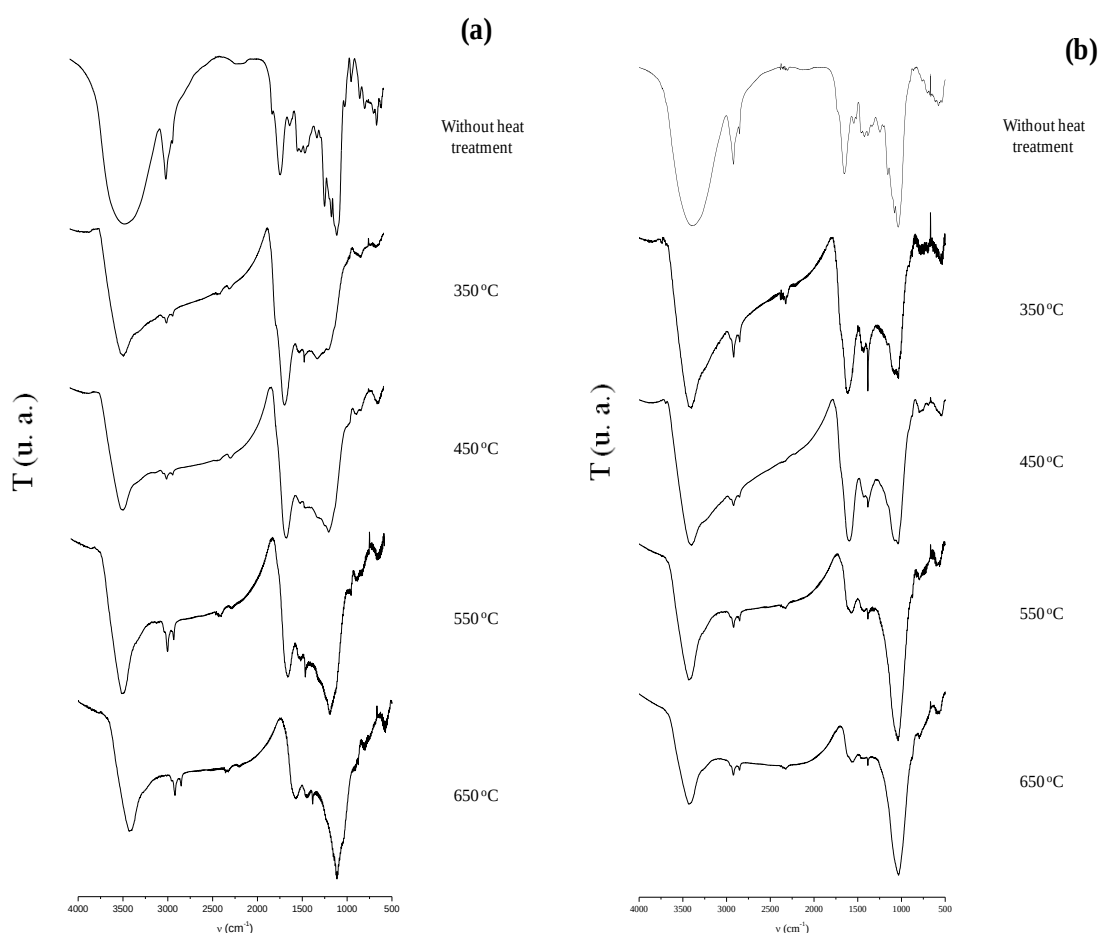
3.1 Infrared Spectroscopy with Fourier Transform (FTIR)

The FT-IR spectra of precursor materials (husk and filter powder) and activated carbons obtained at different temperatures can be observed, respectively, in Figures 1 (a,b). The charcoal samples showed very similar spectra in the presence of groups functionally absorbing infrared radiation, such as hydroxyls, aromatic rings and aliphatic ethers.

The precursor materials (untreated) had wide and intense O-H bands in the region of 3,250-3,600 cm⁻¹, typical of water, which may be related to the moisture of the precursor material. In the case of charcoal samples, the absorption occurred in the range of 3,320-3,500 cm⁻¹ of the spectrum, which may be associated with deformation of the O-H bond characteristic of alcohols (Silverstein et al., 2005). The absorption in the range of 1,150-1,103 cm⁻¹ of the spectrum may be associated with the asymmetric axial deformation of C-O-C of aliphatic ethers, which had an increase with increasing temperature, especially for the filter

powder sample (Figure 1- b), in which hydrogen atoms of the water molecule, and which were present in samples of precursor materials (untreated), may have been replaced by hydrocarbon-derived radicals, leading to the formation of ethers on the surface of the adsorbent. These absorbances in the spectrum associated with the functional groups containing oxygen seem to indicate that chemical activation may have occurred with the H_2O_2 activating agent.

Figure 1. FT-IR spectra of the samples (without and with different heat treatments): a) husk b) filter powder



In the FT-IR spectra it was also possible to observe the complete carbonization of the material by the absence of some bands at higher activation temperatures, especially those corresponding to the asymmetric axial deformation of the CH bond of $-\text{CH}_3$ and $-\text{CH}_2$ groups by approximately $2,900\text{ cm}^{-1}$. The absorption in the spectrum of samples of precursor material (untreated) at approximately $1,440\text{ cm}^{-1}$ corresponds to the symmetrical axial deformation of the carboxylate anion ($-\text{COO}^-$) and to the angular deformation of the C-H bond of $-\text{CH}_3$ and -

CH₂ groups, which also was not observed at higher activation temperatures (Silverstein et al., 2005).

The absorption at 1611 cm⁻¹ in the spectra of precursor materials decreases as the activation temperature increases, shifting to approximately 1,530 cm⁻¹, which can be attributed to vibrations of aromatic rings, typical of carbonaceous material (Gómez-Serrano et al., 1999). The increase in the activation temperature also caused changes in the carbon samples, such as the reduction of the band associated with the vibrations of aromatic rings, which are typical of carbonaceous material. As can be seen, this band disappears almost completely in the FT-IR spectra of the filter powder sample (Figure 1-b). Therefore, the increase in temperature led to changes in the structure of materials due to carbonization.

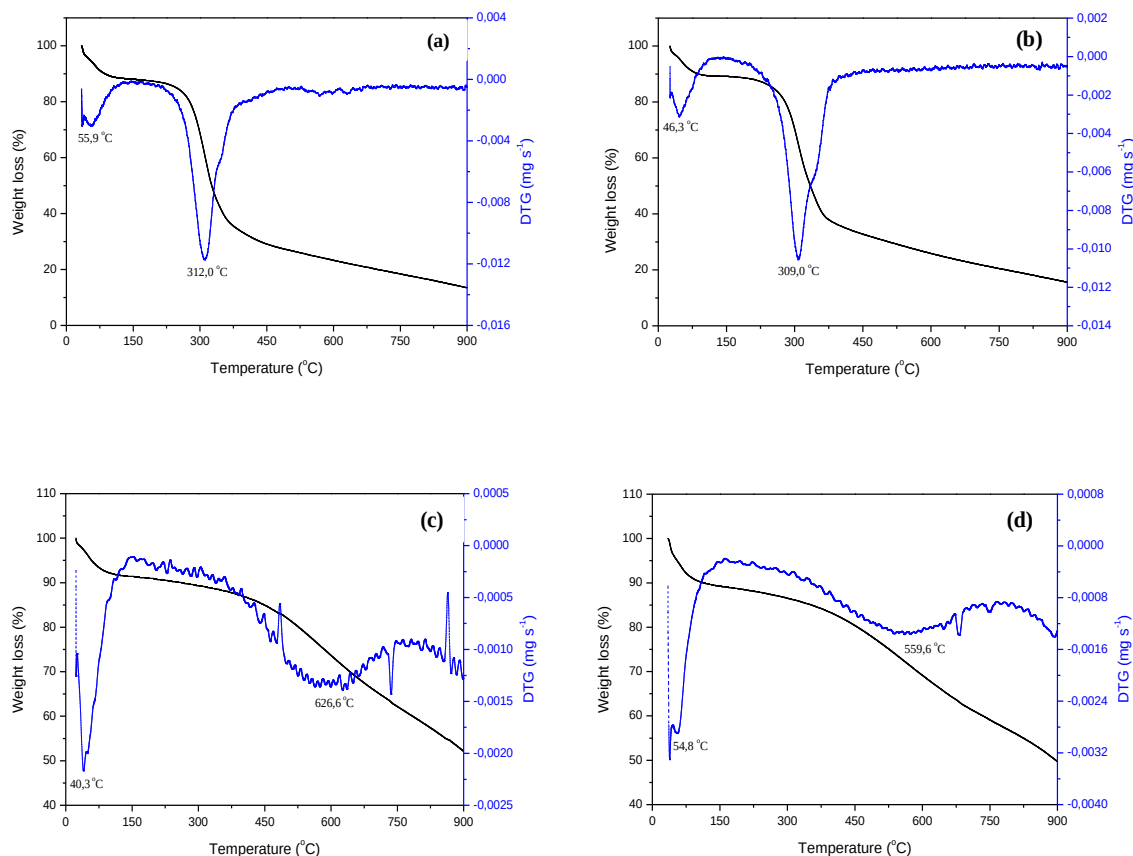
3.2 Thermogravimetric analysis

The results of thermogravimetric characterization are of the activated samples at the temperature of 450 °C, since these samples were the ones that presented the best capacity of adsorption in relation to the dyes methylene blue and indigo carmine.

The TG and DTG curves of the husk precursors and filter powder are shown in Figure 2 (a, b), as well as the samples of activated carbon produced (c,d). In general, the samples of precursor materials are degraded almost entirely in the temperature range of 310-320 °C, while activated carbon samples are degraded almost entirely in the temperature range of 560-630 °C.

In the DTG curves of Figure 2, two main thermal events can be observed for all samples. Table 1 shows the data obtained from the TG and DTG curves, which aid in the interpretation of both thermal events. The first stage of degradation for samples of precursor material occurred around 40-60 °C, while for activated charcoal samples occurred between 33-65 °C. Therefore, the first stage of degradation for all samples was at a temperature below 100 °C, which may be associated with evaporation of volatile compounds and loss of water by evaporation.

Figure 2. TG (-) and DTG (-) curves: (a) precursor material husk (b) precursor material filter powder (c) activated carbon produced from husk (d) activated carbon produced from filter powder



The second stage of decomposition for samples of precursor material of the activated carbons occurred on average in the temperature range of 275 to 350 °C, and the highest rate of mass loss was observed in the shell sample, which occurred in approximately 309 °C, with 86.2%. For activated carbons samples the second degradation stage occurred on average in the temperature range of 492 to 830 °C, and the highest mass loss rate was for the filter powder sample observed at approximately 598 °C, with 50.5%. The thermal event observed in the second stage may be related to the thermal degradation of cellulose, hemicellulose and lignin, leading to the production of activated carbon (Xavier et al., 2016).

Between 350 °C and 500 °C occurs the decomposition of lignin (Liu et al., 2008). From the moment the second stage is reached, the organic part of the samples of precursor material has been completely burned, leaving mostly inorganic compounds, which are more stable at elevated temperatures.

Table 1. Data obtained from the TG and DTG curves.

Sample	First stage of decomposition			Second stage of decomposition			Residue (%)
	Start temperature (°C)	End temperature (°C)	Peak of degradation (°C)	Start temperature (°C)	End temperature (°C)	Peak of degradation (°C)	
CAS	35.3	50.5	54.1	277.6	347.5	309.0	13.8
PF	32.9	78.5	50.5	273.2	354.8	313.8	15.8
CAS450	30.4	75.1	49.8	492.2	746.4	563.3	51.7
PF450	36.1	55.7	52.7	490.8	905.0	598.1	49.5

CAS = Material precursor husk

PF = Filter powder precursor material

CAS450 = activated carbon sample at a temperature of 450 °C, produced from the husk

PF450 = activated carbon sample at a temperature of 450 °C, produced from the filter powder

The inorganic residue at 900 ° C for precursor materials corresponded to 13.8% for husk and 15.8% for filter powder. In the case of the activated carbon samples, the inorganic residue at 900°C for the sample CAS450 was 51.7% and for the sample PF450 it was 49.5%.

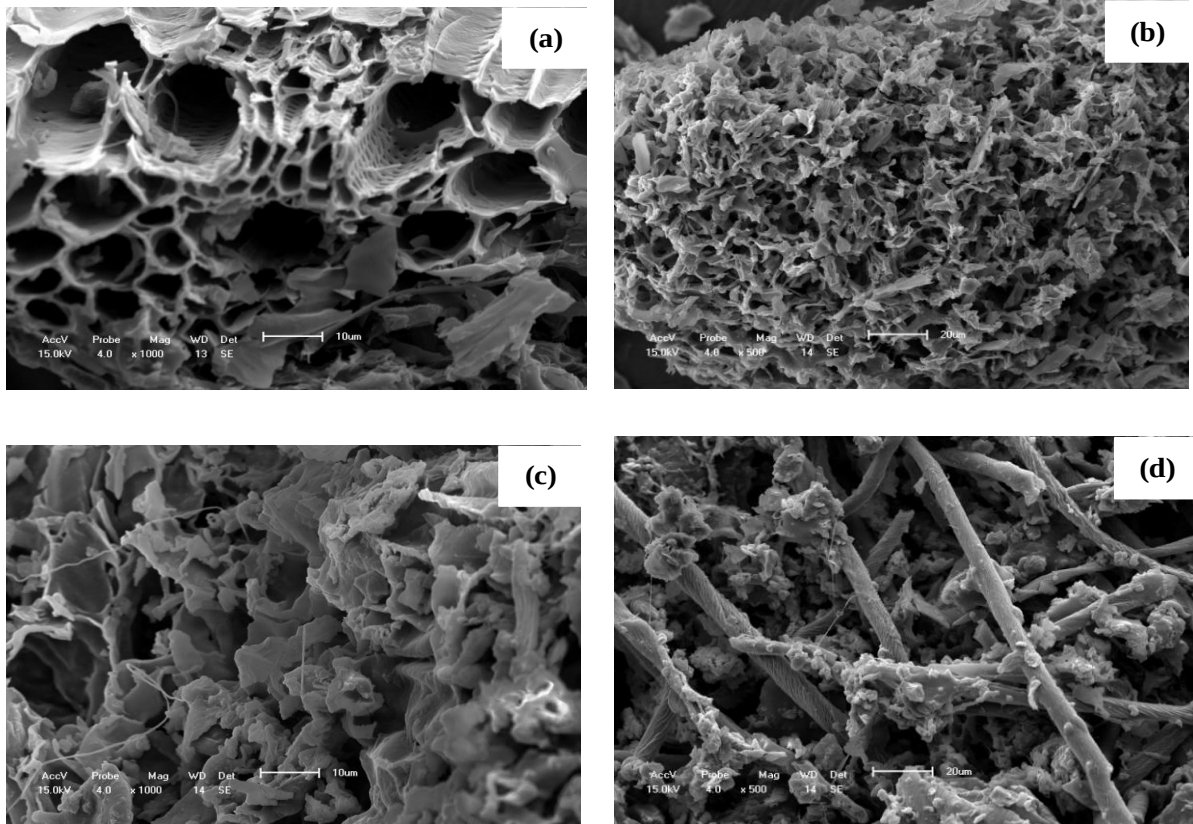
3.3 Scanning Electron Microscopy (SEM)

Only data relating to the samples activated at 450 ° C will be presented, since these samples showed the best adsorption capacity in relation to the methylene blue and indigo carmine dyes.

Comparing the images of the different samples (Figure 3) it is possible to observe that due to the intense elimination of volatile compounds coming from secondary reactions in the biomass structure, all the samples presented an irregular surface with the presence of heterogeneous and disordered grooves (Wyman et al., 2004).

The structure of the materials presents a very heterogeneous morphology, being constituted of particles with varied shapes and sizes, which can be attributed to the decomposition of less stable compounds during the carbonization process. Carbonization can also be carried dehydration plant tissue (Figure 3d) which can be connected to the bumps and ripples observed on the images. The presence of a few voids in some samples may indicate that the material has a low specific surface area (Wang and Li, 2013).

