



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA- UESB
CENTRO DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO SOCIOAMBIENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS

**PRODUÇÃO DE ADSORVENTES A PARTIR DA CASCA DE
AMENDOIM VISANDO A APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE
CORANTES ORGÂNICOS**

AMISSON DOS SANTOS NUNES

ITAPETINGA
2014

**PRODUÇÃO DE ADSORVENTES A PARTIR DA CASCA DE
AMENDOIM VISANDO A APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE
CORANTES ORGÂNICOS**

AMISSON DOS SANTOS NUNES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais, pela Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia.

Orientador: Prof. Dr. Genebaldo Sales Nunes (*in memoriam*)

Co-orientadora: Profa. Dra. Alexilda Oliveira de Souza

ITAPETINGA
2014

543
N923p

Nunes, Amisson dos Santos.

Produção de adsorventes a partir da casca de amendoim visando a aplicação na remoção de corantes orgânicos. / Amisson dos Santos Nunes. - Itapetinga: UESB, 2014.
65f.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós- Graduação em Ciências Ambientais, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais, pela Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia – UESB – *Campus* de Itapetinga. Sob a orientação do Prof. D.Sc. Genebaldo Sales Nunes e Co-orientação da Prof^ª. Dra. Alexilda Oliveira de Souza.

1. Adsorção – Casca de amendoim. 2. Biomassa - Carvão ativado. 3. Resíduos agroindustriais - Tratamento de efluentes. I. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais. II. Nunes, Genebaldo Sales. III. Souza, Alexilda Oliveira de. IV. Título.

CDD(21): 543

Catálogo na fonte:

Adalice Gustavo da Silva – CRB/5-535
Bibliotecária – UESB – Campus de Itapetinga-BA

Índice Sistemático para Desdobramento por Assunto:

1. Adsorção – Casca de amendoim
2. Biomassa - Carvão ativado
3. Resíduos agroindustriais - Tratamento de efluentes


AMISSON DOS SANTOS NUNES

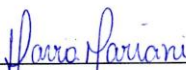
**PRODUÇÃO DE ADSORVENTES A PARTIR DA CASCA DE AMENDOIM
VISANDO A APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE CORANTES ORGÂNICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Campus de Itapetinga, BA. Área de Concentração: Meio Ambiente e Desenvolvimento.

Aprovada em: 31/03/2014

BANCA EXAMINADORA


Prof.^a. Dr.^a Alexilda Oliveira de Souza (CO-ORIENTADORA/UESB)


Prof.^a. Dr.^a Flávia Mariani Barros (UESB)


Prof. Dr. Jaime de Souza Júnior (UESB)

“Você foi tão cedo, a vida é um mistério, ela não diz por que, mas tua semente hoje está presente e vai florescer... Tenho certeza que vou te encontrar não sei o dia e a hora, mas sei o lugar!”

(Catedral)

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo que tem realizado em minha vida.

À Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia e ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, pela oportunidade de realização desse trabalho.

Ao professor Genebaldo Sales Nunes, pela orientação e oportunidade.

À professora Alexilda Oliveira de Souza, pela co-orientação.

Aos meus pais, Miguel Araújo Nunes e Maria Martiniano dos Santos por tudo aquilo que me ensinaram.

Aos amigos, Poliana Dias, Rosely Silva, Leilany Oliveira, Geane Oliveira, Emiliana Oliveira, Tahys Diniz e Erlan Pacheco, pelo aconchego.

A todas as pessoas que contribuíram para minha formação, muito obrigado.

RESUMO

NUNES, A.S. **Produção de adsorventes a partir de casca de amendoim para aplicação na remoção de corantes orgânicos.** Itapetinga-BA: UESB, 2014, 65 p.(Dissertação – Mestrado em Ciências Ambientais e desenvolvimento).*

O processo de adsorção é uma alternativa potencialmente versátil, acessível e econômica para o tratamento de diversos tipos de efluentes, inclusive os das indústrias têxteis. Objetivou-se neste trabalho desenvolver materiais adsorventes a partir de resíduos agroindustriais para a remoção de poluentes em meio aquoso. Neste estudo foram utilizadas cascas de amendoim como adsorvente e como precursor para a obtenção de carvões, para remoção de poluentes hídricos utilizando solução de violeta cristal como sistema modelo de contaminante. A partir do estudo adsorativo, verificou-se que o material *in natura* apresentou capacidade de adsorção de cerca de 74%, valor considerado alto quando comparado a outros adsorventes *in natura*. O carvão ativado apresentou uma capacidade adsorativa de 97%. A casca de amendoim foi caracterizada por análise térmica (TG e DSC), espectroscopia no infravermelho (FTIR) e determinação da composição química. Os resultados de TG evidenciaram que a biomassa adquire sua forma carbonácea em torno de 650 °C, resultado ratificado pela análise dos resultados de DSC. Os resultados de FTIR apresentaram-se de acordo com a análise de composição química, sendo observadas, em ambas as análises, uma correlação de presença de grupos como proteínas, ácidos graxos e carboidratos. A caracterização dos sítios ácidos e básicos dos carvões foi conduzida pelo método de Boehm. Este método demonstrou que o carvão apresentou uma superfície com a predominância de grupos ácidos. A remoção de poluentes hídricos utilizando estes materiais apresentou bons resultados, indicando que os mesmos podem vir a se constituir em alternativa viável e eficiente para o tratamento de efluentes têxteis.

Palavras-chave: Adsorção, Biomassa, Carvão ativado, Efluentes, Titulação de Boehm.

* Orientador: Genebaldo Sales Nunes, DSc, UESB

ABSTRACT

NUNES, A.S. **Production of adsorbents from peanut shell for use in the removal of organic dyes.** Itapetinga-BA: UESB, 2014.65p. (Dissertation – Master's degree in Environmental Sciences, Concentration area: Environment and Development).*

The adsorption process using biomass is a potentially versatile, affordable and economical alternative for the treatment of various types of wastewater, including the textile. The objective of this study was to develop adsorbent materials from agro-industrial residues for the removal of pollutants in aqueous media. This study has used peanut shell as an adsorbent and precursor for obtaining activated carbon to remove water pollutants. Therefore, crystal violet solution has been used as a contaminant model. From the adsorptive study, it has been noted that the peanut shell *in natura* had an adsorption capacity of about 74%; as compared with other adsorbents *in natura*, this value was regarded as high. The activated carbon showed a maximum adsorption of 97%. The peanut shell *in natura* was characterized by thermal analysis (TG and DSC), infrared spectroscopy (FTIR) and determination of chemical composition. TG results showed that biomass reaches its carbonaceous form at around 650°C, what was validated through the analysis of DSC results. The FTIR results have been estimated based on the analysis of chemical composition and, in both analyzes, there has been a correlation between the presence of groups such as proteins, fatty and carbohydrates. The characterization of the acidic and basic sites of activated carbon was conducted through the Boehm method. This method has demonstrated that the carbon showed a surface with a predominance of acidic groups. The removal of water pollutants using these methods has provided good results, indicating that these materials be an effective alternative for the treatment of textile effluents.

Keywords: Adsorption, Biomass, Activated carbon, Effluents, Boehm titration

* Adviser: Genebaldo Sales Nunes, DSc, UESB

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE SIGLAS, SIMBOLOS E ABREVIATURAS

INTRODUÇÃO	12
1.Objetivos	13
1.1 Objetivo Geral.....	13
1.2 Objetivos Específicos	13
REVISÃO DE LITERATURA	14
2. Reaproveitamento sustentável dos resíduos agrícolas	14
2.1 Amendoim	15
2.2 Carvão ativado	16
2.3 Corantes	29
2.4 Corante Violeta Cristal	21
2.5 Processos de tratamento de efluentes.....	22
2.5.1 Processos Biológicos	22
2.5.2 Processos Químicos	23
2.5.3 Processos Físico-Químicos	23
2.5.4 Adsorção	23
2.5.4.1 Natureza dos adsorventes.....	26
2.5.4.2 Cinética de adsorção	26
2.5.4.3 Isotermas de adsorção.....	27
MATERIAIS E MÉTODOS	30
3. Coleta e tratamento da casca de amendoim	30
3.1. Produção do carvão ativado	30
3.2. Caracterização dos materiais	31
3.3. Ensaio de adsorção	35
RESULTADO E DISCUSSÃO	39
4. Caracterização do biossorvente.....	39
5. Caracterização do carvão ativado	42
6. Estudos adsorptivos	45
CONCLUSÃO	60
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Geração de resíduos de amendoim, castanha-do-pará, babaçu.	14
Tabela 2. Percentual de compostos lignocelulósicos da casca de amendoim.....	16
Tabela 3. Diferenças entre adsorção Física e a adsorção Química.	25
Tabela 4. Fatores que afetam na adsorção	25
Tabela 5. Resultados de composição química: umidade, cinzas e gordura total.	39
Tabela 6. Teor de umidade e teor de cinzas	42
Tabela 7. Determinação dos grupos ácidos e básicos na superfície dos carvões.....	44
Tabela 8. Dados para a construção da curva analítica	46
Tabela 9. Parâmetros para as isotermas de Langmuir	51
Tabela 10. Parâmetros para as Isotermas de Freundlich.....	51
Tabela 11. Percentual de remoção do corante VC em função da temperatura.....	58

