

Área: Sustentabilidade | Tema: Desenvolvimento Econômico, Social e Ambiental

**ESTUDO COMPARATIVO ENTRE CARVÕES ATIVADOS PULVERIZADOS DE DISTINTAS
BIOMASSAS PARA A REMOÇÃO DO CORANTE VERDE BRILHANTE**

**COMPARATIVE STUDY OF POWERDED ACTIVATED CARBON FROM DIFFERENT BIOMASSES
FOR THE REMOVAL OF BRIGHT GREEN DYE**

André Azevedo Machado, Carolina Felippsen Leser, Ana Lúcia Debardin Da Rosa, Calina Grazielli Dias

Barros, Raiara Boessio Araujo e Elvis Carissimi

RESUMO

Os corantes afetam adversamente a fauna e a flora aquática, bem como a saúde dos seres humanos, devido a sua toxicidade. A adsorção destes através de carvão ativado é uma técnica que tem sido empregada com sucesso para sua remoção. O objetivo deste trabalho é comparar a eficiência de remoção do corante verde brilhante, presente no efluente de indústrias de tingimento de ágatas, por meio de dois carvões ativados comerciais pulverizados oriundos de diferentes biomassas, casca de pinus e casca de coco de babaçu. Este estudo foi realizado em modo descontínuo com solução sintética (20, 50, 80, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 e 500 mgL⁻¹) do corante, para 0,1; 0,3 e 0,5 g de adsorvente. A área de superfície encontrada no carvão de casca de pinus foi de 483 m²g⁻¹ e casca de coco de babaçu de 362 m²g⁻¹. O estudo de cinética demonstrou que o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou valores de R² de aproximadamente 1, já para o equilíbrio de adsorção os resultados evidenciaram que a isoterma de Freundlich apresentou o melhor ajuste de equilíbrio (R² de 0,98) para remoção do corante para ambos os carvões. Além disso, o carvão de casca de pinus e casca de coco de babaçu apresentaram capacidade máxima de adsorção de 78,65 e 75,69 mgg⁻¹ respectivamente.

Palavras-Chave: Adsorção, corante, carvão ativado, isotermas

ABSTRACT

Dyes adversely affect aquatic fauna and flora as well as human health due to their toxicity. The adsorption of these through activated carbon is a technique that has been successfully employed for its removal. The objective of this work is to compare the efficiency of removal of the bright green dye present in the effluent from agate dyeing industries by means of two activated commercial activated carbon from different biomasses, pine bark and babassu bark. This study was performed in a batch mode with synthetic solution (20, 50, 80, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 and 500 mgL⁻¹) of the dye, to 0.1; 0.3 and 0.5 g of adsorbent. The surface area found in pine bark coal was 483 m²g⁻¹ and babassu bark bark of 362 m²g⁻¹. The kinetic study showed that the pseudo-second order model presented a R² value of approximately 1, and for the adsorption equilibrium the results showed that the Freundlich isotherm presented the best equilibrium adjustment (R² of 0.98) for removal of the dye to both coals. In addition, pine bark charcoal and babassu bark had a maximum adsorption capacity of 78.65 and 75.69 mgg⁻¹, respectively.

Keywords: Adsorption, dye, actived carbon, isotherms

Eixo Temático: Sustentabilidade

ESTUDO COMPARATIVO ENTRE CARVÕES ATIVADOS PULVERIZADOS DE DISTINTAS BIOMASSAS PARA A REMOÇÃO DO CORANTE VERDE BRILHANTE

COMPARATIVE STUDY OF POWERDED ACTIVATED CARBON FROM DIFFERENT BIOMASSES FOR THE REMOVAL OF BRIGHT GREEN DYE

RESUMO

Os corantes afetam adversamente a fauna e a flora aquática, bem como a saúde dos seres humanos, devido a sua toxicidade. A adsorção destes através de carvão ativado é uma técnica que tem sido empregada com sucesso para sua remoção. O objetivo deste trabalho é comparar a eficiência de remoção do corante verde brilhante, presente no efluente de indústrias de tingimento de ágatas, por meio de dois carvões ativados comerciais pulverizados oriundos de diferentes biomassas, casca de pinus e casca de coco de babaçu. Este estudo foi realizado em modo descontínuo com solução sintética (20, 50, 80, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 e 500 mgL⁻¹) do corante, para 0,1; 0,3 e 0,5 g de adsorvente. A área de superfície encontrada no carvão de casca de pinus foi de 483 m²g⁻¹ e casca de coco de babaçu de 362 m²g⁻¹. O estudo de cinética demonstrou que o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou valores de R² de aproximadamente 1, já para o equilíbrio de adsorção os resultados evidenciaram que a isoterma de Freundlich apresentou o melhor ajuste de equilíbrio (R² de 0,98) para remoção do corante para ambos os carvões. Além disso, o carvão de casca de pinus e casca de coco de babaçu apresentaram capacidade máxima de adsorção de 78,65 e 75,69 mgg⁻¹ respectivamente.

Palavras chaves: Adsorção, corante, carvão ativado, isotermas

ABSTRACT

Dyes adversely affect aquatic fauna and flora as well as human health due to their toxicity. The adsorption of these through activated carbon is a technique that has been successfully employed for its removal. The objective of this work is to compare the efficiency of removal of the bright green dye present in the effluent from agate dyeing industries by means of two activated commercial activated carbon from different biomasses, pine bark and babassu bark. This study was performed in a batch mode with synthetic solution (20, 50, 80, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 and 500 mgL⁻¹) of the dye, to 0.1; 0.3 and 0.5 g of adsorbent. The surface area found in pine bark coal was 483 m²g⁻¹ and babassu bark bark of 362 m²g⁻¹. The kinetic study showed that the pseudo-second order model presented a R² value of approximately 1, and for the adsorption equilibrium the results showed that the Freundlich isotherm presented the best equilibrium adjustment (R² of 0.98) for removal of the dye to both coals. In addition, pine bark charcoal and babassu bark had a maximum adsorption capacity of 78.65 and 75.69 mgg⁻¹, respectively.

