



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL
CAMPUS CERRO LARGO
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA**

ANDRÉIA MONIQUE LERMEN

**ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO EM CARVÃO ATIVADO
PRODUZIDO A PARTIR DA PINHA DE *PINUS TAEDA***

**CERRO LARGO
2017**

ANDRÉIA MONIQUE LERMEN

**ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO EM CARVÃO ATIVADO
PRODUZIDO A PARTIR DA PINHA DE *PINUS TAEDA***

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentado como requisito para obtenção de
grau de bacharel em Engenharia Ambiental e
Sanitária na Universidade Federal da Fronteira
Sul.

Orientador: Prof. Dr. Bruno München Wenzel.

Coorientadora: Eng. Fernanda Elis dos Santos.

CERRO LARGO

2017

PROGRAD/DBIB - Divisão de Bibliotecas

Lermen, Andréia Monique
Adsorção do corante azul de metileno em carvão
ativado produzido a partir da pinha de Pinus taeda/
Andréia Monique Lermen. -- 2017.
55 f. : il.

Orientador: Bruno München Wenzel.
Co-orientadora: Fernanda Elis dos Santos.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de
Engenharia ambiental e sanitária , Cerro Largo, RS,
2017.

1. adsorção. I. Wenzel, Bruno München, orient. II.
Santos, Fernanda Elis dos, co-orient. III. Universidade
Federal da Fronteira Sul. IV. Título.

ANDRÉIA MONIQUE LERMEN

**ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO EM CARVÃO ATIVADO
PRODUZIDO A PARTIR DA PINHA DE *PINUS TAEDA***

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado como requisito para obtenção de grau de bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária na Universidade Federal da Fronteira Sul.

Orientador: Prof. Dr. Bruno München Wenzel.

Coorientadora: Eng^ª Fernanda Elis dos Santos.

Este trabalho de conclusão de curso foi defendido e aprovado pela banca em 14 de dezembro de 2017.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Bruno München Wenzel (Orientador)
UFFS, Campus Cerro Largo



Eng^ª Ambiental Fernanda Elis dos Santos (Coorientadora)
Mestranda PPGATS, UFFS, Campus Cerro Largo



Eng^ª Juliane Catiane Arenhart Braun
UFFS, Campus Cerro Largo



Prof. Dr. Benhur de Godoi
UFFS, Campus Cerro Largo

Dedico este trabalho aos meus pais, Ivete e Paulo, e a minha irmã, Cláudia, por todo apoio, dedicação e amor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Ivete e Paulo Lermen, à minha irmã Cláudia, por todo apoio, incentivo e dedicação ao longo dos anos.

Ao orientador, Professor Dr. Bruno München Wenzel, pela orientação, auxílio e disponibilidade.

À coorientadora, Mestranda Fernanda Elis dos Santos, por toda dedicação, auxílio, apoio e amizade.

À Mestranda, Julia Braun, por todo auxílio e amizade.

À todo corpo docente e ex-docente do curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da UFFS, *campus* Cerro Largo, que passaram seus conhecimentos ao longo do curso.

À Universidade Federal da Fronteira Sul, direção, administração, técnicos de laboratório, por todo auxílio prestado.

Aos colegas, por toda amizade, auxílio e apoio durante os anos de graduação.

Aos amigos, pelo incentivo e amizade durante todos esses anos.

E à todos aqueles que, de alguma forma, auxiliaram para a concretização deste trabalho e me conduziram até aqui. Muito obrigada.

RESUMO

O lançamento inadequado de efluentes é uma das causas da degradação ambiental, o que preocupa a sociedade em geral e nesse contexto, há tecnologias que são utilizadas para descontaminar os efluentes, dentre elas a adsorção, onde é possível usar um adsorvente alternativo. A pinha passou por um processo de carbonização e ativação, além disso, o adsorvente foi caracterizado através de ensaios de umidade, matéria volátil, cinzas, carbono fixo e análises físicas e químicas. Estudos de adsorção cinéticos e de isotermas foram realizados com solução de azul de metileno em agitador magnético e banho termostático, respectivamente. A quantificação foi realizada por espectrofotômetro UV/VIS. Na cinética de adsorção, foram avaliadas as concentrações de adsorvato de 4 mgL^{-1} , 6 mgL^{-1} e 8 mgL^{-1} em 500 ml de solução de azul de metileno, 1,5g de adsorvente em uma agitação de 120 rpm, além dos modelos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem, de Elovich e de Avrami, que foram ajustados aos dados experimentais. Nas cinéticas de equilíbrio, os modelos de Langmuir, Freundlich, BET e Khan foram ajustados aos resultados experimentais e avaliou-se diferentes concentrações (3 mgL^{-1} , 9 mgL^{-1} , 15 mgL^{-1} , 21 mgL^{-1} , 27 mgL^{-1} e 33 mgL^{-1}) em diferentes temperaturas (25°C , 35°C e $45^\circ\text{C} \pm 1$). A termodinâmica do processo também foi avaliada através da mudança de energia livre de Gibbs, de entalpia e de entropia. A caracterização do adsorvente apresentou baixa umidade (3,71%) e um teor de cinzas de 49,40%. Os estudos cinéticos demonstraram que o adsorvente apresenta capacidade de adsorção, onde observa-se que após um período de 300 minutos o processo passa a ser constante, além disso, o modelo de Pseudo-Segunda Ordem se ajustou melhor aos dados experimentais. Nos estudos de equilíbrio, o modelo BET foi o que se ajustou melhor aos resultados obtidos experimentalmente, apresentando um R^2 de 0,9899. Por fim, no estudo da termodinâmica, o processo se apresentou como viável, de natureza endotérmica, onde também ocorreu uma interação de aleatoriedade na interface sólido/solução.

Palavras-chave: Adsorção. Carvão ativado. Azul de metileno. Pinha.

ABSTRACT

The inadequate release of effluents is one of the causes of environmental degradation, which worries society in general and in this context, there are technologies that are used to decontaminate the effluents, among them the adsorption, where it is possible to use an alternative adsorbent. The pine cone underwent a process of carbonization and activation, besides that, the adsorbent was characterized by tests of moisture, volatile matter, ash, fixed carbon and physical and chemical analyzes. Kinetic and isothermal adsorption studies were performed with methylene blue solution in magnetic stirrer and thermostatic bath, respectively. The quantification was performed by UV/VIS spectrophotometer. In the adsorption kinetics, the adsorbate concentrations of 4 mgL⁻¹, 6 mgL⁻¹ and 8 mgL⁻¹ were evaluated in 500 ml of methylene blue solution, 1,5 g of adsorbent in a shaking of 120 rpm, in addition to models of Pseudo-first order, Pseudo-second order, Elovich and Avrami, which were adjusted to the experimental data. In equilibrium kinetics, the Langmuir, Freundlich, BET and Khan models were adjusted to the experimental results and different concentrations (3 mgL⁻¹, 9 mgL⁻¹, 15 mgL⁻¹, 21 mgL⁻¹, 27 mgL⁻¹ e 33 mgL⁻¹) at different temperatures (25°C, 35°C e 45°C ± 1) were evaluated. The thermodynamics of the process was also evaluated by the Gibbs free energy change, of enthalpy and of entropy. The characterization of the adsorbent presented low humidity (3,71%) and an ash content of 49,40%. The kinetic studies showed that the adsorbent has adsorption capacity, where it is observed that after a period of 300 minutes the process becomes constant, in addition, the Pseudo-Second Order model was better fitted to the experimental data. In the equilibrium studies, the BET model was the one that best fit the results obtained experimentally, presenting a R² of 0,9899. Lastly, in the study of thermodynamics, the process was presented as viable, of an endothermic nature, where there was also a random interaction in the interface solid/solution.

Keywords: Adsorption. Activated charcoal. Methylene blue. Pine cone.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Etapas da cinética de adsorção.....	19
Figura 2 - Classificação das isothermas de adsorção.....	23
Figura 3- Pinus taeda. a) Acículas; b) Ramos com folhas; c) Brotos nas terminações dos ramos; d) Pinha.....	31
Figura 4- Fórmula estrutural do azul de metileno.....	32
Figura 5 - Curva de calibração do azul de metileno.....	36
Figura 6- Isothermas de adsorção-dessorção de nitrogênio.....	38
Figura 7- Experimentos cinéticos: concentração em função do tempo para (a) concentração inicial de 4mgL^{-1} a 25°C ; (b) 6mgL^{-1} a 25°C ; (c) 6mgL^{-1} a 35°C ; (d) 6mgL^{-1} a 45°C ; (e) 8mgL^{-1} a 25°C	39
Figura 8- Ajuste do modelo cinético de Pseudo Segunda-Ordem: (a) temperatura 25°C , concentração inicial 4mgL^{-1} ; (b) 25°C , 6mgL^{-1} ; (c) 35°C , 6mgL^{-1} ; (d) 45°C , 6mgL^{-1} ; (e) 25°C , 8mgL^{-1}	42
Figura 9- Ajuste dos dados com o modelo BET: (a) 25°C ; (b) 35°C ; (c) 45°C ;.....	46
Figura 10- Ajuste da energia livre de Gibbs em função da temperatura.....	48
Figura 11- Capacidade máxima da monocamada.....	49

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Diferenças entre adsorção física e adsorção química.	18
Quadro 2 - Estudos de adsorção com carvão ativado.	29
Quadro 3 - Classificação taxonômica do <i>Pinus taeda</i>	30
Quadro 4- Estudos utilizando a pinha.	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Caracterização física do adsorvente.	37
Tabela 2- Propriedades do carvão ativado.	37
Tabela 3- Ajuste dos modelos cinéticos.	40
Tabela 4- Parâmetros do modelo cinético de 2º Ordem.	44
Tabela 5- Coeficiente de determinação para os conjuntos de dados experimentais de equilíbrio.	45
Tabela 6- Parâmetros ajustados para o modelo BET não linear.	47
Tabela 7- Parâmetros termodinâmicos.	48

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ΔG° - mudança de energia livre de Gibbs

ΔH° - mudança de entalpia

ΔS° - mudança de entropia

a - velocidade inicial de Elovich

a^k - expoente isotérmico de Khan.

b - parâmetro de Elovich

b_k - constante de Khan

C_e - concentração no equilíbrio

C_{eq} - concentração de equilíbrio do soluto na solução

C_s - quantidade adsorvida no sólido no equilíbrio.

h - tempo de adsorção

K1 - constante da velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem

K2 - constante da velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem

K_{av} - constante cinética de Avrami

K_c - constante de equilíbrio

K_f - parâmetro de Freundlich

K_L - constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir

K_s - constante de BET

n_{AV} - constante relacionada com o mecanismo de adsorção

n - parâmetro de Freundlich

pH - potencial hidrogeniônico

q_e - quantidade adsorvida do azul de metileno no equilíbrio

q_{max} - a quantidade máxima de soluto adsorvido

q_s - capacidade teórica de saturação

q_t - quantidade adsorvida do azul de metileno no tempo

R - constante de gás universal

R_L - fator de separação

T - tempo

T - temperatura

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
2.1 OBJETIVO GERAL	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3 REFERENCIAL TEÓRICO	17
3.1 PRINCÍPIOS DE ADSORÇÃO	17
3.2 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	19
3.2.1 Modelo de Pseudo-Primeira Ordem	20
3.2.2 Modelo de Pseudo-Segunda Ordem	21
3.2.3 Modelo de Elovich	21
3.2.4 Modelo de Avrami	22
3.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	22
3.3.1 Isoterma de Langmuir.....	24
3.3.2 Isoterma de Freundlich.....	26
3.3.3 Isoterma de BET	26
3.3.4 Isoterma de Khan	27
3.4 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO	27
3.5 ADSORVENTES	28
3.5.1 Pinha	30
3.6 AZUL DE METILENO	32
4 METODOLOGIA.....	33
4.1 MATERIAL EXPERIMENTAL.....	33
4.1.1. Preparo do adsorvente	33
4.1.1.1 Carbonização/ pirólise	33
4.1.1.2 Ativação.....	33
4.2 MÉTODOS ANALÍTICOS	34
4.2.1 Curva de calibração.....	34
4.2.2 Caracterização do adsorvente.....	34
4.2.2.1 Análises físicas e químicas do adsorvente.....	34
4.2.2.2 Análise da área superficial BET	35
4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	35

4.3.1. Cinética de adsorção.....	35
4.3.2 Isotermas de adsorção.....	35
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
5.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO.....	36
5.2. CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	36
5.2.1 Análise físicas e químicas do adsorvente.....	36
5.2.2. Análise BET.....	37
5.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	38
5.3.1 Tratamento cinético	40
5.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	45
5.5 TERMODINÂMICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	47
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	50
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51

1 INTRODUÇÃO

Após a revolução industrial, houve uma mudança acentuada nos hábitos da população, que passou a produzir e consumir em um ritmo acelerado, aumentando a demanda por recursos naturais e, conseqüentemente, a geração de resíduos e rejeitos industriais. No início desse processo, o pensamento de cuidar do meio ambiente era remoto, pois o foco era acumular riqueza, e a exploração do meio ambiente não apresentava grandes sinais de problema, o que mudou com o tempo.

