

## Artigo

**Casca do Tamarindo: Caracterização e Estudos de Adsorção de Azul de Metileno e Cromo(VI) usando a Técnica de Banho Finito de Líquido****Gonsalves, A. A.;\* Leite Filho, C. A.; Medeiros, F. S.; Araújo, C. R. M.***Rev. Virtual Quim.*, 2014, 6 (5), 1466-1482. Data de publicação na Web: 25 de outubro de 2014<http://www.uff.br/rvq>**Tamarindus Shell: Characterization and Adsorption Studies of Methylene Blue and Chromium(VI) Using Finite Batch Technique**

**Abstract:** This work describes the use of tamarindus shell as an alternative adsorbent for the removal of methylene blue and chromium(VI) species from aqueous solutions. The adsorbent at unmodified form was used in sorption studies. The solid was characterized by MEV, BET and BJH. Acidic functional groups on the surface of the adsorbent were seen by FTIR, Boehm's titration and  $pH_{pzc}$ . The results showed that the kinetic equilibrium was reached after 120 and 180 min for the dye and the metal respectively. The kinetic data were better fitted to pseudo-first order for dye adsorption and to pseudo-second order for metal adsorption. The change points in sorption stages (rapid and slow phase) were defined by the MCVP parameter using Hung's algorithm. The effects of pH and ionic strength on adsorption capacity were also studied.

**Keywords:** Tamarindus shell; Adsorption; Methylene blue; Chromium(VI).

**Resumo**

Este trabalho descreve o uso da casca do tamarindo como um adsorvente alternativo para a remoção de azul de metileno e cromo(VI) de soluções aquosas. O adsorvente foi utilizado em estudos de sorção em sua forma não modificada. O sólido foi caracterizado por MEV, BET e BJH. Grupos funcionais ácidos na superfície do adsorvente foram revelados através de FTIR, titulação de Boehm e  $pH_{pzc}$ . Os resultados mostraram que a cinética de equilíbrio foi alcançada em 120 e 180 min para o corante e o metal, respectivamente. Os dados de cinética se ajustaram melhor ao modelo de pseudo-primeira ordem, para adsorção do corante, e ao modelo de pseudo-segunda ordem, para adsorção do metal. Mudanças nas etapas de adsorção (fase lenta e rápida) foram definidas pelo parâmetro do MCVP usando o algoritmo de Hung. Os efeitos do pH e da força iônica na capacidade de adsorção também foram estudados.

**Palavras-chave:** Casca do tamarindo; Adsorção; Azul de metileno; Cromo(VI).

\* Universidade Federal do Vale do São Francisco, Colegiado de Ciências Farmacêuticas, Campus Petrolina Centro, CEP 56304-917, Petrolina-PE, Brasil.

✉ [arlan.gonsalves@univasf.edu.br](mailto:arlan.gonsalves@univasf.edu.br)

DOI: [10.5935/1984-6835.20140095](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140095)

## Casca do Tamarindo: Caracterização e Estudos de Adsorção de Azul de Metileno e Cromo(VI) usando a Técnica de Banho Finito de Líquido

Arlan de Assis Gonsalves,\* Carlos Alberto Leite Filho, Felipe S. de Medeiros, Cleônia Roberta M. Araújo

Universidade Federal do Vale do São Francisco, Colegiado de Ciências Farmacêuticas, Campus Petrolina Centro, CEP 56304-917, Petrolina-PE, Brasil.

\* [arlan.gonsalves@univasf.edu.br](mailto:arlan.gonsalves@univasf.edu.br)

*Recebido em 9 de julho de 2014. Aceito para publicação em 25 de outubro de 2014*

### 1. Introdução

### 2. Parte Experimental

- 2.1. Preparação e caracterização do bioadsorvente
- 2.2. Caracterização do corante azul de metileno
- 2.3. Curvas analíticas para a determinação de AM e Cr(VI)
- 2.4. Estudos de adsorção em banho finito de líquido

### 3. Resultados e Discussão

- 3.1. Caracterização do bioadsorvente
- 3.2. Caracterização do corante azul de metileno
- 3.3. Curvas analíticas para a determinação de AM e Cr(VI)
- 3.4. Estudos de adsorção em banho finito de líquido

### 4. Conclusão

## 1. Introdução

---

O tamarindeiro (*Tamarindus indica* L.) é uma árvore da família das leguminosas (Fabaceae). Esta planta tem origem na África, mas atualmente pode ser encontrada em vários países tropicais<sup>1</sup> inclusive no Norte e Nordeste do Brasil. A polpa de seu fruto é comestível, sendo mais utilizada para fazer refrescos hidratantes. Além disso, a polpa fresca do fruto do tamarindeiro possui ação

laxante suave, sendo indicada para o tratamento da prisão de ventre habitual. A casca de seu fruto, de aspecto lenhoso, quebradiça, insolúvel em água, de tamanho variando entre 5 e 15 cm e coloração pardo-escura,<sup>2</sup> é um resíduo natural ainda sem aproveitamento tecnológico.

Atualmente é possível recorrer a diferentes métodos para serem aplicados no tratamento de efluentes industriais poluídos, tais como: coagulação, sedimentação, precipitação, processos oxidativos avançados

e adsorção.<sup>3,4</sup> Dentre estes, a adsorção tem se destacado do ponto de vista operacional e econômico dada à simplicidade de execução e ao baixo custo de implementação e manutenção.<sup>5</sup> A adsorção é um processo de extração em fase sólida onde uma espécie química presente numa fase líquida ou gasosa, chamada de adsorvato, sofre retenção na superfície de um substrato sólido denominado adsorvente.<sup>4,6</sup>

A busca por materiais alternativos com o intuito de se remover poluentes nocivos presentes em águas residuárias através de processos adsorptivos é uma estratégia que vem sendo bastante explorada e visa conferir aplicabilidade a materiais, muitas vezes considerados resíduos, bem como, reduzir custos do tratamento de águas poluídas. Neste sentido, é possível citar alguns resíduos naturais já estudados como adsorventes de poluentes: casca de arroz, casca de amendoim, casca de banana, casca de coco verde e casca de pinhão.<sup>7-11</sup>

O corante azul de metileno (AM), geralmente comercializado na forma de sal cloridrato orgânico, apresenta natureza catiônica. Este corante possui uma variedade de aplicações, sendo utilizado como traçador de águas contaminadas, desinfetante e antisséptico, em análise microbiológica (nível de bactérias no leite) e em análise de ácido ascórbico, detergentes e peróxidos. A exposição aguda ao AM por via oral pode causar aumento da frequência cardíaca, cefaleia, náuseas, vômitos e diarreia, sendo desta forma necessário o emprego de alguma estratégia para a sua remoção de águas.<sup>12</sup>

O cromo (Cr) é um metal utilizado no curtimento de couro, na preservação de madeira e como pigmento e agente inibidor de corrosão. Os íons Cr(III) e Cr(VI) são as espécies de cromo mais estáveis que ocorrem no ambiente. O cromo(III) é um elemento que deve estar presente em baixas concentrações na dieta de animais e humanos, pois contribui para o metabolismo de glicose, lipídios e proteínas. Já o cromo(VI) é considerado um cátion metálico tóxico, carcinogênico e mutagênico para animais e humanos e, em razão disto, deve ser

removido de águas residuárias e naturais.<sup>13</sup>

Diante do exposto, este trabalho visou estudar as características da casca do fruto do tamarindeiro em sua forma natural (CT), e realizar estudos de cinética de adsorção do corante azul de metileno (AM) e do metal cromo(VI) neste bioadsorvente empregando-se a técnica de banho finito de líquido (batelada). Tais adsorvatos foram escolhidos como representantes experimentais, orgânico e inorgânico, de possíveis poluentes de águas residuárias.