Key words: Adsorption, dye, activated carbon, isotherms

1 INTRODUÇÃO

Muitos processos industriais utilizam corantes na confecção dos seus produtos finais, como, por exemplo, empresas responsáveis pela produção de gemas, comumente chamadas de “pedras preciosas”. A produção mundial de corantes é de aproximadamente de 700.000 toneladas em todo o mundo e de 10 a 15% desta quantidade são descarregadas anualmente em ambientes aquáticos (SHABBIR *et al.*, 2017; ANJANEYA *et al.*, 2013).

O Brasil é um país internacionalmente reconhecido pela quantidade e variedade de “pedras preciosas”, pois produz aproximadamente um terço do volume de gemas do mundo (DNPM, 2015). No estado do Rio Grande do Sul, mais especificamente nas cidades de Soledade e Ametista do Sul, estão localizados os maiores sítios de exploração de gemas de Ágata e Ametista, sendo Soledade o pólo de industrialização e exportação.

No caso da Ágata, para obtenção do produto final, é necessário que ocorra o processo de beneficiamento, que consiste em atividades como corte, lapidação, tingimento, martelamento, lavagem e processos artesanais das gemas, aumentando assim o valor agregado da peça (HARTMANN, 2010). Durante este processo uma grande quantidade de efluente colorido é gerado.

A cada 20 kg de gemas beneficiadas é gerado cerca de 100 litros de efluente. (DAMBOS, 2008). Este, se não tratado, pode causar sérios danos ao meio ambiente elevando a toxicidade do corpo hídrico, já que a maioria dos corantes apresentam resistência à degradação e são compostos orgânico tóxicos (BORBA *et al.*, 2012; SENGER *et al.*, 2005).

Os corantes orgânicos mais empregados no tingimento de ágatas são a Rodamina B, a Violeta Cristal e o Verde Brilhante (CARISSIMI *et al.*, 2000). A adsorção é um método que tem se mostrado eficaz para a remoção de vários poluentes encontrados em soluções aquosas utilizando carvão ativado como adsorvente, pois esse apresenta grande área de superfície (IOANNIDUO, 2007).

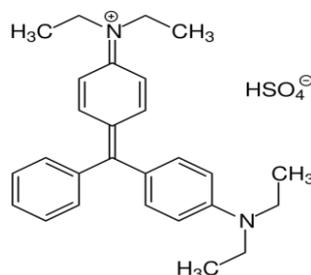
O carvão ativado pode ser produzido a partir de diversos tipos de biomassa, como, por exemplo, casca de laranja (KHALED *et al.*, 2009), casca de arroz (RAHMAN *et al.*, 2005; GUO *et al.*, 2003), resíduos de chá (UDDIN *et al.*, 2009), casca de coco de babaçu (VIEIRA *et al.*, 2009) e pinus (LONAPPAN *et al.*, 2018). Desta forma, este artigo teve como objetivo comparar as eficiências na remoção do corante Verde Brilhante através do processo de adsorção, entre dois carvões ativados pulverizados (CAP) comerciais (granulometria aproximadamente de 0,044 mm) provenientes de diferentes biomassas, sendo um de casca de coco de babaçu e outro de casca de pinus. A partir deste estudo, foi avaliado o potencial de adsorção de cada material em sistemas em batelada utilizando os modelos matemáticos propostos por Freundlich e Langmuir.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Este estudo foi desenvolvido no Laboratório de Engenharia do Meio Ambiente (LEMA) da Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul, Brasil dentro da linha de pesquisa “Tratamento de Efluentes da Indústria de Tingimento de Ágatas do Rio Grande do Sul”. Os CAPs foram disponibilizados pela empresa AphaCarbo®, Guarapuava, Paraná, Brasil. Estes são provenientes de diferentes biomassas, sendo um de casca de pinus e outro de casca de coco de babaçu.

O Verde Brilhante (C.I. 42040), também chamado de Verde Malaquita G, é um corante com características básicas, ou seja catiônico, de coloração verde azulada, de fórmula química molecular $C_{27}H_{33}N_2 \cdot HO_4S$, de massa molar 482,64 g/mol (MALIK *et al.*, 2007). Sua fórmula química estrutural é mostrada na Figura 1.

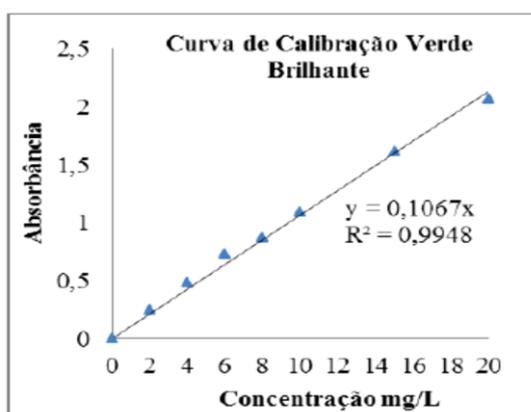
Figura 1 – Fórmula estrutural do corante Verde Brillante



Fonte: MAJUMDAR, 2016

O corante utilizado neste trabalho é da marca VETEC, Rio de Janeiro, Brasil. De acordo com Da Rosa *et al* (2017a), o comprimento de onda de maior absorvância deste corante ($\lambda_{\text{máx}}$) é de 630 nm, e sua curva de calibração pode ser vista na Figura 2.

Figura 2 – Curva de calibração do corante Verde Brillante



Autor: DA ROSA *et al.* (2017a)

Os testes de adsorção do corante Verde Brillante pelos CAPs foram feitos utilizando uma solução sintética preparada a partir da dissolução do corante em pó em água destilada e em temperatura ambiente (aproximadamente 23 °C). O pH permaneceu o natural da amostra, sendo de aproximadamente 4,3.

O estudo de área de superfície dos adsorventes foi baseada na metodologia Van den Hul (1968), descrita por Feris (2001). Esta consiste na adsorção do corante azul de metileno, e relaciona as propriedades desta substância e a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (q_e) para indicar a área de superfície.

Primeiramente foram preparadas diferentes soluções de azul de metileno (400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 e 1200 mg.L^{-1}), e feita a leitura da absorvância de cada uma através do espectrofotômetro de absorção molecular ultravioleta-visível (V-1600 Spectrophotometer) com um comprimento de onda máximo de 656 nm. Desta forma, obteve-se a equação da reta para a curva de calibração do azul de metileno, que será utilizada para o calcula das concentrações deste nas amostras, visto que expõe a relação Concentração inicial x Absorbância. Esta será utilizada para se encontrar o valor da concentração final de azul de metileno, ao final do estudo.