A degradação ambiental é ocasionada pelo descarte inadequado de resíduos sólidos, pelo desmatamento, lançamento, em locais incorretos, de efluentes e esgotos domésticos, pela emissão de gases de automóveis e indústrias, pela ocupação irregular de áreas de preservação permanente, pelo uso incorreto do solo, queimadas, entre outras causas. A má gestão ambiental ou a falta dela, ainda são fatores determinantes dos problemas ambientais.

Em decorrência desses problemas ambientais, a sociedade enfrenta os impactos gerados por eles, como a poluição do solo, poluição das águas superficiais e subterrâneas, o desequilíbrio no ecossistema aquático, a poluição atmosférica, além de problemas respiratórios e outras doenças que afetam a saúde pública.

Nesse contexto, inúmeros setores industriais vêm se sobressaindo no cenário ambiental, de maneira negativa, como grandes poluidores. Dentre os ramos industriais, o setor têxtil destaca-se por ser um dos maiores consumidores industriais de água no mundo, já que utiliza grandes volumes durante o processo que não são incorporados ao produto final, descartando uma quantidade abundante de efluentes. Estes, possuem alto teor de sais orgânicos, presença de surfactantes, sólidos suspensos, elevada carga orgânica, pH variável e coloração intensamente visível (Silva, 2005).

Em determinadas etapas do seu processo produtivo, as indústrias têxteis utilizam corantes, que possuem as mais variadas estruturas químicas, e que quando inseridos no meio ambiente apresentam diferentes comportamentos, aumentando a preocupação no quesito ambiental, pois mesmo que o descarte incorreto desses corantes seja realizado em baixas concentrações, é o suficiente para que poluam visualmente os corpos hídricos e modifiquem os seus ciclos biológicos, prejudicando os fenômenos fotossintéticos.

A fim de atender as normas e legislações que surgiram com o intuito de proteger o meio ambiente, vários métodos vêm sendo estudados e utilizados para tratar diferentes tipos de efluentes e, entre essas tecnologias, destaca-se a adsorção por ser um processo eficaz, altamente seletivo e economicamente viável (Santos e Rocha, 2015).

O processo da adsorção ocorre quando o adsorvente (sólido) é exposto ao adsorvato (gás ou líquido), caracterizando-se como um processo físico e/ou químico. Os adsorventes como o carvão ativado, zeólitas, sílica gel e alumina ativada são os mais utilizados comercialmente. Salienta-se que o carvão ativado é muito eficaz, no entanto, apresenta um alto custo, dessa forma, as pesquisas realizadas têm investigado materiais de baixo custo, adsorventes alternativos, que tem como exemplo os biomateriais.

Alguns biomateriais foram estudados como adsorventes, como a casca de arroz, casca de laranja, casca de amendoim, bagaço de cana, casca de café, escamas de peixe, podas de árvores, serragem de madeira, semente de moringa, casca de pinhão, sementes de goiaba, entre outros (Kieling, 2016; Nogueira, 2010; Fernandes, 2005; Santos, 2009; Raulino, 2011; Sousa, 2007). Quando apresentam potencial adsorvente, são denominados de biossorventes e são uma alternativa viável e de grande aplicação no Brasil, já que o país possui uma vasta área agrícola e industrial, produzindo resíduos secundários, muitas vezes descartados como rejeitos, mas que tem ainda potencial industrial.

Neste trabalho foi desenvolvido um adsorvente alternativo a partir da pirólise da pinha (*Pinus taeda*), que foi empregado para a remoção do corante azul de metileno em meio aquoso. A pinha foi escolhida em função de ser um material abundante em locais onde ocorre o reflorestamento com *Pinus taeda*, sendo assim de fácil obtenção.

O carvão produzido a partir da pinha (*Pinus taeda*) foi utilizado em ensaios para determinação do equilíbrio (isotermas) e cinética do processo de adsorção do corante azul de metileno.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do trabalho, foi avaliar o processo de adsorção de azul de metileno, utilizando como material adsorvente a pinha de *Pinus taeda*.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- (i) Produzir carvão ativado a partir da pinha de *Pinus taeda*;
- (ii) Estudar a cinética de adsorção do processo pela equação de Pseudo-Primeira Ordem, Pseudo-Segunda Ordem, Equação de Elovich e Equação de Avrami;
- (iii) Construir as isotermas de adsorção a diferentes temperaturas e calcular os parâmetros da equação de Langmuir, Freundlich, BET e Khan.
- (iv) Avaliar a termodinâmica do processo de adsorção.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

A utilização do carvão ativado é muito antiga. Egípcios empregavam o carvão vegetal e animal para adsorver cheiros e tratar doenças. Já os Fenícios usavam o carvão vegetal para fabricar barris que, posteriormente, armazenavam água potável. E o povo Hindu, o utilizava para purificar a água (Veras, 2006).

De acordo com Silva (2005), C. W. Scheele foi o primeiro a observar o processo da adsorção em vapores com diferentes fontes de carvão e, após vários estudos realizados, Lowitz observou o processo em soluções, verificando sua eficiência para remover cor e compostos orgânicos (Veras, 2006).

Embora o carvão ativado seja empregado a milhares de anos, somente no século XVIII foi usado comercialmente na indústria da cana-de-açúcar (Silva, 2005). Posteriormente, as pesquisas em adsorção avançaram rapidamente, visto que, ao longo das guerras mundiais, foi necessário fabricar máscaras de proteção contra os gases tóxicos (Suzuki, 1990 apud Silva, 2005).

Em 1910, na Inglaterra, um filtro de carvão ativado manufaturado de lignita foi utilizado para o tratamento de água de abastecimento público (Masschelein, 1992 apud Veras, 2006). A partir de então, essa tecnologia de filtração expandiu-se a outros países, que a utilizam no tratamento de águas de abastecimento dos seus municípios (Silva, 2005).

3.1 PRINCÍPIOS DE ADSORÇÃO

A adsorção pode ser definida como um processo onde uma substância, presente em um fluido, líquido ou gás, permanece retida na superfície de um sólido (Coelho et al, 2014; Kawahigashi, 2012; Souza, et al., 2015). Segundo Oliveira (2013, p. 09), “a espécie retida na interface do sólido é denominada adsorvato e o sólido em que o adsorvato se acumula é o adsorvente”.

Um parâmetro fundamental para a ocorrência do processo de adsorção, é a área superficial total do adsorvente que está disponível, uma vez que quanto maior a superfície, mais favorável será a adsorção, em virtude da redução da tensão superficial por meio da captura de substâncias extrínsecas (Raulino, 2011).

De acordo com Sá (2016, p. 103), “esta técnica oferece vantagens significativas, como o baixo custo, disponibilidade, rentabilidade, facilidade de operação e eficiência, em comparação com os métodos convencionais”.

O processo de adsorção pode ser classificado de duas formas: adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção). A adsorção física envolve forças relativamente fracas, que incluem as forças de Van der Waals e o calor de adsorção, que é relativamente baixo. Já na adsorção química, ocorre uma troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato, caracterizando ligações iônicas (Coelho et al., 2014; Milhome, 2006; Oliveira, 2013). As diferenças entre fisissorção e quimissorção podem ser analisadas no Quadro 1.

Ao observar o Quadro 1, é possível perceber as diferenças entre a fisissorção e a quimissorção e, conclui-se, que a efetividade do processo depende da natureza do adsorvente, adsorbato e condições operacionais.

Quadro 1 - Diferenças entre adsorção física e adsorção química.

Adsorção Física	Adsorção Química
Baixo calor de adsorção	Alto calor de adsorção
Não específica	Altamente específica
Monocamada ou multicamada	Somente monocamada
Nenhuma dissociação das espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação
Significante somente a temperaturas relativamente baixas	Possível em uma ampla faixa de temperatura
Rápida, não ativada, reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível
Sem transferência de elétrons. Pode ocorrer polarização do adsorbato.	Transferência de elétrons com formação de ligações entre adsorbato e adsorvente.

Fonte: RUTHVEN, 1984 apud OLIVEIRA, 2013.

Quando trata-se das características do adsorvente, considera-se área superficial, grupos funcionais presentes na superfície, hidrofobicidade do material, a densidade e o tamanho dos poros. Já a natureza do adsorbato, depende do tamanho da molécula, da solubilidade, da polaridade e basicidade ou acidez. Por

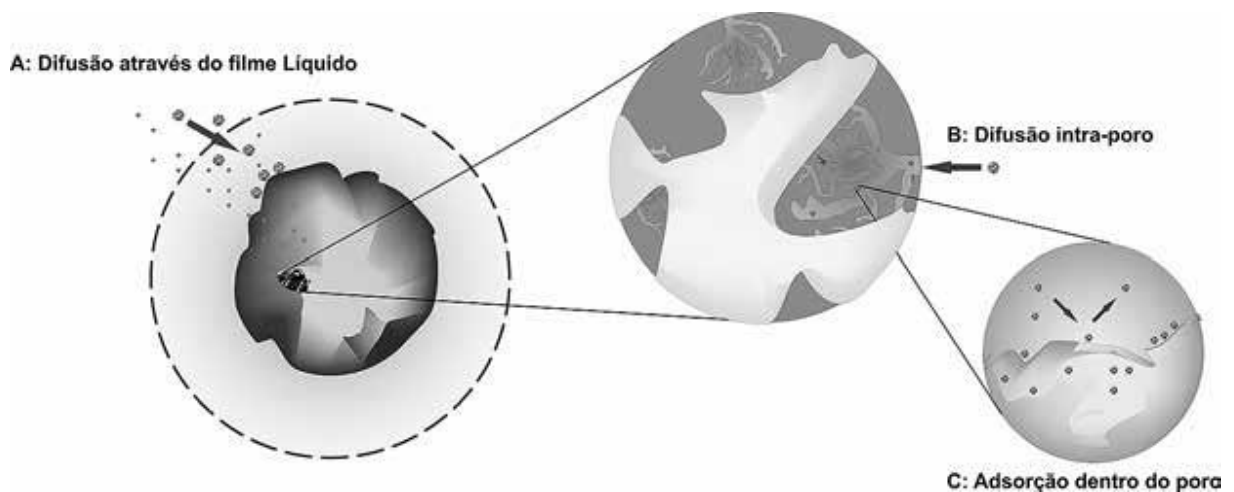
fim, as condições operacionais englobam a natureza do solvente, o pH e a temperatura (Oliveira, 2013; Raulino, 2011).

3.2 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

“A cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo” (Nascimento et al., 2014, p. 51). De acordo com Fernandes (2005 apud Zogorsky et al., 1976), trata-se de um processo dependente das características físicas e químicas do adsorvato, do adsorvente e do sistema experimental. A cinética de adsorção pode ser conduzida por uma sequência de etapas (Figura 1):

- (i) Transferência de moléculas do fluido para a superfície externa da partícula adsorvente;
- (ii) Movimento das moléculas do fluido para o interior dos poros;
- (iii) Adsorção nos sítios superficiais externos.

Figura 1- Etapas da cinética de adsorção.



Fonte: Nascimento et al., 2014.

A primeira etapa do processo de adsorção pode ser influenciada pela concentração do fluido e pela agitação. Já a segunda etapa é considerada determinante para o processo, pois depende da natureza das moléculas do fluido (Sun e Xu, 1997).

Fatores como temperatura, pH, força iônica, agitação, concentração inicial do adsorvato, distribuição do tamanho dos poros e tamanho das partículas, podem

afetar a velocidade de adsorção. Inicialmente a cinética de adsorção é mais rápida, pois ocorre na superfície externa do adsorvente, tornando-se mais lenta conforme ocorre na superfície interna do adsorvente (Fernandes, 2005).

De acordo com Ezzeddine et al. (2006, p. 766), “é necessário identificar o passo de limitação de velocidade que regula a taxa global do processo de adsorção.” Dentre os vários modelos cinéticos que são estudados para avaliar o mecanismo limitante no processo adsorptivo, o modelo de Pseudo-Primeira Ordem, o modelo de Pseudo-Segunda Ordem, o modelo de Elovich e o de Avrami foram estudados neste trabalho.

