

Artigo

Aplicação de Subprodutos Industriais na Remoção de Corantes Reativos Têxteis**Matos, T. T. S.; de Jesus, A. M. D.; Araújo, B. R.; Romão L. P. C;* Santos L. O.; Santos J. M.***Rev. Virtual Quim.*, 2013, 5 (5), 840-852. Data de publicação na Web: 30 de agosto de 2013<http://www.uff.br/rvq>**Application of Industrial Byproducts Removal of Dyes Reactive Textile**

Abstract: The use of sawdust from Muracatiara (*Astronium lecointei* Ducke) and Angico branco (*Anadenanthera colubrina*) as low cost adsorbents for the removal of the dye Reactive Orange 16 (RO-16) in aqueous solution was the goal of this work. Variables such as pH (1-10), weight of adsorbent (0.1 and 0.2 g) and initial concentration of the dye (10-50 mg L⁻¹) were studied, the highest values of q (mg g⁻¹) at pH 1, a mass equal to 0.1 g and a concentration of 50 mg L⁻¹. The kinetics of pseudo-second order was the best fit and the Freundlich model well described the adsorption process for both sawdust. FT-IR and Pi-GC/MS techniques were used to characterize groups and chemical structures responsible for the adsorption of the dye RO 16 in sawdust, allowing the filing of a mechanism of interaction between the adsorbate and adsorbent.

Keywords: Adsorption; dye reactive Orange 16; sawdust.

Resumo

O uso de serragens de Muracatiara (*Astronium lecointei* Ducke) e Angico branco (*Anadenanthera colubrina*) como adsorventes de baixo custo na remoção do corante Reativo Laranja 16 (RL-16) em solução aquosa foi o objetivo desse trabalho. Parâmetros como pH (1-10), massa dos adsorventes (0,1 e 0,2 g) e concentração inicial do corante (10-50 mg L⁻¹) foram estudados, sendo os maiores valores de q (mg g⁻¹) em pH 1, massa igual a 0,1 g e concentração de 50 mg L⁻¹. A cinética de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou e a isoterma de Freundlich descreveu bem o processo de adsorção para as duas serragens. Foram usadas técnicas de caracterização FT-IR e Pi-CG/EM, importantes na identificação de grupos e estruturas químicas responsáveis na adsorção do corante RL-16 nas serragens, permitindo a apresentação de um mecanismo de interação entre o adsorvato e adsorvente.

Palavras-chave: Adsorção; corante reativo laranja 16; serragens.

* Universidade Federal de Sergipe, Departamento de Química, CEP 49100-000, São Cristóvão-SE, Brasil.

✉ lucianeromao@uol.com.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20130061](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20130061)

Aplicação de Subprodutos Industriais na Remoção de Corantes Reativos Têxteis

Tassy Thaiza S. Matos,^a Amanda Maria D. de Jesus,^b Bruno Rafael Araújo,^a Luciane P. C. Romão,^{a,*} Luana O. dos Santos,^a Jandyson M. Santos^a

^a Universidade Federal de Sergipe, Departamento de Química, CEP 49100-000, São Cristóvão-SE, Brasil.

^b Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Química, CEP 13565-905, São Carlos-SP, Brasil.

* lucianeromao@uol.com.br

Recebido em 25 de setembro de 2012. Aceito para publicação em 7 de agosto de 2013

1. Introdução
2. Materiais e Métodos
3. Resultados e Discussão
4. Conclusão

1. Introdução

A indústria têxtil tem como principal problema a geração de grandes volumes de efluentes, caracterizados por serem altamente coloridos, com composição muito heterogênea e uma grande quantidade de material tóxico e recalcitrante, o que torna seu tratamento mais difícil.¹

Os corantes utilizados no tingimento das fibras têxteis possuem, principalmente, um grupo cromóforo e a estrutura responsável pela fixação da fibra. Dentre as várias classes existentes dos corantes, destacam-se os reativos, extensivamente utilizados no tingimento de fibras têxteis e mais utilizados em nível mundial, por formarem ligações covalentes. Proporcionam boas

características de tingimento aos tecidos, solidez e estabilidade química.²

A adsorção é um dos métodos mais eficientes utilizados na remoção desses corantes de grande potencial poluente e tem sido relatado em vários trabalhos.^{3,4} As grandes vantagens do processo de adsorção é a possibilidade de uma boa taxa de remoção de corantes tanto de soluções diluídas quanto de concentradas, simplicidade de operação, baixo custo quando comparado a outros métodos e biodegradabilidade dos adsorventes.

Um dos adsorventes que vem obtendo ótimas eficiências na adsorção de metais e de contaminantes orgânicos é o carbono ativado.⁵ Porém, esse adsorvente é um produto caro e apresenta dificuldades em sua regeneração.