Posteriormente, as diferentes soluções são postas em agitação com 0,3 gramas do adsorvente durante 1 hora e, então, as amostras permanecem em repouso por 24 h, para que se atinja o equilíbrio da operação de adsorção. Seguindo os passos da metodologia, se desenvolve um gráfico de Concentração final (Ce) *versus* Ce/qe para se obter a área de superfície do adsorvente. A área de superfície do CAP de casca de pinus foi determinado por Da Rosa *et al.* (2017b), sendo de 483 m²g⁻¹.

Os estudos de adsorção foram feitos conforme descrito por Özer *et al.* (2005) e Aksu e Tezer (2005). Com o objetivo de se avaliar a eficiência de remoção de cor foram feitos os experimentos em regime descontínuo variando as massas de CAP (0,1; 0,3 e 0,5 g), as concentração de corante (20, 50, 80, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 e 500 mg.L⁻¹) e o tempo de contato de 10 em 10 min por 120 min. Após 120 minutos de contato da solução sintética com o adsorvente, a remoção do corante permanece constante, por esse motivo o presente estudo tem esta mesma duração.

Diferentes massas de CAP (0,1; 0,3 e 0,5g) foram colocadas em contato com uma solução de 100 mgL⁻¹ de Verde Brilhante para se determinar a quantidade ótima de adsorvente utilizado no processo. O sistema foi mantido sob agitação em temperatura ambiente e em pH natural da mistura. O procedimento foi feito em velocidade constante e em intervalos de tempos pré-estabelecidos, as amostras foram filtradas em papel (JP 42 de ϕ 11 cm, faixa azul) e foi determinada a absorvância das soluções.

Para cada concentração de corante pré-estabelecida, alíquotas de 5 mL foram retiradas antes da mistura da solução de corante ao adsorvente para se obter o valor da concentração inicial. O Erlenmeyer contendo a mistura foi agitado com um agitador magnético até atingir o equilíbrio. Nos intervalos de tempo pré-determinado (10-10min), foram tomadas alíquotas de 5mL para verificação da concentração do corante residual na solução.

Antes da análise espectrofotométrica, as amostras foram filtradas e a determinação da concentração dos corantes foi realizada por espectrofotometria através de curva de calibração, previamente feita. Todos os experimentos foram feitos em duplicata, sendo utilizada a Equação 1 para determinação da eficiência de remoção de corante e a Equação 2 para a determinação da capacidade de adsorção do adsorvente.

$$\text{REMOÇÃO (\%)} = \frac{100 \cdot (C_0 - C)}{C_0} \quad (1)$$

$$q = \frac{\left(\frac{C_0 - C}{C_0}\right) \cdot V}{m} \quad (2)$$

Onde: q é a capacidade de adsorção do adsorvente no tempo t (mgg⁻¹); C₀ é a concentração inicial do corante (mgL⁻¹); C é a concentração do corante no tempo t (mgL⁻¹); m é a massa de adsorvente (g); V é o volume da amostra (L)

Cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente. É por meio dos modelos cinéticos que se obtém informações sobre o comportamento adsorvato-adsorvente e a eficiência do processo de adsorção (OLIVEIRA, 2009), entre esses modelos destacam-se os de pseudo-primeira ordem e os de pseudo-segunda ordem.

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem, descrito por Lagergren (1898), baseia-se na capacidade de adsorção do sólido. A forma não linear é representada pela Equação 3.

$$q = q_e - (1 * e^{-k * t}) \quad (3)$$

Onde: q é a quantidade de corante adsorvido por tempo ($\text{mgg}^{-1}\text{h}^{-1}$); q_e é a quantidade de corante adsorvida no equilíbrio (mgg^{-1}); k é a constante de pseudo-primeira ordem ($\text{gmg}^{-1}\text{h}^{-1}$); t é o tempo (h).

Já o modelo de pseudo-segunda ordem, assim como o modelo de pseudo-primeira ordem, baseia-se na capacidade de adsorção do adsorvente, mas também assume que a adsorção química controla o processo de adsorção (CRINI, 2008). A forma não linear é dada pela Equação 4.

$$q = \frac{t}{\left(\frac{1}{(k \cdot q_e^2)}\right) + \left(\frac{t}{q_e}\right)} \quad (4)$$

Onde: q é a quantidade de corante adsorvido por tempo ($\text{mgg}^{-1}\text{h}^{-1}$); q_e é a quantidade de corante adsorvida no equilíbrio (mgg^{-1}); k é a constante de pseudo-segunda ordem ($\text{gmg}^{-1}\text{h}^{-1}$); t é o tempo (h)

O estudo do equilíbrio de adsorção é um requisito essencial para obtenção de informações relevantes sobre projeto e análise de um processo de separação por adsorção. Assim, quando uma determinada quantidade de adsorvente entra em contato com um dado volume de um líquido contendo o adsorvato, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado (NASCIMENTO, 2014)

Para tanto foram testados os modelos de Langmuir (Langmuir, 1918) e Freundlich (Freundlich, 1906) e os parâmetros das isotermas foram determinados por regressão não linear usando o software Statistica 10.0, em que a qualidade do ajuste foi medida de acordo com o coeficiente de determinação (R^2)

A equação modelo de Langmuir é uma das equações mais utilizadas para representação de processos de adsorção. Esta é baseada na suposição de que os adsorvatos são quimicamente adsorvidos por um número definido de sítios, sendo que os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras. A adsorção ocorre em uma monocamada e cada sítio comporta apenas uma molécula adsorvida (NASCIMENTO, 2014; DE OLIVEIRA, 2003). A Equação 5 representam a isoterma de Langmuir.

$$q = \frac{q_e \cdot K \cdot C}{(1 + K \cdot C)} \quad (5)$$

Onde: q é a massa do soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mgg^{-1}); q_e é a constante que expressa a massa de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente na saturação (mgg^{-1}); C é a Concentração de soluto no equilíbrio (mgL^{-1}); K é a constante de equilíbrio da reação (mgL^{-1})

O modelo de Freundlich é empírico, desenvolvido para sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada. Por ser uma equação exponencial, à medida que a concentração de adsorbato aumenta na fase fluida, o mesmo ocorre com o adsorbato na parte sólida do adsorvente, por isso este é considerado heterogêneo e que possui diferentes energias adsorptivas (NASCIMENTO, 2014; OLIVEIRA 2003). A Equação 6 representa o modelo de Freundlich.