Figure 3. SEM images: (a) CAS450, increased 1000x; (b) CAS450, increased 500x; (c) PF450, increased 1000x; (D) PF450, increased 500x



CAS = Material precursor husk

PF = Filter powder precursor material

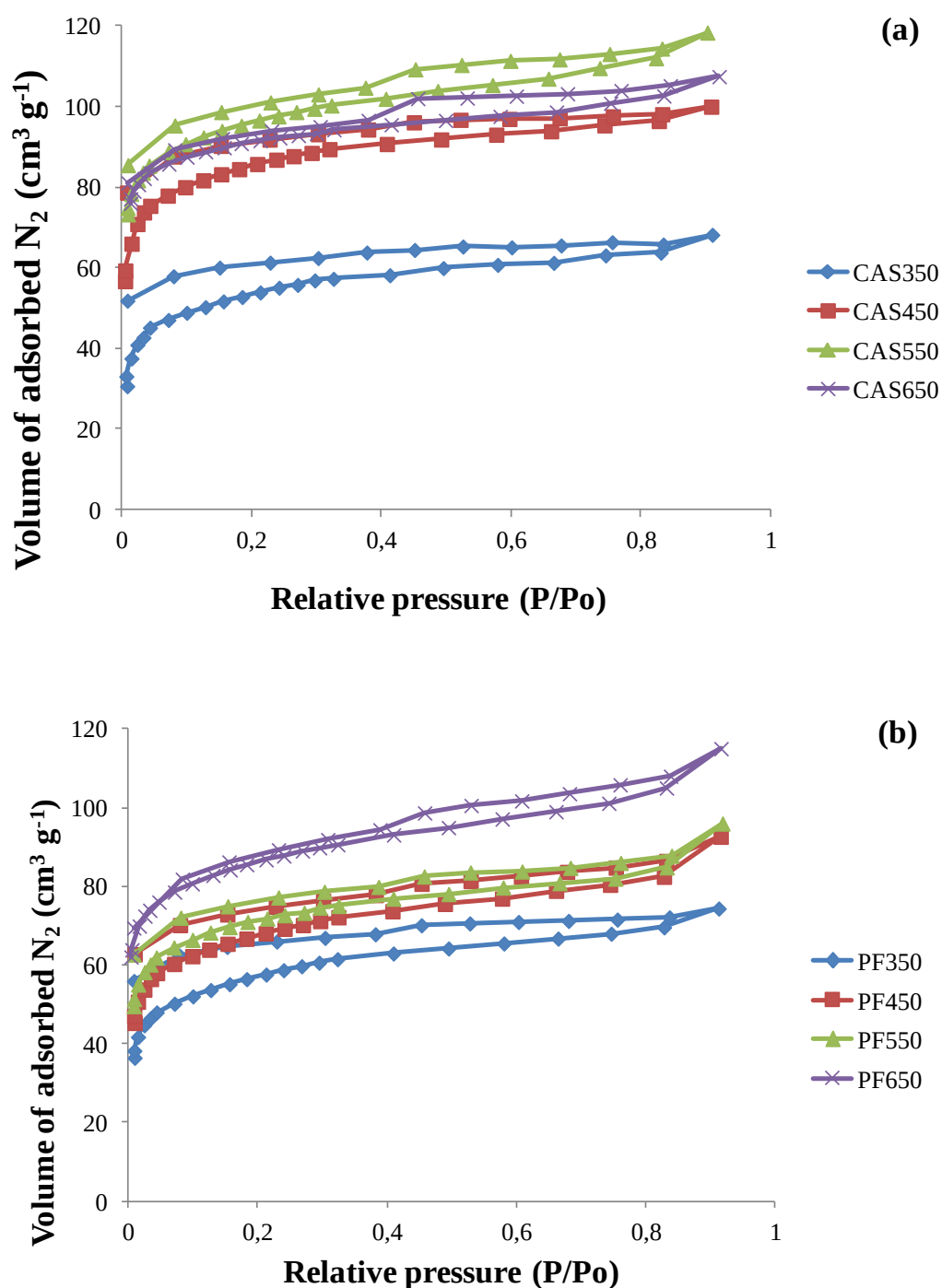
CAS450 = activated carbon sample at a temperature of 450 °C, produced from the husk

PF450 = activated carbon sample at a temperature of 450 °C, produced from the filter powder

3.4 Surface Area BET (S_{BET})

Figure 4 shows the adsorption and desorption isotherms of N_2 at -196 °C of activated carbons prepared from husk and filter powder. Considering that the isotherm shape is related to the type of porosity of the solid, it can be concluded that the obtained isotherms resemble those of type IV, according to the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), which are characteristic of containing mesopores (Thommes et al., 2015). The hysteresis cycle is type B, typical of slit-pores (Slit-Shape Pores), in which desorption does not coincide with adsorption (hysteresis), due to the presence of thin capillaries. Nesse tipo de poros, a adsorção ocorre pela formação de multicamadas, enquanto que a dessorção, por evaporação capilar.

Figure 4. N₂ adsorption and desorption isotherms at -196 ° C of activated carbons obtained from precursor materials (a) husk and (b) filter powder.

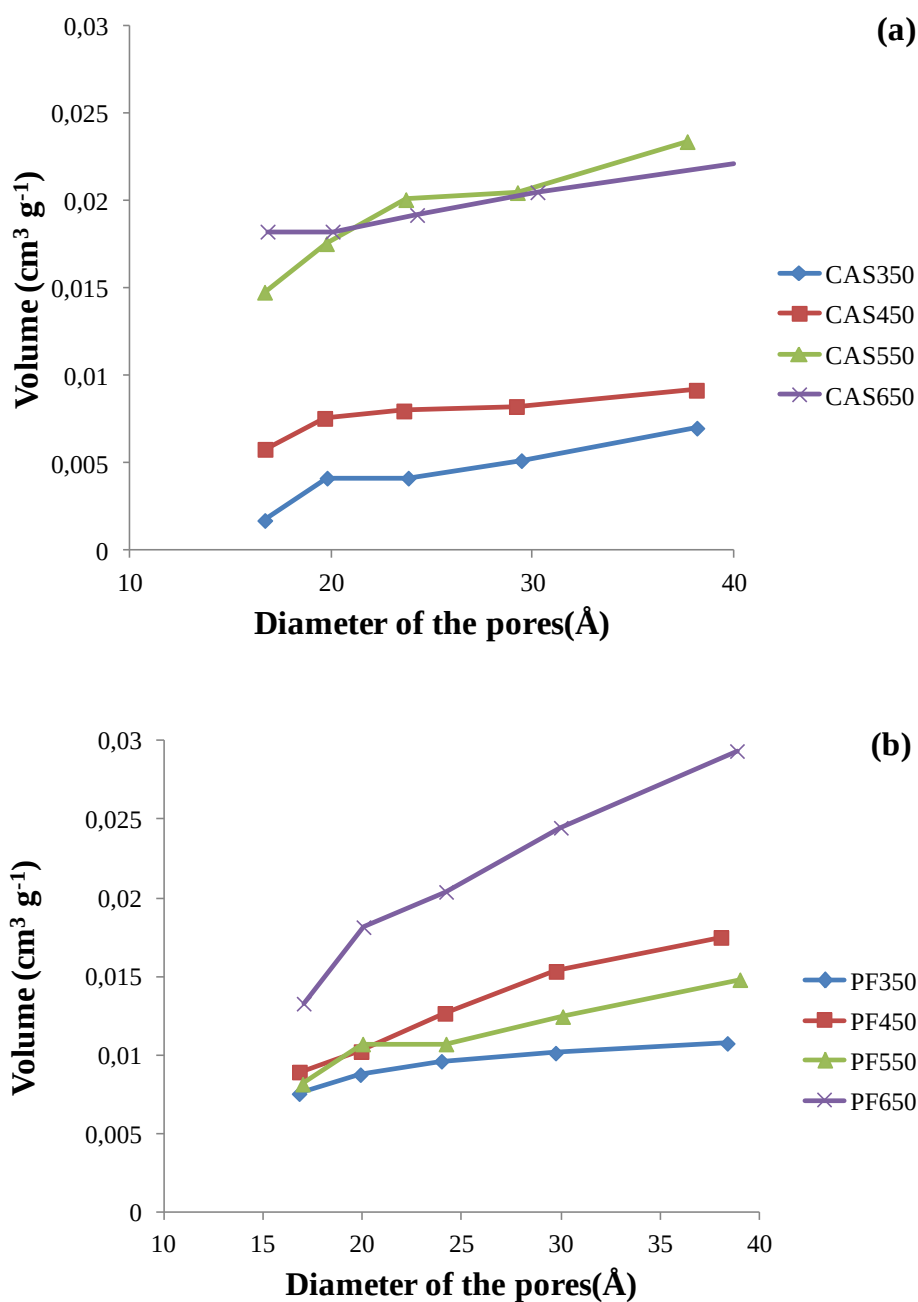


The presence or absence of hysteresis in the materials can be explained due to the size and internal shape of the pores and the condensation of gas in the mesopores, in the pores the processes of evaporation and condensation of the gas are different, depending on their size. Condensation occurs more easily in the smaller pores, where the attraction forces are greater

because of the proximity between molecules; this can happen at lower pressures (Anovitz and Cole, 2015).

Figure 5 shows the pore size distribution in activated carbons. Through this figure it can be confirmed that the structure of the activated carbon is composed mostly of mesopores, considering that the great majority of the pores have a size larger than 20 Å.

Figure 5. Distribution of pore size in activated carbons produced from precursor materials (a) husk and (b) filter powder



Activated carbons are generally microporous, providing high adsorption capacity of small molecules such as gases and various solvents. However, they must also have macro and mesopores that are very important to facilitate the access of the adsorbate molecules to the interior of the particle. Mesoporous are used for the adsorption of larger molecules as dyes; whereas macroporous cells are normally used to transport molecules (Nunes and Guerreiro, 2011)

In Table 2, it can be observed that the activated carbons from the temperature of 450 °C showed higher values of specific surface area, which may be related to the carbon content contained in the precursor material.

Table 2. Values of specific area, volume and mean radius of pores of activated husk and filter powder

Sample	Specific surface area (m ² g ⁻¹)	Total pore volume (cm ³ g ⁻¹)	Mean radius of pores (Å)
CAS350	170	0.105	12.4
CAS450	265	0.155	11.7
CAS550	296	0.183	12.4
CAS650	275	0.166	12.1
PF350	183	0.115	12.6
PF450	213	0.143	13.4
PF550	222	0.149	13.4
PF650	268	0.178	13.3

CAS350 = sample of activated carbon at a temperature of 350 °C, produced from the husk

CAS450 = sample of activated carbon at a temperature of 450 °C, produced from the husk

CAS550 = sample of activated carbon at a temperature of 550 °C, produced from the husk

CAS650 = sample of activated carbon at a temperature of 650 °C, produced from the husk

PF350 = sample of activated carbon at a temperature of 350 °C, produced from filter powder

PF450 = sample of activated carbon at a temperature of 450 °C, produced from filter powder

PF550 = sample of activated carbon at a temperature of 550 °C, produced from filter powder

PF650 = sample of activated carbon at a temperature of 650 °C, produced from filter powder

As can be further observed, the surface area increased with the increase in the activation temperature of the coals, except for the shell sample at 550 °C, where the surface area of the coal was higher than for the other coals of the same species. The increase in temperature, coupled with the activation also with the chemical agent, allowed the specific surface area of the material to be increased. The activation process allows to increase the diameter of the smaller pores, and the unblocking and creation of new pores in the materials (Manocha, 2003). The higher the activation temperature, the greater the gas elimination, since the more reactive (unsaturated) carbon atoms are eliminated as CO. The selective loss of carbon produces an increase in porosity, so that the micropores of the material are accessible,

in which case the pore volume increases the longer the activation (Rodríguez and Molina, 2002).

In general, the presence of pores in a solid increases its surface area. As for the size of the particles, the larger the number of small pores on the surface the larger the surface area, because the larger the number of pores, the greater the contact surface of the material with the adsorbate molecules, and thus the greater the surface area (Anovitz and Cole, 2015).

3.5 Adsorption of dyes

The adsorbent dye percentage (% Ads) at equilibrium time for methylene blue is shown in Table 3, where it is possible to verify that the adsorption is higher, with values from 83.7 to 99.9% when the concentration of the solution is lower (5 mg L⁻¹). In addition, the results indicate that the highest adsorption occurs with the samples submitted to the thermal treatment of 450 °C, which may indicate that this temperature is the most suitable for the production of active sites in activated carbons.

Table 3. Percentage adsorbed of methylene blue dye at equilibrium time

Sample	Concentration (mg L ⁻¹)	% Ads	Sample	Concentration (mg L ⁻¹)	% Ads
CAS350	5	83.7	PF350	5	97.2
	10	79.2		10	98.2
	20	69.8		20	98.1
	30	70.2		30	95.9
	50	66.1		50	86.1
	70	73.2		70	75.9
CAS450	5	97.6	PF450	5	99.9
	10	95.0		10	99.3
	20	91.2		20	99.0
	30	84.1		30	98.2
	50	69.2		50	94.6
	70	73.6		70	92.0
CAS550	5	92.9	PF550	5	91.3
	10	93.4		10	95.5
	20	91.5		20	90.7
	30	88.2		30	85.4
	50	74.4		50	77.3
	70	73.6		70	72.3
CAS650	5	91.6	PF650	5	89.2
	10	90.4		10	78.5
	20	84.9		20	67.4
	30	80.0		30	65.4
	50	71.6		50	58.5
	70	72.8		70	61.2

CAS350 = sample of activated carbon at a temperature of 350 °C, produced from the husk

CAS450 = sample of activated carbon at a temperature of 450 °C, produced from the husk

CAS550 = sample of activated carbon at a temperature of 550 °C, produced from the husk

CAS650 = sample of activated carbon at a temperature of 650 °C, produced from the husk

PF350 = sample of activated carbon at a temperature of 350 °C, produced from filter powder
 PF450 = sample of activated carbon at a temperature of 450 °C, produced from filter powder
 PF550 = sample of activated carbon at a temperature of 550 °C, produced from filter powder
 PF650 = sample of activated carbon at a temperature of 650 °C, produced from filter powder

Comparing the different samples, it can be observed that the one that had the highest percentage of dye adsorbed was the sample coming from the filter powder at the temperature of 450 °C (99.9%), although the material had lower specific surface area. The high dye removal in this case may be related to the higher chemical affinity of the activated carbon surface with the dyes, as well as the presence of mesopores in those samples.

Table 4 presents the results of adsorbed dye percentage (% Ads) at equilibrium time for the indigo carmine dye, where it is possible to verify that the adsorption for this dye was lower than the methylene blue dye, with values of 73, 1 to 7.77%. The low percentage of adsorption may be associated with the fact that this dye is anionic, not having as much affinity for the active sites of coal as the methylene blue which is a cationic dye.

Table 4. Adsorbed percentage of indigo carmine dye at equilibrium time.

Sample	Concentration (mg L ⁻¹)	% Ads	Sample	Concentration (mg L ⁻¹)	% Ads
CAS350	5	64.0	PF350	5	30.9
	10	44.4		10	24.0
	20	29.7		20	19.9
	30	24.4		30	12.4
	50	15.8		50	11.3
	70	15.2		70	7.77
CAS450	5	64.7	PF450	5	25.0
	10	44.5		10	20.0
	20	29.9		20	15.0
	30	22.0		30	13.3
	50	15.2		50	12.0
	70	12.2		70	14.2
CAS550	5	61.2	PF550	5	73.1
	10	39.5		10	48.4
	20	24.9		20	28.6
	30	19.8		30	22.1
	50	13.0		50	15.5
	70	12.7		70	14.2
CAS650	5	44.0	PF650	5	60.4
	10	27.2		10	38.8
	20	22.9		20	29.9
	30	23.0		30	22.9
	50	15.7		50	17.6
	70	13.7		70	12.6

CAS350 = sample of activated carbon at a temperature of 350 °C, produced from the husk
 CAS450 = sample of activated carbon at a temperature of 450 °C, produced from the husk
 CAS550 = sample of activated carbon at a temperature of 550 °C, produced from the husk
 CAS650 = sample of activated carbon at a temperature of 650 °C, produced from the husk
 PF350 = sample of activated carbon at a temperature of 350 °C, produced from filter powder
 PF450 = sample of activated carbon at a temperature of 450 °C, produced from filter powder
 PF550 = sample of activated carbon at a temperature of 550 °C, produced from filter powder
 PF650 = sample of activated carbon at a temperature of 650 °C, produced from filter powder

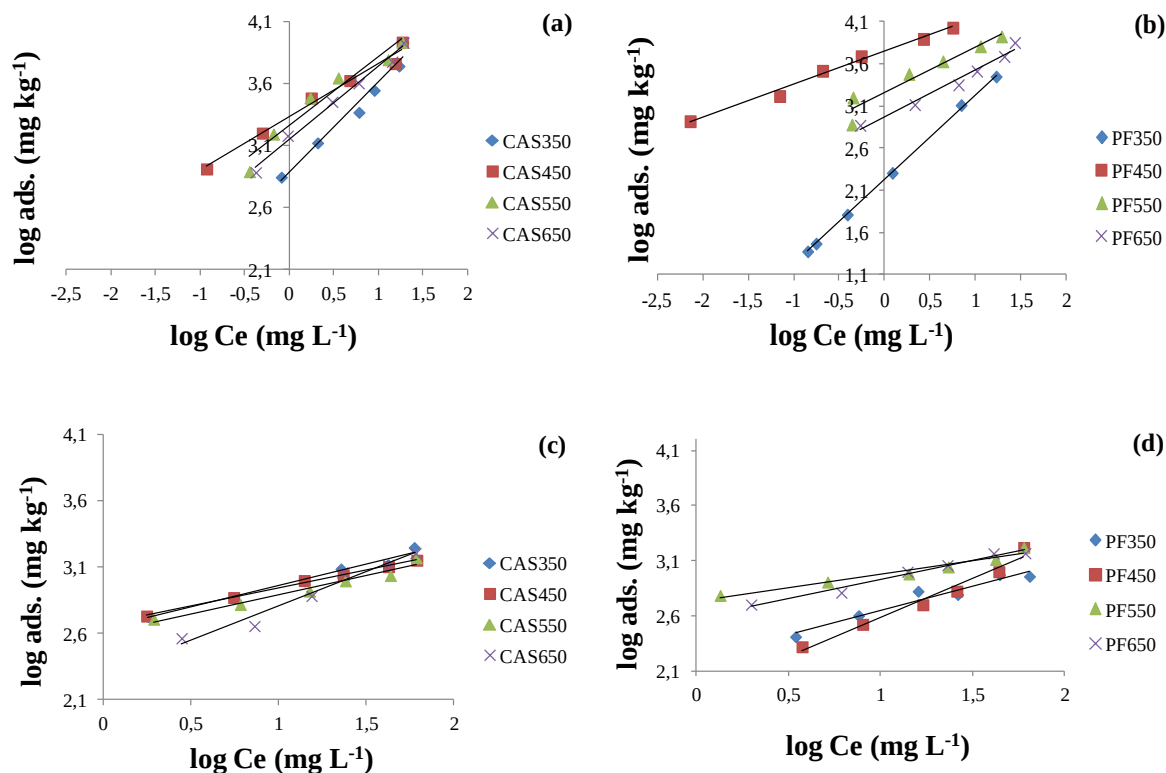
It was possible to observe, both for the samples of PF and CAS activated carbon with the methylene blue and indigo carmine dyes, that the adsorption decreases with increasing concentration. Thus, at lower concentrations of the dye the adsorption was higher, because at lower concentrations the steric hindrance does not occur between the dye molecules, already at higher concentrations the steric hindrance between the dye molecules is greater, precisely because they are larger molecules at a higher concentration, which causes adsorption to decrease at these concentrations and increase desorption.