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Amendoim (<i>Arachishypogaea</i>).	15
Figura 2. Classificação do tamanho dos poros segundo	17
Figura 3. Principais grupos funcionais encontrados na superfície dos carvões.....	19
Figura 4 Estrutura química de alguns corantes têxteis.	20
Figura 5. Estrutura química do Corante Violeta Cristal	22
Figura 6. Etapas da cinética de adsorção	26
Figura 7. Espectro no infravermelho do biossorvente	40
Figura 8. Curva de análise termogravimétrica (TG).	41
Figura 9. Curva de calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	41
Figura 10. Valores do PCZ do carvão ativado.....	45
Figura 11. Curva analítica (violeta cristal)	46
Figura 12. Estudo de massas do carvão ativado	47
Figura 13. Estudo de massas do biossorvente	47
Figura 14. Estudo do pH de adsorção do biossorvente.	48
Figura 15. Estudo do pH de adsorção do carvão ativado	48
Figura 16. Efeito do tempo sobre a remoção do corante VC pelo biossorvente	49
Figura 17. Efeito do tempo sobre a remoção do Corante VC pelo carvão ativado	50
Figura 18. Isoterma de Langmuir da adsorção do biossorvente com temperatura de 20°C.....	52
Figura 19. Isoterma de Freundlich da adsorção do biossorvente com temperatura de 20°C ...	52
Figura 20. Isoterma de Langmuir da adsorção do carvão ativado com temperatura de 20°C..	53
Figura 21. Isoterma de Freundlich da adsorção do carvão ativado com temperatura de 20°C	53
Figura 22. Isoterma de Langmuir para o biossorvente na temperatura de 40°C.....	54
Figura 23. Isoterma de Freundlich para o biossorvente na temperatura de 40°C	54
Figura 24. Isoterma de Langmuir para o carvão ativado na temperatura de 40°C.....	55
Figura 25. Isoterma de Freundlich para o carvão ativado na temperatura de 40°C.....	55
Figura 26. Isoterma de Langmuir para o biossorvente com temperatura de 60°C.....	56
Figura 27. Isoterma de Freundlich para o biossorvente com temperatura de 60°C.....	56
Figura 28. Isoterma de Langmuir para o carvão ativado com temperatura de 60°C	57
Figura 29. Isoterma de Freundlich para o carvão ativado com temperatura de 60°C....	57

LISTA DE SIGLAS, SIMBOLOS E ABREVIATURAS

BET	Área Superficial Específica
CA	Carvão Ativado
CEPEQ	Centro de Pesquisas em Química
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier
FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier
LCQM	Laboratório de Catálise e Química dos Materiais
PCZ	Ponto de Carga Zero
PIE	Ponto Isoelétrico
UESB	Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia
VC	Violeta Cristal

INTRODUÇÃO

A contaminação dos recursos hídricos tem sido um dos grandes problemas da sociedade moderna, tal problema é decorrente principalmente do elevado crescimento populacional e das atividades industriais (SILVA, 2012).

Dentre as atividades industriais que tem grande potencial poluente, o setor têxtil destaca-se em função do extenso parque industrial que gera grandes volumes de efluentes de composição extremamente heterogênea. Tais efluentes, quando não são corretamente tratados, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental. Os métodos de tratamentos desses efluentes, muitas vezes apresentam custo muito elevado e, em geral, por produzirem novos resíduos sem potencial de reaproveitamento, não proporcionam a solução definitiva do problema (KUNZ *et al*, 2002). Dessa forma, busca-se o desenvolvimento de processos que sejam mais eficientes, e que, ao mesmo tempo, possam emitir uma quantidade mínima de poluentes.

Com vistas à remoção de poluentes em meio aquoso, vários tratamentos são utilizados na indústria, desde tratamentos biológicos a tratamento físico-químicos (MOHAN *et al*, 2008). Entretanto, devido às desvantagens e inconvenientes dos tratamentos disponibilizados, a busca por tecnologias alternativas e mais eficientes se torna necessário. Alguns desses métodos alternativos que vêm sendo investigados são, por exemplo, eletrodialise, osmose reversa, ultrafiltração e a adsorção. A grande vantagem da adsorção sobre as outras é a baixa geração de resíduos, fácil recuperação das espécies adsorvidas e a possibilidade de reutilização dos adsorventes sem causar impactos ambientais (LIMA *et al*, 2008).

A adsorção é um fenômeno físico-químico de adesão essencialmente de superfície, observado quando um componente de uma fase líquida ou gasosa é transferido para a superfície de um sólido. No processo de adsorção ocorre a diminuição da energia livre superficial, liberando ou absorvendo uma quantidade definida de calor. Quando o fenômeno de adsorção é observado entre os componentes de um fluido e a superfície de materiais biológicos denomina-se biossorção. A biossorção tem ganhado credibilidade pelo reconhecimento da biomassa como um material adsorvente de baixo custo e abundante. A estrutura química da biomassa vegetal possui diferentes grupos funcionais, como carboxil, carbonil, cetona, sulfato, fosfato e amino, responsáveis pela biossorção (JESUS, 2012).

Diante da grande preocupação, do ponto de vista ambiental e econômico, em se utilizar os resíduos agrícolas gerados a partir dos processos produtivos e do consumo populacional para gerar novos produtos com agregação de valores, a proposta do presente trabalho foi utilizar cascas de amendoim para produção de adsorventes (biossorvente e carvão ativado) para aplicação na remoção de corantes orgânicos em meio aquoso.

1. Objetivos

1.1. Objetivo geral

Produzir adsorventes a partir da casca de amendoim oriundo de resíduo da agroindústria para remoção de corantes orgânicos em meio aquoso.

1.2 Objetivos específicos

- (i) Produzir e caracterizar biossorventes a partir da casca de amendoim;
- (ii) Produzir e caracterizar carvões ativados a partir da casca de amendoim;
- (iii) Avaliar e comparar a capacidade de adsorção dos materiais obtidos utilizando o corante violeta cristal;
- (iv) Determinar as isotermas de adsorção utilizando o corante violeta cristal;
- (v) Contribuir com a criação de um banco de dados sobre as características e aplicações de novos materiais produzidos a partir de resíduos agroindustriais.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. Reaproveitamento sustentável dos resíduos agrícolas.

Existe uma grande preocupação do ponto de vista ambiental, econômica e social em reaproveitar os grandes volumes de resíduos agrícolas que são gerados diariamente a partir dos processos produtivos e do consumo populacional. Tais resíduos, se não aproveitados, podem aumentar o potencial poluidor associado à disposição inadequada que, além da poluição de solos e de corpos hídricos, acarreta também problemas de saúde pública (ROSA, 2011).

No Brasil, mesmo com os avanços nos estudos de reaproveitamento dos resíduos agroindustriais, a biomassa residual de atividades agrícolas ainda é pouco aproveitada, sendo muitas vezes descartada para decomposição natural, gerando alguns passivos ambientais como a geração de gás carbônico e metano (DIAS *et al*, 2012). Dentre as culturas que mais geram resíduos na agricultura brasileira está o amendoim cuja estimativa para o ano de 2010 foi de 78.437 toneladas de cascas. Na Tabela 1 estão destacados os valores referentes à geração de resíduos de algumas culturas da agricultura brasileira.

Tabela 1. Geração de resíduos de amendoim, castanha-do-pará, babaçu

Tipo de extrativo	Geração de resíduo no ano de 2010 (t)
Amendoim (em casca)	78.437
Castanha- do- do Pará	56.500
Babaçú (amêndoa)	14.09016
Milho (em grãos)	11.378
Cevada (em grãos)	2.000
Café (em grãos)	2.688
Arroz (em casca)	18.000

Fonte: adaptado de Dias *et al* (2012)

Nesse contexto, a produção de diferentes carvões ativados, utilizando-se resíduos (cascas de amendoim), consiste numa alternativa interessante para obter materiais com

elevada área superficial para serem usados em diversas aplicações (SANTIAGO *et al.*, 2005).

2.1 Amendoim

O amendoim (*Arachishypogaea L.*) é uma leguminosa com processo especial de frutificação, denominado geocarpia, em que a flor aérea, após ser fecundada, produz um fruto subterrâneo. Suas flores são amarelas, agrupadas em número variável ao longo do ramo principal ou também dos ramos secundários, conforme a variedade ou o tipo vegetativo. Todas são potencialmente férteis e hermafroditas, autógamas, com baixa porcentagem de cruzamentos naturais (GONÇALVES *et al.*, 2004).



Figura 1. Amendoim (*Arachishypogaea L.*)
Fonte: Tudo sobre plantas; Portal do amendoim (2013).