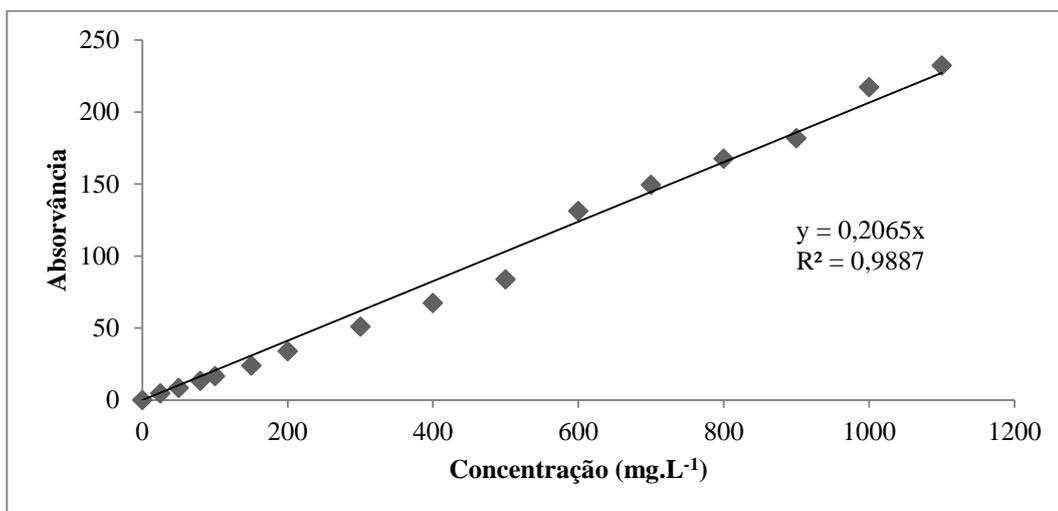
$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

Onde: q_e é a quantidade de soluto adsorvido (mgg^{-1}); C_e é a concentração de equilíbrio em solução (mgL^{-1}); $1/n$ é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície; K_F é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

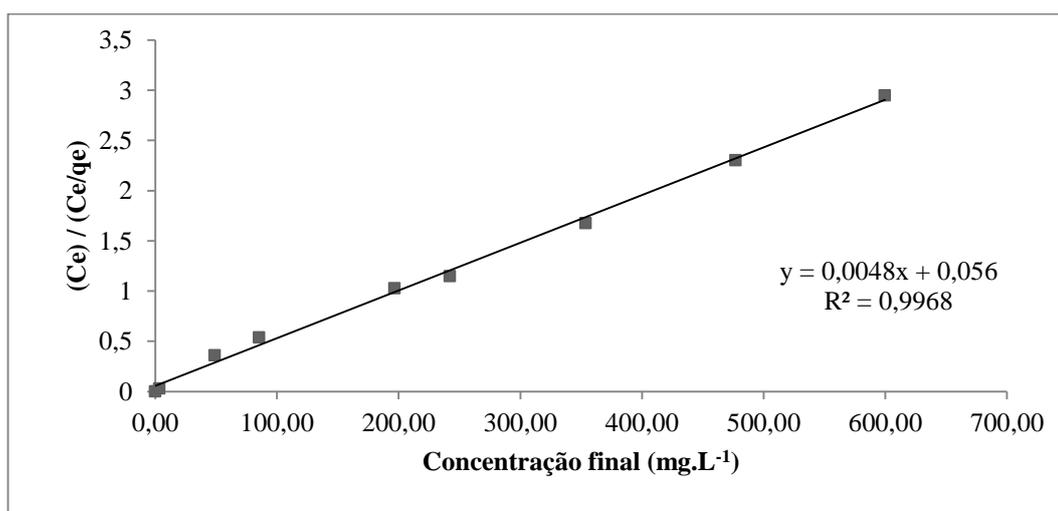
O estudo da área de superfície do CAP de casca de babaçu foi desenvolvido conforme descrito anteriormente. A curva de calibração do corante azul de metileno está mostrada na Figura 3. A relação entre Concentração final (C_e) *versus* (C_e/q_e), na Figura 4.

Figura 3 – Correlação entre a Concentração e a Absorvância para o corante Azul de Metileno



Fonte: Autor

Figura 4 – Correlação de concentração final do corante por acumulação no adsorvente

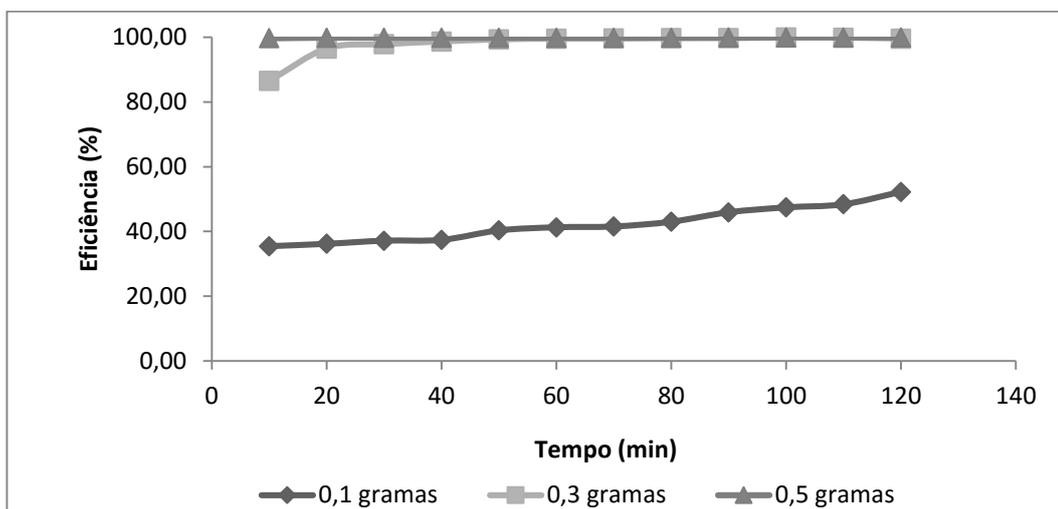


Fonte: Autor

Os dados mostraram que o valor da área superficial do CAP de casca de babaçu é de $362 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, com uma correlação de 99%.