## 2. Parte Experimental

### 2.1. Preparação e caracterização do bioadsorvente

Vagens secas de tamarindo, facilmente quebradiças com leve pressão dos dedos, foram coletadas a partir de um tamarindeiro presente no próprio Campus da Universidade. Os frutos foram separados das cascas e descartados. As cascas foram reunidas, lavadas com água corrente e trituradas em um multiprocessador. As cascas particuladas foram imersas em 1,0 L de água deionizada, sendo agitadas manualmente repetidas vezes ao dia, durante 5 dias, sendo o solvente trocado diariamente. O adsorvente foi filtrado e seco em estufa durante 48 h a 50°C. O biomaterial particulado foi homogeneizado usando-se três peneiras granulométricas com malhas de aberturas de 30, 35 e 40 mesh. As partículas que ficaram retidas na peneira de 35 mesh apresentaram maior homogeneidade de tamanho, e assim, somente estas foram utilizadas nos estudos de adsorção. O adsorvente não passou por nenhum tratamento químico ou térmico, sendo utilizado em sua forma natural nos estudos de adsorção.

A superfície morfológica da CT foi observada mediante Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV (Hitachi TM-1000). A presença de grupos funcionais no adsorvente

foi identificada por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR (Shimadzu IR Prestige-21). Área superficial específica, volume médio de poros e diâmetro médio de poros do adsorvente foram estimados através da isoterma de adsorção e dessorção de  $N_2$  de Braunauer, Emmet e Teller (BET) e do método matemático de Barret, Joyner and Halenda (BJH), utilizando um Analisador de Área Superficial e Porosidade (Micromeritics ASAP 2420).

O método de Boehm foi aplicado para estimar a quantidade de sítios ácidos totais (grupos carboxílicos, fenólicos e lactonas) e básicos totais (grupos aminos) na superfície da CT. Para estimar a quantidade de sítios ácidos totais, 50 mg de CT foram postas em contato por 24 h em recipiente fechado com 20,0 mL de uma solução padrão de NaOH  $0,050 \text{ mol.L}^{-1}$ . O mesmo procedimento foi realizado usando 20,0 mL de uma solução padrão de HCl  $0,050 \text{ mol.L}^{-1}$  para estimar a quantidade de sítios básicos totais. Os frascos foram agitados manualmente, repetidas vezes, ao longo de 24 h. Finalizado o tempo de contato, 10,0 mL do sobrenadante de cada solução foi titulado com HCl padronizado  $0,030 \text{ mol.L}^{-1}$  e com NaOH padronizado  $0,030 \text{ mol.L}^{-1}$ , respectivamente, para se obter quanto de base ou ácido foi neutralizado pelos grupos funcionais presentes no adsorvente. Todas as soluções utilizadas neste experimento foram preparadas utilizando água deionizada fervida (e resfriada à temperatura ambiente em dessecador) para a eliminação de possíveis carbonatos dissolvidos. Os experimentos foram realizados em triplicata, sendo o resultado expresso em  $\text{mmol.g}^{-1}$ .

O potencial hidrogeniônico no ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) da superfície da CT foi estimado misturando-se 50 mg do adsorvente com 25,0 mL de soluções aquosas distintas com os seguintes valores de pH inicial: 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 e 10,0. O pH inicial em cada solução foi devidamente ajustado usando-se soluções diluídas de HCl e NaOH e com auxílio de um medidor de pH (TecnoPON mPA 210) acoplado a um eletrodo de vidro combinado de Ag/AgCl. Os frascos foram fechados e agitados manualmente, repetidas vezes, ao longo de 24 h. Finalizado o tempo de contato, o pH de cada solução foi novamente medido para obtenção do valor de pH final. Os experimentos foram realizados em triplicata.

## 2.2. Caracterização do corante azul de metileno

Espectros de absorção molecular de azul de metileno (Vetec, C.I. 52030,  $C_{16}H_{18}N_3SCl$ ,  $M = 319,86 \text{ g.mol}^{-1}$ , classe tiazina, Figura 1) foram obtidos na região do visível fazendo-se medidas de absorbância na faixa de 400 a 700 nm a intervalos de 5 nm utilizando-se um Espectrofotômetro UV-Vis (Nova Instruments NI 1600). A estrutura química do corante é mostrada na Figura 1. O efeito do pH sobre a absorção molecular foi avaliado usando-se soluções contendo  $10,0 \text{ mg.L}^{-1}$  de AM preparadas nos seguintes tampões aquosos:  $H_3CCOOH/H_3CCOONa$  (pH 4,0),  $NaH_2PO_4/Na_2HPO_4$  (pH 7,0) e  $NH_3/NH_4Cl$  (pH 10,0). Os brancos utilizados nos ensaios foram as respectivas soluções tampão.

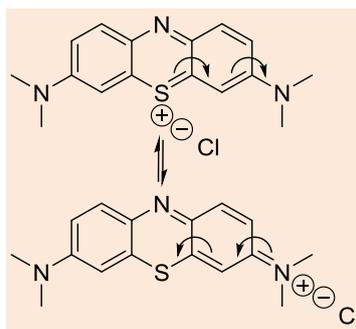


Figura 1. Estruturas químicas possíveis do sal de AM em meio aquoso

### 2.3. Curvas analíticas para a determinação de AM e Cr(VI)

Curvas analíticas obtidas usando-se o método dos mínimos quadrados foram construídas semanalmente, todas as vezes que os experimentos de adsorção foram realizados. As concentrações iniciais (antes da adsorção) e finais (após a adsorção) de AM foram determinadas por espectrofotometria em 665 nm. Curvas analíticas usando-se soluções do corante em tampão  $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$  pH 7,0 e nas concentrações de 0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 12,0; 14,0; 16,0 e 18,0  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  foram construídas para efetuar as análises e obter o coeficiente de absorvidade molar ( $\epsilon$ ) médio do AM. Para a determinação de Cr(VI), o método espectrofotométrico da 1,5-difenilcarbazida (DFC) foi utilizado, sendo o complexo violeta monitorado em 548 nm. Soluções padrões do metal foram preparadas em tampão  $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$  pH 7,0 nas concentrações de 0,1; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 e 3,5  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , usando-se  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (Vetec,  $M = 294,18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). A solução de DFC 2,0  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  foi preparada em meio hidroalcoólico 85%(v/v) e na presença de ácido acético 1,5  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . No procedimento, misturaram-se alíquotas de uma solução estoque 1000  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de Cr(VI) a 500  $\mu\text{L}$  da solução de DFC e 100  $\mu\text{L}$  de uma solução de HCl 3,0  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Aguardou-se 30 min para a reação atingir o equilíbrio e o volume final foi ajustado para 10,0 mL em balão volumétrico. As medidas espectrofotométricas de cada padrão foram realizadas em seguida.

### 2.4. Estudos de adsorção em banho finito de líquido

Nos estudos de adsorção de AM e Cr(VI) na CT em sistema de banho finito de líquido foram utilizados agitadores magnéticos comuns (Logen Scientific LSH2) sob agitação constante. A quantidade de corante adsorvida ( $q_t$ ) no bioadsorvente no tempo  $t$  foi calculada através da Equação 1.

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

Onde  $q_t$  refere-se à quantidade de adsorvato adsorvida (em  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $C_t$  à concentração de adsorvato no meio aquoso no tempo  $t$  (em  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $C_o$  à concentração inicial de adsorvato no meio aquoso (em  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $V$  ao volume total de solução (em L) e  $m$  à massa de adsorvente utilizada no ensaio (em g).

O estudo de cinética de adsorção foi realizado variando-se o tempo de contato em 5; 15; 30; 45; 60; 90; 120 e 180 min. Volumes de 25,0 mL de soluções aquosas de AM a 15,0  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ou Cr(VI) a 100  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  em tampão fosfato pH 7,0 foram postos em contato, sob agitação constante à  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ , com 50 mg de CT em erlenmeyers distintos. Nos tempos pré-definidos a agitação de cada erlenmeyer foi interrompida e uma alíquota do sobrenadante foi retirada para análise usando uma micropipeta e tomando-se cuidado para não aspirar o adsorvente. Os

ensaios foram realizados em triplicata.