Como alternativa na redução de custos de tratamento e ao mesmo tempo na busca pela eficiência na remoção dos corantes nos efluentes têxteis, materiais naturais e/ou de baixo custo, geralmente subprodutos de indústrias e agricultura, os quais são produzidos em larga escala e não possuem destinação final adequada, têm sido utilizados como adsorventes.⁶

Resíduos sólidos da agroindústria, como o bagaço da cana de açúcar, mesocarpo de coco e serragens de madeira, são disponibilizados em grande quantidade e podem ser considerados adsorventes em potencial devido ao seu baixo custo por não receber nenhum tratamento prévio e por suas características físico-químicas.⁷

Subprodutos como a serragem de madeira e mesocarpo de coco apresentam em sua composição compostos orgânicos polifenólicos, constituintes da lignina, que fornecem propriedades químicas favoráveis ao processo adsorptivo de compostos orgânicos poluentes como corantes reativos têxteis recalcitrantes no meio ambiente, alérgenos e mutagênicos aos seres vivos.^{8,9}

Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi avaliar as melhores condições de remoção do corante Reativo Laranja 16 (RL 16) utilizando subprodutos da agroindústria como adsorventes de baixo custo, buscando saídas ecologicamente corretas para esses resíduos sólidos gerados pelas indústrias.

2. Materiais e Métodos

Coleta e preparo dos adsorventes

As amostras do pó de serragens de Muracatiara e Angico, resíduos de madeira, foram obtidas em uma serralheria no município de São Cristóvão no estado de Sergipe, de forma a garantir a presença dessas duas espécies de árvores, individualmente. Em seguida, cada amostra foi homogeneizada, triturada e peneirada em peneiras de 115 *mesh*.

Caracterização das serragens por infravermelho com transformada de Fourier de transmissão (FTIR-ATR)

Os espectros de FT-IR das serragens de madeira Muracatiara e Angico foram obtidos pelo modo de reflectância total atenuada (do inglês, ATR), utilizando um equipamento Varian 640-IR.

Pirólise das biomassas e análise do pirolisado

O procedimento de pirólise e análise do pirolisado foram realizados conforme o procedimento proposto por Costa *et al.*, 2012, onde 25 mg das serragens de Angico e Muracatiara foram adicionados, individualmente, em tubo de vidro borossilicato (100 mm X 4 mm) enrolado em uma resistência com filamento níquel-cromo com capacidade para atingir 500 °C. O sistema foi purgado em atmosfera inerte de nitrogênio sob fluxo de 2,0 mL min⁻¹, durante 30 segundos, antes do início da pirólise.¹⁰

Os gases provenientes da queima foram capturados por carvão ativado utilizado como adsorvente. Após a pirólise, o condensado e os compostos retidos no adsorvente foram eluídos com 2 mL de diclorometano e submetidos a análise em um cromatógrafo a gás (Shimadzu 17A) acoplado a espectrômetro de massas (CG/EM) (Shimadzu QP5050A). Uma coluna DB - 5MS (5% difenil, 95% dimetil polisiloxano; com 30 m x 0,25 mm D.I, 0,25 µm) foi utilizada. O hélio (99,99% de pureza) foi usado como gás de arraste em fluxo de 1,2 mL min⁻¹ e as injeções foram realizadas no modo split com uma razão de 1:50. A temperatura da coluna foi programada inicialmente a 40 °C durante 3 min, aumentando progressivamente de 10 °C min⁻¹ até 310 °C. A temperatura do injetor foi de 300 °C e o espectrômetro de massas operado com ionização de elétrons a 70 eV com temperatura de interface de 300 °C.

Após obtenção do pirograma, os fragmentos derivados foram identificados

com o auxílio do banco de dados NIST21, NIST 107 e WILEY8 para caracterização da origem dos materiais adsorventes.

Estudos de adsorção

Todos os experimentos realizados em batelada foram conduzidos utilizando-se o corante Reativo Laranja 16 (RL 16) (Figura 1) adquirido da Sigma-Aldrich.

Para tanto, 10 mL das soluções aquosas

do corante em diversas concentrações estudadas foram adicionadas em frascos âmbar e colocadas em contato com as serragens individualmente, e submetidas a agitação mecânica de 150 rpm, em um *shaker*. Após contato, as amostras foram filtradas com filtro de seringa millipore de 0,45 μm e, em seguida, as absorvâncias lidas em um espectrofotômetro de absorção molecular UV-Vis (Biochromn USA S12) usando o comprimento de onda de máxima absorção de 494 nm.

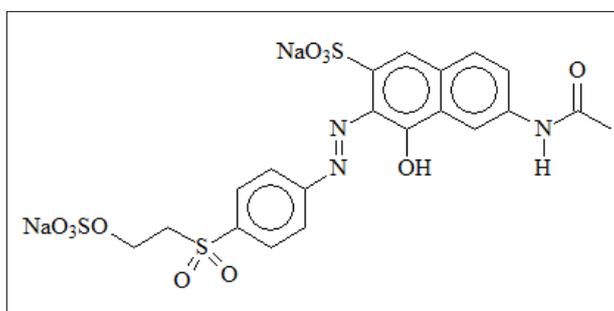


Figura 1. Estrutura química do corante reativo laranja 16

As quantidades de corante adsorvido nos adsorventes foram calculadas a partir da diferença entre as concentrações inicial e final da solução, utilizando a Equação 1, conforme:^{11,12}

$$q = (C_0 - C) \cdot v/m \quad (1)$$

Nesta expressão, q é a capacidade de adsorção, em miligramas de corante por grama de adsorvente, C_0 é a concentração inicial do corante, em mg L^{-1} , C é a concentração final do corante em mg L^{-1} após contato com a serragem; v é o volume em litro da solução usada no experimento de adsorção, m é a massa do adsorvente em gramas.