Com o objetivo de encontrar a massa ideal de CAP para a adsorção do corante Verde Brillhante, foram realizados testes com três diferentes massas de adsorvente 0,1, 0,3 e 0,5 g. As Figuras 5 e 6 mostram os dados de eficiência de remoção dos CAPs de casca de coco de babaçu e casca de pinus, respectivamente.

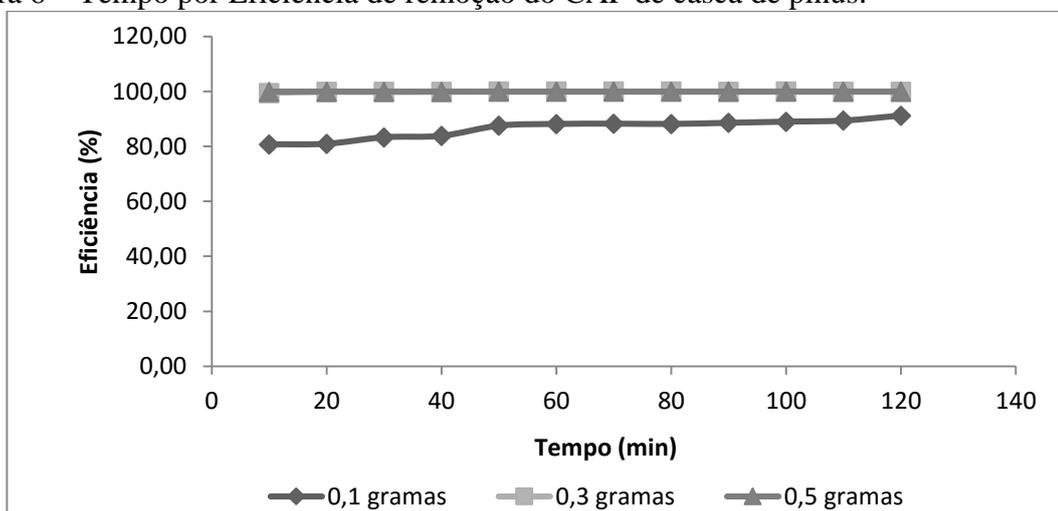
Figura 5 – Tempo por Eficiência de remoção do CAP de casca de coco de babaçu



*Condições Temperatura constante a 23 °C; pH da mistura constante em 4,3; Concentração constante de 100 mgL⁻¹; Tempo variando de 10 em 10 minutos por 120 minutos.

Fonte: Autor

Figura 6 – Tempo por Eficiência de remoção do CAP de casca de pinus.



*Condições Temperatura constante a 23 °C; pH da mistura constante em 4,3; Concentração constante de 100 mgL⁻¹; Tempo variando de 10 em 10 minutos por 120 minutos.

Fonte: Autora

O resultado do estudo de adsorção foi o esperado, como mostrado nas Figuras 5 e 6, o CAP de casca de pinus possui uma eficiência de remoção maior que o CAP de casca de coco de babaçu, isso acontece principalmente pelo fato de o primeiro apresentar uma área superficial maior. No primeiro, para as massas de 0,3 e 0,5 gramas a eficiência de remoção já era de 99%

nos 10 primeiros minutos, enquanto que no segundo a massa de 0,3 gramas obteve o máximo de adsorção, chegando a 99,6% em 50 minutos e a massa de 0,5 gramas obteve 99,9% de remoção em 20 minutos de agitação. Por esse motivo a massa de 0,5 gramas de foi a selecionada como a concentração ótima de adsorvente.

A cinética de adsorção foi estudada utilizando o parâmetro otimizado de quantidade de massa de adsorvente (0,5 g). Os dados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem e os parâmetros cinéticos foram obtidos por regressão não linear através do *software* Statistica 10.0. Os resultados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetro dos modelos ajustados da cinética de adsorção

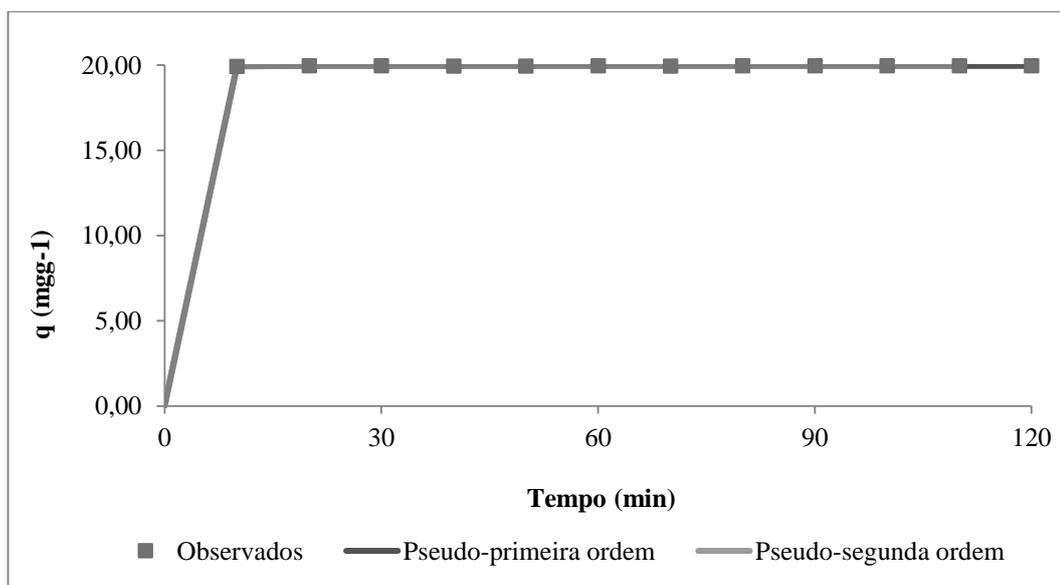
	Pseudo primeira ordem			Pseudo segunda ordem		
	qe(mgg ⁻¹)	k	R ²	qe(mgg ⁻¹)	k	R ²
CAP casca de coco de babaçu	19,97	0,64	0,9999992	19,97	2,63	0,9999994
CAP casca de pinus	19,99	0,79	0,9999997	19,99	7,73	0,9999998

Fonte: Autor

O processo de adsorção do corante Verde Brillhante nos adsorventes CAP casca de coco de babaçu e CAP casca de pinus se ajustou aos dois modelos, e pode-se considerar que a diferença entre eles é insignificante. Mas o modelo que obteve o melhor coeficiente de correlação foi o de pseudo-segunda ordem. Este modelo descreve bem o processo de adsorção química, onde acontece a doação ou troca de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente (HO, 2006).