O estudo da influência do pH na adsorção de AM e Cr(VI) na CT foi realizado da mesma forma que o estudo de cinética de adsorção, modificando apenas o tipo de tampão utilizado. Desta forma, foram utilizadas as soluções tampão  $\text{H}_3\text{CCOOH}/\text{H}_3\text{CCOONa}$  (pH 4,0),  $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (pH 7,0) e  $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$  (pH 9,0). As concentrações dos constituintes do tampão nas soluções apresentaram valores próximos a  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ .

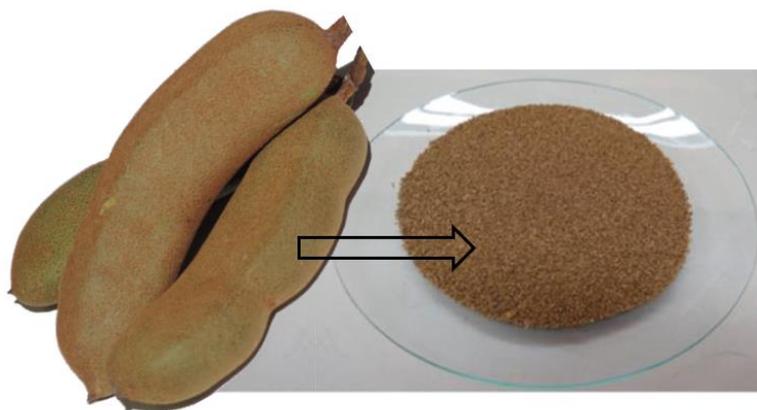
O estudo da influência da força iônica na adsorção de AM e Cr(VI) na CT foi realizado da mesma forma que o estudo de cinética de adsorção, modificando apenas o fato de que nas soluções sob estudo foi adicionado KCl no meio até obter-se concentrações de 0,1; 0,5 e

$1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  deste sal.

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Caracterização do bioadsorvente

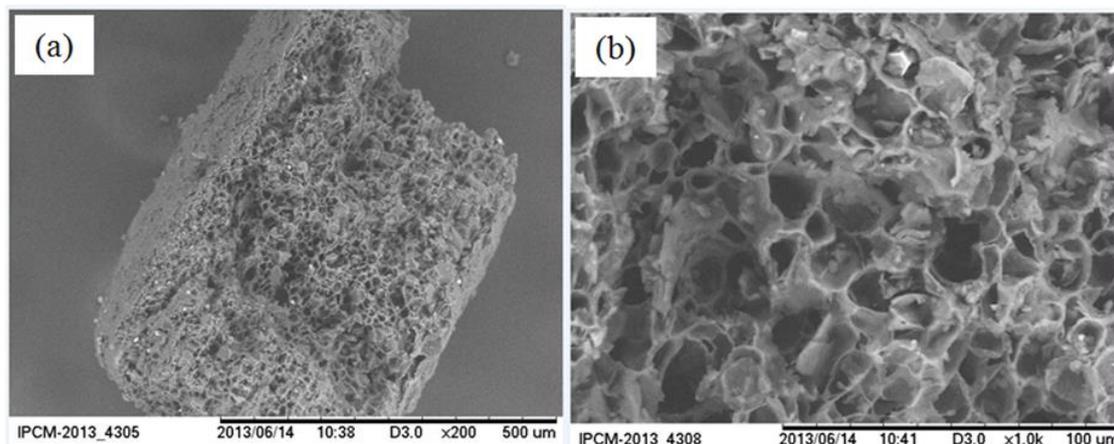
A CT foi estudada através de diferentes métodos com o objetivo de definir algumas de suas características superficiais. Na análise granulométrica verificou-se que as partículas do adsorvente possuíam um tamanho médio variando entre 500 e 600 nm (Figura 2).



**Figura 2.** Fotografia da casca do tamarindo após partição e tamização

O adsorvente exibiu uma área superficial específica de  $14,18 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , volume médio de poros de  $0,014 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  e diâmetro médio de poros de  $50,8 \text{ \AA}$ . Estes dados indicam que o adsorvente é principalmente caracterizado

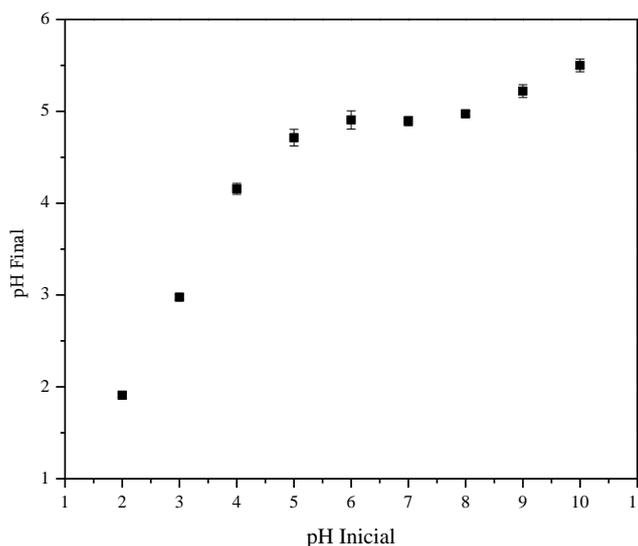
por mesoporos ( $20 \text{ \AA} < \phi < 500 \text{ \AA}$ ).<sup>14,15</sup> As micrografias de MEV mostram que a superfície do adsorvente é bastante porosa (Figura 3), corroborando com os dados de BET e BJH obtidos.



**Figura 3.** Imagens de MEV da CT com aumento de 200 vezes (a) e de 1000 vezes (b)

O  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  obtido experimentalmente para a CT foi aproximadamente 4,5 (Figura 4). Este valor representa o patamar que caracteriza o efeito tampão da superfície, onde a mesma possui carga neutra. Este dado indica que em sua superfície existem majoritariamente grupos ácidos, os quais em pH maior que 4,5 ionizam e tornam o adsorvente carregado negativamente, o que facilita a adsorção de

íons metálicos e corantes catiônicos como o Cr(VI) e o AM.<sup>7</sup> A caracterização ácido-base da CT pelo método de Boehm confirmou o estudo de  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , visto que esta titulação revelou uma maior quantidade de sítios ácidos ( $18,88 \pm 0,11 \text{ mmol.g}^{-1}$ ) em relação aos básicos ( $11,44 \pm 0,12 \text{ mmol.g}^{-1}$ ) disponíveis na superfície do adsorvente.



**Figura 4.** Plotagem de pH inicial versus final para a determinação do  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  da CT

A presença de sítios ácidos também pode ser confirmada quando se analisa o espectro de FTIR da CT (Figura 5). A banda larga em  $3340 \text{ cm}^{-1}$  indica o estiramento O–H de alcoóis. As duas bandas em  $2938$  e  $2886 \text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento simétrico e

assimétrico de grupos  $\text{CH}_2$ , respectivamente. A absorção em  $1512 \text{ cm}^{-1}$  indica estiramento C–H de aromáticos, um sinal característico de ligninas, indicando que o adsorvente é um biomaterial lignocelulósico. A banda em  $1732 \text{ cm}^{-1}$  e o ombro em  $1157 \text{ cm}^{-1}$  sugere a

presença de ácidos carboxílicos, ésteres e/ou lactonas ligados a grupos aromáticos. A banda em  $1608\text{ cm}^{-1}$  indica estiramento C=O de aromático. O sinal em  $1434\text{ cm}^{-1}$  indica deformação C-H no plano de aromático. A absorção em  $1372\text{ cm}^{-1}$  indica estiramento C-

H e  $\text{CH}_3$  de cadeia alifática. A banda intensa em  $1027\text{ cm}^{-1}$  e a banda vibracional em  $1317\text{ cm}^{-1}$  se referem ao estiramento da ligação C-O de fenóis, sugerindo que a CT é rica em taninos. O sinal em  $1228\text{ cm}^{-1}$  indica estiramento C-O e C-C de anel aromático.<sup>16</sup>