No Brasil foram colhidas até o final da safra (2009/2010) cerca de 220 mil toneladas de amendoim, neste contexto o estado da Bahia ocupa o 7º lugar em produção e a 2ª maior área plantada entre todos os estados do país (SILVEIRA *et al.*, 2011), Sendo o estado com maior produção da região nordeste, com 62,1% do total, seguido por Sergipe (18%) e do Ceará (9,7%), que juntos são responsáveis por quase 90% do amendoim da Região. A Bahia mais que dobrou sua produção nos últimos quinze anos, porém, nunca deixando sua hegemonia. Em 2004, alcançou seu auge ao produzir mais de 12 mil toneladas (ETENE, 2011). A maior parte do amendoim baiano provém dos municípios do Recôncavo, principalmente de Maragogipe e Cruz das Almas, onde é cultivado basicamente por pequenos e médios produtores com áreas em torno de 20 hectares (BLOISI *et al.*, 2011), contudo em Barreiras, situado na região de cerrado, tem havido

grande crescimento da cultura nos últimos cinco anos, onde o amendoim é exportado para diversas regiões do Brasil (FILHO *et al*, 2010).

Dentre os subprodutos do processamento industrial do amendoim, pode-se destacar a casca, por ser um material fibroso e disponível em grande quantidade (AZZINI *et al*, 1983). Esse material se caracteriza quimicamente pelo seu alto teor de compostos lignocelulósicos que são os mais abundantes complexos orgânicos de carbono presentes na natureza os quais são constituídas, principalmente de três componentes: celulose, hemicelulose e lignina, como demonstrado na Tabela 2 (OLIVEIRA *et al*, 2010).

Tabela 2. Percentual de compostos lignocelulósicos da casca de amendoim

Composto	Teor (% <i>in natura</i>)
Hemicelulose	5,80
Celulose	45,86
Lignina	37,31

Fonte: adaptado de Oliveira e tal (2010).

Relatos da literatura destacam que alguns estudos foram realizados com a finalidade de aproveitar as cascas de amendoim na produção de papel, mas tais estudos mostraram que, por possuírem fibras muito curtas, esse material não é indicado para produzir papel com boas propriedades físico-mecânicas, a não ser em mistura com outras fibras longas (AZZINI *e tal*, 1983). Entretanto, uma alternativa para evitar o descarte desses resíduos seria sua utilização na produção de material com elevada área superficial, tendo em vista que estudos mostram que a superfície da casca do amendoim apresenta-se positiva ou negativa, dependendo do pH que se encontra, sendo o ponto isoelétrico em pH próximo a 4 (PERCINOTO, 2012) .

2.2 Carvão ativado

O carvão ativado (CA) é um material carbonáceo de estrutura porosa, apresentando uma pequena presença de heteroátomos, principalmente oxigênio, ligado aos átomos de carbono (NIEDERSBERG, 2012). Apresenta-se como um sólido predominantemente amorfo, na forma de pó ou granulado, que foi processado para desenvolver porosidade interna, aumentando a área superficial e o volume de poros (CLAUDINO, 2003). A

porosidade interna do CA é classificada de acordo com o tamanho dos poros (Figura 2), aqueles com diâmetro maior que 2 nanômetros são chamados de microporos são formados por fissuras devido à remoção completa ou parcial das lamelas gráficas durante a ativação da estrutura microcristalina do carbono ou devido ao alinhamento não paralelo dessas camadas, já os que possuem diâmetro entre 2 e 50 nanômetros são denominados mesoporos e têm formas menos regulares, compreendendo os vazios entre os cristalitos onde se localizavam os compostos voláteis e carbono não-grafitizado, aqueles que apresentam diâmetro maior que 50 nanômetros são designados macroporos também têm formas irregulares (SOARES, 1998).

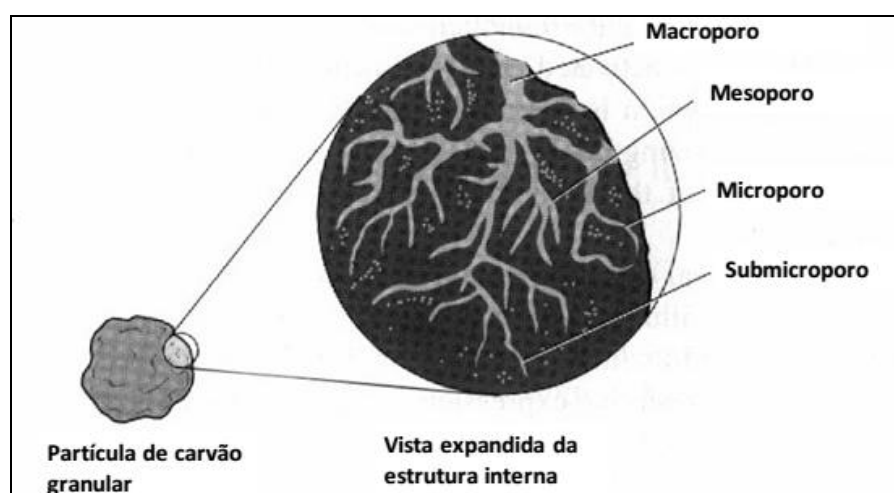


Figura 2. Vista esquemática da estrutura interna da superfície do carvão.
Fonte: Machado (2010)

A maior parte dos materiais carbonáceos possui certo grau de porosidade, com área superficial variando entre 10 e 15 m^2g^{-1} . No decorrer da ativação a área superficial aumenta com a oxidação dos átomos de carbono. Após a ativação, o carvão pode apresentar área superficial acima de 800 m^2g^{-1} (CLAUDINO, 2003). Para tanto é importante salientar que a porosidade do CA é condicionada, entre outros fatores, ao tipo de precursor carbonáceo e ao método de ativação usado que pode ser a ativação física ou a ativação química.

A ativação física é normalmente conduzida a partir da carbonização seguida pela ativação com vapor de água ou CO_2 , durante a carbonização o material é pirolisado para remover outros elementos presentes na composição da matéria-prima, assim, a ativação ocorre, em temperaturas entre 700°C - 1100°C, usando gases que abrem e desenvolvem a porosidade do material carbonizado (DIAS, 2007).

Já a ativação química é um método de uma única etapa, que consiste na carbonização em presença de um agente desidratante, como por exemplo, cloreto de zinco (ZnCl_2), ácido fosfórico (H_3PO_4), hidróxido de potássio (KOH), ácido sulfúrico (H_2SO_4) ou carbonato de potássio (K_2CO_3). Os agentes químicos ajudam a desenvolver a porosidade do CA, por meio de desidratação e degradação, a mistura do agente químico com o material carbonoso é, então, aquecida em temperaturas de $500^\circ\text{C} - 700^\circ\text{C}$. O uso de temperatura mais baixa, comparado ao método físico, é compensado pela interação entre os ativantes e o esqueleto carbonáceo. As principais vantagens do método químico são: o maior rendimento, temperatura mais baixa de ativação (menor gasto de energia), menor tempo de ativação e, geralmente, poros mais abertos, adequados para a adsorção de moléculas grandes. Entre as desvantagens estão os gastos com ativadores e a necessidade de realizar um estágio adicional de lavagem para remover o agente químico (DIAS, 2007).

O carvão ativado tem uma estrutura química que influencia fortemente a capacidade de adsorção e está associado com uma quantidade apreciável de outros átomos tais como oxigênio e hidrogênio, mas pode também conter átomos de cloro, nitrogênio e enxofre, derivados do material bruto, do processo de ativação para a produção do carvão ou de um pós-tratamento específico. Estes átomos estão quimicamente ligados nas bordas das folhas de aromáticos e formam compostos na superfície ou sistemas de anéis heterocíclicos, se eles estiverem incorporados entre dois átomos de carbono. Alguns dos grupos de oxigênio superficiais encontrados sobre o carvão ativado são esquematicamente representados na Figura 3 (RODRÍGUEZ, 1998).

Os carvões apresentam um caráter ácido-base, desenvolvido como resultado da oxidação da superfície e dependente do histórico de sua formação e da temperatura na qual foi oxidado. As estruturas superficiais de oxigênio são, geralmente, muito estáveis, mesmo sob vácuo, em temperaturas abaixo daquela em que ocorre sua formação. Entretanto, quando estes são aquecidos em temperaturas mais altas, se decompõem para produzir CO_2 e H_2O em temperaturas mais baixas e em CO e H_2 em temperaturas mais altas (BANSAL *et al*, 1988).

Portanto, os carvões ativados são os adsorventes mais utilizados para a remoção de corantes a partir de águas residuais devido à sua grande área de superfície, natureza microporosa, e a capacidade de adsorção elevada.