Influência do pH

Experimentos de adsorção em bateladas para o estudo do pH foram realizados em temperatura ambiente (25 °C), solução aquosa do corante em concentração de 50 mg L^{-1} , tempo de contato de 90 minutos e 0,1 g dos adsorventes. Os pHs variaram de 1 a 10 e foram ajustados com soluções 0,1 mol L^{-1} de NaOH ou HCl 0,1 mol L^{-1} . Soluções sem os adsorventes foram utilizados para controle da concentração inicial do corante.

Influência da massa dos adsorventes

Para o estudo da massa dos adsorventes foi utilizada solução aquosa do corante RL 16 em concentração 10 mg L^{-1} e quantidades 0,1 e 0,2 g dos adsorventes, garantindo razões 10:1 e 20:1, adsorventes/corante, por um período específico de tempo (5-180 minutos). O experimento foi executado em temperatura ambiente (25 °C) e pH inicial da solução igual a 1,0.

Influência da concentração inicial do corante e estudo cinético

Os experimentos foram realizados em temperatura ambiente com soluções aquosas nas concentrações de 10, 20, 30 e 50 mg L⁻¹ com 0,1 g dos adsorventes por um tempo de 120 minutos e pH inicial das soluções igual a 1,0.

Para os estudos cinéticos foram adicionados em frascos âmbar 0,1 g dos adsorventes e 10 mL da solução do corante nas concentrações (10, 20, 30 e 50 mg L⁻¹) com pH 1,0, agitados a 150 rpm em temperatura ambiente (25 °C) por intervalos de tempo pré-estabelecidos (5 a 120 min), e as concentrações do corante foram determinadas por UV /Vis no comprimento de onda de 494 nm.

Isotermas de adsorção

Para os experimentos de isoterma de adsorção, 0,1 g da serragem de Muracatiara e Angico foram adicionados separadamente a 10 mL de solução do corante em diferentes concentrações (50 a 400 mg L⁻¹). Os frascos foram agitados a 150 rpm em temperatura ambiente (25 °C) por um tempo pré-determinado de equilíbrio (90 min). Os resultados experimentais foram comparados aos modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich, comumente utilizados para descrever o processo de adsorção.

3. Resultados e Discussão

Caracterização das serragens por infravermelho com transformada de Fourier de transmissão (FTIR-ATR)

A espectroscopia na região do Infravermelho é uma importante técnica para

identificação de grupos funcionais presentes na superfície de materiais que sejam capazes de adsorver certas espécies químicas. Assim, foi realizada a caracterização de ambas as serragens por FT-IR, apresentando bandas com estiramentos semelhantes para ambos adsorventes, como mostrados na Figura 2. A banda larga situada em 3376 cm⁻¹ é devida ao estiramento dos grupamentos O-H com ligação intramolecular de hidrogênio entre esses grupos hidroxilas, possivelmente das cadeias poliméricas de glicose (celulose) e lignina. As duas bandas fracas entre 2927 cm⁻¹ e 2885 cm⁻¹ são devidas ao estiramento de ligações C-H de carbono alifático.

A banda na região de 1734 cm⁻¹ é referente aos estiramentos C=O do grupo éster.¹³ A banda em 1039 cm⁻¹ é característica da vibração de deformação axial da ligação C-O; 1262 cm⁻¹ de estiramentos C-O e deformação O-H de grupos fenólicos.¹⁴ Um pequeno ombro em 1115 cm⁻¹ está associado a vibração de estiramento assimétrico C-OH, e as bandas de absorção na região de 1606 a 1512 cm⁻¹ de estiramentos C=C de grupos aromáticos.

Os espectros de infravermelho apresentaram características comuns a todas as espécies de madeira, tais como celulose, hemicelulose e lignina. Barken e Owen (1999) utilizaram a espectroscopia no infravermelho para caracterizar madeiras classificadas como leve (softwoods) e pesada (hardwoods) e utilizaram as absorções referentes aos grupos carbonílicos (1740 cm⁻¹) e ao modo vibracional aromático presentes na lignina (1510 cm⁻¹). Segundo os autores, madeiras classificadas como leve absorvem na região do espectro acima de 1510 cm⁻¹ e madeiras classificadas como pesadas absorvem abaixo de 1510 cm⁻¹. Entretanto, como a lignina tem uma estrutura polimérica muito complexa, as bandas de absorção apresentadas no citado artigo representam valores médios de número de onda (cm⁻¹), sendo assim passíveis de desvios.¹⁵ Assim, não foi possível obter a diferenciação dos tipos de madeira utilizando a espectroscopia no infravermelho por apresentar valores incoerentes entre as

bandas de absorção referentes aos grupos carbonílicos e aromático da lignina.

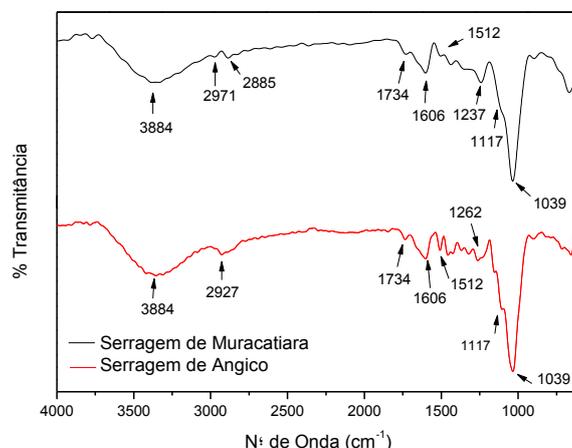


Figura 2. Espectro de Infravermelho das serragens Muracatiara e Angico

Pirólise *off line*

A pirólise *off line* envolve a quebra de moléculas complexas de elevada massa molecular em fragmentos menores e característicos, permitindo assim o entendimento da química de certos materiais. Logo, espera-se que os produtos da pirólise obtidos nesse estudo possam refletir a origem das biomassas utilizadas como adsorventes.