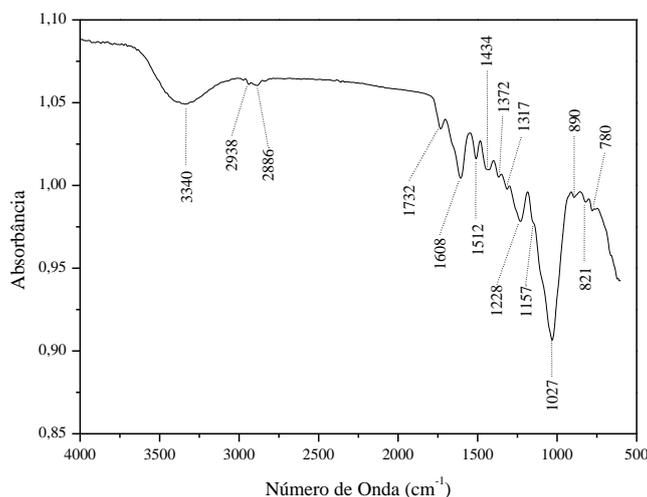


Figura 5. Espectro de FTIR da CT destacando as bandas de absorção

### 3.2. Caracterização do corante azul de metileno

Espectros de absorção molecular de soluções aquosas de AM (Figura 6) foram obtidos visando-se avaliar o efeito do pH sobre o comprimento de onda que exibe absorção máxima ( $\lambda_{\text{máx}}$ ). Observando a Figura 5 é possível perceber duas bandas de absorção, a primeira com  $\lambda_{\text{máx}}$  em 615 nm (referente à vibração transicional 0-1) e a segunda com  $\lambda_{\text{máx}}$  em 665 nm (referente à transição  $n-\sigma^*$ ). Segundo Douissa *et al.* (2013), o AM também mostra uma banda de absorção em 293 nm (referente à transição  $\sigma-\sigma^*$ ),<sup>17</sup> banda esta não mostrada no espectro da Figura 6 em razão da faixa de varredura estipulada no experimento. Em 2006, Lima *et al.* obtiveram espectros eletrônicos em fase líquida usando-se

diferentes concentrações de AM. Em seu trabalho os autores sugerem que as bandas observadas em torno de 610 e 660 nm são decorrentes de espécies diméricas e monoméricas do corante, respectivamente, sendo o dímero formado através de interações soluto-soluto em meio aquoso sob concentrações mais elevadas de AM.<sup>18</sup> No estudo realizado fica evidente que o pH do meio não exerce influência significativa sobre qualquer uma das bandas de absorção molecular do corante, uma vez que efeito batocrômico ou hipsocrômico não são verificados, assim como, efeito hiperocrômico ou hipocrômico não são pronunciados em diferentes valores de pH, considerando a concentração de  $10,0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Desta forma, 665 nm foi o comprimento de onda utilizado para a determinação espectrofotométrica do corante por conferir maior intensidade de absorção.

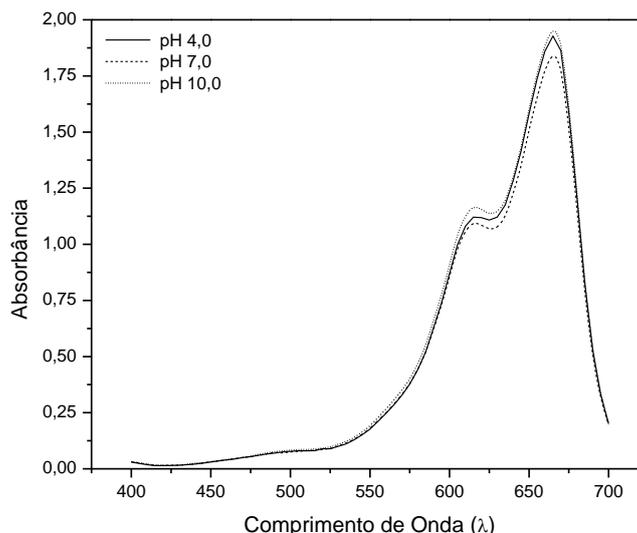


Figura 6. Espectros de absorção molecular de AM em função do pH do meio

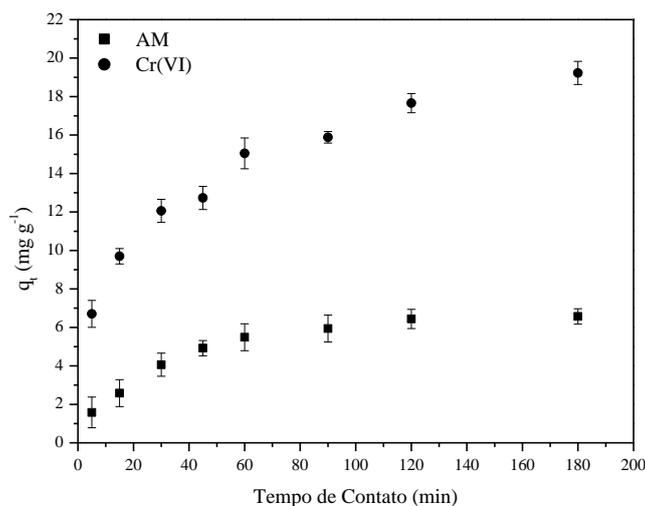
### 3.3. Curvas analíticas para a determinação de AM e Cr(VI)

As curvas analíticas plotadas para a determinação espectrofotométrica de AM apresentaram faixas de linearidade entre 0,25 e 18,0 mg.L<sup>-1</sup>. A reta referente a uma destas curvas ( $n = 12$ ;  $r = 0,9981$ ) obedeceu a seguinte equação:  $A = 0,1608 C_{\text{mg.L}^{-1}} + 0,0105$ . A absorvidade molar ( $\epsilon$ ) do AM, obtida a partir dos coeficientes angulares da reta de três curvas analíticas distintas, revelou um valor médio de  $5,32 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ , sendo próximo ao descrito por Mills *et al.* (4,0 a 9,5)  $\times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ .<sup>19</sup> Já as curvas utilizadas para a determinação espectrofotométrica de Cr(VI) pelo método da 1,5-difenilcarbazida exibiram linearidade entre 0,10 e 3,5 mg.L<sup>-1</sup>. A reta referente a uma das curvas construídas ( $n = 8$ ;  $r = 0,9988$ ) obedeceu a seguinte equação:  $A = 0,6346 C_{\text{mg.L}^{-1}} + 0,0266$ . A absorvidade molar ( $\epsilon$ ) do complexo Cr(VI)-difenilcarbazida, calculada baseando-se no metal e a partir dos coeficientes angulares das retas de três curvas analíticas distintas, revelou um valor médio de  $3,18 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ , valor próximo ao relatado por Hoshi *et al.* ( $3,50 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ).<sup>20</sup> Os coeficientes de variação (CV) das inclinações das retas (coeficientes angulares) calculados foram de 3,5% e 4,4% para as curvas de AM e Cr(VI) respectivamente. O teste de Cochran foi

realizado no sentido de se verificar o comportamento da variância dos resíduos das regressões lineares das curvas analíticas. Para a curva de AM obteve-se um  $C_{\text{cal}}$  de 0,298 ( $k = 12$ ;  $n = 3$ ;  $\alpha = 0,05$ ;  $C_{\text{tab}} = 0,392$ ) e na curva de Cr(VI) um  $C_{\text{cal}}$  de 0,385 ( $k = 8$ ;  $n = 3$ ;  $\alpha = 0,05$ ;  $C_{\text{tab}} = 0,516$ ). Como  $C_{\text{cal}} < C_{\text{tab}}$  para ambas as curvas, tem-se que os resíduos das regressões são homocedásticos.