3.2.1 Modelo de Pseudo-Primeira Ordem

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem baseia-se na hipótese de que a taxa de adsorção é proporcional ao número de sítios livres, e é expressa na equação abaixo (Ezzeddine et al., 2016):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (1)$$

Onde, K_1 é a constante da velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem ($L.h^{-1}$); t é o tempo de adsorção (h); q_e e q_t são as quantidades adsorvidas do azul de metileno no equilíbrio e no tempo t , dados em $mg.g^{-1}$.

Integrando a equação anterior e aplicando as condições $q_t=0$ quando $q_e=q_t$ e $t=0$ quando $t=t$, obtém-se a equação 2:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (2)$$

A equação acima foi proposta por Lagerdreen, e é uma das mais utilizadas para a velocidade de adsorção através de soluto em solução líquida.

O gráfico dessa equação, $\log (q_e - q_t)$ versus t , fornece o coeficiente angular K_1 e o coeficiente linear $\ln(q_e)$. Além disso, é possível analisar o ajuste dos dados experimentais através do R^2 pela linearização da reta. A chance de uma adsorção ser de pseudo-primeira ordem é maior se R^2 for mais próximo de 1,0.

3.2.2 Modelo de Pseudo-Segunda Ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi sugerido por Ho e Mckay, em 1999, e baseia-se na capacidade de adsorção da fase sólida. Esse modelo diferencia-se do modelo de Lagergreen, pois prevê o comportamento cinético em todo o tempo do processo de adsorção, além de considerar que a adsorção química é a etapa determinante do processo (Ezzeddine et al., 2016). A equação de pseudo-segunda ordem pode ser expressa da seguinte forma:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_2 - q_t)^2 \quad (3)$$

Integrando a equação 3 para as condições de contorno, $t = 0$ quando $q_t = 0$ e $q_t = q_e$ quando $q_e = q_t$, obtém-se:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (4)$$

Linearizando a equação 4, têm-se:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

Onde k_2 é a constante da velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}$); q_e é a quantidade de azul de metileno adsorvida no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

Ao gerar o gráfico da equação 5, t/q_t versus t , obtém-se uma reta, de onde pode-se determinar q_e e k_2 .

3.2.3 Modelo de Elovich

Segundo Coelho et al. (2014), Roginsky e Zeldovich propuseram, em 1934, o modelo cinético de Elovich. A equação de Elovich (eq. 6) é um dos modelos mais usados para descrever a quimissorção ativada (Fernandes, 2005).

$$\frac{dq_t}{dt} = a \exp(-bq_t) \quad (6)$$

Onde a e b são considerados constantes.

A constante a é considerada a velocidade inicial, pois $\frac{dq_t}{dt} = a$ com $q_t=0$. A equação 7 representa a forma integrada.

$$q_t = \left(\frac{1}{b}\right) \ln(t + t_0) - \left(\frac{1}{b}\right) \ln t \quad (7)$$

Quando $t \gg t_0$, $t_0 = \frac{1}{ab}$, é simplificada na equação abaixo.

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln t \quad (8)$$

O parâmetro b da equação de Elovich, indica o número de sítios adequados para a adsorção em cada sistema.

3.2.4 Modelo de Avrami

O modelo de Avrami não é utilizado frequentemente nos trabalhos de adsorção e trata-se de um modelo que foi baseado na cinética de decomposição térmica. Segundo Lopes et al. (2003), o modelo de Avrami segue a equação abaixo.

$$q_t = q_e \{1 - \exp[-(k_{av}t)^{n_{av}}]\} \quad (9)$$

Onde, q_t e q_e são a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente em um tempo e no equilíbrio; K_{av} é a constante cinética de Avrami; t é o tempo e n_{Av} é a constante relacionada com o mecanismo de adsorção.

3.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

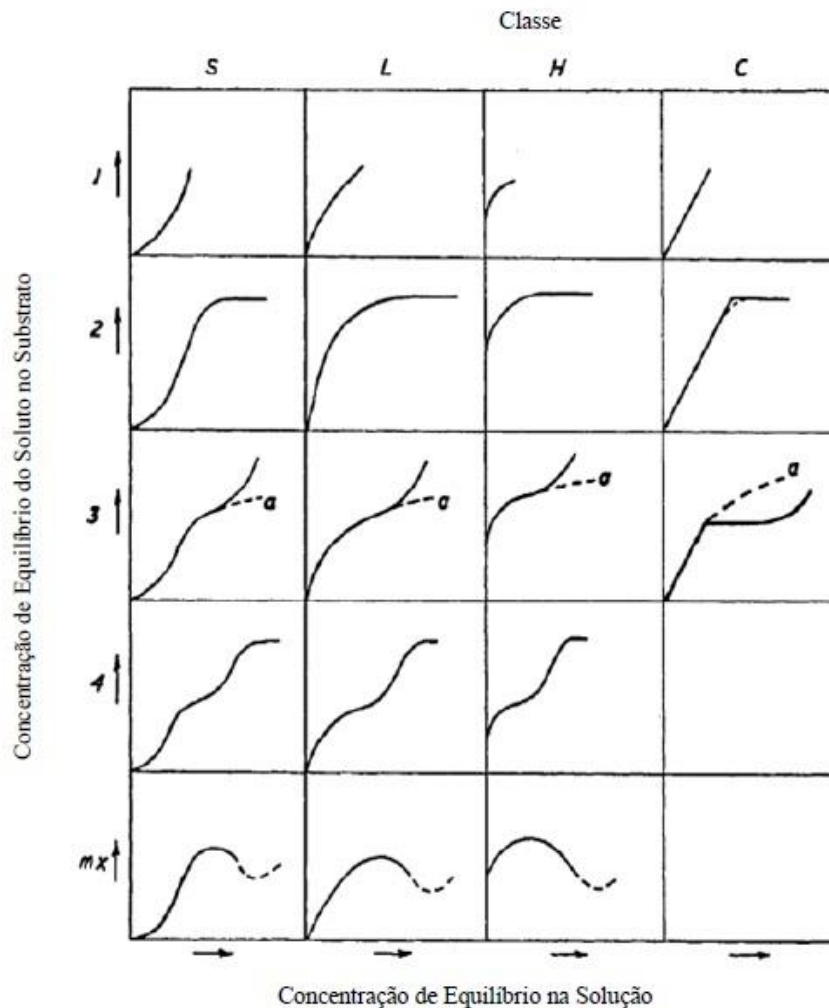
As isotermas de adsorção podem ser determinadas a partir de experimentos em batelada, onde o adsorvente em uma solução com concentração inicial definida

previamente e à uma dada temperatura é mantido por um tempo suficientemente longo, que garanta que o equilíbrio seja atingido. Além disso, elas indicam se a remoção desejada para o contaminante pode ser obtida, e pode ser utilizada como base para seleção do melhor adsorvente, com base em sua capacidade (Kieling, 2016).

As isotermas são expressas em curvas, que podem ser muito úteis, pois estimam a quantidade máxima de soluto que o adsorvente pode adsorver, além de gerar informações que indicam a viabilidade para a purificação do líquido (Coelho et al., 2014).

Giles et al. (1960), criou uma classificação em quatro classes para as isotermas de adsorção, com várias subdivisões (Figura 2). As classes receberam a seguinte nomenclatura: *Spherical* (S), *Langmuir* (L), *High affinity* (H) e *Constant partition* (C).

Figura 2 - Classificação das isotermas de adsorção.



Fonte: Giles et al. (1960).

As isotermas do tipo S tem uma curvatura voltada para cima e surgem quando a molécula do soluto é hidrofóbica, apresentando um ponto de inflexão, pois há competição entre as moléculas do solvente pelo sítio do sólido adsorvente, tornando as interações de adsorbato-adsorvente mais fracas (Giles et al., 1960).

As isotermas do tipo L, ou de Langmuir, tem uma inclinação côncava e não linear para baixo, em consequência da disponibilidade dos sítios ativos diminuírem. Neste caso, as interações entre as moléculas do solvente e os sítios do adsorvente são fracas, há dificuldade de preencher sítios vagos e a adsorção é em monocamadas (Oliveira, 2013).

O grupo H, ou *high affinity*, inicialmente é vertical, e revelam-se quando há muita afinidade entre o soluto e o adsorvente. Quando a concentração é baixa já é alcançada a adsorção, assim, logo chega-se ao equilíbrio (Coelho et al., 2014).

Por fim, as isotermas do tipo C, ou *constant partition*, tem um aspecto linear, que é comum em sólidos porosos. Esse tipo de isoterma é muito similar a isoterma L e, em algumas situações, podem ser consideradas do mesmo tipo.

Os resultados experimentais de adsorção são analisados e obtidos pela sua adaptação a modelos isotérmicos. As isotermas de Langmuir e Freundlich foram introduzidas há muito tempo e continuam sendo muito utilizadas, pois possuem uma capacidade de ajustar uma grande variedade de dados de sorção (Arampatzidou, 2016).

3.3.1 Isoterma de Langmuir

Langmuir, em 1918, desenvolveu um modelo para adsorção de um gás sobre uma superfície. Esse modelo é amplamente utilizado para descrever os comportamentos de equilíbrio do adsorbato (Coelho et al., 2014; Liu, 2006).

A teoria de Langmuir tem como base três pontos fundamentais, que foram originados de estudos de adsorção sólido/gás: i) o poluente é adsorvido por um número de sítios definidos e a superfície é homogênea; ii) a adsorção é monocamada sem qualquer interação entre moléculas adsorvidas; e iii) os sítios são idênticos e energeticamente equivalentes (Arampatzidou, 2016). Segundo Silva (2005):

Quando o sistema é uma solução em contato com uma superfície sólida, o estudo da adsorção na interface sólido/líquido também pode ser feito empregando a teoria de Langmuir. Neste contexto é considerada a formação de uma única camada de soluto sobre a superfície, com número finito de sítios idênticos e homogêneos. O modelo assume energias de adsorção uniformes e a ausência de transmigração de adsorbato no plano da superfície. Quando um sítio na superfície do adsorvente é ocupado por uma molécula, nenhuma adsorção adicional pode ocorrer naquele sítio, isso implica em uma estequiometria 1:1 (Silva, 2005, p. 06).

A equação de Langmuir, aplicada à adsorção de líquidos é expressa como:

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

Onde, q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); q_{max} é a quantidade máxima de soluto adsorvido ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); K_L é a constante de equilíbrio de adsorção; C_{eq} é a concentração de equilíbrio do soluto na solução ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

Linearizando a equação de Langmuir, obtém-se uma isoterma de equilíbrio de Langmuir (equação 11):

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

O valor de K_L avalia a intensidade de adsorção e q_{max} a capacidade máxima de adsorção de cada adsorvente.

No modelo de Langmuir, o valor do fator de separação (R_L), equação 12, é utilizado para conhecer o desenvolvimento do processo de adsorção e prever se a adsorção é favorável ou desfavorável (Pathania, 2017).

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L \cdot C_e)} \quad (12)$$

Segundo Sousa (2007), R_L é uma constante adimensional, sendo desfavorável quando $R_L > 1$, linear para $R_L = 1$, favorável quando $0 < R_L < 1$ e irreversível para $R_L = 0$.

3.3.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich mostra as interações entre as moléculas adsorvidas em um sistema heterogêneo. O modelo é a primeira relação que representa a adsorção não ideal e reversível, considera a distribuição exponencial para descrever os sítios de adsorção e suas energias (Foo, 2012). Este modelo indica uma cobertura de superfície infinita, já que não prevê saturação da superfície do adsorvente (Arampatzidou, 2016). A equação de Freundlich é dada por:

$$q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (13)$$

Onde, q_{eq} a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente; C_e é a concentração no equilíbrio; K_F e n são os dois parâmetros de Freundlich.

K_F e n são constantes empíricas e quando a equação de Freundlich for linearizada, estas podem ser obtidas. De acordo com Silva (2005):

A constante $1/n$ tem valor entre 0 e 1 e está relacionada a heterogeneidade da superfície. Quanto mais próxima de 0, mais heterogênea é a superfície. A constante K_F é uma medida aproximada da capacidade de adsorção do adsorvente. Quanto maior seu valor, maior é a capacidade de adsorção (Silva, 2005, p. 8).

A linearização da equação 13 é expressa na equação a seguir:

$$\log q_e = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (14)$$

3.3.3 Isoterma de BET

A isoterma de BET foi estabelecida por Brunauer, Emmett e Teller e o modelo não linear é apresentado na equação que segue:

$$q_e = \frac{q_m k_S C_e}{(1 - k_L C_e)(1 + (k_S - k_L)C_e)} \quad (15)$$

Onde, q_e a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente; q_m capacidade máxima de adsorção de cada adsorvente; K_s é a constante de BET não linear; C_e é a concentração de equilíbrio do soluto na solução; K_L é a constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir.