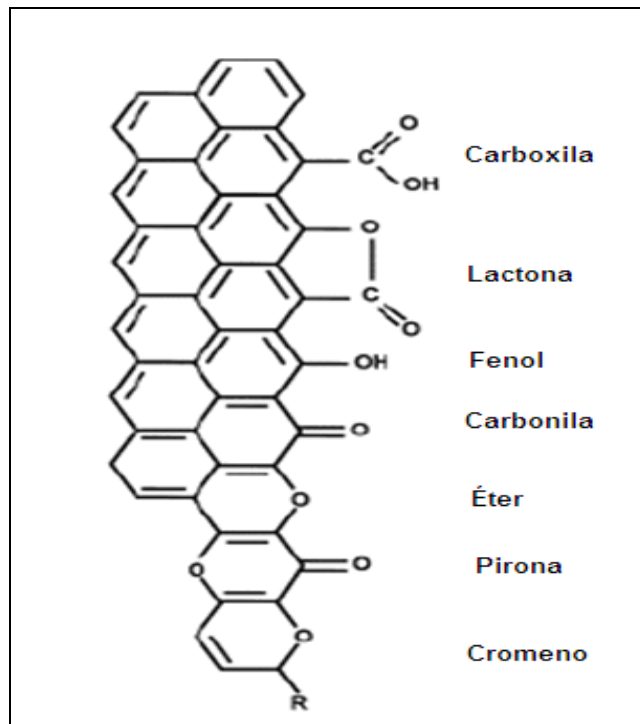


Figura 3. Principais grupos funcionais encontrados na superfície dos carvões.
 Fonte: Fernandes (2005).

2.3 Corantes

São substâncias de coloração intensa de origem natural ou sintética que podem ser fixadas a diversos substratos transmitindo a eles a sua cor característica, sendo que uma das suas principais aplicações encontra-se no tingimento de tecidos (GOMES *et al*, 2010). Os corantes diferem-se dos pigmentos no que se refere à solubilidade, pois pigmentos são caracterizados por serem praticamente insolúveis no meio nos quais eles são aplicados. Já, os corantes são aplicados em vários substratos provenientes de um líquido, onde são completamente ou parcialmente solúveis (ZOLLINGER, 1991).

Os corantes costumam ser classificados de acordo com a sua estrutura e a maneira como se fixam à fibra. Eles podem ser ácidos, básicos, azoicos, diretos, dispersos, mordentes, reativos, sulfurosos, à tina ou a cuba. Cada uma dessas classes tem um poder de fixação em determinada fibra (BELTRAME, 2006):

- Corantes ácidos** correspondem a um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. Estes grupos substituintes ionizáveis tornam o corante solúvel em água, e têm vital importância no método de aplicação do corante

em fibras protéicas (lã, seda) e em fibras de poliamida sintética (GUARATINI *et al*, 1999).

- b) **Corantes básicos** possuem grupos cromóforos amino, e sais de bases cloradas sendo denominados corantes catiônicos (BELTRAME 2006; ALMEIDA 2006).
- c) **Corantes Azóicos** são compostos coloridos, insolúveis em água, que são realmente sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. Nesse processo a fibra é impregnada com um composto solúvel em água, conhecido como agente de acoplamento (e.g. naftol) que apresenta alta afinidade por celulose. A adição de um sal de diazônio provoca uma reação com o agente de acoplamento já fixado na fibra e produz um corante insolúvel em água (GUARATINI *et al*, 1999).
- d) **Corantes Diretos** são corantes solúveis em água os quais se ligam às fibras a partir de interações Van der Waals. Estes corantes caracterizam-se por possuir mais de que um grupo azo em sua estrutura (ALMEIDA, 2006).
- e) **Corantes Dispersos** são corantes insolúveis em água aplicados através de suspensão. Durante o processo de tintura, o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa sobre acetato de celulose, nylon, polyester e poliacrilonitrila (ALMEIDA, 2006).
- f) **Corantes mordentes** são corantes naturais obtidos a partir de substâncias de origem animal ou vegetal (DIAS 2012; CERVELIN 2010).
- g) **Corantes Reativos** contém um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxiladas fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com grupos amino das poliamidas (GUARATINI *et al*, 1999).
- h) **Corantes Sulfurosos:** são corantes que após a aplicação se caracteriza por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos os quais são altamente solúveis em água (ALMEIDA, 2006). São, portanto, responsáveis por tonalidades

de cores mais escuras como preto e azul marinho e apresentam um elevado teor de sulfuretos (DIAS, 2013).

- i) **Corantes à Tina ou a cuba** são insolúveis em água e podem ser convertidos em compostos leuco-solúveis por ação de um meio alcalino (NaOH) e agente redutor, como o hidrossulfito de sódio (SOARES, 1998).

Na Figura 4 estão destacadas as estruturas químicas de alguns corantes têxteis.

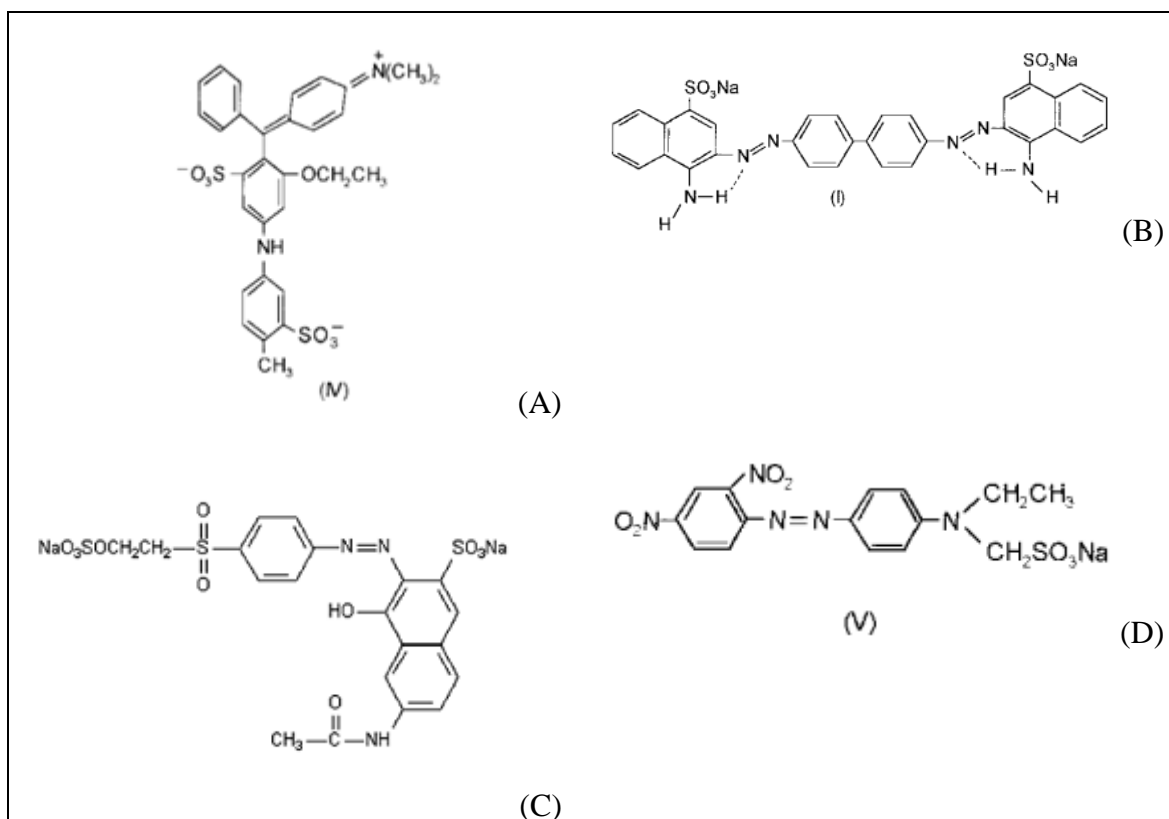


Figura 4. Estrutura química de alguns corantes têxteis: Corante ácido violeta (A), corante direto vermelho congo (B), corante laranja reativo 16 (C) e corante dispersivo vermelho de Ionamina KA.

Fonte : Guaratini *et al* (2000)

2.4 Corante Violeta Cristal (VC)

O corante violeta cristal (Figura 4) pertence à classe dos corantes catiônicos e é largamente empregado em processos de tingimento de materiais que possuem grupos com características aniônicas (couros, papel e fibras acrílicas). Esse corante também é utilizado em quantidades moderadas em formulações de desinfetantes, pois o mesmo possui

atividade antisséptica e antimicótica. É usado também em cirurgia plástica, dermatologia e em medicina estética para demarcação da pele. No Brasil é encontrado também em rações para aves, assim como para carimbar cortes de carne em matadouros (MORI *et al*, 2009).

Muito utilizado com diferentes finalidades, o corante violeta cristal, assim como todos os corantes comerciais, não são completamente absorvidos nos processos industriais e seus resíduos são descartados nos meios aquosos (SILVA, 2012).