O pirograma obtido para a serragem de angico (Figura 3a) apresentou compostos fenólicos como produtos da técnica pirolítica, como 4-metóxfenol, 2,4-dimetóxfenol e 2,3,4-trimetóxfenol. Esses compostos aromáticos presentes são oriundos da fragmentação da lignina e estão relacionados com a origem do material adsorvente. O pico de maior intensidade apresentado no

pirograma no tempo aproximado de 18 minutos é referente ao ftalato, contaminante do solvente diclorometano, utilizado no procedimento pirolítico.

No pirograma obtido para a serragem de Muracatiara (Figura 3b) foi identificada uma extensa classe de compostos de maior complexidade em relação a serragem de Angico, sendo eles em sua maioria oxigenados, como álcoois, éter, ácidos graxos e seus derivados. Dentre eles, podemos destacar o etilenoglicol, 3,3-dimetóxi-1-propeno, ácido 2,4-hexadienoico, 2-metóxfenol, ácido hexanoico, catecol, 4-metilcatecol, D-ribofuranose, levoglucosan, D-ribose, D-galactofuranose, ácido 9-octadecenoico, ácido tetracosanoico. Esses compostos também refletem a natureza lignocelulósica do material adsorvente, possivelmente responsáveis pela adsorção do corante RL 16.

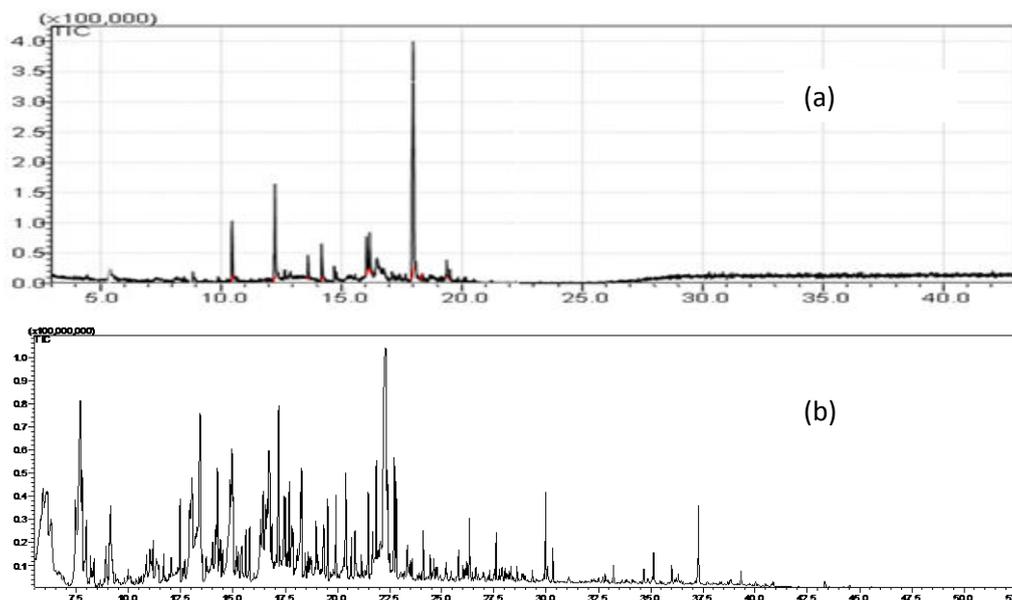


Figura 3. Pirogramas das serragens (a) Angico e (b) Muracatiara

Influência do pH

O estudo do pH foi realizado à temperatura ambiente (25 °C) com os dois adsorventes frente a solução do corante com concentração de 50 mg L⁻¹, em diferentes valores de pH (1-10). A Figura 4 mostra a variação nos valores da capacidade de adsorção (q) conforme a variação do pH da solução aquosa do corante RL 16, apresentando maior valor de q em pH = 1, utilizando ambos adsorventes, obtendo q = 2,74 mg g⁻¹ para a serragem de Angico e q = 2,08 mg g⁻¹ para a serragem de Muracatiara. A variação mostrada na capacidade de adsorção conforme modificação do pH pode

estar atribuída a atração eletrostática entre o adsorvente/adsorvato, visto que em meio ácido os grupos funcionais presentes nos adsorventes, responsáveis pelo processo adsorvativo, encontram-se protonados, e o corante reativo em estudo tem característica aniônica em solução aquosa, apresentando em sua estrutura química grupamentos sulfonados, havendo a interação entre as cargas no sistema adsorvente/adsorvato.