3.3.4 Isoterma de Khan

O modelo de Khan consiste em uma generalização sugerida para soluções puras (Foo e Hameed, 2010). O modelo da equação de Khan é expresso abaixo:

$$q_e = \frac{q_s b_k C_e}{(1 + b_k C_e)^{a^k}} \quad (16)$$

Onde, q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente; q_s é a capacidade teórica de saturação; b_k é constante de Khan; C_e é a concentração de equilíbrio do soluto na solução e a^k é o expoente isotérmico de Khan.

3.4 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

Alguns parâmetros termodinâmicos podem ser calculados para que se possa entender o processo de adsorção, como mudança de energia livre de Gibbs (ΔG°), mudança de entalpia (ΔH°) e mudança de entropia (ΔS°) (Arampatzidou, 2016). A mudança de energia livre de Gibbs do processo de adsorção é expressa pela equação de Van't Hoff:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(Kc) \quad (17)$$

Onde R é a constante de gás universal ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T é a temperatura em Kelvin, Kc é a constante de equilíbrio apresentada na equação 18.

$$Kc = \frac{C_s}{C_e} \quad (18)$$

Onde C_s (mg L^{-1}) é a quantidade adsorvida no sólido no equilíbrio.

A alteração da entropia (ΔS°) e o calor de adsorção (ΔH°) são função da temperatura, conforme apresentados na equação 19:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (19)$$

A partir da equação 18 e 19, obtém-se:

$$\ln K = -\frac{1}{RT}\Delta H^\circ + \frac{1}{R}\Delta S^\circ \quad (20)$$

Os valores de ΔH° e ΔS° são calculados a partir da inclinação e intercepção do gráfico de $\ln(K_c)$ versus $1/T$.

3.5 ADSORVENTES

O adsorvente mantém o adsorvato na sua superfície devido a ação de forças físicas. Entre os adsorventes mais comuns, há a sílica gel, a alumina, zeólitas sintéticas, argilas e o carvão ativado. Destaca-se o último, que é o mais utilizado na indústria devido à sua versatilidade, alta área superficial e alto volume de microporos (Pereira, 2011).

De acordo com Abreu (2013), várias matérias-primas podem ser usadas para fabricar o carvão ativado. O Quadro 2 apresenta adsorventes que vem sendo estudados e muito utilizados para produzir o carvão ativado, que é utilizado na adsorção de corantes e metais.

Ao observar o Quadro 2, constata-se que muitos adsorventes que vêm sendo utilizados, são materiais que possuem pouca utilidade, consistindo em rejeitos ou resíduos de algum produto. Estes são considerados biomateriais.

Nesse contexto, os biomateriais surgem como alternativas viáveis, pois o Brasil dispõe de uma vasta extensão, possuindo abundância desses materiais, que podem ser encontrados de norte a sul. Devido à alta disponibilidade e ao valor econômico inexpressivo desses materiais, eles tornam-se de baixo custo e, conseqüentemente, o uso como adsorventes faz o processo de adsorção ser economicamente viável (Coelho et, 2014; Moreira, 2010).

Quadro 2 - Estudos de adsorção com carvão ativado.

Adsorvente	Adsorvato	Autor
Cascas de batata	Disruptor endócrino bisfenol-A	Arampatzidou e Deliyanni (2016)
Casca de laranja	Azul de metileno	Foo e Hameed (2012)
Casca de arroz	BTEX	Kieling (2016)
Quitina e quitosana	Fenol	Milhome (2006)
<i>Ficus carica</i>	Azul de metileno	Pathania (2017)
Casca de coco verde	Íons de metais	Raulino (2011)
Serragem de <i>Pinus elliotti</i>	Azul de metileno	Silva (2005)
Casca de laranja	Metais pesados	Souza (2015)
Casca de buriti	Azul de metileno	Cazetta <i>et al</i> (2014)
Café moído	Ácido laranja e azul de metileno	Jung <i>et al</i> (2016)
Óleo de palma	Íons de chumbo e zinco	Adebisi <i>et al</i> (2017)
Resíduo de chá	Azul de metileno e eosina amarela	Borah <i>et al</i> (2015)
Resíduos de babaçu	Azul de metileno	Leal <i>et al</i> (2012)
Pinha (<i>Pinus taeda</i>)	Corante laranja reativo	Santos e Rocha (2015)
Bagaço de cana-de-açúcar	Íons metálicos	Abreu (2013)
Endocarpo de coco da Baía (<i>Cocos nucifera</i>)	Herbicida metribuzin	Mangueira (2014)
Escamas do peixe Piau (<i>Ieporinus elongatus</i>)	Metais pesados	Santos <i>et al</i> (2009)
Casca da <i>Moringa oleífera</i>	Metais pesados	Nogueira (2010)

Fonte: elaborado pelo autor.

Além da viabilidade econômica, os biomateriais também são uma alternativa viável ambientalmente, já que com sua utilização reduz-se os resíduos que seriam

dispostos no meio ambiente e, por conseguinte, o impacto ambiental que este causaria (Coelho et al., 2014; Moreira, 2010).

Nesse contexto, surge a pinha, material disponível na natureza e que possui poucas utilidades. Trata-se de um biomaterial carbonoso, composto por celulose, polioses e lignina (Silva, 2005; Santos e Rocha, 2015).

3.5.1 Pinha

O *Pinus taeda* é originário dos Estados Unidos, sendo introduzido no Brasil, em 1948 por interesse florestal. Trata-se de uma árvore que pode atingir 20 metros de altura e é dispersa pelo vento (Hórus, 2017). A classificação taxonômica do *Pinus taeda* é apresentada no Quadro 3.

Quadro 3 - Classificação taxonômica do *Pinus taeda*.

Reino	Plantae
Filo	Coniferophyta
Classe	Pinopsida
Ordem	Pinales
Família	<i>Pinaceae</i>
Genero	<i>Pinus</i>
Espécie	<i>Pinus taeda L.</i>

Fonte: Hórus, 2017.

As cores dos galhos variam de amarelo ao marrom, possui folhas no formato de agulha (acículas), que se reúnem num grupo de 3 agulhas em cada galho, com 12 a 23 cm de comprimento e coloração verde (Figura 3a). Quando adultos, os troncos são franzidos e os ramos (Figura 3b) tem brotos nas extremidades, que variam de 6 a 20 mm e possuem coloração marrom ou marrom-avermelhado (Figura 3c). A pinha, muito persistente e de escamas espinhosas, é o estróbilo feminino do *Pinus taeda* (Figura 3d) (Marchini, 2015).

Figura 3- *Pinus taeda*. a) Acículas; b) Ramos com folhas; c) Brotos nas terminações dos ramos; d) Pinha.



Fonte: Seiberling; Weakley; Write (2006).

As pinhas são muito utilizadas como artesanato, usadas para confeccionar guirlandas de natal, em decorações diversas e, mais recentemente, tem sido aplicadas no processo de adsorção (Santos, 2015). O Quadro 4 apresenta trabalhos encontrados na literatura, onde utilizou-se a pinha no processo de adsorção. Observa-se que não há trabalhos que utilize a pinha de *Pinus taeda* para remoção do corante azul de metileno.

Quadro 4- Estudos utilizando a pinha.

Adsorvato	Adsorvente	Autor
Azul de metileno	Serragem (<i>Pinus elliotti</i>)	Silva (2005)
Corante laranja reativo	Pinha (<i>Pinus taeda</i>)	Santos e Rocha (2015)
Fenol	Serragem e pinha (<i>Pinus elliotti</i>)	Fernandes (2005)
Herbicida Diuron	Pinha (<i>Pinus elliotti</i>)	Lopes et al. (2014)
Corantes têxteis	Pinha (<i>Pinus taeda</i>)	Rocha (2013)

Fonte: elaborado pelo autor.

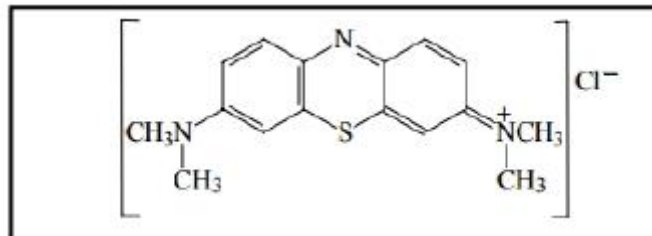
3.6 AZUL DE METILENO

O azul de metileno é um corante catiônico amplamente explorado e muito utilizado para colorir papel, tecidos, madeira, além de possuir aplicações médicas como quimioterapia antimicrobiana e fototerapia. Não se trata de um corante perigoso, no entanto em grandes doses ou sua exposição a longo prazo podem causar vômitos, náuseas, diarreias, hipertensão e irritação (Pathania et al., 2017; Ezzeddine et al., 2016).

Além de problemas com a saúde humana, se o azul de metileno for lançado em lagos ou em rios sem tratamento adequado, ele gera alterações na atividade fotossintética, pois diminui a passagem de radiação solar. Dessa forma, provoca modificações na biota aquática e causa toxicidade aguda e crônica desses ecossistemas (Honorato et al., 2015).

Neste trabalho, utilizou-se o corante azul de metileno básico 9 trihidratado, que possui fórmula molecular $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ e fórmula estrutural conforme apresentado na Figura 4.

Figura 4- Fórmula estrutural do azul de metileno.



Fonte: Almeida (2016).

4 METODOLOGIA

Os experimentos cinéticos e de equilíbrio foram realizados no Laboratório de Operações Unitárias da Universidade Federal da Fronteira Sul – UFFS, *Campus Cerro Largo*.

O adsorvente utilizado foi a pinha (*Pinus taeda*), adquiridos em uma propriedade na Linha Reserva, interior do município de Cerro Largo.

4.1 MATERIAL EXPERIMENTAL

4.1.1. Preparo do adsorvente

Para realizar os experimentos, primeiramente, as pinhas foram lavadas com água destilada a fim de retirar impurezas e, então, foram levadas a estufa de secagem e esterilização a 60°C, onde permaneceram durante 24h para a retirada da umidade. Posteriormente, o material foi moído com triturador/ moinho analítico.

4.1.1.1 Carbonização/ pirólise

As pinhas foram levadas na mufla (Zezimaq, FHMP Digi/mec) para o ensaio de carbonização, cuja metodologia foi baseada no estudo realizado por Fernandes (2005). As condições de operação da mufla foram de 1 atm, com atmosfera inerte de N₂ (0,2 L min⁻¹), na temperatura de 800°C e um tempo de residência de 30 minutos. Logo após, a amostra foi retirada e resfriada em dessecador. Após o resfriamento, o material foi lavado com água destilada, com o intuito de remover impurezas, e colocado na estufa a 80°C para secar, durante 24h.

Por fim, o material foi peneirado em malha de 8 a 25 mesh, correspondente a faixa entre 2,36 mm e 710 µm, e armazenados em frascos fechados para evitar o contato com o ambiente.

4.1.1.2 Ativação

A ativação foi realizada em banho termostático com agitação recíproca à 80°C, a fim de realizar uma limpeza dos poros do carvão. O carvão foi colocado em

um *erlenmeyer* com uma solução de ácido clorídrico, onde foram adicionados 1 g de carvão para 10 ml de solução.

O material permaneceu sob agitação de 150 rpm, durante 6h a uma temperatura constante de 80°C. Em seguida, a amostra foi resfriada e lavada com água quente e água fria destilada. Por fim, foi levada novamente a estufa de esterilização e secagem a 80°C durante 6h até que toda a umidade fosse removida.

4.2 MÉTODOS ANALÍTICOS

4.2.1 Curva de calibração

Para obter a curva de calibração, utilizou-se um espectrofotômetro UV/VIS e uma cubeta de quartzo com caminho ótico de 1 cm, realizando a varredura a fim de determinar o melhor comprimento de onda, ou seja, o maior valor de absorbância.

4.2.2 Caracterização do adsorvente

4.2.2.1 Análises físicas e químicas do adsorvente

Para a caracterização do adsorvente foram realizados ensaios de umidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo, de acordo com a metodologia Standard Methods.

Para determinar a umidade, a massa inicial do adsorvente foi pesada na balança analítica. Em seguida, foram levados à estufa a 105°C, fazendo pesagens até a estabilização da massa e, então, a umidade foi obtida subtraindo o peso inicial de seu peso após a estabilização da massa.

Posteriormente, os adsorventes secos foram levados ao forno mufla, já aquecido a 180°C, por 5 a 7 minutos. Após isso, o adsorvente foi armazenado no dessecador até atingir a temperatura ambiente. Novas pesagens foram realizadas e, através da subtração da diferença do peso seco e do peso após a retirada do dessecador, obteve-se a quantidade de matéria volátil.

Logo após o resfriamento do forno mufla, as amostras foram levadas ao forno sob aquecimento da temperatura ambiente até atingir 800°C, realizando a queima completa do material. Após a queima, as amostras foram levadas ao dessecador

para atingir a temperatura ambiente e, em seguida, pela diferença de peso determinou-se o valor de cinzas e de carbono fixo.