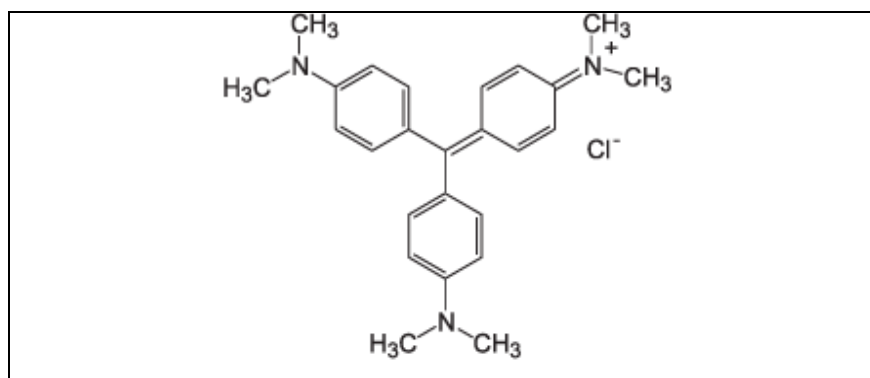


Figura 5. Estrutura química do Corante Violeta Cristal.

2.5 Processos de tratamento de efluentes

De acordo com ZANONI *et al* (2001) vários métodos de tratamentos de efluentes têm sido desenvolvidos, entretanto todos têm especificidade pois cada corante apresenta estrutura e propriedades físico-químicas próprias e envolve diferentes componentes nos processos de tintura, fixação da cor e lavagem final, tornando o efluente uma matriz colorida e altamente complexa.

2.5.1 Processos Biológicos.

Muitos microrganismos como bactérias, algas e fungos são capazes de acumular e degradar diferentes poluentes. Desta forma, alguns métodos de biodegradação, tais como descolorização por fungos, algas e bactérias, degradação microbiológica, adsorção por biomassa microbiológica e sistemas de biorremediação, são frequentemente aplicados para tratamento de efluentes industriais (IMMICH, 2006). As lamas ativadas são um dos tratamentos convencionais mais usados pela indústria têxtil no tratamento de efluentes. Entretanto, a desvantagem deste tratamento encontra-se no fato de se gerarem lamas que necessitam também de ser tratadas (FERNANDES *et al*, 2010).

2.5.2 Processos Químicos

Os Processos químicos mais utilizados no tratamento de efluentes industriais são: coagulação ou floculação combinados com flotação e filtração, oxidações convencionais por agentes oxidantes e ozonização. Entretanto, apesar de sua eficácia, todos os métodos químicos supracitados, geralmente são muito caros, porque geram lodos, que é outro resíduo que posteriormente necessitará ser tratado. Somados a esses fatores ainda existe a possibilidade de um problema de poluição secundária aparecer devido ao excessivo uso de produtos químicos (PINTO, 2012).

2.5.3 Processos Físico-Químicos

Os principais processos de tratamento físico-químico são: coagulação, flotação e sedimentação, eles apresentam elevada eficiência na remoção de material particulado e são empregados com a finalidade de remover os organismos patogênicos e as substâncias químicas orgânicas ou inorgânicas existentes na água e nos efluentes domésticos e industriais (NEVES, 2011). Entretanto, se mostram poucos eficientes na remoção de cor e dos compostos orgânicos dissolvidos. Melhores resultados são encontrados com os processos de adsorção em carvão ativado, contudo a adsorção de corantes de caráter catiônico é limitada devido à superfície química do carvão normalmente ser positiva (KUNZ, 2002).

2.5.4 Adsorção

A adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida, onde o material inicial a ser adsorvido é o adsorbato e o material sólido onde ocorre a adsorção é chamado de adsorvente (BARROS, 2004). Caracteriza-se por ser um método simples que vem sendo bastante estudado para o tratamento de efluentes industriais. No processo de adsorção de corantes as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente.

Três etapas estão envolvidas nesse processo: primeiro o corante migra através da solução para a superfície exterior das partículas do adsorvente, depois o corante move-se dentro dos poros das partículas e, então ele é adsorvido nos sítios no interior da superfície das partículas do adsorvente (CARVALHO, 2010; SANGHI *et al*, 2002; ALLEN *et al.*, 1989).

Dentre as forças envolvidas na adsorção física incluem as forças de Van der Waals e interações eletrostáticas. Entretanto, as interações de Van der Waals estão sempre presentes no processo diferentemente das contribuições eletrostáticas que só são significativas no caso de adsorventes que possuem estrutura iônica (BARROS, 2004).

A adsorção pode ocorrer tanto por mecanismos físicos, adsorção física ou fisissorção, quanto por mecanismos químicos, adsorção química ou quimissorção, sendo que elas podem ocorrer separadamente ou em alguns casos de maneira simultânea (VALENCIA, 2007).

(i) Adsorção Física

Ocorre quando forças de atração das moléculas do fluido são menores que as forças de atração entre as moléculas do fluido e a superfície do sólido. Portanto, moléculas do fluido aderem-se à superfície do sólido estabelecendo o equilíbrio entre o fluido adsorvido e o restante que permaneceu na fase líquida (FERNANDES, 2008). Esse tipo de adsorção é um fenômeno reversível, exotérmico que ocorre por forças de atração fracas, porém de longo alcance entre as moléculas do fluido adsorbato e as moléculas do adsorvente (VALENCIA, 2007).

(ii) Adsorção Química

Adsorção química ou Quimissorção é o resultado da interação química entre o sólido e a substância adsorvida (IMMICH, 2006). Esse processo acontece, devido a transferência de elétrons, equivalente à formação de ligações químicas entre o adsorbato e a superfície do sólido. Esse tipo de Adsorção é frequentemente irreversível. Em relação ao calor de adsorção é correto afirmar que é da mesma ordem de grandeza dos calores de reação. Portanto, na adsorção física podem formar-se camadas moleculares sobrepostas, enquanto que na adsorção química se forma uma única camada molecular adsorvida (FERNANDES, 2008). Outras diferenças entre os dois tipos de adsorção estão representado na Tabela 3 (FERNANDES, 2005).

Tabela 3. Diferenças entre adsorção Física e a adsorção Química

Adsorção Física	Adsorção Química
Causada por forças fracas como interações de Van der Waals.	Causada por forças fortes da mesma ordem de grandeza de uma reação química
Não há transferências de elétrons.	Há transferências de elétrons.
Baixa entalpia de adsorção.	Elevada entalpia de adsorção em torno de 40 - 120 kJ mol ⁻¹ .
Adsorção não específica.	Adsorção específica e seletiva.
O processo de adsorção ocorre de forma reversível.	O processo de adsorção ocorre de forma irreversível.
Adsorção ocorre de forma rápida.	Adsorção ocorre de forma lenta
Adsorvente quase não é afetado.	Adsorvente altamente modificado na superfície
Adsorção em multicamadas.	Adsorção em monocamada.
Adsorção ocorre em temperaturas abaixo da temperatura crítica.	Adsorção ocorre também em elevadas temperaturas.

Fonte: Adaptado de FERNANDES (2005).

Existem alguns fatores que afetam o processo de adsorção em carvão ativado dentre esses fatores destacam-se: as características do carvão (distribuição e volume dos poros, área superficial) e condições operacionais (vazão, tempo de contato, pH, temperatura, pressão, concentração do contaminante e teor de sólidos suspensos no afluente). A Tabela 4 destaca outros fatores que afetam o processo de adsorção (FLORIDO, 2004).

Tabela 4. Fatores que afetam na adsorção

FATORES	EVENTOS
Solubilidade	Quanto menor a solubilidade melhor a Adsorção
Polaridade	Quanto menor a polaridade melhor será a adsorção
Estrutura Molecular	Os compostos que apresentam cadeias mais ramificadas apresentam melhor adsorção.
Peso molecular	As moléculas maiores apresentam melhor adsorção.
Átomos de carbono	As ligações insaturadas apresentam uma melhor adsorção que ligações saturadas.

Fonte: Adaptado de FLORIDO (2004).

As propriedades do carvão ativado influenciam a taxa e a capacidade de adsorção sendo necessário levá-las em conta na seleção e na avaliação do desempenho do carvão. Assim para uma boa compreensão do fenômeno da adsorção em carvão ativado faz-se necessário conhecer as propriedades físico-químicas do material adsorvente (FLORIDO, 2004).

2.5.4.1 A natureza dos adsorventes

De acordo com Bandeira (2007), para ser atrativo comercialmente, um adsorvente deve possuir as seguintes características: Apresentar grande área superficial interna que seja acessível através dos poros, ser capaz de ser facilmente regenerado, não deve envelhecer rapidamente, isto é, perder a sua capacidade adsorvente ao longo de uma reciclagem contínua e ser mecanicamente resistente.

2.4.5.2 Cinética de adsorção

Esse processo depende da velocidade relativa entre quatro etapas sucessivas demonstrada na Figura 5.