Resultados semelhantes nessas condições, em que a diminuição do pH aumentava a adsorção, foram observados em outros trabalhos na literatura utilizando corantes reativos aniônicos e adsorventes de baixo custo.^{12,16,17}

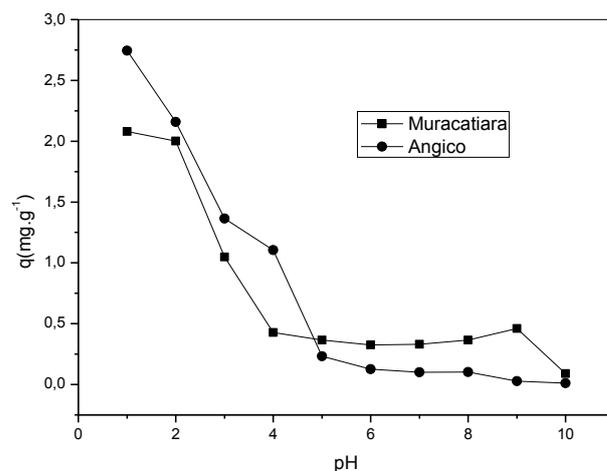


Figura 4. Estudo do pH para a adsorção do corante RL 16 em Muracatiara e Angico. Condições: 10 mL de solução do corante a 50 mg L^{-1} e massas dos adsorventes igual a 0,1 g

Influência da massa

A Figura 5 mostra a eficiência de adsorção do corante RL 16 com a variação da massa dos adsorventes. Foi verificada que uma massa de 0,1 g dos adsorventes é suficiente para um máximo de adsorção do corante RL 16, sendo os valores da capacidade de

adsorção apresentados de $q = 2,98 \text{ mg g}^{-1}$ e $q = 3,07 \text{ mg g}^{-1}$ utilizando serragens de Angico e Muracatiara, respectivamente. Assim, comprova-se de acordo com a Equação 1, que obtiveremos maiores valores de q se forem usadas menores quantidades das biomassas para adsorver o corante RL 16, tornando assim o processo mais viável.

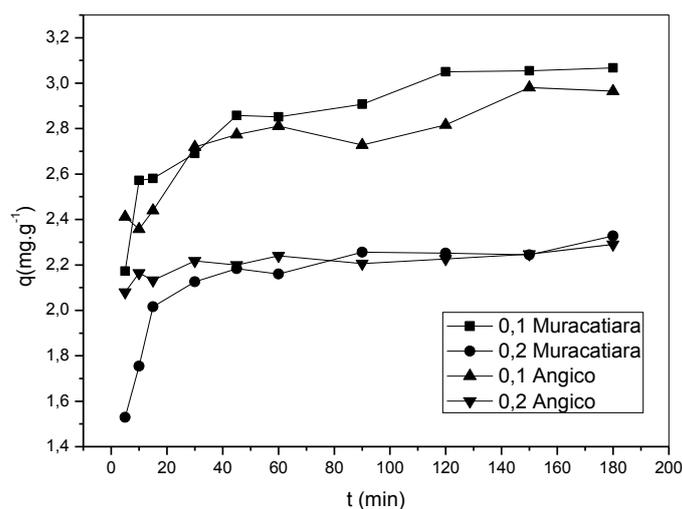


Figura 5. Estudo da massa de Muracatiara e Angico na adsorção do corante RL 16. Condições: 10 mL de solução do corante a 10 mg L^{-1} e massas dos adsorventes 0,1 e 0,2 g

Influência da concentração inicial do corante e estudo cinético de adsorção

O efeito da concentração foi estudado em quatro concentrações (10, 20, 30 e 50 mg L⁻¹).

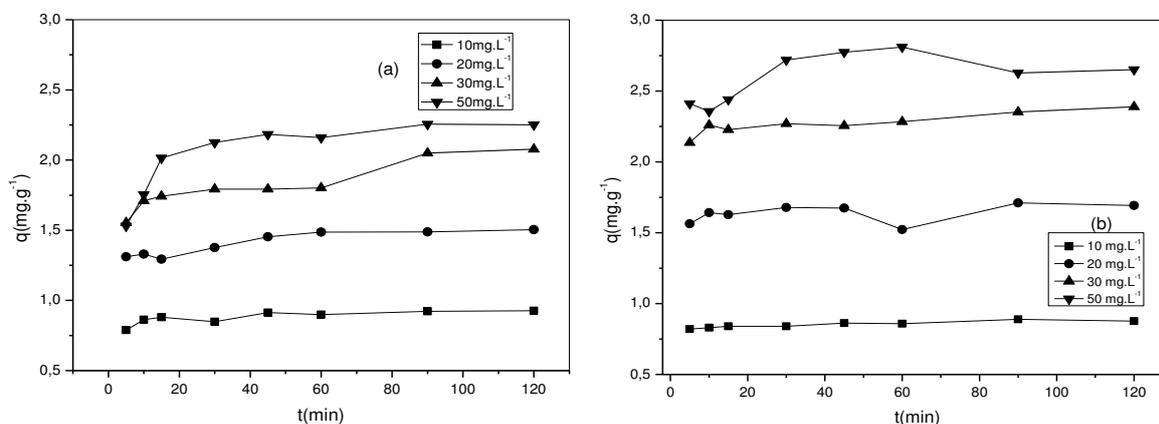


Figura 6. Efeito da concentração inicial na adsorção do corante em (a) Muracatiara (b) Angico. Condições: pH 1,0; 0,1 g dos adsorventes; tempo de contato de 120 min.