3.6 Adsorption isotherms

The experimental data obtained in the adsorption tests for the activated carbon samples were adjusted using the Langmuir and Freundlich linear models. However, for all samples, the Freundlich model (Figure 6) provided the best fit, indicating that the adsorption between the methylene blue dye and the samples occurs with multilayer formation (physisorption). This may be associated to the fact that the material may have adsorbate adsorption sites, and this effect is mainly observed in the samples of activated carbon that were heat treated at higher temperatures.

Table 5 shows the adsorption coefficients of the Freundlich isotherm. Comparing the activated carbons with each other, it is possible to observe that the samples PF450 and CAS450 presented the highest values of K_f , indicating that the temperature of 450 °C was the most adequate for the activation. Among the samples, the one with the highest adsorption capacity was the PF450 sample. However, this sample had the lowest specific surface area. The high removal capacity in this case may be related to the higher chemical affinity of the activated carbon surface with the dyes.

Figure 6. Freundlich isotherms in the linearized form using the activated carbon samples obtained from the precursor materials and adsorbates: (a) activated carbon from the husk with methylene blue; (b) activated carbon from filter powder with methylene blue; (c) activated carbon from husk with indigo carmine; (d) activated carbon from filter powder with indigo carmine.



In addition, other studies using the same chemical agent for the activation of the coals (hydrogen peroxide) indicated an adsorption capacity of 357 mg g^{-1} and a surface area of $57.77 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ at 400°C , and adsorption capacity of 454.54 mg g^{-1} and a surface area of $45.62 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ at 500°C , that is, the authors also observed higher adsorption capacity in a coal with lower surface area, which was also related to chemical affinity of the surface of the coals with the dye (De Souza et al., 2013).

Table 5. Coefficients of the Freundlich adsorption isotherms

Sample	Adsorbate	K_f (mg kg ⁻¹)	N	R ²
CAS350	Methylene blue	751.6	1.36	0.9693
CAS450	Methylene blue	2,137.9	2.31	0.9824
CAS550	Methylene blue	1,798.9	1.80	0.9489
CAS650	Methylene blue	1,393.2	1.69	0.9900
PF350	Methylene blue	169.6	0.99	0.9996
PF450	Methylene blue	5,569.3	2.55	0.9888
PF550	Methylene blue	1,815.5	1.85	0.9236
PF650	Methylene blue	907.8	1.59	0.9745
CAS350	Indigo carmine	430.5	3.10	0.9787
CAS450	Indigo carmine	467.7	3.70	0.9965
CAS550	Indigo carmine	401.8	3.50	0.9608
CAS650	Indigo carmine	195.4	1.95	0.9610
PF350	Indigo carmine	161.4	2.27	0.9418
PF450	Indigo carmine	1,393.2	1.70	0.9712
PF550	Indigo carmine	540.7	4.13	0.9559
PF650	Indigo carmine	384.6	2.93	0.9763

K_f = coefficient of adsorption; n = reactivity of adsorbent energy sites

CAS350 = sample of activated carbon at a temperature of 350 °C, produced from the husk

CAS450 = sample of activated carbon at a temperature of 450 °C, produced from the husk

CAS550 = sample of activated carbon at a temperature of 550 °C, produced from the husk

CAS650 = sample of activated carbon at a temperature of 650 °C, produced from the husk

PF350 = sample of activated carbon at a temperature of 350 °C, produced from filter powder

PF450 = sample of activated carbon at a temperature of 450 °C, produced from filter powder

PF550 = sample of activated carbon at a temperature of 550 °C, produced from filter powder

PF650 = sample of activated carbon at a temperature of 650 °C, produced from filter powder

Comparing the results found with other authors (Table 6), it can be observed that the activated carbon samples produced have a high capacity to retain the solute. The high adsorption capacity may be associated with the presence of mesopores in the activated carbons, which are used for the adsorption of larger molecules as dyes (Wang, 2009).

The values of n, which indicate the affinity of the solute for the solid and the reactivity of the energetic sites, were higher than 1 (except for the sample PF350 that presented less than 1), which indicates the presence of highly energetic sites. It can be observed that the samples that had higher values of n were the samples activated at 450 °C, which may suggest the greater affinity and reactivity of these active sites, although the specific surface area was smaller for these samples. Other studies using the same chemical agent to activate the carbons (hydrogen peroxide) for adsorption of methylene blue obtained values of n of 5.37 for the activated sample at 400 °C, whereas for the sample of 500 °C the value of n was 3.12 (De Souza et al., 2013). The authors also observed higher values of n for activated samples at lower temperature (400 °C). In Table 6, other authors had values of n greater than 1, also characterizing favorable adsorption, and a strong interaction between adsorbent and adsorbate.

Table 6. Coefficients of Freundlich adsorption isotherms found by different researchers.

Precursor material	Dyes	n	K_f (mg g ⁻¹)	References
Casca de batata	Azul de metileno	4,38	11,90	(Alfredo et al., 2015)
Torta de filtro proveniente de usinas sucroalcooleiras	Azul de metileno	1,09	59,69	(Bernardino et al., 2017)
Cinza leve de carvão	Índigo carmim	3,50	0,82	(de Carvalho et al., 2011) ³⁴

K_f = coefficient of adsorption; n = reactivity of adsorbent energy sites

CONCLUSION

The characterization studies showed that there was complete carbonization of the activated carbons produced. The adsorption capacity of the materials was associated with the presence of mesopores and the affinity of the active sites of the activated carbons with the dyes. The samples activated at the temperature of 450 ° C presented higher adsorption capacity, indicating this temperature better for the activation of the coals. Therefore, wheat flour residues can be used for the production of activated carbon, and thus reduce environmental impacts in relation to the disposal of these residues.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to UCS, for the financial support and the URI- Campus of Frederico Westphalen for the availability of the laboratories for the analysis.

REFERENCES

- Alabadi, A., Razzaque, S., Yang, Y., Chen, S., Tan, B., 2015. Highly porous activated carbon materials from carbonized biomass with high CO₂ capturing capacity. *Chem. Eng. J.* 281, 606–612. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.032>
- Alfredo, A.P.C., Gonçalves, G.C., Lobo, V.S., Montanher, S.F., 2015. Adsorção de azul de metileno em casca de batata utilizando sistemas em batelada e coluna de leito fixo. *Rev. Virtual Quim.* 7, 1909–1920. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150112>
- Anovitz, L.M., Cole, D.R., 2015. Characterization and Analysis of Porosity and Pore Structures. *Rev. Mineral. Geochemistry* 80, 61–164. <https://doi.org/10.2138/rmg.2015.80.04>
- Awaleh, M.O., Soubaneh, Y.D., 2014. Waste water treatment in chemical industries: the concept and current technologies. *Hydrol. Curr. Res.* 5, 1–12. <https://doi.org/10.4172/2157-7587.1000164>

Ayawei, N., Ebelegi, A.N., Wankasi, D., 2017. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *J. Chem.* <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>

Bernardino, C.A.R., Mahler, C.F., Veloso, M.C.C., Romeiro, G.A., 2017. Preparation of Biochar from Sugarcane By-product Filter Mud by Slow Pyrolysis and Its Use Like Adsorbent. *Waste and Biomass Valorization* 8, 2511–2521. <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9728-5>

Bolis, V., 2013. Fundamentals in Adsorption at the Solid-Gas Interface. Concepts and Thermodynamics, Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-11954-5>

Borah, L., Goswami, M., Phukan, P., 2015. Adsorption of methylene blue and eosin yellow using porous carbon prepared from tea waste: Adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics study. *J. Environ. Chem. Eng.* 3, 1018–1028. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.02.013>

de Carvalho, T.E.M., Fungaro, D.A., Magdalena, C.P., Cunico, P., 2011. Adsorption of indigo carmine from aqueous solution using coal fly ash and zeolite from fly ash. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 289, 617–626. <https://doi.org/10.1007/s10967-011-1125-8>

de Sá, A., Abreu, A.S., Moura, I., Machado, A.V., 2017. 8 – Polymeric materials for metal sorption from hydric resources, in: *Water Purification*. pp. 289–322. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804300-4.00008-3>

De Souza, K.C., Antunes, M.L.P., Da Conceição, F.T., 2013. Adsorção do corante reativo azul 19 em solução aquosa por lama vermelha tratada quimicamente com peróxido de hidrogênio. *Quim. Nova* 36, 651–656. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000500007>

Gao, J., Qin, Y., Zhou, T., Cao, D., Xu, P., Hochstetter, D., Wang, Y., 2013. Adsorption of methylene blue onto activated carbon produced from tea (*Camellia sinensis* L.) seed shells: kinetics, equilibrium, and thermodynamics studies. *J. Zhejiang Univ. Sci. B* 14, 650–658. <https://doi.org/10.1631/jzus.B12a0225>

Ge, X., Tian, F., Wu, Z., Yan, Y., Cravotto, G., Wu, Z., 2015. Adsorption of naphthalene from aqueous solution on coal-based activated carbon modified by microwave induction: Microwave power effects. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 91, 67–77. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.03.019>

Gómez-Serrano, V., Piriz-Almeida, F., Durán-Valle, C.J., Pastor-Villegas, J., 1999. Formation of oxygen structures by air activation. A study by FT-IR spectroscopy. *Carbon N. Y.* 37, 1517–1528. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00025-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00025-1)

Gonçalves, M., Guerreiro, M.C., Bianchi, M.L., Oliveira, L.C.A., Pereira, E.I., Dallago, R.M., 2007. Produção de carvão a partir de resíduo de erva-mate para a remoção de contaminantes orgânicos de meio aquoso. *Ciência e Agrotecnologia* 31, 1386–1391. <https://doi.org/10.1590/S1413-70542007000500017>

Hamid, S.A., Shahadat, M., Ismail, S., 2017. Development of cost effective bentonite adsorbent coating for the removal of organic pollutant. *Appl. Clay Sci.* 149, 79–86.

<https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.07.022>

Liu, Q., Wang, S., Zheng, Y., Luo, Z., Cen, K., 2008. Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG-FTIR analysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 82, 170–177. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.03.007>

Manocha, S.M., 2003. Porous carbons. *Sadhana* 28, 335–348. <https://doi.org/10.1007/BF02717142>

Mouta, E.R., Soares, M.R., Casagrande, J.C., 2008. Copper adsorption as a function of solution parameters of variable charge soils. *J. Braz. Chem. Soc.* 19, 996–1009. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532008000500027>

Nunes, C.A., Guerreiro, M.C., 2011. Estimation of surface area and pore volume of activated carbons by methylene blue and iodine numbers. *Quim. Nova* 34, 472–476. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000300020>

Rodríguez, F., Molina, M., 2002. El carbón activado en procesos de descontaminación. *Catalizadores para la Protección Ambient.* 163–168.

Ross, J.R.H., 2012. Surfaces and Adsorption, in: *Heterogeneous Catalysis*. pp. 17–45. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53363-0.10002-7>

Sandoval-Ibarra, F.D., López-Cervantes, J.L., Gracia-Fadrique, J., 2015. Ecuación de Langmuir en líquidos simples y tensoactivos. *Educ. Quim.* 26, 307–313. <https://doi.org/10.1016/j.eq.2015.03.002>

Silverstein, R.M., Webster, F.X., Kiemle, D.J., 2005. Spectrometric identification of organic compounds 7ed 2005 - Silverstein, Webster & Kiemle.pdf. *Microchem. J.* [https://doi.org/10.1016/0026-265X\(76\)90069-2](https://doi.org/10.1016/0026-265X(76)90069-2)

Tan, P., Sun, J., Hu, Y., Fang, Z., Bi, Q., Chen, Y., Cheng, J., 2015. Adsorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} from aqueous single metal solutions on graphene oxide membranes. *J. Hazard. Mater.* 297, 251–260. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.04.068>

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W., 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 87, 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

Vijayaraghavan, J., Sardhar Basha, S.J., Jegan, J., 2013. A review on efficacious methods to decolorize reactive azo dye. *J. Urban Environ. Eng.* 7, 30–47. <https://doi.org/10.4090/juee.2013.v7n1.030047>

Wang, L., Li, J., 2013. Adsorption of C.I. Reactive Red 228 dye from aqueous solution by modified cellulose from flax shive: Kinetics, equilibrium, and thermodynamics. *Ind. Crops Prod.* 42, 153–158. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.05.031>

Wang, S., 2009. Ordered mesoporous materials for drug delivery. *Microporous Mesoporous Mater.* <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.07.002>

Wyman, C., Decker, S., Himmel, M., Brady, J., Skopec, C., Viikari, L., 2004. Hydrolysis of Cellulose and Hemicellulose, in: Polysaccharides. <https://doi.org/10.1201/9781420030822.ch43>

Xavier, T.P., Lira, T.S., Schettino, M.A., Barrozo, M.A.S., 2016. A study of pyrolysis of Macadamia Nut Shell: Parametric sensitivity analysis of the IPR model. *Brazilian J. Chem. Eng.* 33, 115–122. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20160331s00003629>

5.2 Utilização de resíduos de trigo e palha da produção de farinha de trigo para produção de carvão ativado

Nesta seção foi avaliada a utilização de resíduos da produção de farinha de trigo, como o trigo e a palha para a produção de carvão ativado. Para isso, os materiais foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), análise termogravimétrica (TG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Além disso, após a caracterização do material foi estudada a capacidade de adsorção do material pelos corantes índigo carmim e azul de metileno utilizando as isotermas de Langmuir e Freundlich.

• Os resultados para esses materiais também foram promissores, pois foi possível observar que houve a completa carbonização dos carvões ativados produzidos, com morfologia bastante heterogênea. Para essas amostras a isoterma que melhor se ajustou aos dados experimentais foi a de Freundlich, no entanto a isoterma de Langmuir foi a que melhor se ajustou para as amostras de carvões produzidas a partir de palha e utilizando índigo carmim como adsorvato. A capacidade de adsorção das amostras pode estar associada com a afinidade dos sítios ativos do carvão com o adsorvato. Os resultados para as amostra de carvão ativado produzidas a partir das amostras de resíduo de trigo e palha encontram-se detalhadamente no artigo submetido a revista Engenharia Sanitária e Ambiental (conforme comprovante abaixo).



engenharia sanitária e ambiental

[CAPA](#) [SOBRE](#) [PÁGINA DO USUÁRIO](#) [NOTÍCIAS](#)

[Capa](#) > [Usuário](#) > [Autor](#) > [Submissões](#) > #186154 > **Resumo**

#186154 Sinopse

[RESUMO](#) [AVALIAÇÃO](#) [EDIÇÃO](#)

Submissão

Autores	Cassiane Cheffer Vendruscolo, Karine Arend, Marcelo Giovanela, Lademir Luiz Beal	
Título	Utilização de resíduos de trigo e palha da produção de farinha de trigo para adsorção dos corantes índigo carmim e azul de metileno	
Documento original	186154-889151-2-SM.DOCX	2017-10-04
Docs. sup.	Nenhum(a)	INCLUIR DOCUMENTO SUPLEMENTAR
Submetido por	Senhora Cassiane Cheffer Vendruscolo	
Data de submissão	outubro 4, 2017 - 11:18	
Seção	Artigos Técnicos	
Editor	Nenhum(a) designado(a)	

Taxas para autores

Taxa de submissão Revista Engenharia Sanitária e Ambiental	Pago outubro 4, 2017 - 11:09
--	------------------------------

Situação

Situação	Aguardando designação
Iniciado	2017-10-04
Última alteração	2017-10-04

Utilização de resíduos de trigo e palha da produção de farinha de trigo para adsorção dos corantes índigo carmim e azul de metileno

Use of wheat and straw residues from the production of wheat flour for the adsorption of indigo carmine and methylene blue dyes

Cassiane Cheffer Vendruscolo,¹ Marcelo Giovanela,² Karine Arend³ e Lademir Luiz Beal⁴

Resumo

Neste trabalho são avaliados materiais adsorventes produzidos a partir de resíduos de produção de farinha de trigo: palha e trigo. As amostras de resíduos foram ativadas a diferentes temperaturas (350, 450, 550 e 650 °C) e utilizando peróxido de hidrogênio. As amostras de carvões ativados foram avaliadas através de estudos de adsorção para remoção de corantes, como o azul de metileno e índigo carmim. Os carvões ativados foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho de transformação de Fourier (FT-IR), termogravimetria (TG), e a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados da caracterização evidenciaram a carbonização completa dos carvões: pela ausência de bandas -CH₂ e -CH₃ nos espectros FT-IR a altas temperaturas de ativação; Morfologia heterogênea das amostras (MEV); Decomposição de materiais lignocelulósicos (TG). A isoterma que melhor se ajustou aos dados experimentais foi a de Freundlich. A isoterma de Langmuir foi a que melhor se ajustou para as amostras de carvões produzidas a partir de palha e utilizando índigo carmim como adsorvato. A amostra de carvão que apresentou a maior capacidade de adsorção para o azul de metileno foi aquela ativada em 450 °C, onde o valor de K_F foi de 1.936,4 mg.kg⁻¹ (amostra PAL450). O valor de Ads_{máx} foi de 1.667 mg.kg⁻¹ (amostra PAL450) utilizando índigo carmim como adsorvato. Por fim, os carvões ativados produzidos mostraram-se bons adsorventes para a remoção dos corantes, podendo ser uma alternativa para a reutilização de resíduos, minimizando impactos ambientais.