As Figuras 7 e 8 mostram os ajustes dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

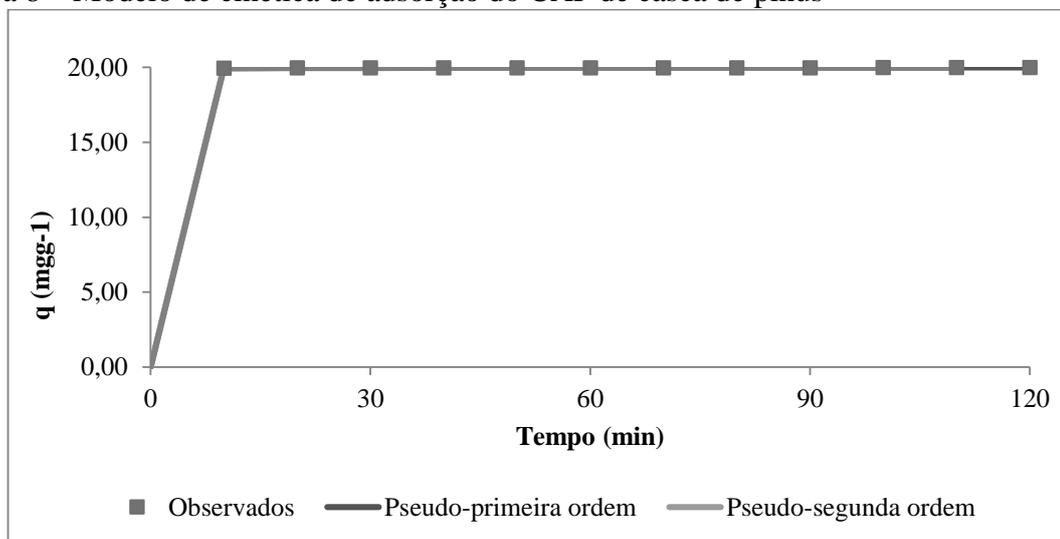
Figura 7 – Modelo de cinética de adsorção do CAP de casca de coco de babaçu



*Condições: Temperatura constante a 23 °C; pH da mistura constante em 4,3; Concentração constante de 100 mgL⁻¹; Massa de adsorvente de 0,5 gramas; Tempo variando de 10 em 10 minutos por 120 minutos

Fonte: Autor

Figura 8 – Modelo de cinética de adsorção do CAP de casca de pinus



*Condições: Temperatura constante a 23 °C; pH da mistura constante em 4,3; Concentração constante de 100 mgL⁻¹; Massa de adsorvente de 0,5 gramas; Tempo variando de 10 em 10 minutos por 120 minutos

Fonte: Autor

De acordo com o teste de concentração ótima de adsorvente, a massa de carvão utilizada para o desenvolvimento dos testes de concentrações de equilíbrio foi de 0,5 g para os dois carvões, com tempo de agitação magnética de 20 minutos. As isotermas foram realizadas a temperatura ambiente (23°C) e as concentrações iniciais do corante Verde Brillante variaram de 20 a 500 mg.L⁻¹.

Utilizando o *software* Statistica 10.0 através de regressão não linear foi possível calcular os valores dos parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich, em que a qualidade do ajuste foi medida de acordo com o coeficiente de determinação (R²), como são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetro dos modelos ajustados da isoterma de adsorção

	Langmuir			Freundlich		
	qe(mg.g ⁻¹)	K	R ²	K	n	R ²
CAP casca de coco babaçu	75,69	0,066	0,918	20,98	4,056	0,988
CAP casca de pinus	78,65	17,616	0,901	66,83	20,127	0,985

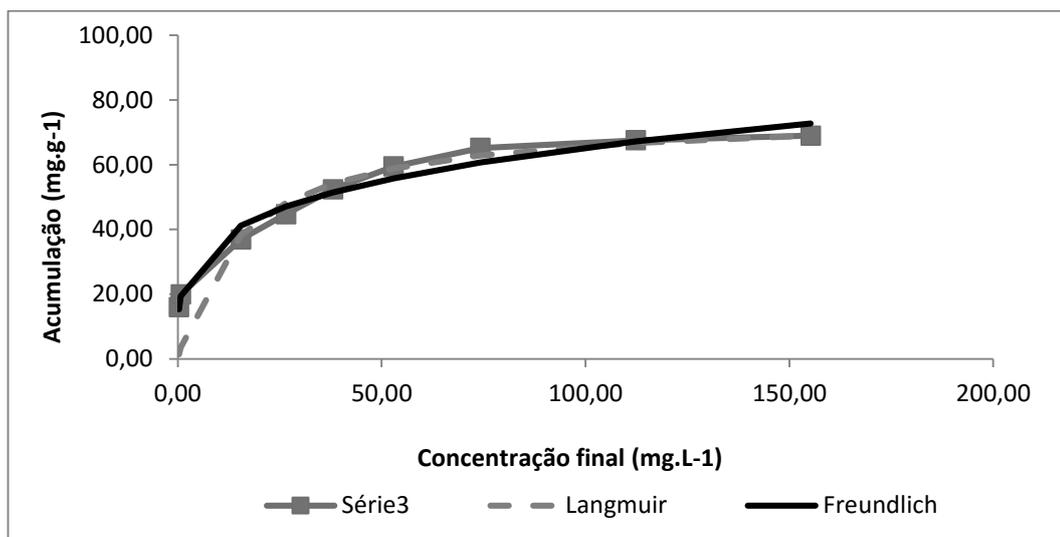
Fonte: Autor

A Tabela 2 mostra que o modelo de Freundlich apresentou os melhores coeficientes de correlação (R²> 0,98) com os dados experimentais. No modelo de Freundlich, Kf é um indicador aproximado da capacidade de adsorção (mg.g⁻¹) e o parâmetro n está relacionado com a heterogeneidade, assim quanto maior o valor de n maior a heterogeneidade dos sítios energéticos do adsorvente (SPOSITO, 1980). O valor do expoente n era maior que 1 para os

carvões isso demonstram a heterogeneidade do material adsorvente e indica sítios de adsorção altamente energéticos (WANDEMBRUCK, 2015). Yu *et al.* (2008) e Cai *et al.* (2014) avaliaram o comportamento de amostras de carvão ativado a partir de casca de pinus e observaram que Freundlich ofereceu melhor ajuste para dados experimentais. Assim como Wandembruck *et al.* (2015) observou que para a adsorção com carvão ativado de casca de coco de babaçu, Freundlich apresenta melhor ajuste.