### 3.4. Estudos de adsorção em banho finito de líquido

O estudo da cinética de adsorção visa determinar o tempo de equilíbrio onde o processo atinge o máximo de adsorção. A Figura 7 demonstra a plotagem dos dados experimentais utilizando-se a quantidade adsorvida ( $q_t$ ) de AM e Cr(VI) em função do tempo de contato. Verifica-se que o processo adsorptivo de ambos os adsorvatos na CT é tempo dependente e não linear. A velocidade de remoção é rápida no início, mas diminui com o tempo, tornando-se lenta, até alcançar o equilíbrio em aproximadamente 120 e 180 min para o AM e Cr(VI), respectivamente. Nestes tempos de contato, cerca de 86 e 77 % de AM e Cr(VI) foram removidos do seio da solução pela CT, respectivamente.



**Figura 7.** Adsorção de AM e Cr(VI) na CT em função do tempo de contato

Aos dados experimentais obtidos, os seguintes modelos cinéticos linearizados foram aplicados para explicar a adsorção de AM e Cr(VI) na CT: pseudo-primeira ordem de Lagergren (Equação 2),<sup>4,21</sup> pseudo-segunda ordem de Ho e McKay (Equação 3),<sup>4,22</sup> difusão intrapartícula de Weber e Morris (Equação 4)<sup>4,23</sup> e equação de Elovich (Equação 5).<sup>4,24</sup>

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 \cdot t \quad \text{Eq. 2}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad \text{Eq. 3}$$

$$q_t = C + K_d \cdot t^{0,5} \quad \text{Eq. 4}$$

$$q_t = \beta \cdot [\ln(\alpha \cdot \beta)] + \beta \cdot \ln(t) \quad \text{Eq. 5}$$

Considerando-se os modelos cinéticos citados,  $q_t$  (mg.g<sup>-1</sup>) e  $q_e$  (mg.g<sup>-1</sup>) representam a capacidade de adsorção no tempo  $t$  (min ou h) e no equilíbrio, respectivamente;  $K_1$  (min<sup>-1</sup> ou h<sup>-1</sup>) a constante de velocidade do modelo

cinético de pseudo-primeira ordem;  $K_2$  (g.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>) a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem;  $\alpha$  (mg.g<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>) a taxa de adsorção inicial;  $\beta$  (g.mg<sup>-1</sup>) um parâmetro relacionado com a extensão da cobertura da superfície do adsorvente e energia de ativação para quimissorção;  $K_d$  (mg.g<sup>-1</sup>.min<sup>-0,5</sup>) a constante de difusão intrapartícula; e  $C$  (mg.g<sup>-1</sup>) a espessura da camada de solvente em torno do sólido (camada de fronteira).<sup>4</sup>

Analisando-se os dados da Tabela 1, correspondentes à adsorção de AM na CT, observa-se que o valor de  $q_e$  calculado apresentou boa concordância com o valor de  $q_e$  experimental para o modelo cinético de pseudo-primeira ordem (Desvio = + 4,61 %). Em adição, neste último modelo o coeficiente de correlação exibiu um valor de  $r = - 0,97$ . Estes dados sugerem que o modelo de Lagergren contribui para explicar a adsorção do corante na CT. Segundo esta equação matemática, a velocidade de remoção de um adsorvato do seio da solução é proporcionalmente depende do número de sítios de ligação disponíveis no adsorvente. Em 2008, Ofomaja obteve resultados semelhantes na para a adsorção de AM utilizando serragem de madeira de *Mansonia altissima* como adsorvente.<sup>25</sup>

**Tabela 1.** Parâmetros de adsorção de AM e Cr(VI) na CT utilizando modelos cinéticos linearizados

Pseudo-primeira ordem: $t$ versus $\ln(q_e - q_t)$							
	$C_o$	$q_{e\text{ cal}}$	$q_{e\text{ exp}}$	$^aD$	$^bK_1$	$r$	
AM	10	6,29	6,58	+ 4,61 %	$2,97 \times 10^{-2}$	- 0,97	
Cr(VI)	100	12,81	19,23	+ 50,12 %	$1,68 \times 10^{-2}$	- 0,99	
Pseudo-segunda ordem: $t$ versus $t/q_t$							
	$C_o$	$q_{e\text{ cal}}$	$q_{e\text{ exp}}$	$^aD$	$^cK_2$	$r$	
AM	10	7,70	6,58	- 14,54 %	$5,17 \times 10^{-3}$	0,99	
Cr(VI)	100	19,23	19,18	- 0,26 %	$3,31 \times 10^{-3}$	0,99	
Elovich: $\ln(t)$ versus $q_t$							
	$C_o$	$\alpha$	$\beta$	$r$			
AM	10	0,27	1,61	0,98			
Cr(VI)	100	0,37	3,38	0,98			
Difusão intrapartícula: $t^{0,5}$ versus $q_t$							
	$C_o$	$K_{d1}$	$C_1$	$r_1$	$K_{d2}$	$C_2$	$r_2$
AM	10	0,74	$- 0,11 \pm 0,18$	0,99	0,19	$4,08 \pm 0,05$	0,94
Cr(VI)	100	1,43	$3,81 \pm 0,68$	0,98	0,76	$8,97 \pm 0,89$	0,98

<sup>a</sup> Desvio% =  $((q_{e\text{ exp}} - q_{e\text{ cal}})/q_{e\text{ cal}}) \times 100$

<sup>b</sup> AM ( $K_1 = 1,78 \text{ h}^{-1}$ );

<sup>c</sup> Cr(VI) ( $K_2 = 0,20 \text{ h}^{-1}$ )

Unidades:  $C_o$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ );  $q_e$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ );  $K_1$  ( $\text{min}^{-1}$  ou  $\text{h}^{-1}$ );  $K_2$  ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ );  $\alpha$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ );  $\beta$  ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$ );  $K_d$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0,5}$ ) e  $C$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )

Observando-se os parâmetros cinéticos relacionados ao Cr(VI) mostrados na Tabela 1, verifica-se que o modelo de pseudo-segunda ordem se ajustou aos dados experimentais, tanto com relação à linearidade da curva ( $r = 0,99$ ) quanto com a concordância entre os valores de  $q_e$  calculado e  $q_e$  experimental (Desvio = - 0,26 %). Este modelo sugere que o fenômeno da adsorção pode envolver quimissorção, ocorrendo neste caso interação metal-adsorvente através de forças de valência,<sup>26</sup> como por exemplo, a formação de ligações covalentes coordenadas entre íons  $\text{Cr}^{6+}$ , que se comportam como ácidos de Lewis, e sítios ácidos ionizados na superfície do adsorvente (R-A<sup>-</sup>), que atuam como bases de Lewis. Desta forma, este resultado sugere que a quimissorção pode ser a etapa limitante do fenômeno da adsorção de Cr(VI) na CT. Em 2009, Ncibi *et al.* estudou a adsorção de Cr(VI) em fibras de alga marinha (*Posidonia oceanica*), obtendo resultados semelhantes para adsorção deste metal.<sup>27</sup>

Em 2014, Huang *et al.* desenvolveram um algoritmo capaz de indicar quantitativamente o momento, em termos de tempo de contato (frente a estudos de cinética) ou de concentração de equilíbrio (diante de isotermas), que o processo adsorptivo deixa de ser rápido e passa a ser considerado lento.<sup>28</sup> Este parâmetro, denominado pelos autores de MCVP, do inglês “*maximum curvature value point*”, pode ser facilmente calculado para modelos cinéticos de adsorção através das Equações dispostas na Tabela 2. Aplicando-se a equação de Huang *et al.* (2014) para os dados experimentais de adsorção de AM na CT, ajustados ao modelo de cinética de Pseudo-primeira ordem, tem-se que MCVP é igual a 1,55 h (93 minutos). A partir deste último dado é possível estimar que durante a fase de adsorção rápida, primeiros 93 minutos, cerca de 86 % do corante é removido da solução pelo adsorvente. Aplicando-se também a equação de Huang *et al.* (2014), ajustados ao modelo de cinética de Pseudo-segunda ordem frente à adsorção de Cr(VI), tem-se que o MCVP

calculado é igual a 1,98 h (119 minutos). Desta forma, sugere-se que a fase de adsorção rápida equivale aos primeiros 119

minutos, onde cerca de 71 % do metal é removido do seio da solução pela CT.