Palavras-chave: resíduos, adsorção, carvão ativado, azul de metileno e índigo carmim

In this work are evaluated adsorbent materials produced from wastes of wheat flour production: straw and wheat. The residue samples were activated at different temperatures (350, 450, 550 and 650 °C) and using hydrogen peroxide. Activated carbons were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetry (TG), and scanning electron microscopy (SEM). Activated carbons samples were evaluated through adsorption studies to remove dyes, methylene blue and indigo carmine. The characterization results evidenced the complete carbonization of the carbons: by the absence of CH₂ and CH₃ bands in the FT-IR spectra at higher activation temperatures; heterogeneous morphology of the samples (SEM); decomposition of lignocellulosic materials (TG). The isotherm that best

¹ Mestranda em Engenharia e Ciências Ambientais. Programa de pós-graduação em Engenharia e Ciências Ambientais. Universidade de Caxias do Sul –UCS - Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130 – cassianecheffer@yahoo.com.br

² Doutor, Professor. Programa de pós-graduação em Engenharia e Ciências Ambientais. Universidade de Caxias do Sul –UCS - Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130 – mgiovan1@ucs.br

³ Doutora, Professora. Instituto Federal Catarinense, 89283-064, São Bento do Sul – SC, Brasil – karine.arend@ifc.edu.br

⁴ Doutor, Professor. Programa de pós-graduação em Engenharia e Ciências Ambientais. Universidade de Caxias do Sul –UCS - Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130 – llbeal@ucs.br

fitted the experimental data was that of Freundlich. The Langmuir isotherm was the best fit for samples of carbons produced from straw and using indigo carmine as adsorbate. The sample of carbon with the highest adsorption capacity for methylene blue was activated at 450 °C, where the KF value was 1,936.4 mg kg⁻¹ (sample PAL450). The Ads_{max} value was 1,667 mg kg⁻¹ (sample PAL450) using indigo carmine as adsorbate. Finally, the activated carbons produced were good adsorbents for the removal of the dyes, and could be an alternative for the reuse of waste, minimizing environmental impacts.

Keywords: waste, adsorption, activated carbon, methylene blue and indigo carmine

INTRODUÇÃO

No tratamento de efluentes industriais vários tipos de processos físicos, químicos ou microbiológicos podem ser utilizados. No entanto, o tratamento ideal para cada tipo de efluente é indicado de acordo com a carga poluidora e a presença de contaminantes do processo industrial (setor têxtil, corantes, papel papelão) que o gerou. Os efluentes industriais com presença de corantes são bastante complexos, podendo conter uma ampla variedade de corantes, dispersantes, ácidos, bases, sais, detergentes, umectantes, oxidantes, etc.

Os efluentes com corantes consistem nos efluentes mais difíceis de serem tratados devido à elevada concentração de matéria orgânica, de sólidos suspensos e de compostos tóxicos, além da fácil identificação do descarte pela sua cor (PINTO; SILVA; SARAIVA, 2012). As principais técnicas disponíveis na literatura para descoloração das águas de rejeitos envolvem, principalmente, processos de adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica e fotoquímica, biodegradação e outros (TSANG; HU; LIU, 2007). No contexto da adsorção, o material mais utilizado é o carvão ativado, o qual tem sido utilizado para o tratamento de água potável há mais de 4.000 anos (THOMAS; CRITTENDEN, 1998).

O carvão ativado é um material carbonáceo de estrutura porosa, com a presença de heteroátomos, principalmente oxigênio, ligados aos átomos de carbono. (NOBRE *et al.*, 2015). O excelente desempenho dos carvões ativados está relacionado com as estruturas porosas bem desenvolvidas, grande área superficial e a quantidade de grupos funcionais presentes em sua estrutura. (GE *et al.*, 2015). O carvão ativado geralmente é produzido de madeira, turfa (carvão fóssil) e carvão de pedra (brasa) (PEREIRA *et al.*, 2008). Muitos resíduos lignocelulósicos têm sido transformados em carvão ativado: Pereira *et al.* (2008) utilizaram como material precursor a casca proveniente da despulpagem de café; Herazo, Romero e Anaguano (2011) a casca de arroz; Niedersberg (2012) avaliou a casca do tungue, resíduo da extração de óleo para a produção de biodiesel; Gonçalves *et al.* (2007) utilizaram resíduos da produção de erva-mate; Arim *et al.* (2014) investigaram a biomassa do bagaço dos frutos

de *Butia quaraimana* (Arecaceae), como material adsorvente. Segundo Alessandreti, Rabelo, Soler (2005) o método de adsorção utilizando bioadsorventes vem sendo estudado como uma alternativa de fácil obtenção em relação aos adsorventes convencionais. Além disso, esses materiais têm revelado bons resultados como adsorventes, sendo que sua utilização possibilita encontrar um destino adequado para esses resíduos, diminuindo com isso também o custo total dos sistemas de tratamento.

A adsorção utilizando carvões ativados pode ser representada através de isotermas de adsorção, as quais são equações matemáticas usadas para descrever, em termos quantitativos, a adsorção de solutos por sólidos, a temperaturas constantes. Uma isoterma de adsorção mostra a quantidade de um determinado soluto adsorvida por uma superfície adsorvente, em função da concentração de equilíbrio do soluto (ALLEONI; CAMARGO; CASAGRANDE, 1998). Além disso, as isotermas fornecem informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido (NG *et al.*, 2002).

Existem vários modelos que descrevem as isotermas de adsorção, os mais conhecidos são o modelo de Langmuir e o modelo de Freundlich. Suas maiores utilizações são devido ao fato de se prever a capacidade máxima de adsorção do material (modelo de Langmuir) e capacidade de descrever o comportamento dos dados experimentais (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A isoterma de Langmuir baseia-se no movimento das moléculas adsorvidas pela superfície do adsorvente, de modo que, à medida que mais moléculas são adsorvidas ocorre uma distribuição uniforme. Assim, essa distribuição forma uma monocamada que recobre toda a superfície, estabelecendo um equilíbrio dinâmico de adsorção com igualdade onde cada sítio adsorve apenas uma molécula, sem que existam interações entre as moléculas adsorvidas. A isoterma de Langmuir se aplica a sistemas onde ocorre adsorção química por ser esta uma adsorção que sempre ocorre em monocamada (COELHO *et al.*, 2014).

Soares e Casagrande (2008) representam a isoterma de Langmuir como segue na Equação (1):

$$[]_{ads} = \frac{Ads_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

em que:

$[]_{ads}$ = concentração adsorvida (mg.kg^{-1});

Ads_{Max} = capacidade máxima de adsorção após a formação de uma camada monomolecular do soluto sobre a superfície do adsorvente ($mg.kg^{-1}$);

K_L = coeficiente de Langmuir, relacionado a afinidade do soluto pelo adsorvente ($L.kg^{-1}$)

C_e = concentração de soluto na solução de equilíbrio ($mg.L^{-1}$).

Segundo Nascimento *et al.* (2014) o modelo proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas. Esse modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas. O modelo considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas. A isoterma de Freundlich se aplica a fenômenos de adsorção que ocorrem com formação de multicamadas (fisiossorção), em que a quantidade de soluto adsorvido por massa aumenta gradualmente (NG *et al.*, 2002).

De acordo com Soares e Casagrande (2008) a equação da isoterma de Freundlich assume a forma:

$$[]_{ads} = K_F C_e^n \quad (2)$$

em que

$[]_{ads}$ = é a quantidade de soluto retida ($mg.kg^{-1}$)

C_e = a concentração do soluto na solução ($mg.L^{-1}$)

K_F = coeficiente de Freundlich ($mg.kg^{-1}$)

A equação de Freundlich foi originalmente introduzida, admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constituem um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas do adsorvato (NASCIMENTO *et al.*, 2014). A equação de Freundlich sugere que a energia de adsorção decresce logaritmicamente à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo soluto, o que a diferencia da equação de Langmuir (ALLEONI; CAMARGO; CASAGRANDE, 1998).

Sendo assim, a Equação (2) pode ser expressa na forma linearizada, tomando o logaritmo de cada lado, tornando-a:

$$\log[]_{ads} = \log K_F + n \log C_e \quad (3)$$

em que:

$[]_{ads}$: quantidade de soluto adsorvido ($mg.kg^{-1}$);

C_e : concentração de equilíbrio em solução ($mg.L^{-1}$);

n : constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

K_f : coeficiente de capacidade de adsorção de Freundlich ($mg.kg^{-1}$)

Assim, tendo em vista a necessidade de novas aplicações para resíduos oriundos de diferentes processos, o objetivo desse trabalho é avaliar a utilização de resíduos da produção de farinha de trigo como material precursor para produção de carvão ativado. Até o momento não existem estudos sobre a utilização desse material, o qual foi escolhido por ser uma fonte de carbono, e, além disso, possibilitar agregar valor a esse resíduo, minimizando o impacto ambiental causado por seu acúmulo no ambiente. Para isso, foram investigadas as características do material e suas melhores condições de processamento e operação. Considerando que no processo de preparação do carvão ativado geralmente são empregadas às ativações químicas ou físicas, este trabalho sugere ambos os processos de ativação do material precursor. Após o preparo do carvão ativado foi avaliado o efeito do tempo de contato entre adsorvente e adsorvato, e a capacidade de adsorção do material pelos corantes índigo carmim e azul de metileno (corantes aniônico e catiônico modelos respectivamente), utilizando as isothermas de Langmuir e Freundlich.

MATERIAL E MÉTODOS

Coleta do resíduo e preparação dos carvões ativados

Para a produção do carvão ativado foram utilizadas amostras de resíduos decorrentes da produção da farinha de trigo, como a palha (PAL) e o trigo (TRI). Os materiais percursoros foram moídos e peneirados com uma peneira com abertura de 300 mesh. As amostras do material precursor foram secas em estufa, a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 h.

Na preparação do carvão ativado foi utilizado o método proposto por Souza, Antunes e Conceição (2013). Inicialmente foi realizada a ativação física, onde 100 g das amostras foram carbonizadas em uma mufla nas temperaturas 350, 450, 550 e $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 3h. Depois da ativação física foi realizada a ativação química das amostras, adicionando-se 200 mL de solução de peróxido de hidrogênio (20% v/v) às amostras carbonizadas. Em seguida, as amostras foram colocadas em Erlenmeyers sob agitação magnética por 20 min. Transcorrido

esse tempo foi feita a lavagem da amostra com água gelada, para retirada do peróxido de hidrogênio passando por um filtro com auxílio da bomba a vácuo. Após a filtração, as amostras foram colocadas em uma estufa de 100 °C para secagem. Depois de secas, as amostras foram armazenadas em dessecador até o momento das análises e dos ensaios de adsorção.

Caracterização dos materiais

Os carvões foram caracterizados espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) em um equipamento PERKIN ELMER SPECTRUM ONE FTIR, e análise termogravimétrica (SHIMADZU TG-50) em fluxo de ar com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. A morfologia dos materiais foi estudada por análises via microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um equipamento SHIMADZU SS-550.

Testes de adsorção

Os testes de capacidade de adsorção foram feitos em triplicata de acordo com a metodologia adaptada de Gonçalves et. al (2007) a partir de soluções de dois corantes, o corante azul de metileno e o corante índigo carmim, nas concentrações de 5,10, 20, 30, 50 e 70 mg.L⁻¹. Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente (25 °C). O pH foi mantido no pH normal da solução (aproximadamente 5). Para a obtenção das isotermas de adsorção, Para a obtenção das isotermas de adsorção, foi transferido para um Erlenmeyers de 250 mL quantitativamente 50 mL da solução de corantes e 0,3 g de adsorvente. Esses Erlenmeyers foram colocados sob agitação a uma velocidade de 200 rpm, com o auxílio de um agitador magnético por 6 h. Após cada tempo de agitação, aproximadamente 1,0 mL das soluções eram transferidas dos Erlenmeyers para os tubos de ensaios com auxílio de uma micropipeta. Em seguida, eram colocados em uma centrífuga a uma rotação de 3.500 rpm durante 20 min para a separação do carvão. A leitura da absorvância das soluções foi realizada em um espectrofotômetro da SHIMADZU (modelo UV – 1.800) no comprimento de onda ($\lambda_{\text{máx}}$) de 645 nm para o azul de metileno e 610 nm para o índigo carmim. Os dados experimentais obtidos para as amostras foram ajustados utilizando-se os modelos lineares de Langmuir (equação 1) e Freundlich (equação 3).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os diferentes resíduos produziram carvões com distintas propriedades texturais e capacidades de adsorção.

Espectroscopia Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FT-IR dos materiais precursores (palha e trigo) e dos carvões ativados obtidos em diferentes temperaturas podem ser observados, respectivamente, nas Figuras 1 e 2. Independentemente da sua origem, todas as amostras de carvão apresentaram espectros bastante semelhantes. De fato, grupos funcionais que absorvem radiação infravermelha, tais como hidroxilas fenólicas e alcoólicas, anéis aromáticos e éteres alifáticos, podem estar presentes na estrutura química de todos os carvões estudados.

Os espectros de FT-IR dos carvões ativados sugerem a completa carbonização do material pela ausência de algumas bandas em temperaturas maiores de ativação, principalmente daquelas correspondentes à deformação axial assimétrica da ligação C-H de grupos -CH_3 e -CH_2 em aproximadamente 2.900 cm^{-1} , e à deformação axial simétrica da ligação C-H de grupos -CH_3 e -CH_2 em 2.800 cm^{-1} (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000). As bandas observadas em 3.429 a 3.412 cm^{-1} podem estar associadas à deformação da ligação O-H. Pode-se também perceber que a banda em aproximadamente 1.611 cm^{-1} nos espectros dos materiais precursores vai diminuindo, conforme a temperatura de ativação vai aumentando, deslocando-se para aproximadamente 1.580 cm^{-1} (amostra PAL450) o que pode ser atribuída a vibrações de anéis aromáticos, típicos de material carbonáceo (GÓMEZ-SERRANO *et al.*, 1999). As bandas observadas em aproximadamente 1.440 cm^{-1} correspondem à deformação axial simétrica do ânion carboxilato (COO^-) e à deformação angular da ligação C-H de grupos CH_3 e CH_2 (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000).

As bandas entre 1.112 e 1.103 cm^{-1} , podem estar associadas à deformação axial em assimétrica de C-O-C de éteres alifáticos. As bandas associadas aos grupos funcionais contendo oxigênio parecem indicar que pode ter acontecido a ativação química com o agente ativante H_2O_2 (banda de O-H para os carvões em diferentes temperaturas). Já os materiais precursores (sem tratamento) apresentaram bandas de O-H largas e intensas na região de $3.400\text{-}3.650\text{ cm}^{-1}$, características de alcoóis (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000). Não houve formação de ácidos carboxílicos nos carvões, pela ausência de bandas características (entre

1.760-1.710 cm^{-1}), resultantes da oxidação de aldeídos, que poderiam estar presentes na superfície do adsorvente.

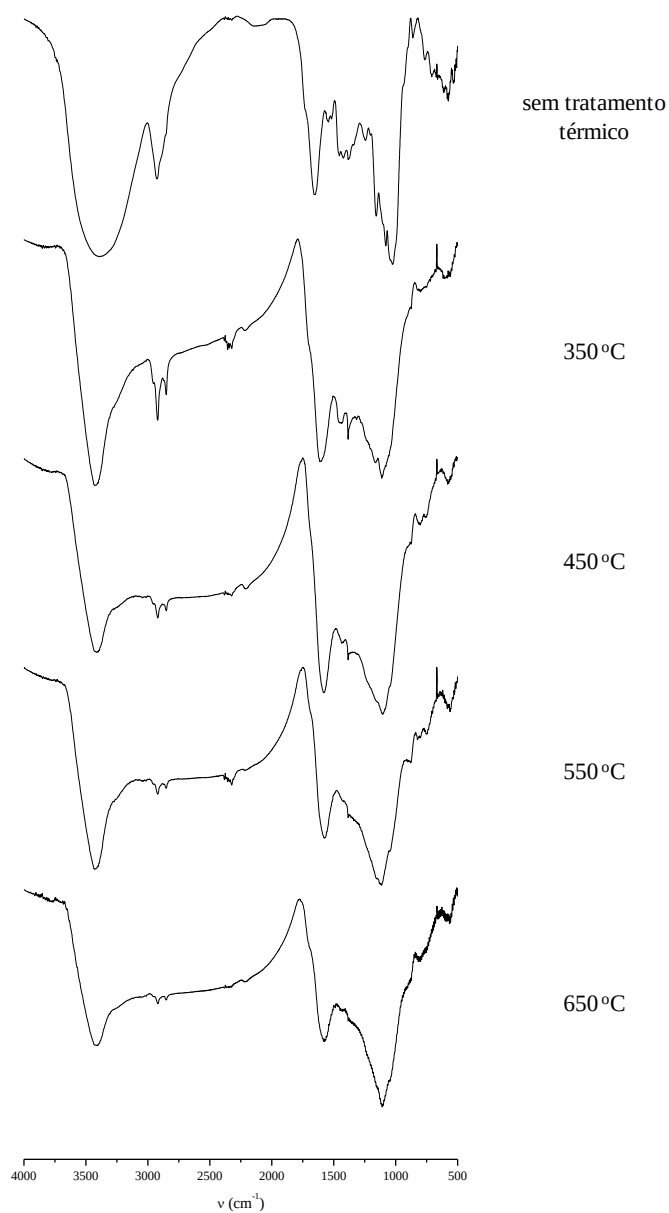


Figura 1 – Espectros de FT-IR da amostra palha (sem e com diferentes tratamentos térmicos)

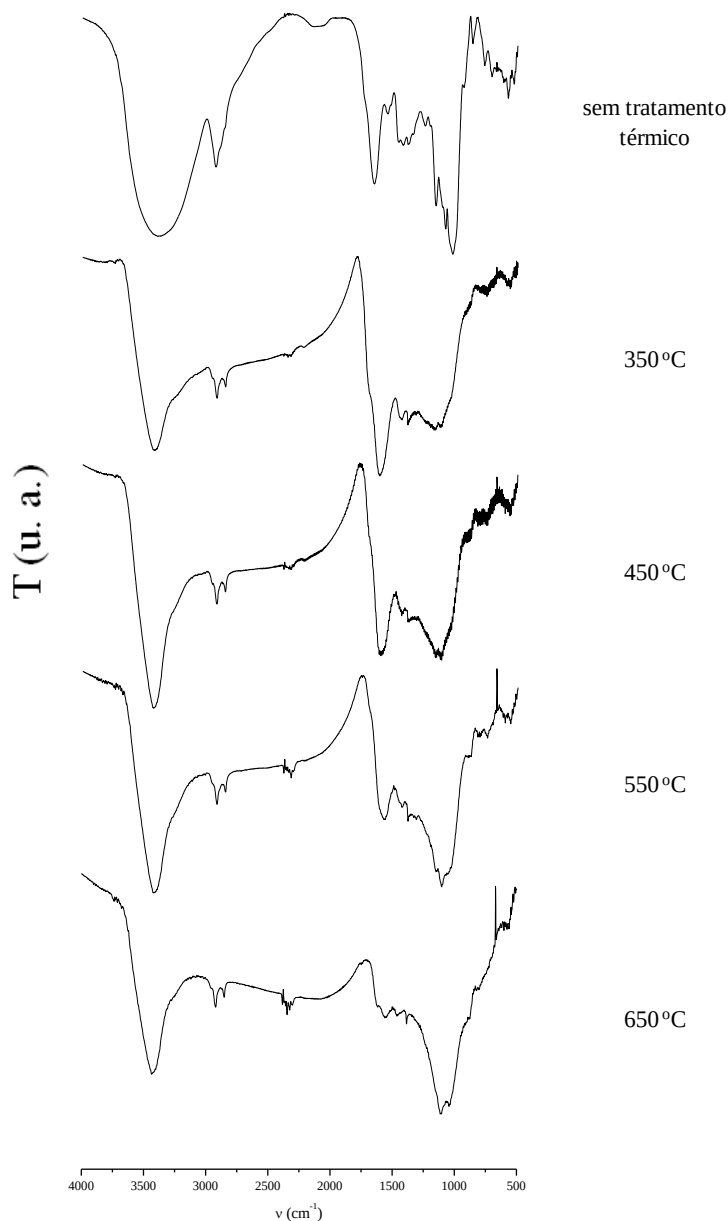


Figura 2 – Espectros de FT-IR da amostra trigo (sem e com diferentes tratamentos térmicos)

O aumento da temperatura de ativação provocou ainda alterações nas amostras de carvão, como a diminuição da banda associada às vibrações de anéis aromáticos, e que são típicos de material carbonáceo. Como pode ser constatado, essa banda chega a desaparecer quase que por completamente nos espectros de FT-IR da amostra de trigo (Figura 2). Por fim, a banda correspondente à deformação axial assimétrica de C-O-C (1.150 e 1.085 cm^{-1}) teve um aumento com o aumento da temperatura, principalmente para a amostra de palha (Figura 1), em que átomos de hidrogênio de grupos hidroxila de álcoois, e que estavam presentes nas amostras dos materiais precursores (sem tratamento), podem ter sido

substituídos por radicais derivados de hidrocarboneto, levando à formação de éteres na superfície do adsorvente.