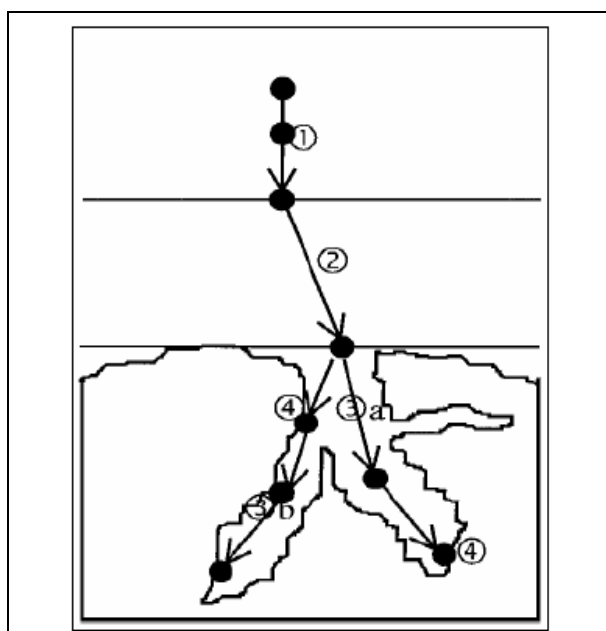


Figura 6 - Etapas da cinética de adsorção.
Fonte: VIZCARRA, (2007).

A Primeira etapa (ponto 1) envolve o movimento da substância a ser adsorvida através do seio da solução líquida para a camada filme fixo de líquido presente ao redor da partícula sólida do

adsorvente. A segunda etapa (ponto 2) corresponde ao transporte do adsorbato por difusão, através da camada filme fixo, até a entrada dos poros do adsorvente; na terceira etapa (ponto 3) ocorre a difusão interna e a quarta etapa (ponto 4) envolvendo vários mecanismos, tais como: adsorção física, adsorção química, troca iônica, precipitação, complexação (VIZCARRA, 2007).

2.5.4.2 Isotermas de Adsorção

As Isotermas de adsorção são importantes para a descrição de como o adsorbato irá interagir com um adsorvente, sendo fundamentais no processo de escolha do melhor adsorvente (ARMED *et al*, 2012). Existem vários tipos de isotermas de adsorção com vários mecanismos e equações propostas das quais destacam-se: a de Langmuir e a de Freundlich.

(i) Isotermas de Langmuir

Esse modelo baseia-se na ideia de que as moléculas do adsorbato são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios livres, definidos e localizados. Portanto, o ponto máximo de adsorção corresponde à monocamada saturada de moléculas de soluto na superfície do adsorvente, sem que haja qualquer interação lateral entre as moléculas adsorvidas (CARVALHO, 2010). O modelo de isotermas de Langmuir está representado na Equação 1.

$$q_e = \frac{K_L Q_0 C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

Onde:

q_e = a quantidade de corante adsorvido por grama de adsorvente em condições de equilíbrio (mg g^{-1});

K_L = constante isoterma de Langmuir (L mg^{-1});

Q_0 = capacidade máxima cobertura monocamada (mg g^{-1});

C_e = concentração de equilíbrio do adsorbato (mg L^{-1}).

Entretanto, as isotermas de Langmuir podem ocorrer de forma linear e não linear. Todavia, para obtenção de linearidade nas isotermas faz-se necessário a aplicação da Equação 2, que é a mais utilizada para verificar a aplicabilidade da teoria.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 K_L} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (2)$$

As falhas encontradas na isoterma de Langmuir, em sua maioria, atribuídas à heterogeneidade da superfície, não impedem que a equação se ajuste razoavelmente bem aos dados experimentais de muitos sistemas. Portanto, as características essenciais da isoterma de Langmuir podem ser explicadas em termos de um fator de separação adimensional R_L , definido pela Equação 3 (FERNANDES, 2008).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L Q_0} \quad (3)$$

Esta equação permite identificar o perfil da isoterma demonstrando se o processo ocorreu de forma favorável ou desfavorável através do fator adimensional R_L . O processo é considerado favorável quando ($0 < R_L < 1$), desfavorável quando ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$) e irreversível quando ($R_L = 0$) (KUSVURAN, 2005, DIAS, 2013).

(ii) Isotermas Freundlich

O modelo de isoterma de Freundlich, é muito utilizado para descrever sistemas heterogêneos e está representada pela Equação 4.

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (4)$$

Onde

q_e = a quantidade adsorvida de corante no equilíbrio (mg g^{-1});

C_e = a concentração do adsorbato (corante) no equilíbrio (mg L^{-1}), K_f ($\text{mg g}^{-1}; \text{mg L}^{-1}$) é a constante de Freundlich, relacionada à capacidade de adsorção; n na equação é uma constante que representa a intensidade do processo de adsorção.

Por descrever processos de adsorção em superfícies heterogêneas, considera-se que os sítios de adsorção possuem energias de adsorção diferentes, que apresentam variação em função da cobertura da superfície. Quando o valor do expoente $1/n$ para este modelo é igual a 1, a adsorção é considerada linear, com energias de adsorção idênticas em todos os sítios. Quanto maior o valor de $1/n$, mais forte é a interação entre o adsorvente e o adsorbato. A maioria dos valores de $1/n$ é menor que 1, caracterizando adsorção favorável.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Catálise e Química dos Materiais (LCQM), localizado no Centro de Pesquisas em Química (CEPEQ) da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia (UESB), no Campus Juvino Oliveira, Itapetinga, BA, durante o período de novembro de 2012 a outubro de 2013.

3. Coleta e tratamento da casca do amendoim (biomassa)

As cascas do amendoim foram adquiridas na central de abastecimento da cidade de Itapetinga- Bahia. Após a coleta, os resíduos foram secos ao sol por cerca de 3 horas para a perda de umidade. Em seguida as amostras foram trituradas em um moinho de facas e depois peneiradas separando partículas menores que 2 mm. O pó produzido nesta etapa foi denominado biossorvente.

3.1 Produção do carvão ativado

3.1.1 Impregnação do resíduo da casca do amendoim

O pó produzido na etapa anterior foi submetido a um processo de impregnação antes da etapa de carbonização. Nesse processo, utilizou-se uma massa pulverizada do material carbonáceo onde foi impregnada com agente de ativação carbonato de sódio (Na_2CO_3) umedecido com água destilada em uma razão de impregnação (R_i) de 2,0 (R_i = massa do ativante/massa do material de biomassa seco e pulverizado). Neste processo, pesou-se em um béquer uma massa de $100,00\text{g} \pm 0,01\text{g}$ do material carbonáceo pulverizado e impregnado com $200,00\text{g} \pm 0,01\text{g}$ de Na_2CO_3 pesados em balança analítica AUX 220 - Shimadzu.

Posteriormente o material foi umedecido aos poucos com água destilada até distribuição uniforme do agente de ativação no material carbonáceo. A mistura contendo o agente de ativação foi aquecida por 12 h a 60°C , sob rotação de 40 rpm em Rotaevaporador RV BASIC – IKA sem o uso do vácuo. Em seguida, a mistura foi aquecida por mais 2h a 90°C e rotação de 20 rpm no mesmo rotaevaporador agora com o uso do vácuo. Posteriormente, as amostras foram secas a 110°C , em estufa, por 20 h, e armazenadas em dessecador.

3.1.2 Carbonização

Após a secagem em estufa, os materiais secos produzidos na etapa anterior foram colocados em celas de vidro e carbonizadas, sob fluxo de nitrogênio de $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ em uma mufla 3P-S 3000 – EDG com rampa de aquecimento $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ com um tempo de residência de 120 minutos em temperatura a 700°C . Após este período, com rampa de resfriamento $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, o carvão resfriou, sob fluxo de nitrogênio de $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ até a temperatura ambiente e logo em seguida foram armazenados em frascos hermeticamente fechados.

3.1.3 Processo de lavagem do carvão

Para lavagem do carvão, foi preparada uma solução 2,5% (m/v) de HCl. As amostras de carvão foram lavadas com ácido clorídrico e com água destilada para retirar todo o agente ativante do carvão visando neutralizar o pH do carvão em suspensão analisando o pH da água de lavagem.

Primeiro o carvão foi colocado em contato com o a solução HCl 2,5% (m/v) por cerca de 20 minutos, em seguida por filtração a vácuo, foi medido o pH da água de lavagem com auxílio de um pH-metro W3B Engineering, logo após foram feitas várias lavagens com água quente e com água fria, até que o pH da água de lavagem atingisse valores entre 6,5 e 7,0. Após a lavagem o material foi levado à estufa para secar a 110°C em um período de 4 horas sendo em seguida armazenada em frascos hermeticamente fechados e acondicionada em dessecador.

3.2 Caracterização dos materiais

3.2.1 Biossorvente

3.2.1.1 Composição química

A composição química do biossorvente baseou-se na determinação dos principais constituintes químicos presentes na estrutura da biomassa. Nesse sentido, foram quantificados os teores de umidade, cinzas, proteína bruta e gordura total. Os experimentos para determinação dos teores de umidade, cinzas e proteína bruta foram conduzidos de acordo com as normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2004). Para determinação do teor de gordura total foi adotada a metodologia descrita por Bligh & Dyer (1959).