**Tabela 2.** Equações de Huang *et al.* (2014)<sup>28</sup> para a determinação do MCVP para modelos matemáticos de cinética de adsorção

Modelo	MCVP <sup>a</sup>
Pseudo-primeira ordem <sup>b</sup>	$t_{MCVP} = \frac{\ln \sqrt{2} + \ln(q_e \cdot K_1)}{K_1}$
Pseudo-segunda ordem <sup>c</sup>	$t_{MCVP} = \frac{1}{\sqrt{K_2}} - \frac{1}{q_e \cdot K_2}$
Elovich <sup>d</sup>	$t_{MCVP} = \frac{1}{\beta} \cdot \left( \frac{1}{\sqrt{2}} - \frac{1}{\alpha} \right)$

<sup>a</sup> Na aplicação das equações deve-se considerar o tempo de contato em horas;

<sup>b</sup>  $t_{MCVP}$  só terá sentido real quando:  $q_e \cdot K_1 > 0,707$ ;

<sup>c</sup>  $t_{MCVP}$  só terá sentido real quando:  $q_e^2 \cdot K_2 > 1,000$ ;

<sup>d</sup>  $t_{MCVP}$  só terá sentido real quando:  $\alpha > 1,414$ ;

Fonte: Huang *et al.*, 2014.<sup>28</sup>

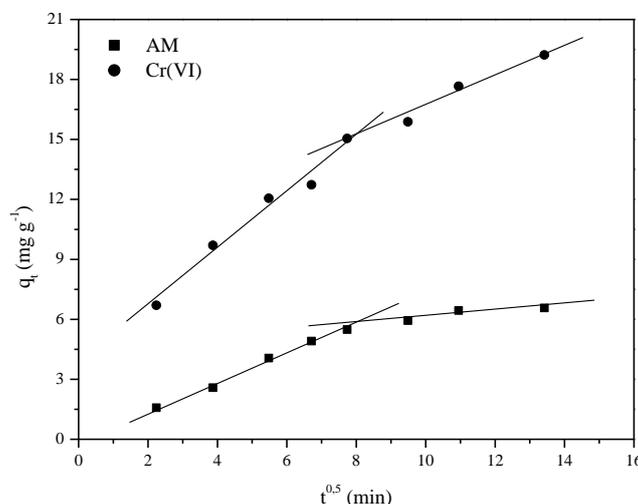
O modelo de Elovich vem sendo aplicado para descrever processos adsorptivos que envolvem troca iônica em meios fluidos, considerando inclusive que o adsorvente apresenta uma superfície heterogênea.<sup>29</sup> Assim, como o coeficiente de correlação demonstrou um valor de  $r = 0,98$  frente aos dados de adsorção de AM e Cr(VI), pode-se dizer que este modelo cinético correlaciona-se aos resultados experimentais, sugerindo uma heterogeneidade de sítios de ligação na CT e que a troca iônica contribui com o fenômeno da adsorção. Desta forma, considerando-se um sítio ácido qualquer na superfície do adsorvente ( $R-AH^+$ ), o possível mecanismo de troca iônica envolvendo ambos os adsorvatos catiônicos em estudos ( $C^+$ ) pode ser representado por:  $R-AH^+ + C^+ \rightarrow R-AC^+ + H^+$ . Os valores de  $\alpha$  e  $\beta$  na equação de Elovich refletem o seguinte: quanto maior a concentração inicial do adsorvato, maior será o valor de  $\alpha$ , já que a força motriz impulsionante da adsorção será maior, e menor será o valor de  $\beta$ , provavelmente porque uma adsorção rápida e descontrolada, com conseqüente

desorganização superficial, pode levar à redução da extensão da cobertura da superfície do adsorvente.<sup>30</sup> Como as adsorções de AM e Cr(VI) na CT resultaram em  $\alpha < 1,414$ , considera-se que o MCVP não existe nestes processos, tendo em vista que valores negativos de tempo, e portanto sem significados reais, serão obtidos a partir da Equação de Huang *et al.* (2014) ajustada ao modelo cinético de Elovich.

Um processo adsorptivo normalmente envolve algumas etapas sequenciais: 1) migração do adsorvato do seio da solução para a camada de fronteira em torno do adsorvente; 2) difusão do adsorvato através da camada de fronteira até a superfície do adsorvente; 3) difusão intrapartícula do adsorvato por entre os poros do adsorvente; 4) interação do adsorvato com sítios de ligação localizados na superfície interna ou externa do adsorvente.<sup>31</sup> Analisando-se a Figura 8, relacionada à aplicação do modelo cinético de difusão intrapartícula de Weber e Morris, verifica-se uma multilinearidade dos pontos experimentais para as adsorções de íons Cr(VI) e AM, sendo possível distinguir

duas regiões, a primeira indo de 5 a 60 minutos e a segunda de 60 a 180 minutos. Os coeficientes de correlação das retas revelaram valores entre 0,94 e 0,99,

indicando a natureza porosa do adsorvente e sugerindo que a difusão intrapartícula é um mecanismo importante dos processos adsorptivos de íons Cr(VI) e AM na CT.<sup>30</sup>



**Figura 8.** Modelo de difusão intrapartícula aplicado aos dados experimentais de adsorção de AM e Cr(VI) na CT

Considerando-se apenas os dados de adsorção de AM, percebe-se que a primeira região linear passa pela origem ( $C_1 = -0,11 \pm 0,18$ ), indicando que a resistência externa à transferência de massa é desprezível neste processo, ou seja, a espessura da camada de solvente em torno da superfície do sólido é mínima. Este fato sugere que na Figura 8, a primeira reta ascendente representa a difusão do AM até a superfície e aos macroporos do adsorvente e, a segunda reta, mais lenta e de menor inclinação, a difusão do corante em microporos até atingir o equilíbrio.<sup>33</sup> Diante disto, é possível afirmar que este segundo mecanismo passa a ser considerado a etapa limitante do processo adsorptivo de AM na CT, já que será o fator determinante da velocidade.<sup>34</sup> Em 2009, Royer *et al.* calcularam computacionalmente o comprimento longitudinal ( $\leftrightarrow$ ) e axial ( $\updownarrow$ ) da molécula de AM a 25 °C, sendo estes parâmetros iguais a 1,42 e 0,611 nm, respectivamente.<sup>35</sup> Considerando-se o diâmetro médio de poros da CT (5,08 nm) e calculando a razão entre este último parâmetro e o comprimento longitudinal do AM tem-se o valor de 3,57, ou seja, é possível

acomodar até 3 moléculas do corante em cada poro do adsorvente, sendo esta interpretação mais um indício favorável à difusão intrapartícula de AM na CT. Tendo em vista que a difusão intrapartícula é a etapa limitante do processo adsorptivo de AM no adsorvente, é possível estimar a difusividade intrapartícula ( $D_e$ ) do corante no sólido aplicando-se uma expressão derivada da 2ª Lei de Fick (Equação 6),<sup>36</sup> a qual assume que as partículas do adsorvente são esféricas e apresentam um raio  $r$  (cm). Considerando-se o tamanho médio das partículas de adsorvente, entre 500 e 600 nm ( $0,025 \text{ cm} < r < 0,030 \text{ cm}$ ), e  $K_{d1}$  igual a  $0,74 \text{ mg.g}^{-1}.\text{cm}^{-0,5}$ , a difusividade intrapartícula assume um valor entre  $6,92 \times 10^{-7}$  e  $9,96 \times 10^{-7} \text{ cm}^2.\text{min}^{-1}$ .