Análise termogravimétrica

Nesta seção serão apresentados apenas os dados inerentes às amostras ativadas na temperatura de 450 °C, uma vez que essas amostras foram as que apresentaram a melhor capacidade de adsorção em relação aos corantes azul de metileno e índigo carmim.

As curvas de TG e DTG dos materiais precursores palha e trigo encontram-se na Figura 3. Em geral, as amostras são degradadas quase que totalmente na faixa de temperatura de 310-320 °C.

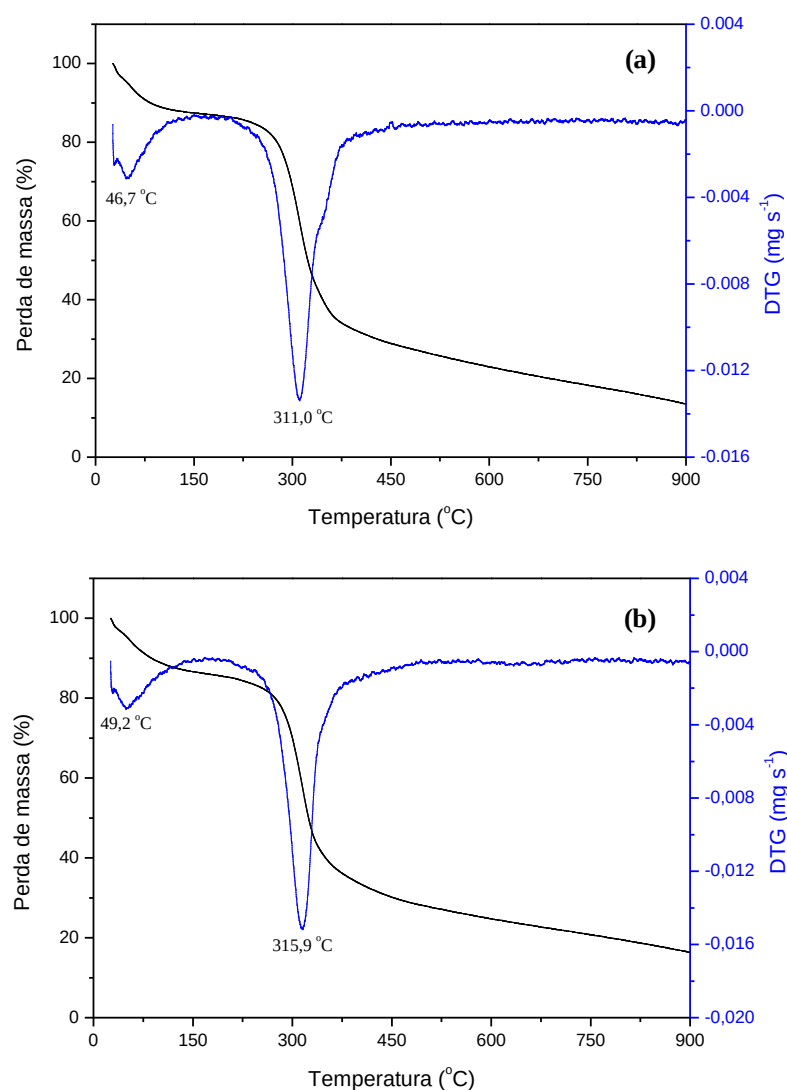


Figura 3 - Curvas de TGA (—) e DTG (---) das amostras de material precursor para produção de carvões ativados: **(a)** palha; **(b)** trigo

As curvas de TG e DTG amostras de carvões produzidos encontram-se na Figura 4. Em geral, as amostras são degradadas quase que totalmente na faixa de temperatura de 510-620 °C.

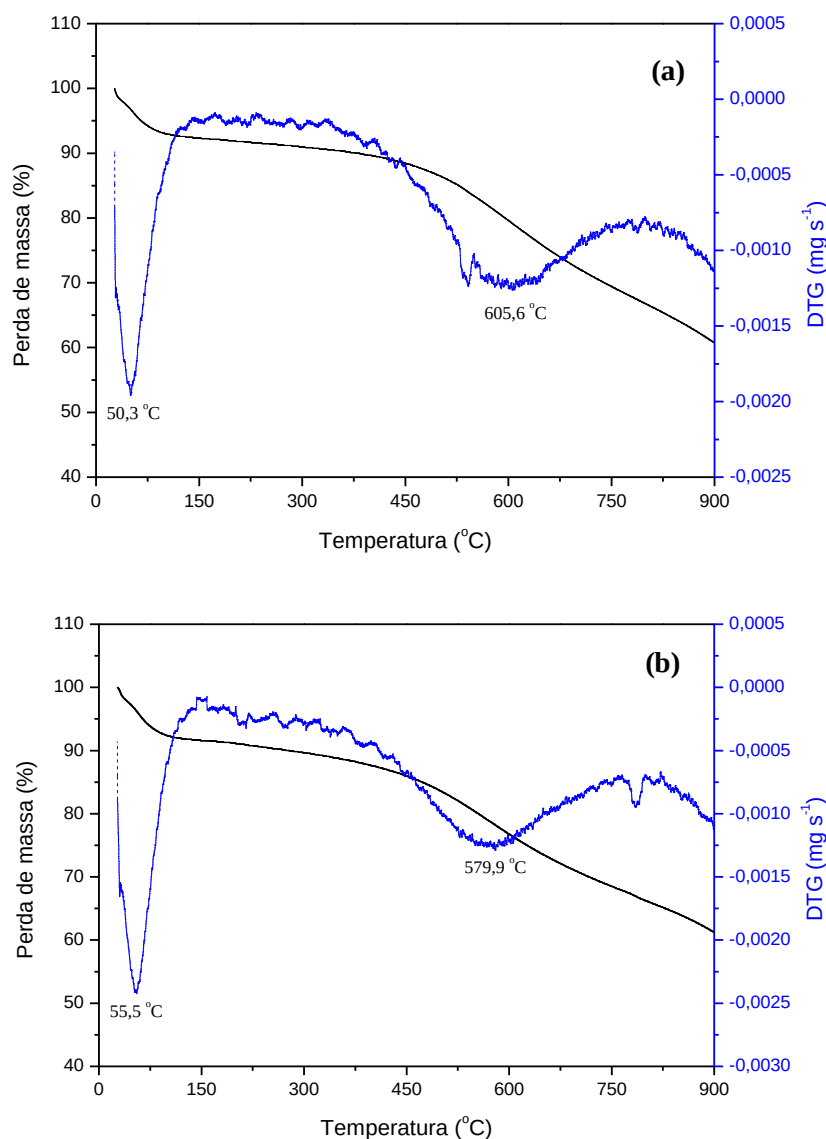


Figura 4 - Curvas de TG (—) e DTG (—) das amostras de carvão produzidas a partir dos seguintes materiais precursores: **(a)** palha; **(b)** trigo

Nas curvas DTG das figuras 3 e 4 podem ser observados dois principais eventos térmicos para todas as amostras. A Tabela 1 apresenta os dados obtidos a partir das curvas de TG e DTG, os quais auxiliam na interpretação de ambos eventos térmicos. O primeiro estágio de degradação para as amostras de material precursor aconteceu em torno de 36-90 °C, de forma análoga para as amostras de carvão ativado ocorreu entre 37-85 °C. Portanto, o primeiro estágio de degradação para todas as amostras foi a uma temperatura abaixo de 100

°C, o qual pode estar associado à evaporação de voláteis e perda de água adsorvida por evaporação.

O segundo estágio de decomposição para as amostras de material precursor de produção dos carvões ativados ocorreu em média na faixa de temperatura de 284 a 346 °C, sendo que a maior taxa de perda mássica foi para a amostra de palha que ocorreu em aproximadamente 311 °C, com 86,4%. Para as amostras de carvão ativado o segundo estágio de degradação ocorreu em média na faixa de temperatura de 446 a 764 °C, sendo que a maior taxa de perda mássica foi também para a amostra de palha que ocorreu em aproximadamente 632 °C, com 39,6%. Assim pode-se dizer que o evento térmico observado no segundo estágio está relacionado à degradação térmica da celulose, hemicelulose e lignina, levando à produção de carvão. Entre 350 e 500 °C ocorre a decomposição da lignina (CARNEIRO *et al.* 2013). A partir do momento em que o segundo estágio é atingido, a parte orgânica das amostras de farinha de trigo foi queimada completamente, restando principalmente compostos inorgânicos, que são mais estáveis a temperaturas elevadas. Segundo Faria *et al.* (2008), as perdas de massa acima de 650 °C podem indicar o início do processo de desidroxilação da superfície dos suportes, liberando moléculas de água.

Tabela 1- Dados obtidos a partir das curvas de TG e DTG.

Amostra	Primeiro estágio de decomposição			Segundo estágio de decomposição			Resíduo (%)
	Temperatura início (°C)	Temperatura término (°C)	Pico de degradação (°C)	Temperatura início (°C)	Temperatura término (°C)	Pico de degradação (°C)	
PAL	37,1	83,9	53,1	281,4	346,5	311,0	13,6
TRI	35,9	92,1	58,9	286,5	345,7	314,0	16,2
PAL450	38,0	83,8	54,8	461,3	819,0	632,1	60,4
TRI450	37,9	84,4	56,1	431,6	707,6	553,7	60,9

Por fim, o resíduo inorgânico, a 900°C, para os materiais precursores correspondeu a 13,6% para a palha e 16,2% para trigo. No caso das amostras de carvão ativado o resíduo inorgânico, a 900°C, para a amostra PAL450 foi de 60,4% e para a amostra TRI450 foi de 60,9%.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Nesta seção também serão apresentados apenas os dados inerentes às amostras que apresentaram a melhor capacidade de adsorção, que foram as amostras ativadas na temperatura de 450 °C.

Com os resultados de MEV (Figura 5) foi possível observar que a estrutura dos materiais apresenta uma morfologia bastante heterogênea, sendo constituídos de partículas

com formas e tamanhos variados, que podem ser atribuídos à decomposição de compostos menos estáveis durante o processo de carbonização. Os desníveis e ondulações dessa superfície heterogênea assemelham-se com o comportamento de tecidos vegetais desidratados por processos de secagem, assim como a rugosidade pode ser devido a ação mecânica de moagem do adsorvente em sua preparação (BONETTO, 2016).

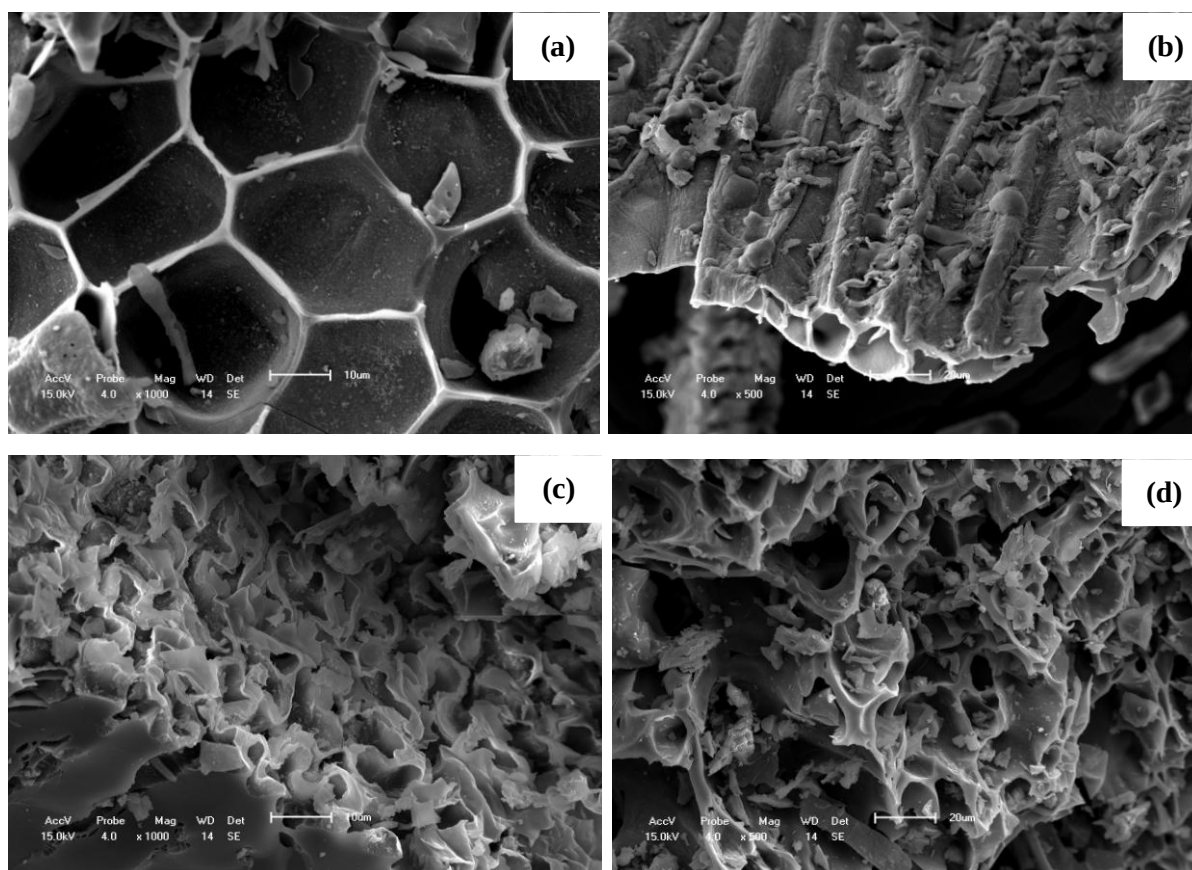


Figura 5 - Microscopia Eletrônica de Varredura: **(a)** PAL450, aumento de 1000x; **(b)** PAL450, aumento de 500x; **(c)** tri450, aumento de 1000x; **(d)** tri450, aumento de 500x

Comparando as imagens das diferentes amostras percebe-se que todas possuem uma superfície irregular, com a presença de sulcos heterogêneos e desordenados, semelhantes a uma estrutura esponjosa (WANG; LI, 2013). De acordo com Nobre (2015), essa estrutura pode ter sido formada como consequência da intensa eliminação de voláteis proveniente de reações secundárias na estrutura da biomassa. A presença de poucos espaços vazios, em algumas amostras, pode ser um indicativo de que o material possua baixa área superficial específica (WANG; LI, 2013). O carvão PAL450 apresenta estruturas tubulares e, aparentemente côncavas, o que pode fornecer uma maior área de deposição ao material, explicando a taxa de adsorção dos corantes nessa condição.

Adsorção de corantes

A Tabela 2 apresenta os resultados de porcentagem de corante adsorvida (% Ads) no tempo de equilíbrio para o azul de metileno, onde é possível verificar que a adsorção é maior, com valores de 82,9 a 98,1% quando a concentração da solução é menor (5 mg.L^{-1}). A remoção rápida do adsorvato e o alcance do equilíbrio em um período curto, quando comparado com outros processos que atingem o equilíbrio em até 48 h, são indicações de que os adsorventes podem vir a se constituir em alternativas viáveis para a remoção desse tipo de corante. Além disso, os resultados indicam que a maior adsorção ocorre com as amostras submetidas ao tratamento térmico de 450°C , independentemente do material de origem, o que pode indicar que essa temperatura seja a mais adequada para a produção de sítios ativos no carvão ativado.

Tabela 2 - Porcentagem adsorvida de corante azul de metileno no tempo de equilíbrio.