4.2.2.2 Análise da área superficial BET

A determinação de área superficial foi realizada pelo método BET usando equipamento Quantachrome Nova Station A, na Universidade de Caixas do Sul. Este método é uma técnica que permite caracterizar os principais parâmetros de porosidade do adsorvente, que são a área superficial, volume dos poros e raio dos poros. Através da adsorção de nitrogênio a temperatura de 77 K, é possível construir as isotermas de adsorção e dessorção gasosa, de onde extrai-se informações de caracterização (Silva, 2005).

4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.3.1. Cinética de adsorção

Para a determinação dos parâmetros cinéticos e do tempo de equilíbrio, foram testadas três diferentes concentrações de adsorvato, 4 mgL^{-1} , 6 mgL^{-1} e 8 mgL^{-1} .

Foi adicionado 1,5g de adsorvente, valor este que é utilizado na literatura, a 500 ml de solução de azul de metileno, que foram agitadas a 120 rpm em agitador magnético (TMA 10 R) a $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. No decorrer da agitação, foram retiradas alíquotas de 1 mL. Na primeira hora foram retiradas alíquotas aos 5, 10, 15 e 30 minutos e em seguida, a retirada foi feita a cada 30 minutos até atingir o equilíbrio final.

4.3.2 Isotermas de adsorção

Para o estudo do equilíbrio foram realizados seis experimentos diferentes com 125 mL de solução de azul de metileno, nas concentrações de 3 mgL^{-1} , 9 mgL^{-1} , 15 mgL^{-1} , 21 mgL^{-1} , 27 mgL^{-1} e 33 mgL^{-1} .

Adicionou-se 0,375g de adsorvente, obtido através da razão sólido/líquido encontrado em diversos estudos, às soluções que foram agitadas no banho

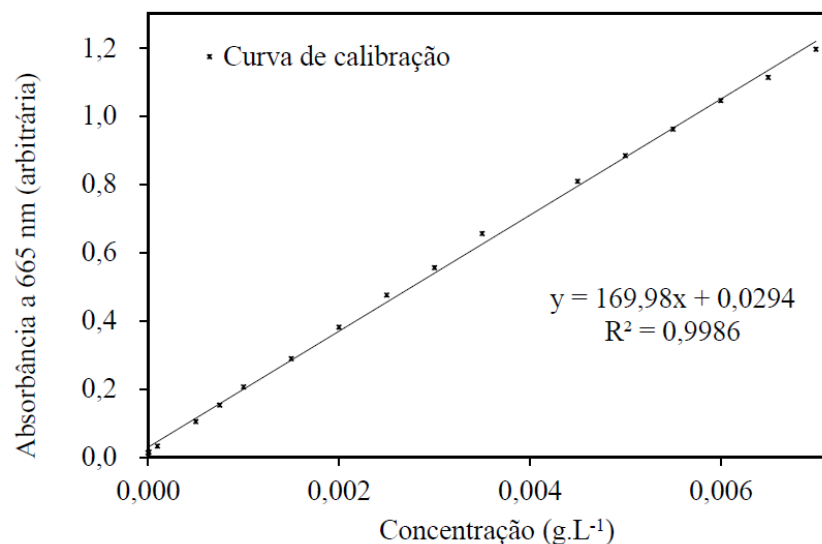
termostático com agitação recíproca a 120 rpm durante 24h, nas temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C \pm 1.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO

Para obtenção da curva de calibração, o melhor comprimento de onda observado foi de 665 nm. A curva de calibração pode ser observada na Figura 5, assim como a equação da reta e o coeficiente de correlação R^2 .

Figura 5 - Curva de calibração do azul de metileno.



O ajuste linear dos dados implicou em um bom ajuste do valor do coeficiente de correlação linear ($R = 0,9986$). Além disso, os coeficientes obtidos com a regressão linear indicam a dependência da concentração pela absorbância.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

5.2.1 Análise físicas e químicas do adsorvente

O adsorvente utilizado foi caracterizado por análises de umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo. Os resultados são apresentados na Tabela 1:

Tabela 1- Caracterização física do adsorvente.

Parâmetros	%
Umidade	3,71
Material Volátil	16,92
Cinzas	49,40
Carbono Fixo	6,38

Diante dos dados obtidos, percebe-se que o carvão possui pouca umidade, matéria volátil consideravelmente baixa, um teor maior de cinzas e um baixo valor de carbono fixo.

O adsorvente deste estudo apresenta uma umidade menor, quando comparado ao estudo de Fernandes (2005), onde o valor obtido foi de 9,58%. Para o estudo de Fernandes, os valores de material volátil e de carbono fixo foram superiores, já o parâmetro de cinzas apresentou um valor inferior ao comparar com os dados da Tabela 1.

5.2.2. Análise BET

A área de superfície, volume de poros e o raio dos poros obtidos através do instrumento Quantachrome Nova Station A, são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2- Propriedades do carvão ativado.

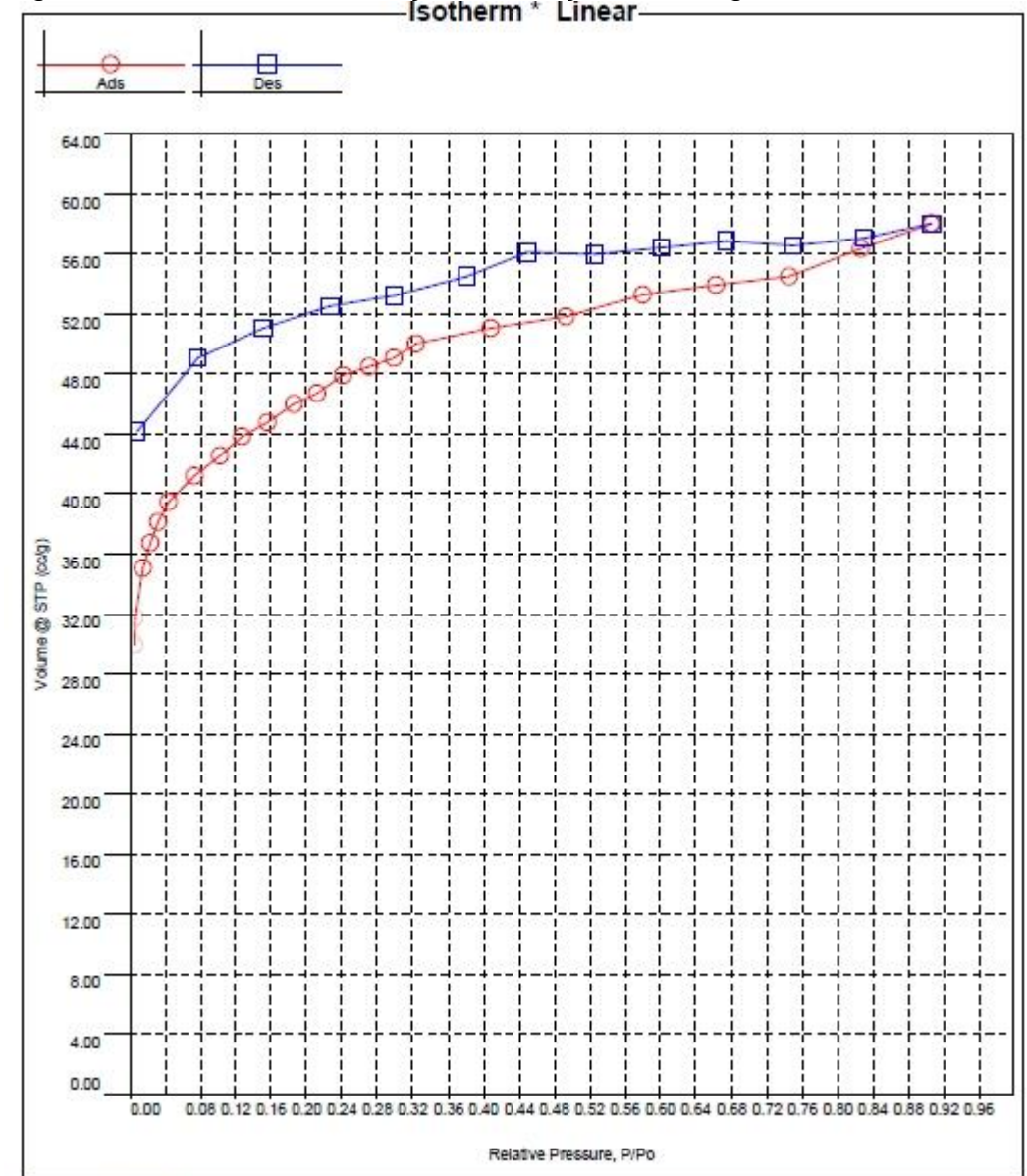
Propriedades	Valor encontrado
Área superficial BET	147,874 m ² g ⁻¹
Área superficial Langmuir	228,563 m ² g ⁻¹
Volume de poros	0.011 cc g ⁻¹
Raio dos poros	16.727 Å

Silva (2005), realizou um estudo onde avaliou a área superficial BET e o volume dos poros para adsorventes de origem vegetal e animal. Após realizar um comparativo com os dados obtidos para o carvão ativado produzido através de pinha, percebe-se que a área superficial BET é inferior aos dados obtidos por Silva (721,6 m²g⁻¹ e 631 m²g⁻¹), assim como o volume de poros (0,68 e 0,69 cm³ g⁻¹).

Dessa forma, o carvão ativado produzido por pinha apresenta uma área superficial inferior.

A Figura 6 ilustra as isotermas de adsorção-dessorção do carvão ativado. Ambas isotermas são do Tipo I, de acordo com a classificação IUPAC, sendo côncavas para o eixo P/P_0 e aproxima-se de um valor limitante como $P/P_0 \rightarrow 1$ (Sing et al, 1985).

Figura 6- Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio

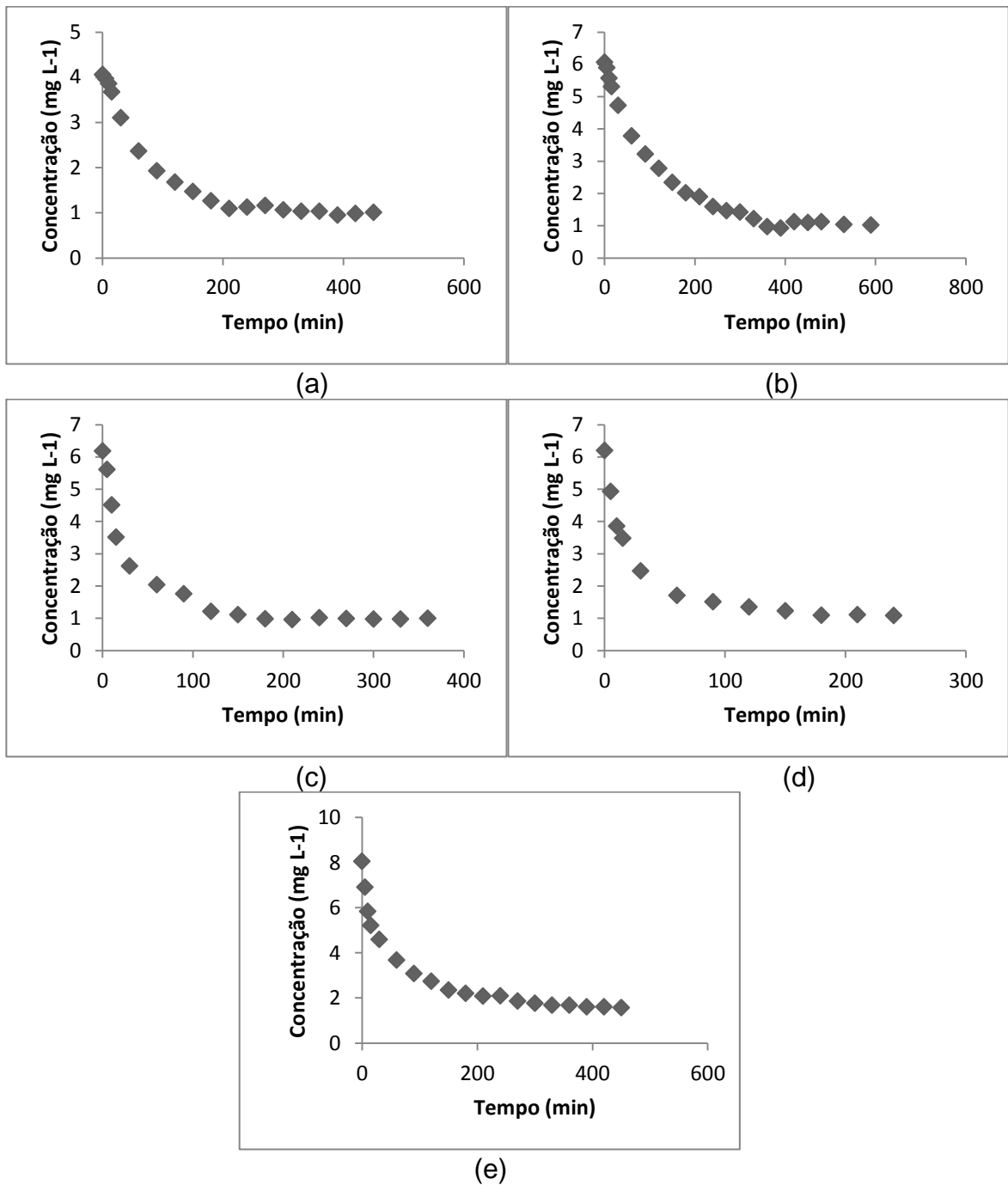


5.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O objetivo destes experimentos foi de avaliar quanto tempo era necessário para atingir o equilíbrio da adsorção. A Figura 7 apresenta os resultados obtidos,

onde constata-se a capacidade do adsorvente em adsorver o azul de metileno em função do tempo, para diferentes concentrações e temperaturas estudadas.