$$K_d = \frac{6_{qe}}{r} \cdot \sqrt{\frac{D_s}{\pi}} \quad \text{Eq. 6}$$

No caso da adsorção de íons Cr(VI) na CT, percebe-se a partir dos dados experimentais que a primeira região linear não passa pela

origem ( $C_1 = 3,81 \pm 0,68$ ), sugerindo que a difusão intrapartícula não é a etapa determinante da velocidade e que outros mecanismos devem atuar simultaneamente para o fenômeno da adsorção.<sup>34</sup>

O estudo do pH do meio foi realizado para verificar a influência deste parâmetro sobre a adsorção de íons Cr(VI) e AM na CT. Analisando-se a Figura 9 percebe-se que a adsorção é dependente do pH e que o aumento deste parâmetro favorece a adsorção do corante, porém, não exerce influência significativa na adsorção de íons Cr(VI). A caracterização ácido-base da CT

evidenciou que a superfície deste adsorvente apresenta majoritariamente sítios ácidos, os quais, em pH superiores ao seu  $pH_{pCZ}$  (4,5) sofrem ionização e tornam-se carregados negativamente. Assim, o pH 7,0 e 9,0 deve favorecer melhor a interação eletrostática entre os grupos ácidos ionizados ( $R-A^-$ ) do adsorvente (carboxilatos e fenolatos), o corante catiônico ( $AM^+$ ) e o metal ( $Cr^{6+}$ ). Em suma, o processo apresentou uma eficiência de remoção de AM em torno de 60; 93 e 95 %, nos pHs 4,0, 7,0 e 9,0 respectivamente, e de 82, 79 e 82 % de remoção de Cr(VI) para estes mesmos valores de pH.

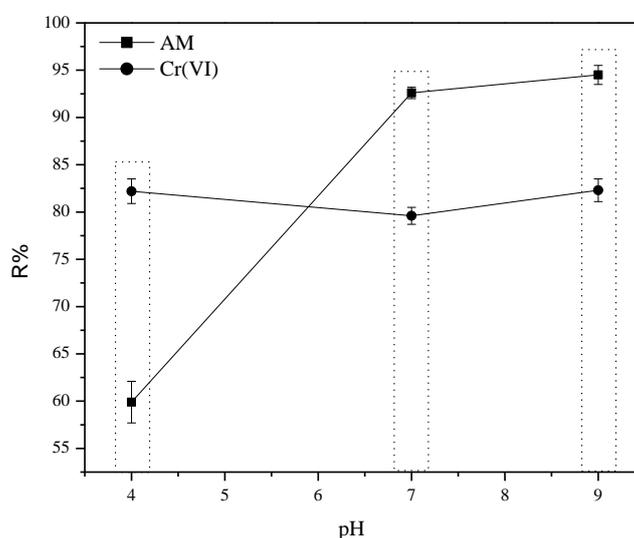


Figura 9. Influência do pH sobre a adsorção de AM e Cr(VI) na CT

O estudo da força iônica teve por objetivo verificar a influência de íons presentes em solução aquosa sobre a adsorção de AM e Cr(VI) na CT. A força iônica da solução variou em função da presença de KCl nas concentrações de 0,1; 0,5 e 1,0 mol.L<sup>-1</sup>. Os resultados obtidos foram comparados com o processo adsorptivo onde não houve alteração de força iônica (remoção percentual de 95 % para AM e de 82 % para Cr(VI) em pH 7,0). Analisando-se a Figura 10 percebe-se que o processo adsorptivo para ambos os adsorvatos é dependente da força iônica, e que o aumento deste parâmetro reduz o processo

adsorptivo de forma expressiva. A caracterização da CT evidenciou que a superfície deste adsorvente apresenta majoritariamente carga negativa em pH superior a 7,0, desta forma, a competição eletrostática entre íons K<sup>+</sup> e cátions AM<sup>+</sup> e Cr<sup>6+</sup> por sítios de ligação negativos ( $R-A^-$ ) na superfície do adsorvente pode ser a causa da redução da adsorção. O processo apresentou uma eficiência de remoção de AM em torno de 72; 58 e 54 % nas forças iônicas de KCl 0,1; 0,5 e 1,0 mol.L<sup>-1</sup> respectivamente, e de 15, 14 e 10 % de remoção de Cr(VI) para estes mesmos valores de força iônica.

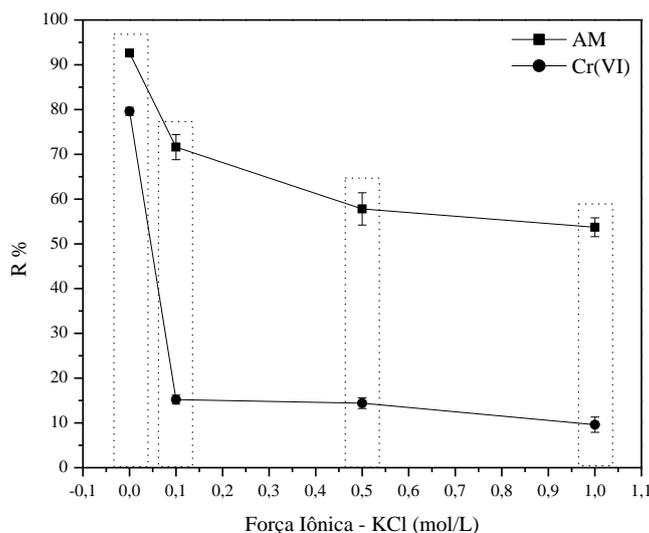


Figura 10. Influência da força iônica sobre a adsorção de AM e Cr(VI) na CT

#### 4. Conclusão

Os estudos de adsorção de AM e Cr(VI) na CT demonstraram que este resíduo natural é uma boa alternativa para a remoção destes possíveis poluentes a partir do meio aquoso. A CT mostrou-se como um material microparticulado mesoporoso, com superfície contendo majoritariamente grupos ácidos que ionizam em pH superior a 4,5 e tornam o adsorvente carregado negativamente. Observou-se que o equilíbrio de adsorção foi alcançado após cerca de 120 e 180 min de contato para o AM e Cr(VI), respectivamente. Os resultados da caracterização do bioadsorvente corroboraram para explicar os mecanismos que podem governar o fenômeno da adsorção de AM e Cr(VI) na CT, sendo que no caso do corante e do metal, os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram os que melhor se adequaram aos dados experimentais, respectivamente. O modelo cinético de Weber e Morris sugeriu que a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade de adsorção de AM na CT. Enquanto que a equação de Elovich deixou evidências de que a troca-iônica também auxilia o fenômeno da adsorção de AM e Cr(VI) na CT.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, pelas bolsas de iniciação científica dos discentes C. A. L. Filho e F. S. de Medeiros; ao CETENE, pelas análises de FTIR, BET e BJH; e à Pós-Graduação em Ciências dos Materiais (PGCM), pelas análises de MEV.

#### Referências Bibliográficas

- Razali, N.; Mat-Junit, S.; Abdul-Muthalib, A. F.; Subramaniam, S.; Abdul-Aziz, A. Effects of various solvents on the extraction of antioxidant phenolics from the leaves, seeds, veins and skins of *Tamarindus indica* L. *Food Chemistry* **2012**, *131*, 441. [CrossRef]
- Matos, F. J. A. *Plantas medicinais: guia de seleção e emprego das plantas usadas em fitoterapia no Nordeste do Brasil*, 3 ed, Imprensa Universitária: Fortaleza, 2007.
- Rodrigues, K.; da Silva, K. M. L.; Silva, G. M. M.; Lima, P. C. C.; Wanderley, C. R. P.; Silva, G. M. Remoção de corante por uso de *Aspergillus niger* AN400 em reator em bateladas sequenciais. *Química Nova* **2011**, *34*, 1119. [CrossRef]
- Debrassi, A.; Largura, M. C. T.; Rodrigues, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por