Foi observado que para os dois adsorventes o aumento da concentração favoreceu ao aumento da capacidade de adsorção (q) do corante RL 16 pelas serragens. Também, utilizando ambas as serragens, o equilíbrio de adsorção foi atingido em 90 minutos de contato entre adsorvente e corante em todas as concentrações estudadas (valores de q apresentados na Tabela 1).

Comparando os resultados encontrados com os apresentados nesse trabalho, pesquisadores utilizaram quitosana, um material natural, para remover o corante RL 16 no qual o tempo de equilíbrio de adsorção foi atingido em aproximadamente 2 horas de contato,¹⁸ o que mostra a eficiência na utilização de serragens para a remoção de corantes reativos têxteis em solução aquosa em comparação com outro material adsorvente em relação ao tempo.

Os compostos presentes nas biomassas identificados com auxílio da técnica pirolítica e cromatografia a gás acoplada ao espectrômetro de massas (Pi-CG/MS) podem ser correlacionadas ao processo de adsorção, onde tanto interações eletrostáticas

A Figura 6 apresenta o efeito da concentração inicial das soluções do corante em pH 1,0 e 0,1 g dos adsorventes em um tempo de contato de 120 minutos.

ocorridas pela protonação dos sítios ativos do adsorvente e grupos sulfonados presentes na estrutura do corante reativo têxtil, quanto por interações não-específicas (do tipo van der Waals) entre as estruturas aromáticas dos adsorventes e a estrutura química do corante RL 16 que apresenta características hidrofóbicas.

Modelos cinéticos de adsorção

Diversos modelos cinéticos de adsorção têm sido estabelecidos para o entendimento da cinética de adsorção. Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordens são os mais utilizados para o estudo da cinética de adsorção.¹⁹

Os dados para a adsorção do corante RL 16 foram testados com o modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren, onde o mesmo afirma que a velocidade de remoção do adsorvato com o tempo é diretamente proporcional à diferença na saturação e ao número de sítios ativos do sólido. O modelo linear pode ser expresso por:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 \cdot t/2,303 \quad (2)$$

onde q_e e q_t são quantidades de corante adsorvida no equilíbrio e no tempo, respectivamente; t (min) é o tempo utilizado no estudo; k_1 (min^{-1}) é uma constante de velocidade de primeira-ordem, podendo ser obtida pela inclinação do gráfico $\log(q_e - q_t)$ vs t . Os valores de q calculados, $q_{e(\text{calc})}$, pela equação foram diferentes dos valores encontrados experimentalmente, $q_{e(\text{exp})}$ (Tabela 1), além dos coeficientes de correlação (R^2) que variaram entre 0,311 – 0,800 e 0,418 – 0,665 para Muracatiara e Angico, respectivamente, não apresentaram boa linearidade comprovando que o modelo não foi apropriado para descrever esse processo de adsorção.¹⁹

A Tabela 1 mostra ainda os resultados para o modelo de pseudo-segunda ordem da adsorção do corante RL 16 pelas serragens

sobre diferentes concentrações (10, 20, 30 e 50 mg L^{-1}). A cinética de adsorção se ajustou ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, onde a velocidade da reação é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio.¹¹ O modelo linear pode ser representado por:

$$t/q_t = 1/k_2 \cdot q_e + t/q_e \quad (3)$$

onde q_e e q_t são quantidade de corante adsorvida (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo experimental (min), respectivamente; k_2 (g/mg min) é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem. Ambas, q_e e k_2 , foram calculadas a partir da inclinação do gráfico de t/q vs t .

Tabela 1. Comparação dos modelos de pseudo-primeira e segunda ordem na adsorção do corante RL 16 em diferentes concentrações, utilizando serragem de Muracatiara e Angico como adsorventes

	Pseudo-primeira ordem				Concentração (RL 16)	Pseudo-segunda ordem			
	q_e (exp.)	q_e (calc.)	k_1	R^2		q_e (exp.)	q_e (calc.)	k_2	R^2
Muracatiara	0,927	0,140	0,0230	0,623	10 mg/L	0,927	0,928	0,886	0,998
	1,504	0,316	0,0180	0,800	20 mg/L	1,504	1,516	0,365	0,998
	2,079	0,432	0,00300	0,311	30 mg/L	2,079	2,027	0,156	0,980
	3,150	0,834	0,008	0,605	50 mg/L	3,150	2,967	0,168	0,999
Angico	0,890	0,0589	0,0052	0,513	10 mg/L	0,890	0,864	2,725	0,999
	1,71	0,125	0,014	0,665	20 mg/L	1,710	1,556	-0,735	0,986
	2,352	0,153	0,0059	0,418	30 mg/L	2,352	2,287	1,426	0,999
	2,628	1,714	0,0028	0,440	50 mg/L	2,628	2,895	0,176	0,998

Os coeficientes de correlação (R^2) apresentaram linearidade variando entre 0,980 – 0,999 e 0,986 – 0,999 para Muracatiara e Angico, respectivamente, e os valores obtidos experimentalmente de $q_{e(\text{exp})}$ encontraram-se muito próximo do calculado $q_{e(\text{calc})}$, mostrando que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o mais apropriado

para descrever os processos de adsorção do corante reativo nesses adsorventes (Tabela 1).

Isotermas de adsorção

No interesse de estabelecer a correlação mais apropriada dos resultados em equilíbrio e entender como se dá a adsorção do corante pelos adsorventes, bem como apresentar uma estimativa máxima da capacidade de adsorção foram utilizadas as isotermas de adsorção.