Figura 7- Experimentos cinéticos: concentração em função do tempo para (a) concentração inicial de 4mgL^{-1} a 25°C ; (b) 6mgL^{-1} a 25°C ; (c) 6mgL^{-1} a 35°C ; (d) 6mgL^{-1} a 45°C ; (e) 8mgL^{-1} a 25°C .



Através da Figura 7, percebe-se que após os 200 minutos, aproximadamente, em todos os testes, a adsorção apresenta pouca variação tendendo a permanecer

constante. Além disso, pelas Figuras 7.b, 7.c e 7.d, observa-se que ao aumentar a temperatura dos experimentos, mais rápida é a adsorção do azul de metileno, já que diversos autores relatam que a temperatura é um fator que influencia no processo de adsorção.

Nota-se também, ao analisar a Figura 7, que a velocidade de adsorção é mais rápida inicialmente, devido à maior área de superfície que está disponível e segue de forma lenta para a parte interna do adsorvente.

5.3.1 Tratamento cinético

Os modelos cinéticos de Pseudo Primeira-Ordem, Pseudo Segunda Ordem, Modelo de Elovich e Modelo de Avrami foram testados. Os parâmetros cinéticos foram obtidos por meio das equações 2, 5, 8 e 9, apresentadas na revisão bibliográfica.

Para o tratamento cinético dos dados utilizou-se o programa Matlab, onde plotou-se os gráficos e determinou-se os parâmetros cinéticos para cada modelo. A Tabela 3 traz o ajuste dos modelos cinéticos utilizados neste trabalho e a qualidade do ajuste de cada modelo.

Tabela 3- Ajuste dos modelos cinéticos.

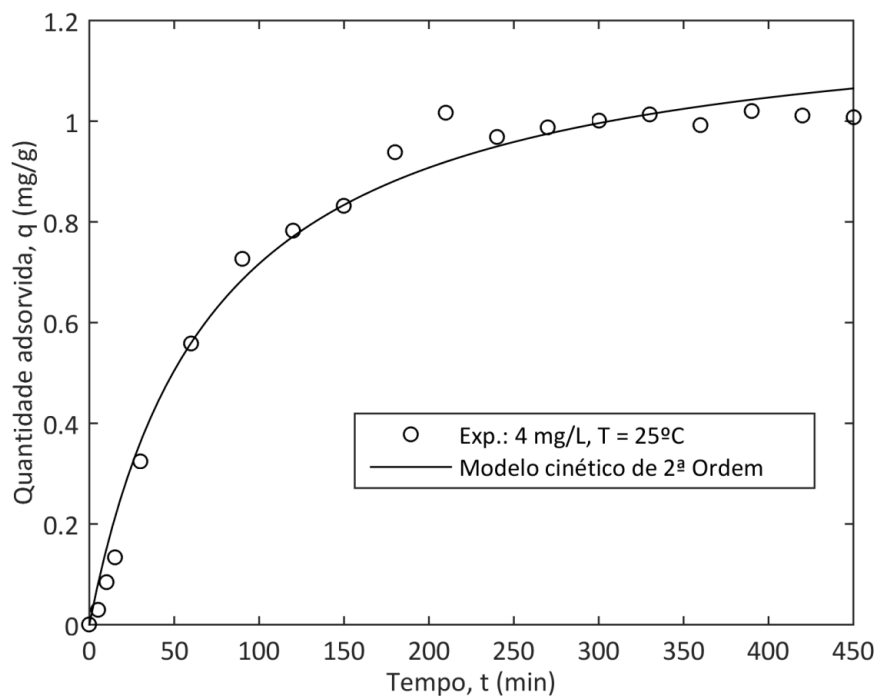
Condições experimentais		Modelo cinético e qualidade do ajuste		
Concentração inicial (mg/L)	Temperatura (°C)	Modelo	R^2	R^2_{adj}
4	25		0.9953	0.9951
6	25	1ª ordem	0.9941	0.9938
6	35	2 parâmetros	0.9879	0.9870
6	45	(q_e e k_1)	0.9901	0.9891
8	25		0.9433	0.9399
Média =			0.9821	0.9810

Condições experimentais		Modelo cinético e qualidade do ajuste		
Concentração inicial (mg/L)	Temperatura (°C)	Modelo	R^2	R^2_{adj}
4	25		0.9864	0.9856
6	25	2ª ordem	0.9932	0.9928
6	35	2 parâmetros	0.9889	0.9881
6	45	(q_e e k_2)	0.9973	0.9971
8	25		0.9834	0.9825
Média =			0.9899	0.9892
4	25		0.7856	0.7730
6	25	Elovich	0.9031	0.8982
6	35	2 parâmetros	0.6190	0.5918
6	45	(a e b)	0.6188	0.5807
8	25		0.7502	0.7355
Média =			0.7353	0.7158
4	25		0.7420	0.7268
6	25	Avrami	0.7536	0.7413
6	35	3 parâmetros	0.8770	0.8682
6	45	(q_e , k_n e n)	0.9165	0.9081
8	25		0.9139	0.9089
Média =			0.8406	0.8307

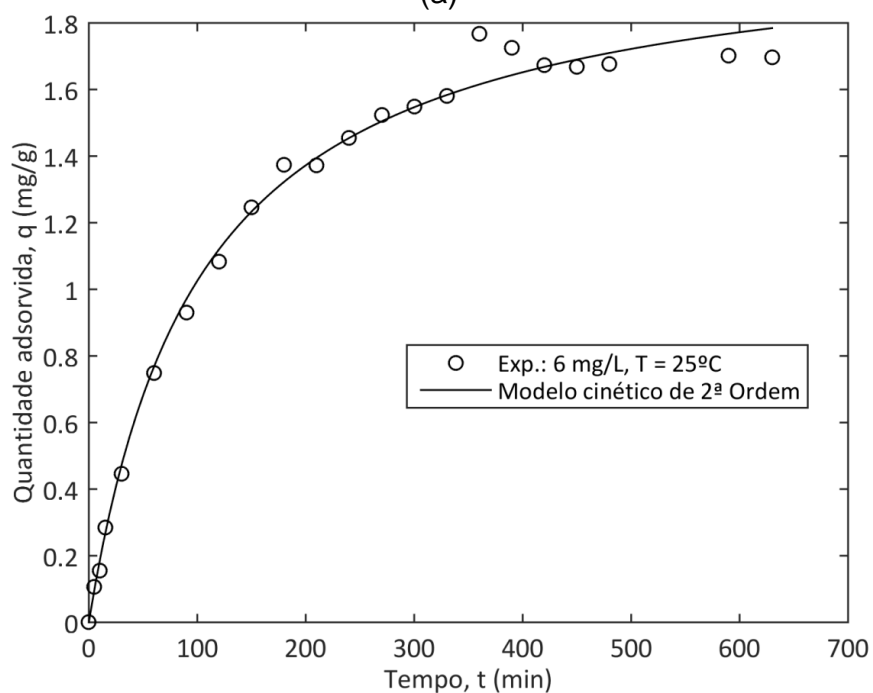
Na confecção da Tabela 3, efetuou-se a média dos R^2 e do R^2 ajustado, constatando-se que o modelo de Pseudo Segunda-Ordem apresentou o melhor R^2 quando comparado com os outros modelos, ajustando-se então melhor aos dados experimentais. Desta maneira, optou-se por avaliar apenas este modelo.

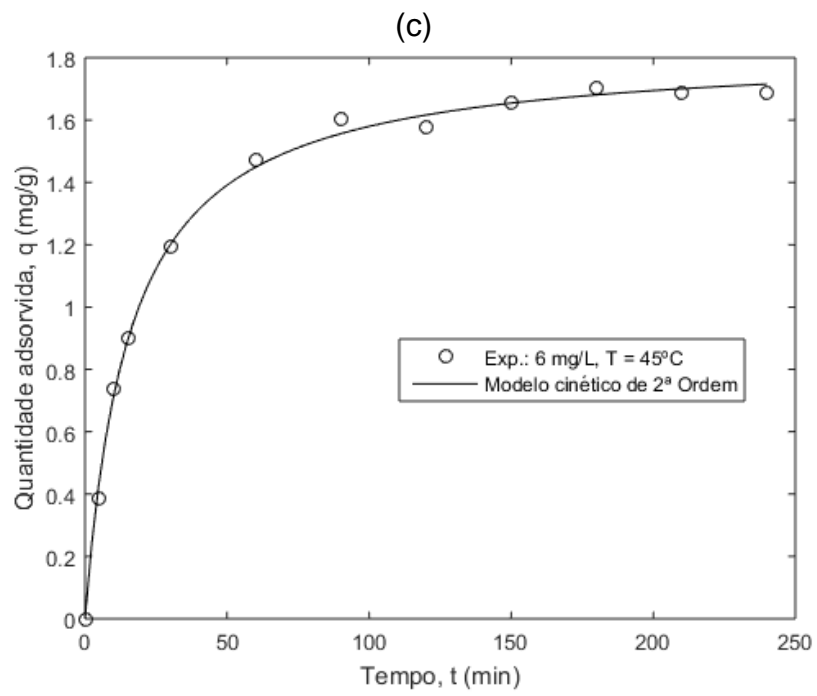
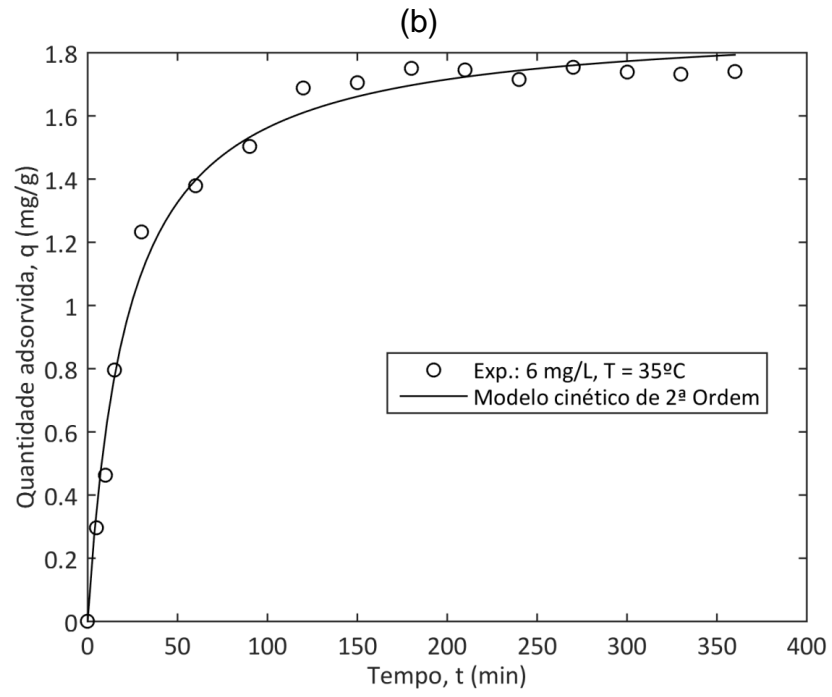
Na Figura 8, observa-se o ajuste cinético para o modelo de Pseudo Segunda-Ordem para diferentes concentrações e temperaturas. A partir de então, definiu-se os parâmetros cinéticos para o modelo em questão e os resultados são apresentados na Tabela 4.

Figura 8- Ajuste do modelo cinético de Pseudo Segunda-Ordem: (a) temperatura 25°C, concentração inicial 4 mgL⁻¹; (b) 25°C, 6 mgL⁻¹; (c) 35°C, 6 mgL⁻¹; (d) 45°C, 6 mgL⁻¹; (e) 25°C, 8 mgL⁻¹.