- derivados da O- carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. *Química Nova* **2011**, *34*, 764. [Link]
- <sup>5</sup> Araujo, A. L. P.; Silva, M. C. C.; Gimenes, M. L.; Barros, M. A. S. D. Estudo Termodinâmico da Adsorção de Zinco em Argila Bentonita Bofe Calcinação. *Scientia Plena* **2009**, *5*, 1. [Link]
- <sup>6</sup> Guerreiro, M. C.; Anastácio, A. dos S.; de Lima, J. M. Método de Estudo da Adsorção de Triadimenol com Micro-colunas de Solo e Centrifugação. *Química Nova* **2004**, *27*, 499. [CrossRef]
- <sup>7</sup> Mimura, A. M. S.; Vieira, T. V. de A.; Martelli, P. B.; Gorgulho, H. de F. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . *Química Nova* **2010**, *33*, 1279. [CrossRef]
- <sup>8</sup> Castro, R. S. D.; Sá, M. A.; Martines, M. A. U.; Castro, G. R. *Resumos do 48º Congresso Brasileiro de Química*, Rio de Janeiro, Brasil, 2008. [Link]
- <sup>9</sup> Rabelo, R. B.; Albarelli, J. Q.; *Resumos do VI Encontro Nacional de Engenharia e Desenvolvimento Social*, Campinas, Brasil, 2009.
- <sup>10</sup> Sousa, F. W.; Moreira, S. A.; Oliveira, A. G.; Cavalcante, R. M.; Nascimento, R. F.; Rosa, M. F. Uso da casca de coco verde como adsorvente na remoção de metais tóxicos. *Química Nova*, **2007**, *30*, 1153. [CrossRef]
- <sup>11</sup> Calvete, T.; Lima, E. C.; Cardoso, N. F.; Vaghetti, J. C. P.; Dias, S. L. P.; Pavan, F. A. Application of carbon adsorbents prepared from Brazilian-pine fruit shell for the removal of reactive orange 16 from aqueous solution: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Management* **2010**, *91*, 1695. [CrossRef]
- <sup>12</sup> Liu, T.; Li, Y.; Du, Q.; Sun, J.; Jiao, Y.; Yang, G.; Wang, Z.; Xia, Y.; Zhang, W.; Wang, K.; Zhu, H.; Wu, D. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2012, *90*, 197. [CrossRef]
- <sup>13</sup> Matos, W. O.; Nóbrega, J. A.; Souza, G. B.; Nogueira, A. R. A. Especificação redox de cromo em solo acidentalmente contaminado com solução sulfocrômica. *Química Nova*, **2008**, *31*, 1450. [CrossRef]
- <sup>14</sup> Guillarduci, V. V. S.; de Mesquita, J. P.; Martelli, P. B.; Gorgulho, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. *Química Nova* **2006**, *29*, 1226. [CrossRef]
- <sup>15</sup> Cessa, R. M. A.; Celi, L.; Vitorino, A. C. T.; Novelino, J. O.; Barberis, E. Área superficial específica, porosidade da fração argila e adsorção de fósforo em dois latossolos vermelhos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* **2009**, *33*, 1153. [CrossRef]
- <sup>16</sup> Cardoso, N. F.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2010. [Link]
- <sup>17</sup> Douissa, N. B.; Bergaoui, L.; Mansouri, S.; Khiari, R.; Mhenni, M. F.; Macroscopic and microscopic studies of methylene blue sorption onto extracted celluloses from *Posidonia oceanica*. *Industrial Crops and Products* **2013**, *45*, 106. [CrossRef]
- <sup>18</sup> Lima, I. S.; Ribeiro, E. S.; Airoidi, C. O emprego de quitosana quimicamente modificada com anidrido succínico na adsorção de azul de metileno. *Química Nova* **2006**, *29*, 501. [CrossRef]
- <sup>19</sup> Mills, A. An overview of the methylene blue ISO test for assessing the activities of photocatalytic films. *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, *128*, 144. [CrossRef]
- <sup>20</sup> Hoshi, S.; Konuma, K.; Sugawara, K.; Uto, M.; Akatsuka, K.; The simple and rapid spectrophotometric determination of trace chromium(VI) after preconcentration as its colored complex on chitin. *Talanta* **1998**, *47*, 659. [CrossRef]
- <sup>21</sup> Liu, Y.; Liu, Y. J. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Separation and Purification Technology* **2008**, *61*, 229. [CrossRef]
- <sup>22</sup> Ho, Y. S.; McKay, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* **1999**, *34*, 451. [CrossRef]
- <sup>23</sup> Weber, W. J.; Morris, J. C. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division* **1963**, *89*, 31. [Link]
- <sup>24</sup> Wu, F. C.; Tseng, R.-L.; Juang, R.-S. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. *Chemical Engineering Journal* **2009**, *150*, 366. [CrossRef]

- <sup>25</sup> Ofomaja, A. E. Kinetic study and sorption mechanism of methylene blue and methyl violet onto mansonia (*Mansonia altissima*) wood sawdust. *Chemical Engineering Journal* **2008**, *143*, 85. [[CrossRef](#)]
- <sup>26</sup> Monteiro, E. P.; Santana, G. P. Remoção de íons Pb<sup>2+</sup> de solução de bateria automotiva por caulinita modificada com óxido de manganês. *Química Nova* **2012**, *35*, 1151. [[CrossRef](#)]
- <sup>27</sup> Ncibi, M. C.; Mahjoub, B.; Seffen, M.; Brouers, F.; Gaspard, S. Sorption dynamic investigation of chromium(VI) onto *Posidonia oceanica* fibres: Kinetic modelling using new generalized fractal equation. *Biochemical Engineering Journal* **2009**, *46*, 141. [[CrossRef](#)]
- <sup>28</sup> Huang, L.; Li, Y.; Zhang, Y.; Guan, Y. A simple method to separate phosphorus sorption stages onto solid mediums. *Ecological Engineering* **2014**, *69*, 63. [[CrossRef](#)]
- <sup>29</sup> Yan, H.; Zhang, W.; Kan, X.; Dong, L.; Jiang, Z.; Li, H.; Yang, H.; Cheng, R. Sorption of methylene blue by carboxymethyl cellulose and reuse process in a secondary sorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2011**, *380*, 143. [[CrossRef](#)]
- <sup>30</sup> Liu, B.-J.; Ren, Q.-L. Sorption of levulinic acid onto weakly basic anion exchangers: Equilibrium and kinetic studies. *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, *294*, 281. [[CrossRef](#)]
- <sup>31</sup> Xiao, L.; Zhang, S.; Huang, J. Effective removal of organic dyes by tungstate oxide nanourchins. *Powder Technology* **2014**, *258*, 297. [[CrossRef](#)]
- <sup>32</sup> Deze, E. G.; Papageorgiou, S. K.; Favvas, E. P.; Katsaros, F. K. Porous alginate aerogel beads for effective and rapid heavy metal sorption from aqueous solutions: Effect of porosity in Cu<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> ion sorption. *Chemical Engineering Journal* **2012**, *209*, 537. [[CrossRef](#)]
- <sup>33</sup> Cáceres, L.; Escudey, M.; Fuentes, E.; Báez, M. E. Modeling the sorption kinetic of metsulfuron-methyl on Andisols and Ultisols volcanic ash-derived soils: Kinetics parameters and solute transport mechanisms. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *179*, 795. [[CrossRef](#)]
- <sup>34</sup> Rocha, O. R. S.; do Nascimento, G. E.; Campos, N. F.; da Silva, V. L.; Duarte, M. M. B. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. *Química Nova* **2012**, *35*, 1369. [[CrossRef](#)]
- <sup>35</sup> Royer, B.; Cardoso, N. F.; Lima, E. C.; Vaghetti, J. C. P.; Simon, N. M.; Calvete, T.; Veses, R. C. Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions—Kinetic and equilibrium study. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *164*, 1213. [[CrossRef](#)]
- <sup>36</sup> Cáceres-Jensen, L.; Becerra-Rodríguez, J.; Rivero-Parra, J.; Escudey, M.; Barrientos, L.; Castilho-Castro, V. Sorption kinetics of diuron on volcanic ash derived soils. *Journal of Hazardous Materials* **2013**, *261*, 602. [[CrossRef](#)]