Os valores de máxima capacidade de adsorção dos CAPs foram de 75,69 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para o CAP de casca de coco de babaçu e 78,65 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para o CAP de pinus. As Figuras 9 e 10 mostram os ajustes das isotermas de Langmuir e Freundlich.

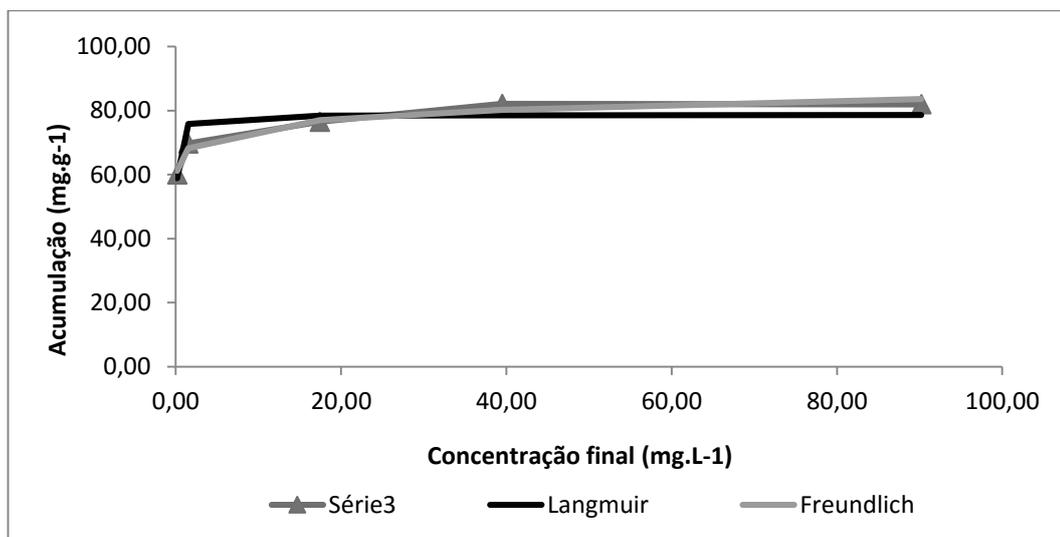
Figura 9 – Relação isotermas do CAP de casca de babaçu



*Condições: Temperatura constante a 23 °C; pH da mistura constante em 4,3; Concentração de corante variando de 20 a 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; Tempo constante de 20 minutos.

Fonte: Autor

Figura 10 – Relação isotermas do CAP casca de pinus



*Condições: Temperatura constante a 23 °C; pH da mistura constante em 4,3; Concentração de corante variando de 20 a 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; Tempo constante de 20 minutos.

Fonte: Autor

4 CONCLUSÃO

O comportamento de adsorção foi o esperado para os dois tipos de carvões. Ambos, por serem pulverizados, apresentam uma grande área de superfície e conseqüentemente uma alta remoção do corante. O CAP de casca de pinus apresentou uma maior eficiência já na menor massa de adsorvente (0,1g), sendo em média 51% mais eficiente. Acredita-se que isso aconteça devido a sua área de superfície, que é $121 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ maior que a do CAP de casca de coco de babaçu, mas para a confirmação dos dados é necessário o desenvolvimento de um estudo de porosidade dos adsorventes. No estudo de equilíbrio, a isoterma que melhor se adequou aos dados experimentais foi a de Freundlich e o maior valor de capacidade de adsorção atingido foi de $75,68 \text{ mgg}^{-1}$ para o CAP de casca de coco de babaçu e $78,64 \text{ mgg}^{-1}$ para o CAP de pinus. A partir deste dados pode-se concluir que há viabilidade da aplicação desta técnica para o tratamento de efluente de indústria de tingimento de ágatas.

REFERÊNCIAS

AKSU, Z.; TEZER, S. Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 3-4, p. 1347–1361, 2005.

ANJANEYA, O.; SHRISHAILNATH, S.S.; GURUPRASAD, K.; NAYAK, A.S.; MASHETTY, S.B.; KAREGOUDAR, T.B. Decolourization of amaranth dye by bacterial biofilm in batch and continuous packed bed bioreactor. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 79, p. 64-72, 2013.

BORBA, C.E.; MÓDENES, A.N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; BORBA, F.H.; BASSI, A.F.; RIBEIRO, C. Estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção dos corantes azul turquesa QG e amarelo reativo 3R em carvão ativado. **Engevista**, v. 14, p. 135-142, 2012.

CAI, N.; LARESE-CASANOVA, P. Sorption of carbamazepine by commercial graphene oxides: a comparative study with granular activated carbon and multiwalled carbon nanotubes. **J. Colloid Interf. Sci.**, v. 426, p. 152–161, 2014.

CARISSIMI, E. et al. Treatment of dye bearing effluents from Brazilian agate industry. **Developments in Mineral Processing**, v. 13, p. 9-13, 2000.

CRINI, G.; BADOT, P.M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. **Progress in Polymer Science**, Elmsford, v. 33, n. 4, p. 399-447, Apr. 2008.

DAMBOS, V. S. **Processo de tingimento de ágatas: medidas de produção mais limpa estudos de detoxificação do efluente**. 2008. Dissertação (Mestrado, Pós- Graduação em Tecnologia Ambiental) – Universidade de Santa Cruz do Sul, RS, 2008.

DA ROSA, A. L. D.; LESER, C. F.; BARRETO, M. A. M.; CARISSIMI, E.; MACHADO, A. A. II-111-Adsorção em carvão ativado para tratamento de corantes provenientes de efluente de tingimento de ágata. In. Congresso Associação Brasileira de Engenharia Santiária e Ambiental, 2017. São Paulo. **Anais...São Paulo: FENASAN**, 2017. Disponível em:

<<https://www.tratamentodeagua.com.br/wp-content/uploads/2017/11/II-111.pdf>>. Acesso em: 5 jun 2018a.