Amostra	Concentração (mg L^{-1})	% Ads	Amostra	Concentração (mg L^{-1})	% Ads
PAL350	5	87,5	TRI350	5	89,2
	10	88,7		10	78,5
	20	77,2		20	67,4
	30	64,6		30	65,4
	50	67,4		50	58,5
	70	72,2		70	61,2
PAL450	5	98,1	TRI450	5	90,4
	10	91,9		10	82,8
	20	80,2		20	76,2
	30	76,8		30	62,09
	50	75,3		50	62,5
	70	78,6		70	69,6
PAL550	5	87,3	TRI550	5	85,2
	10	86,2		10	68,7
	20	78,2		20	68,1
	30	71,0		30	60,0
	50	71,3		50	63,7
	70	72,4		70	68,7
PAL650	5	93,1	TRI650	5	82,9
	10	88,7		10	77,0
	20	84,3		20	69,3
	30	81,8		30	68,3
	50	77,1		50	65,7
	70	78,0		70	66,7

Comparando-se as diferentes amostras, pode-se observar que aquela que teve a maior porcentagem de corante adsorvido foi a amostra proveniente de palha na temperatura de 450°C (98,1%). A alta remoção de corante nesse caso pode estar relacionada à maior afinidade química da superfície do carvão ativado com os corantes, como também pode estar relacionada a área superficial do adsorvente (PEREIRA *et al.*, 2008).

A Tabela 3 apresenta os resultados de porcentagem de corante adsorvida (% Ads) no tempo de equilíbrio para o corante índigo carmim, onde é possível verificar que a adsorção para esse corante foi menor do que o corante azul de metileno, com valores de 90,1 a 1,13%. A baixa porcentagem de adsorção pode estar associada ao fato desse corante ser aniônico, não tendo tanta afinidade pelos sítios ativos do carvão. A adsorção decresce com o aumento da concentração.

Tabela 3 - Porcentagem adsorvida de corante índigo carmim no tempo de equilíbrio.

Amostra	Concentração (mg L ⁻¹)	%Adsorvida	Amostra	Concentração (mg L ⁻¹)	%Adsorvida
PAL350	5	34,1	PF350	5	30,9
	10	19,2		10	24,0
	20	12,9		20	19,9
	30	12,3		30	12,4
	50	9,10		50	11,3
	70	6,31		70	7,77
PAL450	5	54,8	PF450	5	25,0
	10	35,8		10	20,0
	20	24,6		20	15,0
	30	18,0		30	13,3
	50	15,7		50	12,0
	70	12,2		70	14,2
PAL550	5	85,7	PF550	5	73,1
	10	19,2		10	48,4
	20	5,71		20	28,6
	30	3,84		30	22,1
	50	1,42		50	15,5
	70	1,13		70	14,2
PAL650	5	90,1	TRI650	5	60,4
	10	81,4		10	38,8
	20	78,6		20	29,9
	30	6,09		30	22,9
	50	3,07		50	17,6
	70	1,67		70	12,6

Isotermas de adsorção

Os dados experimentais obtidos nos ensaios de adsorção para as amostras de carvão ativado foram ajustados, utilizando-se os modelos lineares de Langmuir e Freundlich. No entanto, para a maioria das amostras, o modelo de Freundlich (Figura 6) foi o que proporcionou o melhor ajuste, indicando que a adsorção entre o corante azul de metileno e as amostras ocorre com formação de multicamadas (fisiossorção) (NG *et al.*, 2002). Isso pode estar associado ao fato do material possivelmente possuir sítios disponíveis para adsorção do adsorvato, sendo esse efeito destacado principalmente nas amostras de carvão que foram tratadas termicamente em temperaturas mais elevadas. A amostra de palha para o corante índigo carmim foi a única que seguiu o modelo de Langmuir (Figura 6 c), nesse caso à medida que mais moléculas são adsorvidas ocorre uma distribuição uniforme, formando uma

monocamada que recobre toda a superfície, estabelecendo um equilíbrio dinâmico de adsorção com igualdade onde cada sítio adsorve apenas uma molécula (COELHO *et al.*, 2014).

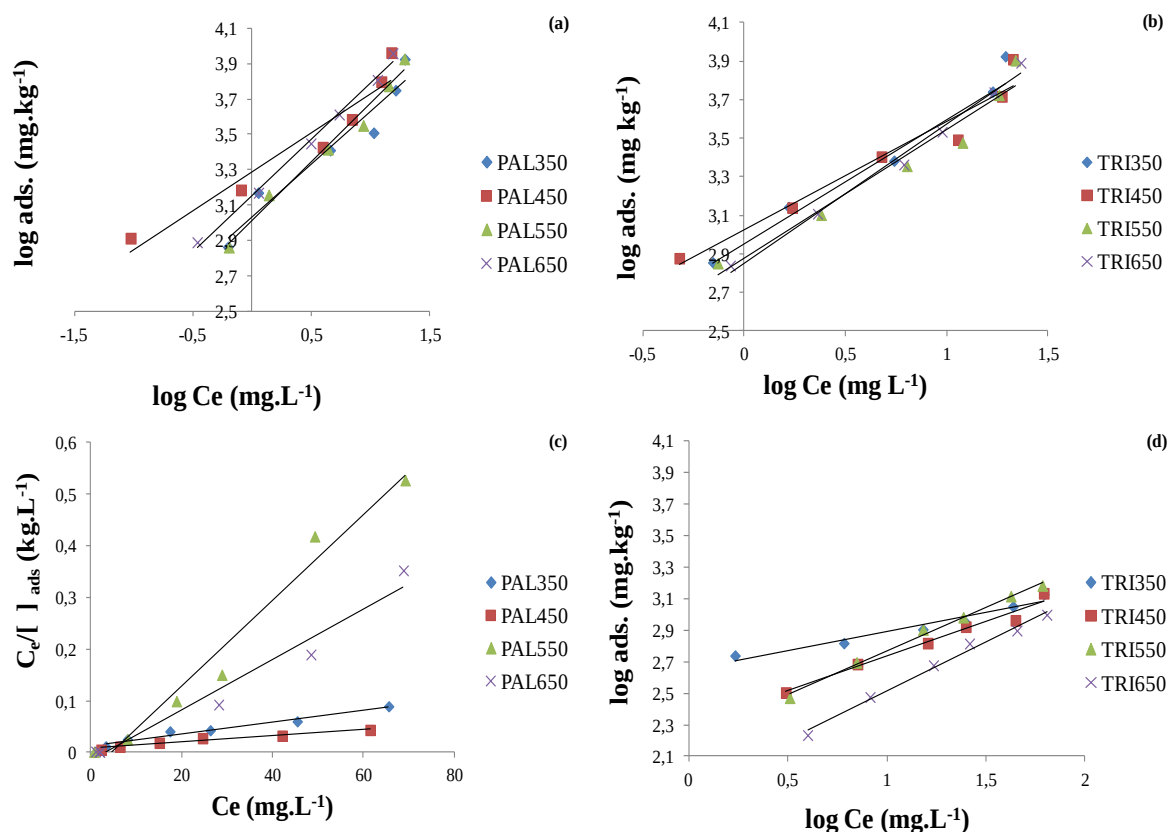


Figura 6 - Isotermas de Freundlich e Langmuir na forma linearizada, utilizando as amostras de carvão, obtidas a partir dos materiais precursores e adsorvatos: **(a)** carvão proveniente da palha com azul de metileno; **(b)** carvão proveniente de trigo com azul de metileno; **(c)** carvão proveniente de palha com índigo carmim; **(d)** carvão proveniente de trigo com índigo carmim

A Tabela 4 apresenta os coeficientes de adsorção da isoterma de Freundlich e Langmuir. Comparando-se os carvões ativados entre si, é possível observar que as amostras PAL450 e TRI450 apresentaram os maiores valores de K_f , o que indica que a temperatura de 450 °C foi a mais adequada para a ativação. Já com relação à isoterma de Langmuir, os resultados de $Ads_{m\acute{a}x}$ foram altos para a amostra de palha ativada a 350 e 450 °C ($\geq 1.000,0$). Dentre as amostras, a que apresentou a maior capacidade de adsorção foi à amostra PAL450.

Tabela 4 - Coeficientes das isotermas de adsorção de Freundlich e Langmuir

Amostra	Adsorvato	K_f (mg.kg^{-1})	Ads_{Max} (mg.g^{-1})	n	K_L	R^2
PAL350	Azul de metileno	1.086,4	-	1,68	-	0,9360
PAL450	Azul de metileno	1.936,4	-	2,27	-	0,9263
PAL550	Azul de metileno	1.018,6	-	1,50	-	0,9813
PAL650	Azul de metileno	1.428,9	-	1,58	-	0,9943
TRI350	Azul de metileno	893,3	-	1,55	-	0,9406
TRI450	Azul de metileno	1.054,4	-	1,78	-	0,9475
TRI550	Azul de metileno	753,4	-	1,50	-	0,9473
TRI650	Azul de metileno	714,5	-	1,39	-	0,9896
PAL350	Índigo carmim	-	1.000,0	-	0,077	0,9679
PAL450	Índigo carmim	-	1.666,7	-	0,081	0,9539
PAL550	Índigo carmim	-	26,3	-	4,75	0,9703
PAL650	Índigo carmim	-	66,7	-	3,75	0,9688
TRI350	Índigo carmim	446,7	-	4,13	-	0,9489
TRI450	Índigo carmim	195,4	-	2,25	-	0,9740
TRI550	Índigo carmim	163,7	-	1,80	-	0,9934
TRI650	Índigo carmim	77,8	-	1,60	-	0,9897

K = coeficiente de adsorção do íon no solo; n = reatividade dos sítios energéticos do adsorvente

Comparando-se os resultados encontrados com outros pesquisadores (Tabela 5), pode-se perceber que os resultados encontrados demonstram que as amostras apresentam alta capacidade de reter o soluto. A alta capacidade de remoção nesse caso pode estar relacionada à maior afinidade química da superfície do carvão ativado com os corantes, assim como a área superficial do adsorvente. Pereira *et al.* (2008), estudando a preparação de carvões ativados com rejeito de café, obteve uma capacidade adsorção de 500 mg.g^{-1} , e carvões preparados a partir da casca de coco tiveram uma capacidade de adsorção de 167 mg.g^{-1} . Esses resultados foram associados a área superficial específica do material assim como a afinidade química da superfície do carvão ativado com os corantes.

Os valores de n, que indicam a afinidade do soluto pelo sólido e a reatividade dos sítios energéticos, foram maiores que 1, o que indica a presença de sítios altamente energéticos. Pode-se observar que as amostras que tiveram maiores valores de n foram as amostras ativadas em 450°C , o que pode sugerir que a adsorção foi maior para esses tipos de carvões devido à maior afinidade e reatividade desses sítios ativos. Souza, Antunes e Conceição (2013) utilizando o mesmo agente químico para ativação dos carvões (peróxido de hidrogênio) para adsorção de azul de metileno obteve valores de n de 5,37 para a amostra ativada em 400°C , enquanto que para a amostra de 500°C o valor de n foi de 3,12. Os pesquisadores também observaram maiores valores de n para amostras ativadas em menor temperatura (400°C).

Quanto aos valores de K_L em relação a isoterma de Langmuir, que representam a energia de ligação, por sua vez, demonstraram que a adsorção é favorável, pois estão entre 0 a 1. Além disso, para as amostras PAL550 e PAL650 esse valor foi maior que 1, indicando uma alta afinidade entre adsorvente e adsorvato. Na Tabela 5, outros autores tiveram valores de n e K_L maiores que 1, caracterizando também adsorção favorável, e uma forte interação entre adsorvente e adsorvato.

Tabela 5 - Coeficientes das isotermas de adsorção de Freundlich encontrados por diferentes pesquisadores.

Material precursor	Corantes	Valores de n	Valores de K_L	Valores de K_f (mg.g ⁻¹)	Ads_{Max} (mg.g ⁻¹)	Referências
Casca de batata	Azul de metileno	4,38	-	11,90	-	Alfredo <i>et al.</i> (2015)
Casca de cupuaçu	Azul de metileno	1,59	-	315,57	-	Dias (2013)
Torta de filtro (usinas sucroalcooleiras)	Azul de metileno	1,09	-	59,69	-	Bernardino <i>et al.</i> (2016)
Cinza leve de carvão	Índigo carmim	3,50	1,80	0,82	1,48	Carvalho <i>et al.</i> (2011)

CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos nesse trabalho é possível concluir que:

- Analisando os resultados das caracterizações é possível afirmar que para os carvões ativados produzidos em diferentes temperaturas de ativação houve a completa carbonização do material, pela ausência de algumas bandas nos espectros de FT-IR em temperaturas maiores de ativação (-CH₂, -CH₃). As bandas associadas aos grupos funcionais contendo oxigênio parecem indicar que pode ter acontecido a ativação química com o agente ativante H₂O₂.

- As análises termogravimétricas mostraram que houve a produção de carvão ativado devido à degradação térmica da celulose, hemicelulose e lignina, no segundo estágio de decomposição. Além disso, com os resultados de MEV foi possível constatar que a decomposição de compostos menos estáveis durante o processo de carbonização pode ter levado a formação de uma estrutura com morfologia bastante heterogênea nos carvões, sendo constituídos de partículas com formas e tamanhos variados.

- O modelo de Freundlich foi o que proporcionou melhor ajuste, indicando que a adsorção entre os corantes e as amostras ocorre com formação de multicamadas (fisiossorção). A amostra de palha foi a única que seguiu o modelo de Langmuir (utilizando o corante índigo carmim como adsorvato), nesse caso as moléculas adsorvidas formam uma monocamada sobre a superfície do adsorvente. As amostras PAL450 e TRI450 apresentaram

os maiores valores de K_f , assim como os resultados $Ads_{m\acute{a}x}$ da isoterma de Langmuir foram maiores para as amostras de palha ativadas a 350 e 450 °C ($\geq 1.000,0$). o que indica que a temperatura de 450 °C foi a mais adequada para a ativação dos carvões. Dentre as amostras, a que apresentou a maior capacidade de adsorção foi à amostra PAL450. Dentre os corantes estudados o que teve maior remoção foi o azul de metileno, indicando que esse corante pode ter maior afinidade com os sítios ativos dos carvões. Os valores de n e K_L , foram maiores que 1, demonstrando que a adsorção é favorável e que os sítios ativos são energéticos.

• Portanto, com este estudo foi possível concluir que carvões ativados podem ser produzidos com resíduos da produção de farinha de trigo como a palha e o trigo (grãos murchos e quebradiços) que são removidos na limpeza do trigo, e que não seriam utilizados na produção de farinha. Os carvões produzidos apresentaram maior capacidade de remoção do corante azul de metileno, o que pode estar associado à afinidade do corante pelos sítios ativos dos carvões, assim como pode estar relacionado a área superficial específica dos carvões. A utilização de resíduos agroindustriais como adsorventes apresenta-se como uma alternativa promissora, minimizando impactos ambientais decorrentes e possibilitando a adsorção de corantes no tratamento de efluentes, mesmo que em concentrações mais baixas do corante.

Referências

- ALESSANDRETI, T.; RABELO, A.P.B.; SOLER, J.G.M. Comparação do potencial de remoção de metais pesados por meio de adsorção usando algas e aguapés. In: *VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*, 2005, Poços de Caldas. Anais... Poços de Caldas MG, 2005.
- ALFREDO, A. P. C.; GONÇALVES, G. C.; LOBO, V. S.; MONTANHER, S. F. Adsorção de Azul de Metileno em Casca de Batata Utilizando Sistemas em Batelada e Coluna de Leito Fixo. *Rev. Virtual Quim*, v.7, n.6, 2015, p. 1909-1920, 2015.
- ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A.; CASAGRANDE, J.C. Isotermas de langmuir e de freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados. *Sci. Agric.* v.55, n.3, p.379-387,1998.
- ARIM, A. L.; MESQUITA, V. R.; ECHEVARRIA E. R.; LIMA, D. R.; MORAES, M. M.; ROSSETO, V.; ALMEIDA, A. R. F.; RODRIGUES, L. M. *Investigação do bagaço do butiá quaraimana como material adsorvente alternativo para o tratamento de efluentes*. X Encontro Brasileiro sobre Adsorção. São Paulo: Guarujá, 2014.
- BERNARDINO, C.A.R.; MAHLER, C. F.; VELOSO, M.C. C.; ROMEIRO, G. A. Preparation of Biochar from Sugarcane By-product Filter Mud by Slow Pyrolysis and Its Use Like Adsorbent. *Waste and Biomass Valorization*, v.8, n. 7, p. 2511–2521, Oct. 2017.

BONETTO, Luis Rafael. *Estudo da adsorção do corante azul de metileno por um resíduo sólido da indústria do suco de maçã*. 2016. 151 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Caxias do Sul, 2016.

CARNEIRO A. C. O.; SANTOS, R. C.; CASTRO, R. V. O.; CASTRO, A. F. N. M.; PIMENTA, A. S.; PINTO, E. M.; ALVES, I. C. N. Estudo da decomposição térmica da madeira de oito espécies da região do Seridó, Rio Grande do Norte. *Revista Árvore*, Viçosa-MG, v.37, n.6, p.1153-1163, 2013

CARVALHO T. E. M.; FUNGARO, D. A.; MAGDALENA, C. P.; CUNICO, P. Adsorption of indigo carmine from aqueous solution. *Radioanal Nucl Chem*, v. 289, p. 617–626, May 2011.

COELHO, G. F.; GONÇALVES, A. C. J., SOUSA, R. F. B., SCHWANTES, Daniel; MIOLA, A. J.; DOMINGUES, C. V. R. Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. *Journal of Agronomic Sciences*, Umuarama, v.3, n. especial, p.291-317, 2014.

DIAS, P. S. *Caracterização dos carvões ativados obtidos a partir da casca do cupuaçu e do caroço do pequi e avaliação do processo de adsorção de azul de metileno em meio aquoso*. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) - Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Itapetinga, 2013.

FARIA A. M.; MARCOS, C. A., VIGNA, C. R. M.; COLLINS, C. H. Determinação da espessura da camada polimérica de fases estacionárias imobilizadas para cromatografia líquida de alta eficiência por termogravimetria. *Quim. Nova*, v. 31, n. 2, p.417-420, 2008.