(a)





(d)

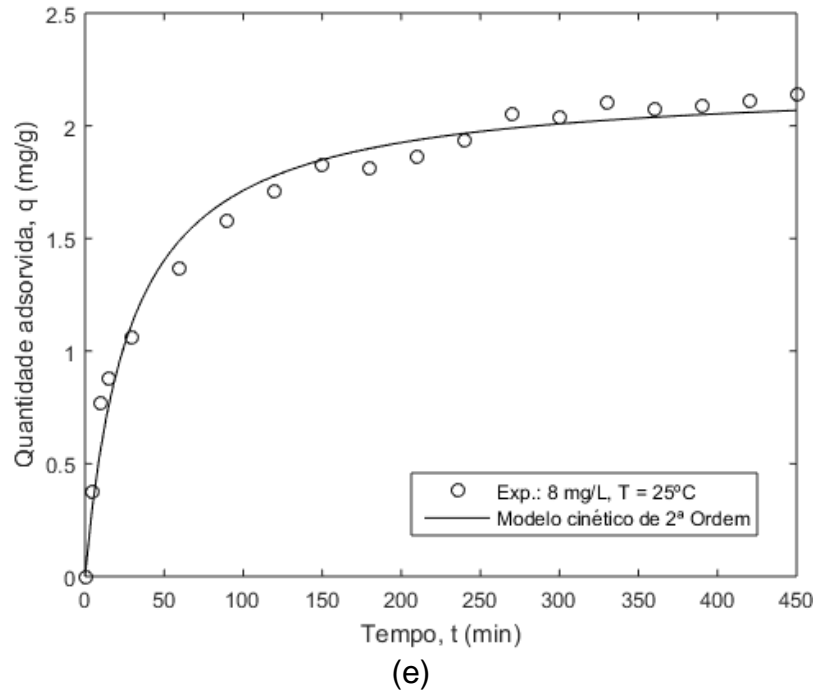


Tabela 4- Parâmetros do modelo cinético de 2º Ordem.

Condições experimentais		Valores dos parâmetros cinéticos ajustados	
Concentração inicial (mg/L)	Temperatura (°C)	$q_e \left(\frac{mg}{g} \right)$	$k_2 \left(\frac{g}{mg \text{ min}} \right)$
4	25	1.24	0.0112
6	25	2.07	0.0047
6	35	1.90	0.0243
6	45	1.83	0.0349
8	25	2.20	0.0160

Ao analisar a Tabela 4, observa-se que o aumento da concentração inicial resulta em um aumento no q_e . Além disso, para as concentrações de 6 mgL^{-1} , ao aumentar a temperatura, diminui-se o valor de q_e e o valor de k_2 aumenta. Ao aumentar a concentração de 4 mgL^{-1} a 8 mgL^{-1} há um aumento de q_e . Percebe-se também que os valores de q_e calculados para o modelo de Pseudo Segunda-Ordem estão próximos aos valores que foram obtidos nos experimentos.

5.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Nos experimentos para avaliar as isotermas, foram realizados testes para as concentrações de 3 mgL^{-1} , 9 mgL^{-1} , 15 mgL^{-1} , 21 mgL^{-1} , 27 mgL^{-1} e 33 mgL^{-1} , em duplicata. Os testes foram feitos com 125 mL de solução de azul de metileno, 0,375g de adsorvente, nas temperaturas de 25°C , 35°C e $45^{\circ}\text{C} \pm 1$, por 24 horas.

Segundo Fernandes (2005), a relação existente entre a substância adsorvida por unidade de massa do adsorvente e o remanescente de substâncias retidas no resíduo é indicada pelas isotermas de adsorção. Além disso, os dados de equilíbrio obtidos no processo de adsorção são importantes e necessários antes de iniciar a aplicação do processo em um projeto em grande escala.

O objetivo destes experimentos foi de avaliar como o adsorvente adsorve o azul de metileno e se a descontaminação que se deseja obter pode ser alcançada, além de mostrar uma estimativa da capacidade de adsorção máxima. A Tabela 5 apresenta o coeficiente de determinação para os dados obtidos no equilíbrio.

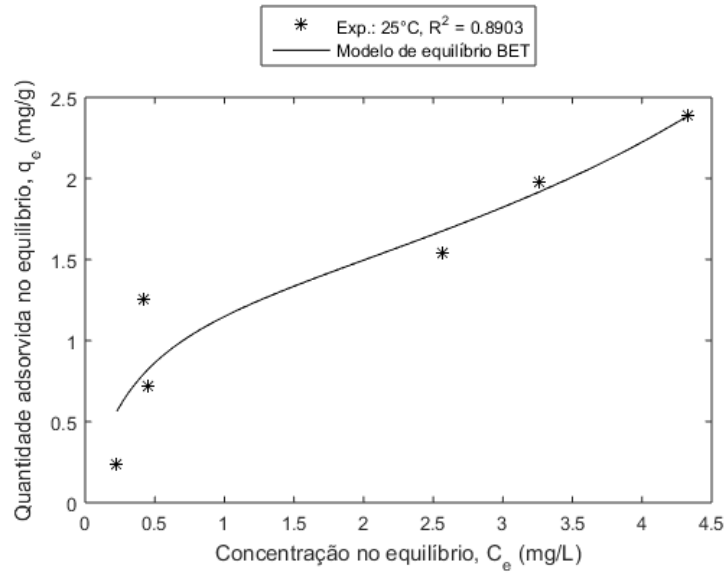
Tabela 5- Coeficiente de determinação para os conjuntos de dados experimentais de equilíbrio.

Experimento	Modelo de equilíbrio			
	Langmuir	Freundlich	BET não linear	Khan
25	-2.4261	0.8391	0.8903	0.8674
35	-2.0930	0.6701	0.8321	0.8349
45	-1.2838	0.8606	0.9392	0.9387
Média:	-1.9343	0.7900	0.8872	0.8804

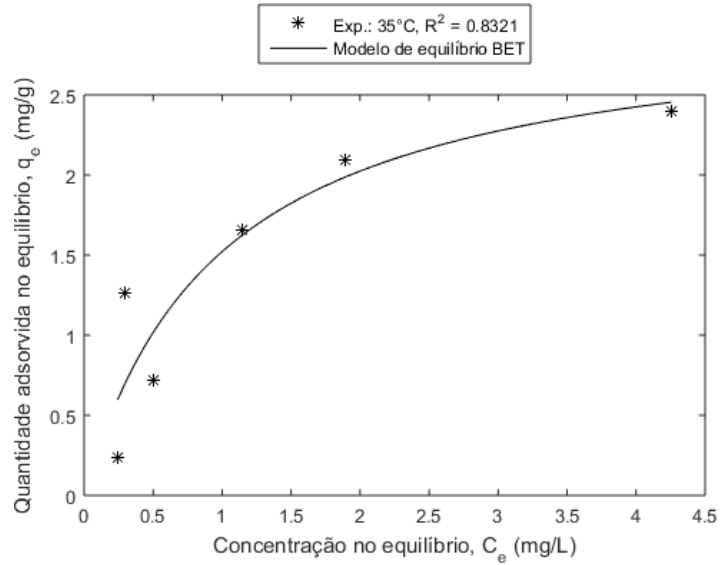
Na confecção da Tabela 5, efetuou-se a média dos R^2 dos modelos de Langmuir, Freudlinch, BET não linear e Khan, onde observa-se que o R^2 de BET se mostrou o melhor, ajustando-se aos dados experimentais.

Na Figura 9, observa-se o ajuste dos dados com o modelo BET para as temperaturas de 25°C , 35°C e 45°C .

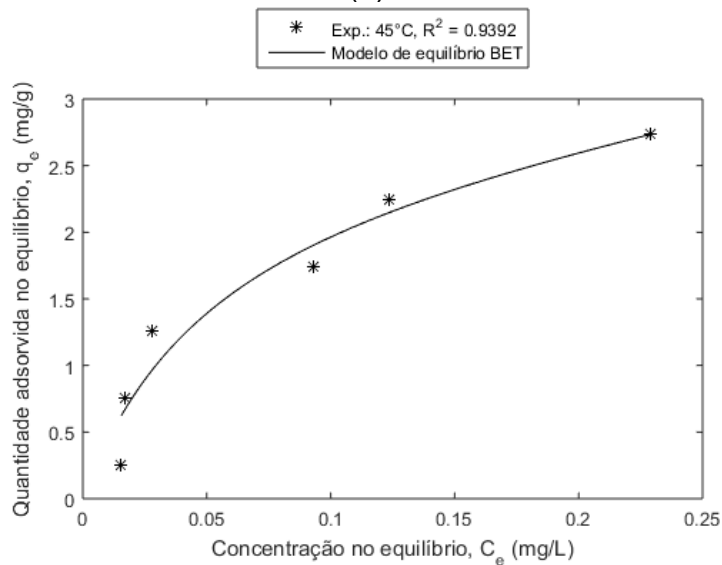
Figura 9- Ajuste dos dados com o modelo BET: (a) 25°C; (b) 35°C; (c) 45°C;



(a)



(b)



(c)

A Figura 9 apresenta o ajuste dos dados para o modelo BET e observa-se que as isotermas são do tipo L, apresentado na revisão bibliográfica. Esse tipo de isoterma tem uma inclinação côncava e não linear para baixo. Na Tabela 6 são apresentados os parâmetros ajustados para o modelo BET.

Tabela 6- Parâmetros ajustados para o modelo BET não linear.

Experimento	Parâmetros do modelo BET não linear		
	T	q_m (mg/g)	K_S (L/mg)
25	1.325	3.036	0.108
35	3.023	1.013	0.000
45	2.737	18.517	0.716

5.5 TERMODINÂMICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Os parâmetros termodinâmicos possibilitam o melhor entendimento do processo de adsorção e para encontrar os dados de ΔG° obtidos na Tabela 7 utilizou-se a equação 17, apresentada na revisão bibliográfica, enquanto os valores de ΔH° e ΔS° foram calculados a partir da inclinação e intercepção do gráfico de $\ln(K_c)$ versus $1/T$.

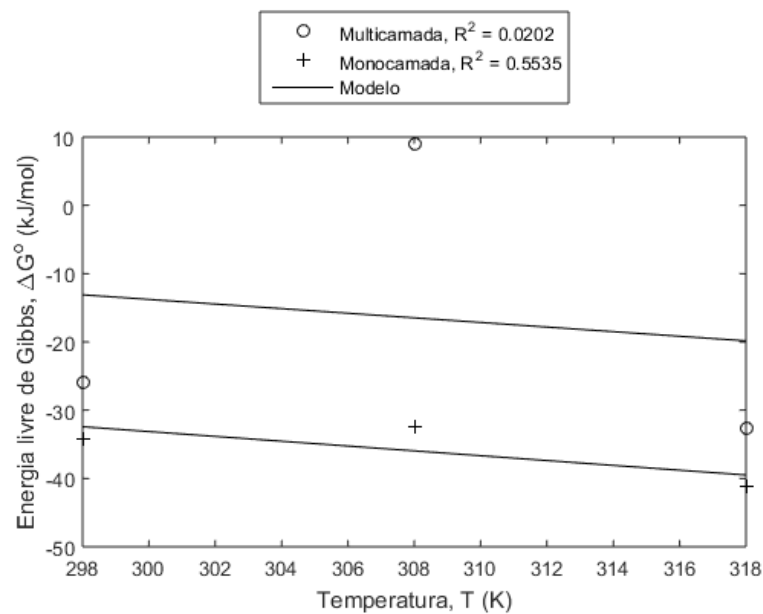
Na multicamada os valores da energia livre de Gibbs apresentam valores pequenos e negativos e na monocamada os valores são todos negativos, o que indica que o processo de adsorção é espontâneo e se apresenta como viável (Arampatzidou, 2016). A Figura 10 apresenta o ajuste da energia livre de Gibbs em função da temperatura, onde o R^2 para a monocamada se mostra melhor que para a multicamada, no entanto esse valor ainda é baixo. A Figura 11 mostra a capacidade máxima da monocamada.

Os valores positivos da mudança de entalpia, tanto para a multicamada como para a monocamada, indicam a natureza endotérmica do processo de adsorção (Adebisi et al., 2017; Borah, 2015).

Tabela 7- Parâmetros termodinâmicos.