(i) Umidade

A determinação da umidade das amostras se deu mediante método gravimétrico. Um cadinho de porcelana foi previamente calibrado e seco em estufa de marca Quimis a 105 °C por três horas. Então foram pesados 2,00 g de amostra e transferidos para cadinho. O cadinho com a amostra foi levado à estufa a 105 °C durante 24 horas. Sendo os resultados expressos em porcentagem (%).

(ii) Cinzas

O teor de cinzas foi avaliado colocando-se o cadinho remanescente da determinação de umidade em mufla a 600 °C. Após o período de 6 horas o cadinho foi retirado e pesado.

(iii) Proteína Bruta

A concentração de proteína bruta foi determinada através do método Kjeldahl. Para a solução digestora foram utilizadas solução de ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄) acrescida de sulfato de sódio e sulfato de cobre. Após a digestão, as amostras foram alcalinizadas mediante a adição de solução de hidróxido de sódio a 50% e destiladas em digestor TECNAL. Frascos de Erlenmeyer contendo ácido bórico receberam a solução destilada, então, titulada com solução de ácido clorídrico 0,1 mol/L.

(iv) Gordura Total

Para análise de gordura total foi utilizado o método Bligh e Dyer. Esse método utiliza a mistura de três solventes, clorofórmio, metanol e água. A amostra foi misturada com o metanol e clorofórmio que estavam numa proporção formando uma só fase com a amostra. Adicionou-se mais clorofórmio e água promovendo a formação de duas fases distintas, uma de clorofórmio, contendo lipídios, e outra de metanol mais água, contendo substâncias não lipídicas. A fase do clorofórmio com a gordura foi isolada e, após a evaporação do clorofórmio em Evaporador Rotativo MARCONI modelo MA 120, obteve-se a quantidade de gordura por pesagem.

3.2.1.2 Espectroscopia no infravermelho

Os espectros no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi obtido utilizando um Espectrômetro FTIR ALPHA-T da Bruker, com uma faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} .

3.2.1.3 Análise térmica

Foram obtidas curvas de análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA). As curvas TG foram obtidas em uma Termobalança (Shimadzu TGA-50), com razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera dinâmica de ar, com massa aproximadamente de 5 mg em cadinho de platina no intervalo de temperatura de 28 – 900 $^{\circ}\text{C}$. As curvas TG das amostras foram obtidas para verificar o perfil da decomposição térmica.

As medidas de DTA foram conduzidas em um equipamento da Shimadzu DTG 60-A. Os experimentos foram realizados nas seguintes condições de operação: Taxa de aquecimento 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, vazão de nitrogênio gasoso 50 mL/min, desde a temperatura de 30 $^{\circ}\text{C}$ até 1000 $^{\circ}\text{C}$.

3.2.2 Carvão ativado

3.2.2.1 Determinação do pH em suspensão

O pH em suspensão foi determinado de acordo com o método descrito por Moreno *et al* (1993), pesando-se em um béquer uma massa de 0,1g do carvão que posteriormente foi colocada em contato com 10mL de água deionizada, então a mistura foi aquecida por cerca de 5 minutos e deixada resfriar até a temperatura ambiente, em seguida foi adicionada à mistura mais 10mL de água deionizada e por fim foi medido o pH em suspensão.

3.2.2.2 Método de Boehm

O método de titulação de Boehm é um método bastante utilizado para medir a quantidade de grupos carboxílicos, fenólicos, lactonas, carbonilas, cromonas, éteres e pironas presentes na superfície do carvão ativado. Estes grupos reagem com diferentes bases em uma típica reação de neutralização: ácidos carboxílicos podem ser neutralizados pela reação com bicarbonato de sódio (NaHCO_3); ácidos carboxílicos e lactonas são

neutralizados com carbonato de sódio (Na_2CO_3) e todos estes grupos mais os fenóis podem ser neutralizados por hidróxido de sódio (NaOH). O número de sítios com caráter básico pode ser avaliado utilizando-se ácido clorídrico (HCl) (GUILARDUCI *et al.*, 2006).

(i) Determinação dos grupos básicos

Pesou-se em um béquer uma massa de aproximadamente 0,1540 g do carvão, e foi adicionada à massa, 50,00 mL da solução padronizada HCl $0,112 \text{ molL}^{-1}$. O béquer foi fechado com filme plástico e agitado com auxílio de um agitador magnético por 24 h, à temperatura ambiente. Após este período, a amostra foi centrifugada por 10 minutos. Uma alíquota de 10,00 mL foi retirada da mistura e transferida para um erlenmeyer de 250 mL com 5 gotas da solução de fenolftaleína 1% em seguida a alíquota foi titulada com uma solução padronizada de NaOH $0,111 \text{ molL}^{-1}$. As análises foram realizadas em triplicata, a titulação do branco foi realizada em duplicata. Os grupos básicos na superfície do carvão foram determinados aplicando a Equação 05.

$$G_{\text{básicos}} = \frac{V_t N_b (V_b - V_{am})}{V_{al}} \quad (5)$$

Onde:

V_b e V_{am} = volumes da solução padrão NaOH $0,111 \text{ molL}^{-1}$ gastos na titulação da amostra e na titulação do branco (mL).

V_t = volume do HCl $0,112 \text{ molL}^{-1}$ adicionado a amostra (mL).

V_{al} = volume da alíquota retirada após centrifugação (mL).

N_b = concentração de NaOH (molL^{-1}).

(ii) Determinação dos grupos ácidos

Utilizando o método de Boehm, os grupos funcionais ácidos foram determinados pesando três amostras, cada uma delas com uma massa de 0,102 g do carvão e colocadas em erlenmeyers de 250 mL contendo 50,00 mL de uma solução padronizada de hidróxido de sódio (NaOH), carbonato de sódio (Na_2CO_3) e bicarbonato de sódio (NaHCO_3), cada uma destas soluções com concentrações $0,1 \text{ molL}^{-1}$. Os erlenmeyers contendo as

respectivas amostras foram fechados com filme plástico e agitados com auxílio de agitadores magnéticos por aproximadamente de 24 h, à temperatura ambiente. Após este período, as amostras foram centrifugadas por 10 minutos. Uma alíquota de 10,00 mL foi retirada de cada uma das amostras e transferidas para erlenmeyers de 250 mL com um excesso de HCl 0,112 molL⁻¹. Em seguida, as amostras foram fervidas e resfriadas até atingir a temperatura ambiente, e então foram adicionadas 5 gotas da solução de fenolftaleína 1%. As alíquotas foram tituladas por retorno com uma solução padronizada de NaOH 0,112 molL⁻¹. Às alíquotas contendo carbonato de sódio e bicarbonato, foram adicionados 20 mL de HCl. As análises foram realizadas em triplicata, a titulação do branco foi realizada em duplicata. Os grupos funcionais ácidos na superfície do carvão foram determinados aplicando a Equação 4, onde V_T é o volume da solução de NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, os termos V_b e V_{am} entre parênteses terão as suas posições trocadas na Equação.

3.2.2.3 Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ)

O ponto de carga zero (PCZ) é definido como o pH em que a superfície do carvão possui carga neutra. A metodologia empregada para sua determinação é denominada “experimento dos 11 pontos” (REGALBUTO *et al.*, 2004). Para determinação do PCZ, misturou-se 50 mg dos adsorventes com 50 mL de solução aquosa com valores de pH variando de 1,0 a 12 e intervalo de uma unidade entre os pontos. Em seguida mediu-se o pH final. O PCZ foi obtido na faixa onde se observou o efeito tampão, ou seja, onde o pH não variou.

3.3 Ensaio de Adsorção

3.3.1 Preparo da solução de violeta cristal (VC)

Foi preparada 500 mL de solução estoque de violeta cristal 2000 mg.L⁻¹ com a finalidade de obter diversas soluções com concentrações distintas a partir de uma mesma solução estoque. Estas soluções com concentrações diferentes foram obtidas por meio de diluição. Após o preparo da solução estoque, esta foi armazenada em frasco escuro para evitar decomposição a partir da incidência da luz.

3.3.2 Estudo de massa

O estudo de massa teve por finalidade detectar a eficiência do material em adsorver um determinado adsorbato, analisando qual a massa mínima do adsorvente necessária para adsorver com a máxima eficiência esse adsorbato.

(i) Construção da curva analítica

Para os estudos de massa foram realizadas varreduras de absorvância para detectar a faixa espectral de absorção do azul de metileno, em seguida, foram preparadas soluções por meio de diluição da solução estoque de VC com diferentes concentrações. Os valores das concentrações foram determinados de modo a manter a faixa linear da relação entre a absorvância e a concentração do VC, favorecendo a lei de Lambert Beer. Utilizando um espectrofotômetro (UV/Vis) com comprimento de onda 583nm, foram detectadas as absorvâncias nas diferentes concentrações e determinada a concentração residual do azul de metileno após o processo de adsorção, para, deste modo, determinar o percentual de remoção.