GE, X.; TIAN ,F; WU, Z; YAN, Y; CRAVOTTO ,G; WU, Z. Adsorption of naphthalene from aqueous solution on coal-based activated carbon modified by microwave induction: microwave power effects. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 91, p. 67–77, May 2015

GÓMEZ-SERRANO V.; ALMEIDA, F. P.; DURÁN-VALLE, C. J.; VILLEGAS, J. P. Formation of oxygen structures by air activation: a study by FT-IR spectroscopy. *Carbon*. v. 37, n. 10, p. 1517-1528, 1999.

GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M.C.; BIANCHI, M. L.; OLIVEIRA, L. C. A.; PEREIRA, E. I.; DALLAGO, R. M. Produção de carvão a partir de resíduo de erva-mate para a remoção de contaminantes orgânicos de meio aquoso. *Ciênc. agrotec.*, Lavras, v. 31, n. 5, p. 1386-1391, set./out., 2007.

HERAZO, M. A.; ROMERO, A. A.; ANAGUANO, A. H. Remoción de rojo básico de un efluente textil simulado: un caso de aplicación de lacascarilla de arroz. *Producción + Limpia*, Medellín, v. 6, n. 1, Enero – Jun. 2011.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. DE. Q.; RAULINO, G. S. C. *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), Fortaleza, 2014.

NG, C.; LOSSO, J. N.; MARSHALL, W. E.; RAO, R. M. Freundlich adsorption isotherms of agricultural by-product-based powdered activated carbons in a geosmin–water system. *Bioresour. Technol.* v. 85, p. 131–135, 2002.

NIEDERSBERG, Carolina. *Ensaio de adsorção com carvão ativado produzido a partir da casca do tungue (aleuritesfordii), resíduo do processo de produção de óleo*. Dissertação (mestrado). Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC, Santa Cruz do Sul, 2012.

NOBRE, J. R. C.; CASTRO, J. P.; BIANCHI, M. L.; BORGES, W. M. S.; TRUGILHO, P. F.; MOULIN, J. C.; NAPOL, A. Caracterização do carvão ativado produzido a partir de serragens de maçaranduba. *Sci. For.*, Piracicaba, v. 43, n. 107, p. 693-702, set. 2015.

PEREIRA, E.; OLIVEIRA, L. C. A.; VALLONE, A.; SAPAG, K.; PEREIRA, M. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de FeCl_3 como agente ativante. *Química Nova*, São Paulo, v. 31, n. 6, p. 1296-1300, jul. 2008.

PINTO, M. V. S.; SILVA, D. L.; SARAIVA, A. C. F. Obtenção e caracterização de carvão ativado de caroço de buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.) para a avaliação do processo de adsorção de cobre (II). *Acta Amazonica*, Belém, v. 42, n. 4, p. 541 – 548, 2012.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 6.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

SOARES, Marcio R.; MOUTA, Ernesto R.; CASAGRANDE, José C. Copper Adsorption as a Function of Solution Parameters of Variable Charge Soils. *J. Braz. Chem. Soc.*, Araras, v. 19, n. 5, p. 996-1009, 2008.

SOUZA, K. C.; ANTUNES, M. L. P.; CONCEIÇÃO, F. T. Adsorção do corante reativo azul 19 em solução aquosa por lama vermelha tratada quimicamente com peróxido de hidrogênio. *Quim. Nova*, v. 36, n. 5, p. 651-656, mar. 2013.

THOMAS, W. John; CRITTENDEN, Barry. *Adsorption technology and design*. Oxford, Inglaterra: Butterworth-Heinemann, 1998. 271 p.

TSANG, D. C.W.; HU, J.; LIU, M.Y. Activated carbon produced from waste wood pallets: adsorption of three classes of dyes. *Water Air Soil Pollut*, v.184, p. 141-155, 2007.

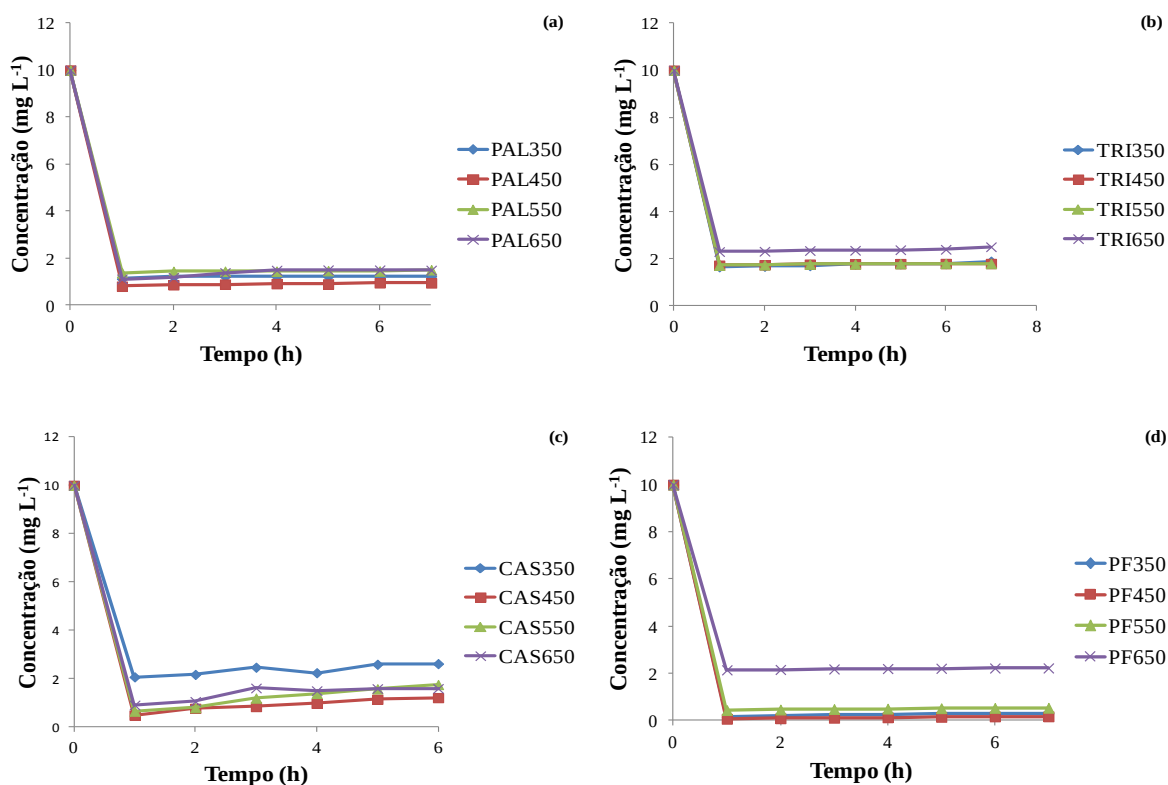
WANG, L.; LI, J. Adsorption of C.I. Reactive Red 228 dye from aqueous solution by modified cellulose from flax shive: Kinetics, equilibrium, and thermodynamics. *Industrial Crops and Products*, v. 42, p. 153-158, 2013.

5.3 Outros resultados

5.3.1 Cinética de adsorção

Após o preparo do carvão ativado foi avaliado o efeito do tempo de contato entre adsorvente e adsorvato para todas as amostras de material precursor com os corantes índigo carmim e azul de metileno. Os resultados de cinética de adsorção dos carvões ativados com o corante azul de metileno na concentração de 10 mg.L^{-1} encontram-se na Figura 8. Esses resultados, que relacionam a concentração final do azul de metileno em função do tempo de contato, indicam que para diferentes tratamentos aplicados nas amostras houve mudança em relação ao tempo de adsorção, sendo que a maior adsorção dos corantes ocorreu em menor tempo (1 h), e estabilizando a concentração após esse tempo.

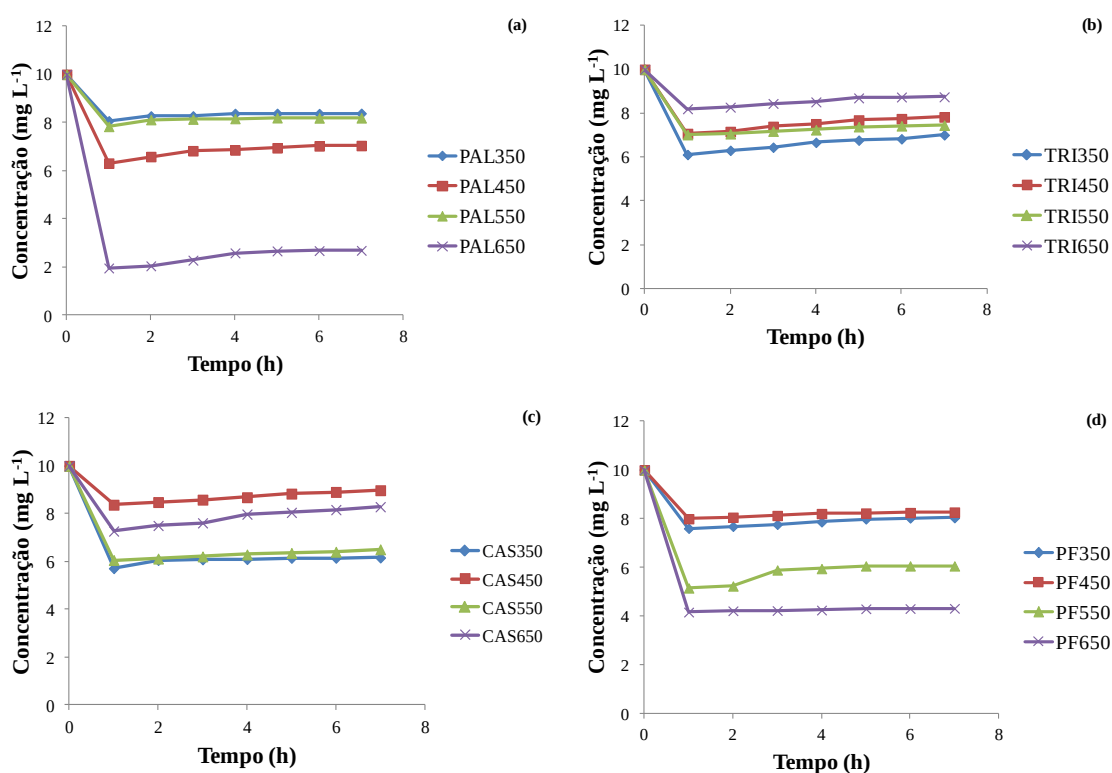
Figura 8 – Cinética de adsorção de azul de metileno com as amostras de carvão (a) palha, (b) trigo, (c) casca, (d) pó de filtro



Nos estudos de cinética para o corante índigo carmim, a maior adsorção dos corantes ocorreu em menor tempo (1 h), aumentando após 1 h e estabilizando a concentração (Figura 9). De acordo com Saeed, Iqbal e Zafar (2009), a etapa rápida pode durar alguns minutos a

horas, enquanto a lenta pode continuar atingindo até mais de um dia. A etapa rápida ocorre provavelmente devido à disponibilidade abundante de sítios ativos no adsorvente, que faz com que inicialmente toda a superfície externa do adsorvente seja recoberta pelos corantes, enquanto que com a ocupação gradual desses sítios o processo de adsorção se torna-se mais lento durante a segunda fase, onde praticamente todos os sítios encontram-se ocupados, levando possivelmente à dessorção.

Figura 9 – Cinética de adsorção de índigo carmim com as amostras de carvão (a) palha, (b) trigo, (c) casca, (d) pó de filtro



Os resultados de cinética representados na Figura 9 apresentaram o mesmo comportamento com relação ao tempo de adsorção, no entanto pode-se observar que no tempo de 1 hora ocorreu uma maior ocupação dos sítios ativos, e passado esse tempo pode ter acontecido a dessorção dos sítios ocupados. Niedersberg (2012) utilizando a casca do tungue como material precursor para produção de carvão ativado observou que a máxima adsorção do corante ocorreu no tempo de 1 hora, onde o índice de remoção chegou a 83,70% para o carvão tratado, e 63,70% para o carvão não tratado. Resultados semelhantes foram observados por Dural *et al* (2011), que analisou a adsorção do corante azul de metileno em diferentes concentrações, por carvão ativado preparado a partir de folhas de grama marinha (*Posidonia*

oceanica). Nos referidos ensaios, a adsorção atingiu o equilíbrio após 60 minutos de contato, não havendo aumento expressivo na remoção após esse período. As informações obtidas a partir dos experimentos cinéticos permitem o conhecimento do tempo necessário para o processo de adsorção atingir o equilíbrio. Dessa forma, com o tempo de equilíbrio definido, foi possível construir as isotermas de adsorção para os diferentes materiais em estudo.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados obtidos nesse trabalho, várias considerações finais puderam ser realizadas:

- Com os espectros de FT-IR foi possível observar a completa carbonização do material em temperaturas maiores de ativação, assim como a presença de grupos funcionais contendo oxigênio parecem indicar que pode ter acontecido a ativação química com o agente ativante H_2O_2 .

- As análises termogravimétricas mostraram que houve a degradação térmica da celulose, hemicelulose e lignina no segundo estágio de decomposição, levando à produção de carvão. Com os resultados de MEV foi possível observar que a estrutura dos materiais apresenta morfologia heterogênea, que pode ser atribuída à decomposição de compostos menos estáveis durante o processo de carbonização.

- Quanto à análise de área superficial específica, o maior valor encontrado foi para a amostra CAS550 ($296 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). A área superficial aumentou com o aumento da temperatura de ativação, o que possibilitou que o material fosse ativado. Também foi possível observar que a estrutura dos carvões ativados é constituída, na maior parte, por mesoporos (tamanho dos poros $> 20 \text{ Å}$), os quais são utilizados para a adsorção de moléculas maiores como corantes.

- Os resultados dos ensaios de cinética, que relacionam a concentração final do corante em função do tempo de contato, indicaram que para diferentes tratamentos aplicados a maior adsorção do corante ocorreu em menor tempo (1 h) para o corante azul de metileno, onde foi possível verificar que a adsorção é maior, com valores de 83,7 a 99,9% quando a concentração da solução é menor (5 mg L^{-1}).

- O modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou aos ensaios realizados com as amostras de carvão e o corante azul de metileno. As amostras de carvão PF450, CAS450 e PAL450 apresentaram os maiores valores de K_f , o que indica que a temperatura de 450°C foi a melhor para a ativação dos carvões.

- Nas amostras de carvão utilizando índigo carmim como adsorvato, observou-se que o modelo que melhor se ajustou foi o de Langmuir para as amostras de palha, sendo que para as demais amostras de carvão o modelo que melhor se ajustou foi o de Freundlich. Os valores de K_f demonstram uma baixa capacidade de adsorção para esse corante, exceto na amostra PF450. Já com relação à isoterma de Langmuir, os resultados de $Ads_{m\acute{a}x}$ foram altos para a amostra de

palha ativada a 350 e 450 °C ($\geq 1.000,0$). Os valores de K_L , que representam a energia de ligação, demonstraram que a adsorção é favorável, pois ficaram entre 0 a 1.

- A análise conjunta dos resultados permitiu concluir que os resíduos de farinha de trigo podem ser utilizados para a produção de carvão ativado, sendo que entre todas as amostras, a amostra PF450 foi a que apresentou melhor comportamento. Esse comportamento está associado a maior capacidade de adsorção da amostra, presença de mesoporos e afinidade dos corantes com sítios ativos do carvão.

Portanto, a utilização de resíduos agroindustriais como adsorventes apresenta-se como uma alternativa promissora, minimizando impactos ambientais decorrentes e possibilitando a adsorção de moléculas de corantes no tratamento de efluentes, mesmo que em concentrações mais baixas do corante.

7 RECOMENDAÇÕES

A alta capacidade de adsorção das amostras com uma menor temperatura de ativação foi relacionada nesse trabalho com a presença de mesoporos nos carvões e a afinidade dos sítios ativos do carvão com o adsorvato. Continuar o estudo determinando os grupos funcionais da superfície dos carvões de acordo com a metodologia de Boehm, efetuando a titulação por retorno, na qual utiliza os fundamentos da volumetria de neutralização.

Para trabalhos futuros propõe-se também avaliar se somente a ativação física dos carvões ativados pode ser necessária para o aumento da área superficial dos carvões, assim como para o aumento da capacidade de adsorção dos corantes. Isso através de estudos de caracterização química e morfológica das amostras de carvão após os processos de ativação, e avaliação capacidade de adsorção das amostras de carvão ativado pelo azul de metileno e índigo carmim, utilizando os modelos de Langmuir e Freundlich.

Além disso, pretende-se aumentar a escala do processo de adsorção, a fim de avaliar seu uso em escala industrial, realizando ensaios com amostras simuladas de efluentes de empresas. Também há necessidade de aprimorar o estudo do processo de recuperação do adsorvente, realizando planejamento experimental a fim de conhecer os pontos ótimos de operação.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA (ABIQUM). Corantes têxteis. Disponível em: <http://abiquim.org.br/corantes/cor_aplicacoes.asp>. Acesso em: 16 nov. 2016.

ALESSANDRETI, T.; RABELO, A. P. B.; SOLER, J. G. M. Comparação do potencial de remoção de metais pesados por meio de adsorção usando algas e aguapés. In: VI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2005, Poços de Caldas. Anais... Poços de Caldas MG, 2005.

ALVES, Allani Christini Monteiro. **Avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado**. 2007. 56 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento) - Universidade Federal de Alagoas, Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento, Maceió, 2007.

ARIM, A. L. Investigação do bagaço do butiá *quaraimana* como material adsorvente alternativo para o tratamento de efluentes. In: X ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, 2014, Guarujá. **Anais...** Guarujá (SP): Eba10, 2014. p. 1-8.

ASPLAND, J. R. Practical application of Reactive dyes. **Textile Chemist and Colorist**, Clemson, v. 24, n.6, p.35-40, June 1992. Disponível em: <<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.592.8206&rep=rep1&type=pdf>>. Acesso em: 27 set. 2017

ATKINS, P. W. **Físico-Química**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999.

BALDISSARELLI, Vanessa Z. **Estudo da Adsorção do Corante Reativo Preto 5 sobre Carvão Ativado: Caracterização do adsorvente e Determinação de Parâmetros Cinéticos e Termodinâmicos**. 2006. 117 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Regional de Blumenau, Programa de Pós-Graduação em Química, Blumenau, 2006.