Camada de adsorção	Temperatura (°C)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° [kJ/(mol K)]
Multicamada (L)	25	-25.88	87.4075	0.3373
	35	9.09		
	45	-32.63		
Monocamada (S)	25	-34.16	72.96	0.3536
	35	-32.49		
	45	-41.23		

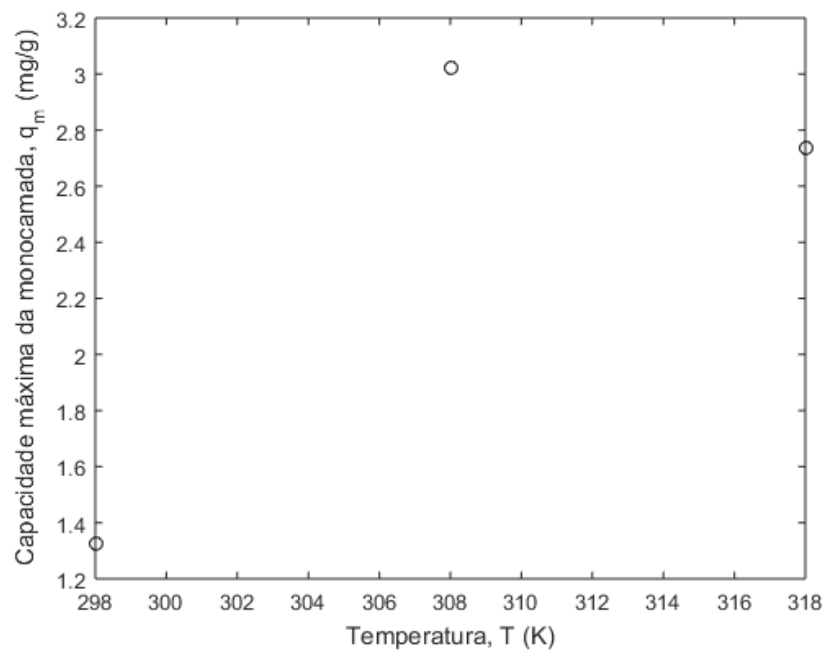
Figura 10- Ajuste da energia livre de Gibbs em função da temperatura.



Por fim, a mudança de entropia apresentou-se com valores positivos baixos, tanto para a monocamada como para a multicamada, o que sugere que houve uma interação de aleatoriedade na interface sólido/solução (Ezzeddine et al., 2016; Arampatzidou, 2016).

A fim de mostrar a capacidade máxima da monocamada, é apresentada a Figura 11, onde se observa a tendência de aumento da capacidade com o aumento da temperatura de operação.

Figura 11- Capacidade máxima da monocamada.



6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir deste estudo, é apresentada a utilização de material alternativo – pinha de *Pinus taeda*, para produção de carvão ativado para adsorção do corante azul de metileno.

Os resultados obtidos na cinética mostraram que a velocidade de adsorção é mais rápida inicialmente, devido à maior área de superfície que está disponível e segue de forma lenta para a parte interna do adsorvente. O adsorvente possui capacidade de adsorção e a partir de 300 minutos os gráficos da cinética tornam-se constantes, o que significa que o adsorvente chegou a máxima capacidade de adsorver o adsorvato. Além disso, o modelo de Pseudo-Segunda Ordem se ajustou melhor aos dados experimentais obtidos.

Em relação às isotermas, o modelo de BET não linear apresentou o melhor ajuste de dados quando comparado aos outros modelos testados neste trabalho.

Os parâmetros termodinâmicos calculados mostraram que se trata de um processo endotérmico, espontâneo e viável.

Parâmetros como a influência do pH não foram investigados, o que sugere como continuidade ao estudo, podendo variar-se também os biomateriais, os tipos de corantes, a granulometria do carvão e a sua ativação.

O processo de adsorção é de baixo custo, é rentável, é de fácil operação e é eficiente, em comparação com os métodos convencionais. Além de ser ambientalmente viável ao utilizar biomateriais como adsorventes.

Por fim, a adsorção do corante azul de metileno foi bem sucedida pelo carvão de pinha, os processos empregados foram adequados, mostrando como matérias de descarte, com pouca utilização, podem desempenhar funções ambientalmente e economicamente relevantes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, M. B. **Preparação de carvão ativado de bagaço de cana-de-açúcar e sua aplicação na adsorção de Cd(II) e Cu(II)**. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, 2013.

ADEBISI, G. A.; CHOWDHURY, Z. Z.; ALABA, P. A. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of lead ion and zinc ion adsorption from aqueous solution onto activated carbon prepared from palm oil mill effluente. **Journal of Cleaner Production**, 148, p. 958-968, 2017.

ALMEIDA, T. S. **Remoção de azul de metileno utilizando um composto magnético**. 2016. 80 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais, Rio de Janeiro, 2016.

APHA, AWWA, WEF (2005). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) e Water Environment Federation (WEF)/ 21° ed.

ARAMPATZIDOU, A.; DELIYANNI, E. Comparison of activation media and pyrolysis temperature for activated carbons development pyrolysis of potato peels for effective adsorption of endocrine disruptor bisphenol-A. **Journal of Colloid and Interface Science**, 466, p. 101 – 112, 2016.

BORAH, L.; GOSWAMI, M.; PHUKAN, P. 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**, p. 1018–1028, 2015.

CAZETTA, A. L.; SOUZA, I. P. A. P.; BEDIN, C. K.; MARTINS, A. C.; SILVA, T. L.; ALEMIDA, V. C. Adsorption studies of methylene blue onto ZnCl₂ activated carbon produced from buriti shells (*Mauritia flexuosa* L.). **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 20, p. 4401–4407, 2014.

COELHO, G. F.; GONÇALVES, A. F.; SOUSA, R. F. B.; SCHWANTES, D.; 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.

EZZEDDINE, Z.; GENER, I. B.; POUILLOUX, Y.; HAMAD, H. Removal of methylene blue by mesoporous CMK-3: kinetics, isotherms and thermodynamics. **Journal of Molecular Liquids**, 223, p. 763 –770, 2016.

FERNANDES, R. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa**. 2005. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2005.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of orange peel based activated carbon via microwave induced K_2CO_3 activation. **Bioresource Technology**, 104, p. 679 – 686, 2012.

HONORATO, A. C.; MACHADO, J. M.; CELANTE, G.; BORGES, W. G. P.; DRAGUNSKI, D.C.; CAETANO, J. Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. V. 19, n. 7, p. 705–710, 2015.

HÓRUS, Instituto. **Base de dados I3N Brasil de espécies exóticas invasoras**. Florianópolis: Instituto Hórus de Desenvolvimento e Conservação Ambiental. 2017.

JUNG, K. W.; CHOI, B. H.; HWANG, M. J.; JEONG, T. U.; AHN, K. H. Fabrication of granular activated carbons derived from spent coffee grounds by entrapment in calcium alginate beads for adsorption of acid orange 7 and methylene blue. **Bioresource Technology**, 219, p. 185–195, 2016.

KAWAHIGASHI, F. **Aplicabilidade do pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário por adsorção em carvão ativado granular e avaliação ecotoxicológica**. 2012. 155 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de edificações e saneamento) – Universidade Estadual de Londrina, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de edificações e saneamento, Londrina, 2012.

KIELING, A. G.. **Adsorção de BTEX – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno – em cinza de casca de arroz e carvão ativado**. 2016. 175 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, 2016.

LEAL, P. V. B.; GREGÓRIO, A. M.; OTONI, E.; SILVA, P. R.; KRAUSER, M. O.; HOLZBACH, J. L. Estudo da adsorção do corante azul de metileno em resíduos de babaçu. **Journal of Biotechnology and Biodiversity**. V. 3, N. 4, p. 166-171, 2012.

LOPES, E. C. N.; ANJOS, F. S. C.; VIEIRA, E. F. S.; CESTARI, A. R. An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 263, n. 2, p. 542–547, 2003.

LIU, Y. Some consideration on the Langmuir isotherm equation. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 274, p. 34 – 36, 2006.

MANGUEIRA, E. S. V. **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 Civil e Ambiental, João Pessoa, 2014.

MARCHINI, H. R. **Extração dos taninos da espécie *Pinus taeda* no município de Curitiba – SC e sua avaliação para aplicação industrial como adesivo**

modificado. 2015. 117 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, Área de concentração – Química biotecnológica, Pato Branco, 2015.

MILHOME, M. A. L. **Emprego de quitina e quitosana para adsorção de fenol de efluente de refinaria de petróleo**. 2006. 90 f. Dissertação (Mestrado em engenharia civil – Saneamento Ambiental) – Universidade Federal do Ceará, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Área de concentração – Saneamento Ambiental, Fortaleza, 2006.

MOREIRA, D. N. **Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia**. 2010. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Porto Alegre, 2010.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014, 256 p.

NOGUEIRA, M. W. **O uso do carvão ativado produzido a partir da casca da *Moringa oleifera*, como adsorvente na remoção de metais pesados presentes na água**. 2010. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Programa de Pós-Graduação Engenharia Ambiental, Área de Concentração - Tecnologias Ambientais, Ouro Preto, 2010.

OLIVEIRA, R. F. **Estudo da adsorção de cromo hexavalente em altas concentrações**. 2013. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre, 2013.

PATHANIA, D.; SHARMA, S.; SINGH, P. Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from *Ficus carica* bast. **Arabian Journal of Chemistry**, 10, p. 1445 – 1451, 2017.

PEREIRA, F. A. V. **Impregnação de carvão ativado para remoção de enxofre do óleo diesel por adsorção**. 2011. 166 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia química) – Universidade Federal do Paraná, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Curitiba, 2011.

RAULINO, G. S. C. **Sistema piloto de adsorção de íons de metais em coluna (leito fixo) utilizando como adsorvente o pó da casca de coco verde**. 2011. 110 f. Dissertação (Mestrado em engenharia civil – Saneamento Ambiental) – Universidade Federal do Ceará, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Área de concentração – Saneamento Ambiental, Fortaleza, 2011.

ROCHA, R. D. C. **Adsorvente alternativo e de baixo custo no processo de adsorção: estudo da pinha de *Pinus taeda* da remoção de corantes têxteis.** Universidade Tecnológica do Paraná, 2013.

SÁ, F. P.; NUNES, L. M.; BORGES, E. C. L. Tratamento de efluentes de indústria alimentícia com o uso de hidrocalumita como adsorvente. **Revista Tecnia**, v. 1, n. 1, p. 101-117, 2016.

SANTOS, E. B.; VIEIRA, E. F. S.; CESTARI, A. R.; BARRETO, L. S. Caracterização de escamas do peixe piau (*Leporinus elongatus*) e sua aplicação na remoção de Cu(II) de meio aquoso. **Química Nova**, Vol. 32, N. 1, p. 134-138, 2009.

SANTOS, W. S.; ROCHA, R. D. C. **Utilização de adsorventes naturais (pinha de *Pinus taeda*) no processo de remoção do corante laranja reativo.** Syn. scy. UTFPR, Pato Branco, v. 10, n. 1, p. 123–130, 2015.

SEIBERLING, Stephen M.; WEAKLEY, Alan S.; WHITE, Peter S. **Common Trees of the North Carolina Piedmont: Identification, Descriptions, Illustrations, and Glossary.** 2006. Disponível em: <<http://www.ibiblio.org/openkey/intkey/>>. Acesso: 09 de junho de 2017.

SILVA, A. S. **Avaliação da capacidade de remoção de saxitoxinas por diferentes tipos de carvão ativado em pó (CAP) produzidos no Brasil.** 2005. 137 f. Dissertação (Mestrado em tecnologia ambiental e recursos hídricos) – Universidade de Brasília, Brasília, 2005.

SILVA, A. T. **Influência da temperatura na adsorção do corante de azul de metileno utilizando serragem de *Pinus elliottii* como um adsorvente alternativo: um modelo para o tratamento de efluentes têxteis.** 2005. 45 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

SING, K. S. W. *et al.* Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure Appl. Chem.** Vol. 57, N. 4, p. 603–619, 1985.

SOUSA, F. W. **Adsorção de metais tóxicos em efluente aquoso usando o pó da casca de coco verde tratado.** 2007. 125 f. Dissertação (Mestrado em engenharia civil – Saneamento Ambiental) – Universidade Federal do Ceará, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Área de concentração – Saneamento Ambiental, Fortaleza, 2007.

SOUZA, D. M.; OLIVEIRA, T. M. B. F.; OLIVEIRA, D. S.; ALVES, J. J. F. Aplicação da casca de laranja para a remoção de metais pesados: uma revisão. **Química: ciência, tecnologia e sociedade.** Vol. 4, N. 1, p. 69-87, 2015.

VERAS, D. F. **Remoção dos perturbadores endócrinos 17 β - estradiol e P-nonilfenol por diferentes tipos de carvão ativado em pó (CAP) produzidos no Brasil – avaliação em escala de bancada.** 2006. 155 f. Dissertação (Mestrado em tecnologia ambiental e recursos hídricos) – Universidade de Brasília, Brasília, 2006.