DA ROSA, A. L. D.; MACHADO, A. A.; LESER, C. F.; BARROS, C. G. D.; CARISSIMI, E.; Caracterização do carvão ativo utilizado na remoção do corante Rodamina B. In. 6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente, 2017. Bento Gonçalves. **Anais...**Bento Gonçalves: 2017. Disponível em: <https://siambiental.ucs.br/congresso/getArtigo.php?id=438&ano=_sexto>. Acesso em: 5 jun 2018b.

DE OLIVEIRA, C. C. N.; **Estudo de equilíbrio e modelagem cinética da adsorção de corante têxtil “Remazol Black B” sobre bagaço de cana *in natura* e carvão ativado.** 2003. Dissertação (Mestrado, Pós-Graduação em Engenharia Química)- Universidade Federal de Pernambuco, PE, 2003.

Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). **Águas do Rio Grande do Sul.** (Série Difusão Tecnológica) Brasília, 2015.

FERIS, L. A. **Aproveitamento de subprodutos do beneficiamento de carvão mineral na remoção de poluentes por sorção-flotação FAD.** 2001. 176 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2001.

GUILARDUCI, V. V. S. et al. Adsorção de Fenol sobre Carvão Ativado em Meio Alcalino. **Química Nova**, 2006.

GUO, Y.; ZHANG, H.; TAO, N.; LIU, Y.; WANG, J.Qi,Z.; XU, H. Adsorption of malachite green and iodine on rice husk-based porous carbon, **Mater. Chem. Phys.**, v. 82, p. 107–115, 2003.

HARTMANN, L. A.; SILVA, J. T. (org). **Tecnologias para o setor de gemas e mineração.** Porto Alegre. IGEO/UFRGS. 2010. 320p.

HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, V. 136, n. 3, p. 681-689, Aug. 2006.

IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production—a review. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 11, n. 9, p. 1966-2005, 2007.

KHALED, A.; NEMR, A.E.; EL-SIKAILY, A.; ABDELWAHAB, O. Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: adsorption isotherm and kinetic studies. **J. Hazard. Mater.**, v. 165, p. 100–110, 2009.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of kaolinite of soluble substances. **Kung Svenska Vetenskaps Handlingar**, Stockholm, v. 24, n. 4, p. 1-39, 1898.

LONAPPAN, L.; ROUISSI, T.; BRAR, S. K.; VERMA, M.; SURAMPALLI, R. Y. An insight into the adsorption of diclofenac on different biochars: Mechanisms, surface chemistry, and thermodynamics. **Bioresource technology**, v. 249, p. 386-394, 2018.

MAJUMDAR, D. Sonochemically Synthesized Beta-Cyclodextrin Functionalized Graphene Oxide and its Efficient Role in Adsorption of Water Soluble Brilliant Green Dye. **J Environ Anal Toxicol.**, v. 6, n. 10, 2016.

NASCIMENTO, R.F.; LIMA, A.C.A.; VIDAL, C.B.; MELO, D.Q.; RAULINO, G.S.C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.

ÖZER, A.; AKKAYA, G.; TURABIK, M. Biosorption of Acid Red 274 (AR 274) on *Enteromorpha prolifera* in a batch system. **Journal of Hazardous Materials**, v. 126, n. 1-3, p. 119–127, 2005.

OLIVEIRA, C. S. **Estudo cinético e termodinâmico da interação de corantes aniônicos com escamas do peixe Piau (*Leporinus elongatus*)**. 2009. 90 p. Dissertação (Mestrado em Química) -Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2009.

PIZZOLATO, T. M.; CARISSIMI, E.; MACHADO, E. L.; SCHNEIDER, I. A. H. Colour removal with NaClO of dye wastewater from an agate-processing plant in Rio Grande do Sul, Brazil. **International journal of mineral processing**, v. 65, n. 3-4, p. 203-21, 2002.

RAHMAN, I.A.; SAAD, B.; SHAIDAN, S.; SYA RIZAL, E.S. Adsorption characteristics of malachite green on activated carbon derived from rice husks produced by chemical–thermal process. **J. Biores. Technol.**, v. 96, p. 1578–1583, 2005.

SCHNEIDER, I.A.H.; PIZZOLATO, T.M.; MACHADO, E.L.; CARISSIMI, E. Fotodegradação solar e oxidação química (NaOCl) de corantes empregados na indústria de tingimento de ágatas. In: XXVII – Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental.

SENGER, A. M. **Tratamento de Efluente das Indústrias De Beneficiamento De Pedras Preciosas**. 2005. Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2005.

SHABBIR, S. FAHEEM, M.; ALI, N.; KERR, P.G.; WU, Y. Evaluating role of immobilized periphyton in bioremediation of azo dye amaranth. **Bioresource Technology**, v. 225, p. 395-401, 2017.

SPOSITO, G. Derivation of the Freundlich Equation for Ion Exchange Reactions in Soils. **Soil Science Society y America Journal**, v. 44, p. 652-654, 1980.

UDDIN, M.T.; ISLAM, M.A.; MAHMUD, S.; RUKANUZZAMAN, M. Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. **J. Hazard. Mater.**, v. 164, p. 53–60, 2009.

VIEIRA, A.P.; SANTANA, S.A.A.; BEZERRA, C.W.B.; SILVA, H.A.S.; CHAVES, J.AP.; MELO, J.C.P.; FILHO, E.C.S.; AIROLDI, C. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 2-3, p. 1272-1278, 2009.

YU, Z.; PELDSZUS, S.; HUCK, P.M. Adsorption characteristics of selected pharmaceuticals and an endocrine disrupting compound— Naproxen, carbamazepine and nonylphenol—on activated carbon. **Water Res.**, v. 42, n. 12, p. 2873–2882, 2008.

WANDEMBRUCK, M.T.; MANTOVANI, D.; HONÓRIO, J.; BERGAMASCO, R.; VIEIRA, A. M. S.; VIEIRA, M. F. Capacidade adsorptiva do carvão ativado de coco de babaçu frente à remoção de diuron em solução sintética. In: Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, 1155-1164., 2015, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ENEMP, 2015.