BONETTO, Luis Rafael. **Estudo da adsorção do corante azul de metileno por um resíduo sólido da indústria do suco de maçã**. 2016. 151 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Caxias do Sul, 2016.

BONINI, Andréa de Oliveira. **Proposta de um método de ensaio para determinação do volume de azul de metileno adsorvido pela fração fina de solos tropicais**. 2005. 141 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil, Infra-estrutura de Transportes) -Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

BORAH, Lukumoni et al. Adsorption of methylene blue and eosin yellow using porous carbon prepared from tea waste: Adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics study. **Journal of Environmental Chemical Engineering** 3, Guwahati, v. 3, n. 2, p. 1018–1028, June 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343715000317>>. Acesso em: 27 set. 2017

BRUM, Sarah Silva et al. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. **Quim. Nova**, Lavras, v. 31, n. 5, p. 1048-1052, Jul.

2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010040422008000500019>. Acesso em: 27 set. 2017

CAMARGO, J. R. et al. An evaporative and desiccant cooling system for air conditioning in humid climates. **J. Braz. Soc. Mech. Sci. & Eng.**, São Paulo, v. 27, n. 3, p. 243-247, July-Sept 2005. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/jbsmse/v27n3/25395.pdf>>. Acesso em: 27 set. 2017

CASTELLAN, G.W. **Fundamentos de Físico Química**. Rio de Janeiro: LTC, 2001.

CASTRO, Cínthia Soares de. **Preparação de carvão ativado a partir de borra de café: uso como adsorvente e como suporte catalítico para a remoção de poluentes orgânicos em meio aquoso**. 2009. 92 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Lavras, 2009.

CHAVES, José A.P. **Adsorção de Corantes Têxteis sobre Quitosana: Condições, Modelagem e Otimização**. 2009. 96 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Universidade Federal da Paraíba, Programa de Pós-Graduação em Química, João Pessoa, 2009.

CHOWDHURY, A. N. et al. Oxidative and antibacterial activity of Mn₃O₄. **Journal of Hazardous Materials**, Dhaka, v. 172, n. 2-3, p. 1229-1235, Dec. 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409012588>>. Acesso em: 13 abr. 2017.

CHUNG, Hyung-Keun et al. Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Wonju, v. 28, p. 241-246, Aug. 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X15000714>>. Acesso em: 27 set. 2017

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. 2003. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2003.

CLOIREC; P. Le; FAUR, C. Adsorption of organic compounds onto activated carbon: applications in water and air treatments. **Interface Science and Technology**, Nantes, v. 7, p. 375-419, July 2006. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1573428506800177>>. Acesso em: 05 ago. 2016.

COUTO, G. M. **Utilização da serragem de *Eucalyptus sp.* na preparação de carvões ativados**. 2009. 89 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, Lavras, 2009.

CUNHA, Renato. **Novos corantes naturais feitos de algas e bactérias poderão substituir os corantes sintéticos no tingimento têxtil**. Disponível em: <<http://www.stylourbano.com.br/novos-corantes-naturais-feitos-de-algas-e-bacterias-poderao-substituir-os-corantes-sinteticos-no-tingimento-textil/>>. Acesso em: 10 nov. 2017

DOMINGUINI, L. et al. Utilização de resíduos de materiais cerâmicos na adsorção de corante azul de metileno. **Cerâmica**, Santa Catarina, v. 60, n. 354, p. 218-222, 2014. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S036669132014000200009&script=sci_abstract&tlng=pt>. Acesso em: 27 set. 2017

DOTTO, Guilherme Luiz. **Adsorção de corantes alimentícios pelo biopolímero quitosana**. 2010. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) - Universidade Federal do Rio Grande, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, Rio Grande, 2010.

DURAL, M. U.; CAVAS, L.; PAPAGEORGIOU, S. K.; KATSAROS, F. K. Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from *Posidonia oceanica* (L.) dead leaves: Kinetics and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*. v. 168. p. 77-85. 2011.

FENG, Jiangtao et al. Effect of hydroxyl group of carboxylic acids on the adsorption of Acid Red G and Methylene Blue on TiO₂. **Chemical Engineering Journal**, Xian, v. 269, p. 316 – 322, June 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894715001461>>. Acesso em: 27 set. 2017

FERNANDES, F. L. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com ZnCl₂ e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto**. 2008. 92 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, Programa de Pós-Graduação em Química, João Pessoa, 2008.

FREITAG, Juliana Alves. **Adsorção do corante azul de metileno na rama de mandioca (*Manihot esculenta* crantz)**. 2013. 41 f. Monografia (Tecnólogo em Processos Químicos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Toledo, 2013.

FLORIANO, Eduardo Pagel. **Políticas de gestão ambiental**. 3. ed. Santa Maria: UFSM-DCF, 2007

GAO, Yuan et al. Preparation and evaluation of adsorptive properties of micro-mesoporous activated carbon via sodium aluminate activation. **Chemical Engineering Journal**, Jinan, v. 274, p. 76–83, Aug. 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138589471500371X>>. Acesso em: 27 set. 2017.

GE, Xinyu et al. Adsorption of naphthalene from aqueous solution on coal-based activated carbon modified by microwave induction: microwave power effects. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 91, p. 67–77, May 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0255270115000768>>. Acesso em: 28 set. 2017.

GONÇALVES, Affonso Celso Júnior. Descontaminação e monitoramento de águas e solos na região amazônica utilizando materiais adsorventes alternativos, visando a remoção de metais pesados tóxicos e pesticidas. **Inclusão Social**, v. 6, n. 2, p.105-113, jan./jun. 2013. Disponível em: <<http://basessibi.c3sl.ufpr.br/brapci/v/a/13962>>. Acesso em: 28 set. 2017.

GONÇALVES, Maraísa. **Preparação de carvão ativado e impregnação com ferro ou cromo para aplicações em processos de descontaminação ambiental**. 2008. 174 f. Tese (Doutorado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Lavras, 2008.

GONÇALVES, Maraísa et al. Produção de carvão a partir de resíduo de erva-mate para a remoção de contaminantes orgânicos de meio aquoso. **Ciência e agrotecnologia**, Lavras, v. 31, n. 5, p. 1386-1391, set./out., 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-70542007000500017>. Acesso em: 28 set. 2017.

GUARATINI, Cláudia; ZANONI, Maria Valnice B. Corantes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 1, p. 71 – 78. Jan./Feb. 2000. Disponível em: <<http://casaverdeambiental.com.br/artigos/CORANTES-TEXTEIS.pdf>>. Acesso em: 28 set. 2017.

HASSAN, H. Z et al. A review on the equations of state for the working pairs used in adsorption cooling systems. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 600 – 609, May 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115000969>>. Acesso em: 28 set. 2017.

HERAZO, M. A.; ROMERO, A. A.; ANAGUANO, A. H. Remoción de rojo básico de un efluente textil simulado: un caso de aplicación de lacascarilla de arroz. **Producción + Limpia**, Medellín, v. 6, n. 1, Enero – Jun. 2011. Disponível em: <<http://repository.lasallista.edu.co:8080/ojs/index.php/pl/article/view/103/53>>. Acesso em: 28 set. 2017.

JORGETTO, Alexandre de O. et al. Multilayer adsorption of Cu(II) and Cd(II) over Brazilian Orchid Tree (Pata-de-vaca) and its adsorptive properties. **Applied Surface Science**, São Paulo, v. 345, p. 81-89, Aug. 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433215007382>>. Acesso em: 28 set. 2017.

KAWA, Luciane. **A Indústria Têxtil e o Meio Ambiente**. Disponível em: <http://professora.lucianekawa.blogspot.com.br/2015/05/a-industria-textil-e-o-meio-ambiente_99.html>. Acesso em: 10 nov. 2017.

LEAL, Paulo Vitor Brandão et al. Estudo da adsorção do corante azul de metileno em resíduos de babaçu. **Journal Biotech. Biodivers**, Gurupi, v. 3, n. 4, p. 166-171, Nov. 2012. Disponível em: <[file:///F:/Users/Usu%C3%A1rio/Documents/389-1-1363-1-1020121206%20\(2\).pdf](file:///F:/Users/Usu%C3%A1rio/Documents/389-1-1363-1-1020121206%20(2).pdf)>. Acesso em: 28 set. 2017.

LEÃO, Daniela Pereira. **Avaliação comparativa do potencial de farelo de trigo comercial e pericarpo de pequi como substratos na produção de fibras com capacidade antioxidante**. 2013. 88 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, Belo Horizonte, 2013.

LIU, Yu. Some consideration on the Langmuir isotherm equation. **Colloids and Surfaces A: Physicochem and Eng. Aspects**, Singapore, v. 274, n. 1 – 3, p. 34-36, Feb. 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775705006138>>. Acesso em: 03 set. 2016.

LOSSO, J.N. et al. Freundlich adsorption isotherms of agricultural by-product-based powdered activated carbons in a geosmin-water system. **Bioresource Technology**, v. 85, n. 2, p. 131-135, Nov. 2002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852402000937>>. Acesso em: 28 set. 2017.

MACEDO, J. S. **Aproveitamento dos resíduos do beneficiamento de fibras de coco na obtenção de um eco-material: carbono ativado mesoporoso**. 2005. 88 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Sergipe, Núcleo de Pós-Graduação em Química, São Cristóvão, 2005.

MANGUEIRA, Erivone Soedja Veriato. **Produção de carvão ativado a partir de endocarpo de coco da baía (*Cocos nucifera*) aplicado ao processo de adsorção do herbicida metribuzin**. 2014. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana e Ambiental) - Universidade Federal da Paraíba, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Urbana e Ambiental, João Pessoa, 2014.

MASEL, Richard I. **Principles of adsorption and reaction on solid surfaces**. New York, US: John Wiley & Sons, 1996.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), 2014.

NETA, Julieta de Jesus da Silveira et al. Remoção dos corantes Reactive Blue 21 e DirectRed 80 utilizando resíduos de sementes de *Mabeafistulifera* Mart. como biossorvente. **Revista AmbiÁgua**, Taubaté, v. 7, n. 1, p. 104 – 119, 2012. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/ambiagua/v7n1/v7n1a09.pdf>>. Acesso em: 28 set. 2017.

NEWCOMBE, Gayle. Adsorption from aqueous solutions: water purification. In: Bottani, Eduardo; Tascón, Juan M.D. **Adsorption by Carbons**. Elsevier, 2008. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080444642500304>. Acesso em: 05 ago. 2016.

NIEDERSBERG, Carolina. **Ensaio de adsorção com carvão ativado produzido a partir da casca do tungue (*aleuritesfordii*), resíduo do processo de produção de óleo**. 2012. 65 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) - Universidade de Santa Cruz do Sul, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental, Santa Cruz do Sul, 2012.

PAVANELLI, Sérgio Pinton. **Degradação de corantes da indústria alimentícia por processos oxidativos e redutivos: monitoramento por espectrometria de massas com ionização electrospray (ESI-MS)**. 2010. 101 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Federal de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Química, Belo Horizonte, 2010.

PEIXOTO, F.; MARINHO, G.; RODRIGUES K. Corantes têxteis: uma revisão. **HOLOS**, Ceará, v. 5, n. 29, out. 2013. Disponível em: <<http://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/1239>>. Acesso em: 28 set. 2017.

PEREIRA, Elaine Inácio. **Produção de carvão ativado a partir de diferentes precursores utilizando FeCl₃ como agente ativante**. 2010. 72 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica)

- Universidade Federal de Lavras, Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Minas Gerais, 2010.

PEREIRA, Elaine et al. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de FeCl_3 como agente ativante. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 6, p. 1296-1300, jul. 2008. Disponível em: < <http://www.scielo.br/pdf/qn/v31n6/a04v31n6.pdf>>. Acesso em: 28 set. 2017.

PINTO, M. V. S.; SILVA, D. L.; SARAIVA, A. C. F. Obtenção e caracterização de carvão ativado de caroço de buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.) para a avaliação do processo de adsorção de cobre (II). **Acta Amazonica**, Belém, v. 42, n. 4, p. 541 – 548, 2012. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/aa/v43n1/v43n1a09.pdf>>. Acesso em: 28 set. 2017.

PINTO, Raquel Redivo. **Balanço de massa do processo de produção de farinha de trigo**. 2010. 29 f. Monografia (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Engenharia Química, Porto Alegre, 2010.

PIZATO, Everton. **Avaliação da capacidade de remoção de corante têxtil pelo fungo *Lasiodiplodia theobromae* MMPI em efluente sintético e industrial**. 2013. 100 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Pato Branco, 2013.

PORPINO, Karina K.P. **Biossorção de Ferro (II) por casca de caranguejo *Ucides cordatus***. 2009. 89 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, Programa de Pós-Graduação em Química, João Pessoa, 2009.

REFFAS, A. et al. A. **Carbons prepared from coffee grounds by H_3PO_4 activation: characterization and adsorption on methylene blue and Nylosan Red N-2RBL**. *J. Hazard. Mater*, França, v. 175, p.779-788, Mar. 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com.ez314.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0304389409017270>>. Acesso em: 10 nov. 2017.

RODRIGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Textural and chemical characterization of microporos carbons. **Advances in Colloid and Interface Science**, Alicante, v. 76-77, p. 271-294, July 1998. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868698000499>>. Acesso em: 28 set. 2017.

RUTHVEN, Douglas M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New Brunswick : John Wiley & Sons, 1984.

SAEED, A.; IQBAL M.; ZAFAR, S.I. Immobilization of *Trichoderma viride* for enhanced methylene blue biosorption: batch and column studies, *J. Hazard. Mater*, v.168, p. 406–415, Feb. 2009

SALGADO, B.C.B et al. Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/ H_2O_2). **Eng Sanit Ambient.**, Fortaleza, v. 14, n. 1, p. 1 – 8, jan/mar 2009. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/esa/v14n1/v14n1a01.pdf>>. Acesso em 21 set 2017

SANDOVAL-IBARRA, Federico D.; LÓPEZ-CERVANTES, José L.; GRACIA-FADRIQUE, Jesús. Ecuación de Langmuir en líquidos simples y tensoactivos. **Educación Química**, México, v. 26, n. 4, p. 307 – 313, Oct. 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0187893X15000567>>. Acesso em: 28 set. 2017.

SANTOS, M.A.S. **Isotermas de adsorção**. Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, 2003.

SCHIFFINO, J. **Apostila de Fisico-química III**. Porto Alegre: UFRGS, 2005.

SCOTTI, R.; LIMA, E.C.; BENVENUTI, E.V.; PIATNICKI, C.M.S.; YOSHITAKA, S.L.P.; KUBOTA, L.T. Azul de metileno imobilizado na celulose /TiO₂ E SiO₂/TiO₂: Propriedades eletroquímicas e planejamento fatorial. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 208 - 212, jan. 2006. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v29n2/28434.pdf>>. Acesso em: 28 set. 2017.

SILVA, Ariane Torquato da. **Influência da temperatura na adsorção do corante azul de metileno utilizando serragem de *Pinus elliottii* como um adsorvente alternativo: um modelo para o tratamento de efluentes têxteis**. Monografia (Graduação em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Química, Florianópolis, 2005.

SILVA, Luciene Mendes da. **Estudo da potencialidade dos resíduos do umbu, manga e goiaba como bioadsorventes**. 2012. 63 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, 2012.

SOARES, A. G. **Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina**. 2001. 136 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Campinas, 2001.

SOARES, Marcio R.; MOUTA, Ernesto R.; CASAGRANDE, José C. Copper Adsorption as a Function of Solution Parameters of Variable Charge Soils. **J. Braz. Chem. Soc.**, Araras, v. 19, n. 5, p. 996-1009, 2008. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/jbchs/v19n5/a27v19n5.pdf>>. Acesso em: 28 set. 2017.

SOUZA, Kelli Cristina de. **Estudo da adsorção do corante reativo blue 19 por lama vermelha ativada por tratamento químico e térmico**. 2012. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, Bauru, 2012

SOUZA, K. C.; ANTUNES, M. L. P. **Utilização de lama vermelha tratada com peróxido de hidrogênio e ativada por tratamento térmico como meio adsorvedor do Corante Reativo Blue 19**. In: 3rd INTERNATIONAL WORKSHOP: ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION, 2011, São Paulo. . Disponível em: <http://www.advancesincleanerproduction.net/third/files/sessoes/4B/7/Souza_KC%20-%20Paper%20-%204B7.pdf>. Acesso em: 20 jul. 2016.

TAN, Ping et al. Adsorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} from aqueous single metal solutions on graphene oxide membranes. **Journal of Hazardous Materials**, China, v. 297, p. 251 - 260, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 28 set. 2017.

THOMAS, W. John; CRITTENDEN, Barry. **Adsorption technology and design**. Oxford, Inglaterra: Butterworth-Heinemann, 1998.

VASQUES, Andressa Regina et al. Adsorção dos corantes RO16, RR2 e RR141 utilizando lodo residual da indústria têxtil. **Eng. Sanit. Ambient.**, Florianópolis, v. 16, n. 3, p. 245 – 252, jul/set 2011. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/esa/v16n3/v16n3a07>>. Acesso em: 28 set. 2017.

WANG, X.; CHEN, Q.; LÜ, X. Pectin extracted from apple pomace and citrus peel by subcritical water. **Food Hydrocolloids**, China, v. 38, p. 129-137, July 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X13003871>>. Acesso em: 12 abr. 2017.

YORGUN, Sait; YILDIZ, Derya. Preparation and characterization of activated carbons from Paulownia Wood by chemical activation with H_3PO_4 . **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Turkey, v. 53, p. 122–131, Aug. 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876107015000863>>. Acesso em: 28 set. 2017.

ZANONI, Maria Valnice Boldrin; CARNEIRO, Patricia Alves. **O descarte de corantes têxteis**. Disponível em: <http://itatibanews.com/o-descarte-de-corantes-texteis/>. Acesso em: 22 jan 2017.

ZOLLINGER, H. **Color chemistry: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments**. 2. ed.. New York: VCH Publishers, Inc., 1991.