Diversos modelos de isotermas de adsorção são conhecidos, porém os mais comumente aceitos e utilizados para aplicações em tratamento de águas e efluentes são a de Freundlich e Langmuir.^{19,20}

A isoterma de Langmuir assume uma monocamada do adsorvato na superfície homogênea do adsorvente com sítios idênticos e energias uniformes de adsorção. A equação linearizada da forma de Langmuir é expressa por:

$$C_e/q_e = 1/Q_0b + C_e/Q_0 \quad (4)$$

onde C_e é a concentração do corante no equilíbrio (mg L^{-1}), q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}); Q_0 (mg g^{-1}) e b (L mg^{-1}) são constantes relacionadas com a capacidade de adsorção máxima e energia de adsorção, respectivamente.

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica útil para descrever sistemas de adsorção em multicamadas com superfícies heterogêneas.

A equação linear para o modelo de Freundlich:

$$\log q_e = \log kF + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

onde C_e (mg L^{-1}) é a concentração do corante no equilíbrio; q_e (mg g^{-1}) é quantidade do corante adsorvida no equilíbrio; kF e $1/n$ são constantes do sistema, relacionadas com a capacidade de adsorção do corante nos adsorventes por unidade de concentração no equilíbrio e intensidade de adsorção, respectivamente, sendo obtidas pela inclinação e interseção da relação linear de $\log q_e$ vs $\log C_e$.

A Tabela 2 mostra os resultados experimentais para a adsorção do corante RL 16. Os dados experimentais se ajustaram ao modelo de isoterma de Freundlich, obtendo coeficientes de correlação linear $R^2 = 0,971$ e $0,978$ e intensidade de adsorção de $n = 3,37$ e $n = 2,53$ para Muracatiara e o Angico, respectivamente, o que descreve um processo de adsorção favorável (n entre 1 e 10).¹⁹ Resultados semelhantes foram encontrados por Karcher *et al.* (2001) e O'Mahony *et al.* (2002) para os corantes RR 120 e RL 16 respectivamente.^{21,22}

Tabela 2. Constantes de adsorção aplicando os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich

Adsorvente	Langmuir				Freundlich		
	$Q_0(\text{mg.g}^{-1})$	$b(\text{L.mg}^{-1})$	R^2	R_L	n	$K_f(\text{mg.g}^{-1})$	R^2
Muracatiara	9,01	0,010	0,910	0,66	3,376	1,298	0,971
Angico	10,85	0,017	0,962	0,53	2,531	1,023	0,978

Os dados experimentais obtidos para capacidade de adsorção foram comparados aos dados teóricos de adsorção conforme as equações empíricas não lineares das isotermas de Langmuir (6) e Freundlich (7), os quais foram obtidos utilizando as constantes

determinadas pelos modelos lineares (Equações 4 e 5).

$$q_t = \frac{Q_0 C_e}{1 + b C_e} \quad (6)$$

$$q_t = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (7)$$

Analisando as Figuras 7c e 7d foi possível verificar a proximidade entre as curvas dos dados experimentais com os teóricos, indicando que o processo adsorptivo foi

descrito pela isoterma de Freundlich, na qual indica que o processo de remoção está relacionado com o envolvimento de múltiplas camadas do adsorvente com superfícies heterogêneas e sítios ativos com diferentes energias de ligação.¹⁹

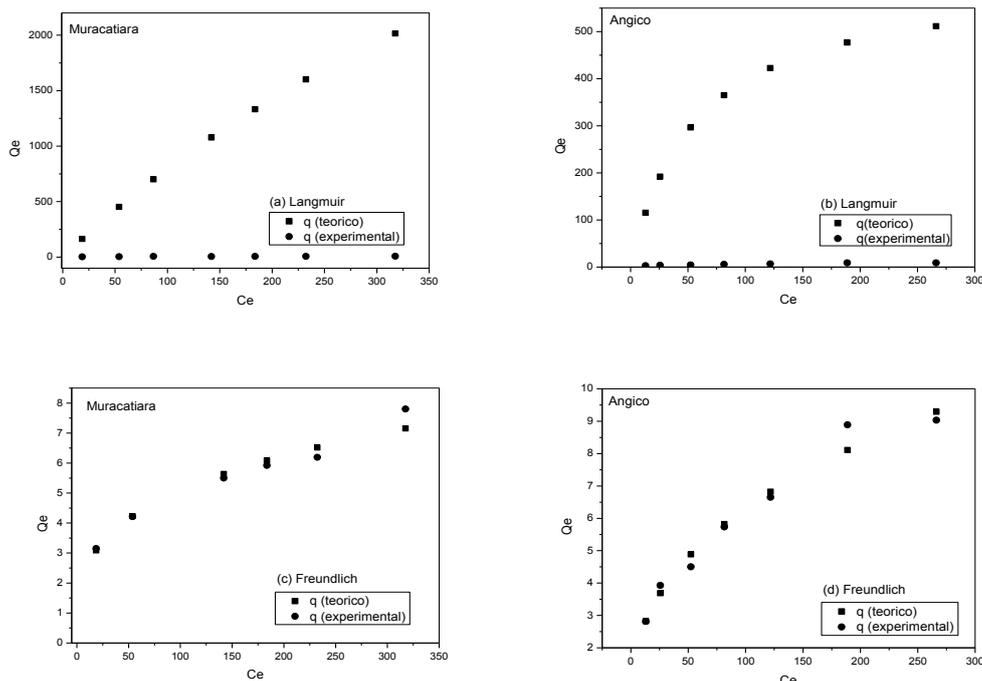


Figura 7. Isothermas de Langmuir e Freundlich das equações empíricas não lineares para a Muracatiara e Angico na adsorção do corante RL 16 sobre diferentes concentrações (50 - 400 mg L⁻¹) Condições: 0,1 g dos adsorventes; pH 1,0; T= 25 °C

4. Conclusão

Os experimentos em batelada mostraram que o valor de pH = 1,0 foi o melhor para a adsorção do corante RL 16, obtendo $q = 2,08 \text{ mg g}^{-1}$ e $2,74 \text{ mg g}^{-1}$ para os adsorventes Muracatiara e Angico, respectivamente. Do mesmo modo, a massa de 0,1 g dos adsorventes foi suficiente para um máximo de adsorção do corante RL 16. Em relação ao efeito da concentração inicial do corante, observou-se que o equilíbrio de

adsorção é alcançado rapidamente para todas as concentrações estudadas no tempo de 90 minutos.

As técnicas de caracterização FT-IR e Pi-CG/MS foram importantes na identificação de grupos e estruturas químicas responsáveis pela adsorção do corante RL 16 nas serragens, possibilitando a proposição de um mecanismo de interação entre o adsorvato e adsorvente.

Os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem e ao modelo de isoterma de

Freundlich utilizando os dois adsorventes. Esses resultados mostraram que as serragens de Muracatiara e Angico são materiais alternativos com potencial capacidade adsorvente de corante reativo têxtil em solução aquosa, além da resolução de um problema gerado pela disponibilidade de resíduo sólido oriundo da indústria madeireira.

Agradecimentos

A Capes e ao CNPq.

Referências Bibliográficas

- ¹ Cisneros, R. L.; Espinoza, A. G.; Litter, M. I. *Chemosphere* **2002**, *48*, 393. [[CrossRef](#)]
- ² Kunz, A.; Peralta-Zamora, P.; Moraes, S. G.; Durán, N. *Quím. Nova* **2002**, *25*, 78. [[CrossRef](#)]
- ³ Khaled, A.; El Nemr, A.; El-Sikaily, A. E. A.; Abdelwahab, O. *Desalination* **2009**, *238*, 210. [[CrossRef](#)]
- ⁴ Basibuyuk, M.; Forster, C. F. *Process Biochem.* **2003**, *38*, 1311. [[CrossRef](#)]
- ⁵ Al-Degs, Y. S.; Khraisheh, M. A. M.; Allenc, S. J.; Ahmadc, M. N. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *165*, 944. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁶ Rafatullah, M.; Sulaiman, O.; Shim, R.; Ahmad, A. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *177*, 70. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁷ Argun, M. E.; Dursun, S.; Ozdemir, C.; Karatas, M. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *141*, 77. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁸ Crini, G. *Bioresource Technol.* **2006**, *97*, 1061. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁹ Carvalho, T. E. M.; Fungaro, D. A.; Izidora, J. C. *Quím. Nova* **2010**, *33*, 358. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰ Costa, A. S. C.; Romão, L. P. C.; Araújo, B. R.; Lucas, S.C.O.; Maciel, S. T. A.; Wisniewski, Jr. A.; Alexandre, M. R. *Bioresource Technol.* **2012**, *105*, 31. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹¹ Ho, S.Y.; Mckay, G. *Chem. Eng. J.* **1998**, *70*, 115. [[Link](#)]
- ¹² Jesus, A. M. D.; Romão, L. P. C.; Araújo, B. R. A.; Costa, A. S.; Marques, J. J. *Desalination* **2011**, *273*, 13. [[CrossRef](#)]
- ¹³ Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G.; Vyvyan, J.; Introdução à Espectroscopia, Cengage Learning: São Paulo, 2010.
- ¹⁴ Senesi, N.; Xing, B.; Huang, P. M.; *Biophysico-chemical processes involving natural nonliving organic matter in environmental systems*, John Wiley and Sons: New Jersey, 2009. [[CrossRef](#)]
- ¹⁵ Barker, B.; Owen, N. L. *J. Chem. Educ.* **1999**, *76*, 12. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶ Amin, N. K. *Desalination* **2008**, *223*, 152. [[CrossRef](#)]
- ¹⁷ Santhy, K.; Selvapathy, P. *Bioresource Technol.* **2006**, *97*, 1329. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁸ Rosa, S.; Laranjeira, M. C.M.; Riela, H. G.; Fávere, V. T. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *155*, 253. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁹ Febrianto, J.; Kosasih, A. N.; Sunarso, J.; Ju, Y.-H.; Indraswati, N.; Ismadji, S. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *162*, 616. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²⁰ Wang, J.; Chen, C. *Biotechnol. Adv.* **2009**, *27*, 195. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²¹ Karcher, S.; Kornmüller, A.; Jekel, M. *Water Res.* **2001**, *35*, 3309. [[CrossRef](#)]
- ²² O'Mahony, T.; Guibal, E.; Tobin, J. M. *Enzyme Microb. Tech.* **2002**, *31*, 456. [[CrossRef](#)]