(ii) Adsorção do violeta cristal em diferentes massas

Foram pesadas diferentes massas do carvão e colocadas em tubos de ensaio em contato com 10 mL de uma solução 100 mg.L⁻¹ de VC deixando sob agitação por 24 h com uma rotação de 30 rpm. Após agitação as amostras foram deixadas em repouso por aproximadamente 2 h. Em seguida, foi retirado o sobrenadante e centrifugado por 30 min. Com auxílio de uma pipeta de Pasteur, foi retirado com cuidado o sobrenadante após a centrifugação de forma a não dispersar o carvão decantado e evitar qualquer possível interferência na leitura.

A leitura da absorvância foi realizada utilizando o espectrofotômetro (UV/Vis), com comprimento de onda 583nm e o percentual removido foi calculado de acordo com a Equação 6 .

$$\% \text{ removido} = \frac{(C_0 - C_e) \cdot 100}{C_0} \quad (6)$$

Onde:

C_o = Concentração inicial do adsorbato (mg.L^{-1})

C_e = Concentração do adsorbato no equilíbrio (mg.L^{-1})

3.3.3 Determinação do pH de adsorção

Para determinar o melhor pH de adsorção foi utilizado 30,50 mg de cada adsorvente e preparou-se uma suspensão com 10 mL da solução de VC $100,00 \text{ mg.L}^{-1}$, sendo ajustado o pH nas faixas (2, 4, 6, 7, 8, 10 e 12), com solução de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. O sistema ficou sob agitação com uma rotação de 30 rpm por 12 h, para deste modo garantir o equilíbrio entre as duas fases (adsorvente/adsorbato), após esse processo, mediu-se a absorvância utilizando o espectrofotômetro (UV/Vis), com comprimento de onda 583nm e foi calculado o percentual removido, aplicando a Equação 6. O melhor pH de adsorção foi analisado com base no melhor percentual de remoção.

3.3.4 Estudos cinéticos

Para a determinação do tempo necessário para alcançar o equilíbrio de adsorção, foi utilizada a massa previamente estudada e descrita no item 4.4.2. Pesou-se 30,8 mg do biossorvente e 30,3 mg do carvão ativado e colocou-se em contato com 5,0 mL da solução de $200,00 \text{ mg.L}^{-1}$ VC para os respectivos materiais, para cada solução foi ajustado o pH. As soluções contendo os adsorventes foram deixados sob agitação a 30 rpm em temperatura de 25°C em períodos de 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 e 180 min. Em cada intervalo de tempo foi realizada a leitura da absorvância com auxílio do espectrofotômetro (UV/Vis), utilizando o comprimento de onda 583nm e aplicando a Equação 6. Este estudo teve por finalidade detectar o tempo necessário em que as duas fases (adsorvente/adsorbato) atingiram o equilíbrio.

3.3.5 Isotermas de adsorção

A partir dos estudos das isotermas de adsorção foram determinados os parâmetros termodinâmicos de adsorção onde foram utilizadas curvas de equilíbrio variando a temperatura (20, 40, 60°C), para os dois adsorventes estudados. Os estudos das isotermas de Langmuir e Freundlich, foi realizada utilizando 30,8 mg do biossorvente e 30,8 mg do carvão ativado em 10mL de diferentes concentrações da solução de VC variando entre 10 mg.L^{-1} a 100 mg.L^{-1} , deixando o material sob agitação a 30 rpm por tempo determinado no

estudo cinético para cada adsorvente específico após ajustado o pH com solução padronizada de HCl 0,1 mol.L⁻¹ e NaOH 0,1 mol.L⁻¹. O processo de adsorção ocorreu em tubos de ensaio fechados, adaptados em uma bomba rotativa para favorecer uma total distribuição e contato da superfície do adsorvente com o adsorbato. Após atingido o equilíbrio, as amostras foram centrifugadas, e uma alíquota do sobrenadante foi retirada com cuidado de forma a não haver perturbação no sistema e dispersão do carvão, e realizada a leitura da absorbância utilizando o espectrofotômetro (UV/Vis), com comprimento de onda 583nm. A quantidade de VC adsorvida foi calculada aplicando a Equação 7.

$$q = \frac{VC_{in} - VC}{m_{ads}} \quad (7)$$

onde:

q = a capacidade adsortiva em equilíbrio (mg g⁻¹);

V = o volume da solução (L);

C_{in} = a concentração inicial da solução (mg L⁻¹);

C = a concentração da solução em equilíbrio (mg L⁻¹);

m_{ads} = massa do adsorvente (g).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. Caracterização do biossorvente

4.1 Composição Química

O resultado de composição química para os parâmetros umidade, cinzas, proteína bruta e gordura total estão destacados na Tabela 5. Verificou-se que os teores de umidade, cinzas, proteína e gordura foram baixos, e dessa forma, pode-se inferir que a casca do amendoim é um bom material carbonáceo precursor para produção de carvão ativado, pois sua composição é basicamente formada por material lignocelulósico.

Tabela 5. Resultados de composição química: umidade, cinzas e gordura total.

Parâmetro	Teor %
Umidade	10,64 ± 0,040
Cinzas	2,33 ± 0,010
Proteína bruta	1,43 ± 0,018
Gordura Total	0,97 ± 0,025

4.1.1 Espectro no Infravermelho Com Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro no infravermelho da biomassa utilizada para produção do carvão está ilustrado na Figura 6.

O espectro no infravermelho da biomassa evidenciou uma banda larga centrada em torno de 3400 cm^{-1} , que pode ser atribuída aos estiramentos da ligação O-H da água ou estiramentos da ligação N-H de amidas, levando em consideração a presença de proteínas, ácidos graxos e carboidratos na composição química da casca do amendoim. Verificou-se a presença de um pico fraco em torno de 2850 cm^{-1} que pode estar relacionado aos estiramentos assimétricos e simétricos da ligação C-H do grupo CH_2 , que podem ser atribuídos ao componente lipídico da amostra.

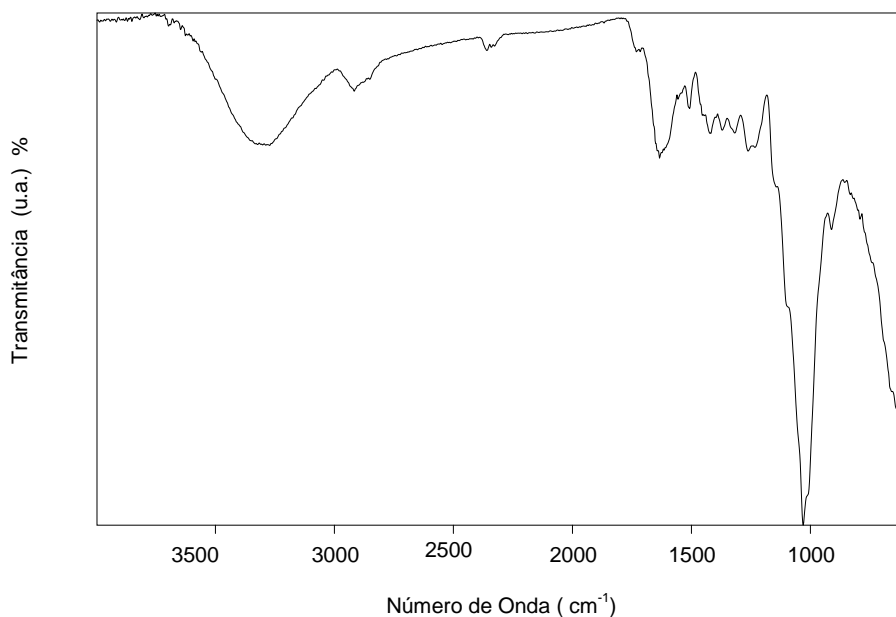


Figura 7. Espectro no infravermelho do bioissorvente.

A absorção em torno de 1700 cm^{-1} é característica dos estiramentos vibracionais da carbonila ou compostos aromáticos, no caso da amostra em estudo é provável que as bandas em referência sejam provenientes dos estiramentos da ligação C=O da carbonila, grupo funcional que faz parte da estrutura das proteínas e dos ácidos graxos da fração lipídica.

A banda que aparece em torno de 1640 cm^{-1} pode ser atribuída aos estiramentos vibracionais de um ácido carboxílico contendo ligações de hidrogênio. Os picos em 1450 e 1380 cm^{-1} podem estar relacionados com a deformação angular da ligação N-H. As absorções em 1750 cm^{-1} , 1230 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} podem ser atribuídos à função éster (Pavan, 2006; Pavia, 1996)

O resultado de FTIR foi importante para identificar os grupos funcionais presentes na biomassa e a partir desse conhecimento é possível sugerir que a casca do amendoim poderá adsorver o violeta cristal, corante catiônico, através de atrações eletrostáticas entre os grupos ativos OH e COOH.

4.1.2 Análise Térmica

Os resultados de análise termogravimétrica (TG) e da calorimetria diferencial de varredura (DSC) estão ilustrados nas Figuras 7 e 8 respectivamente.

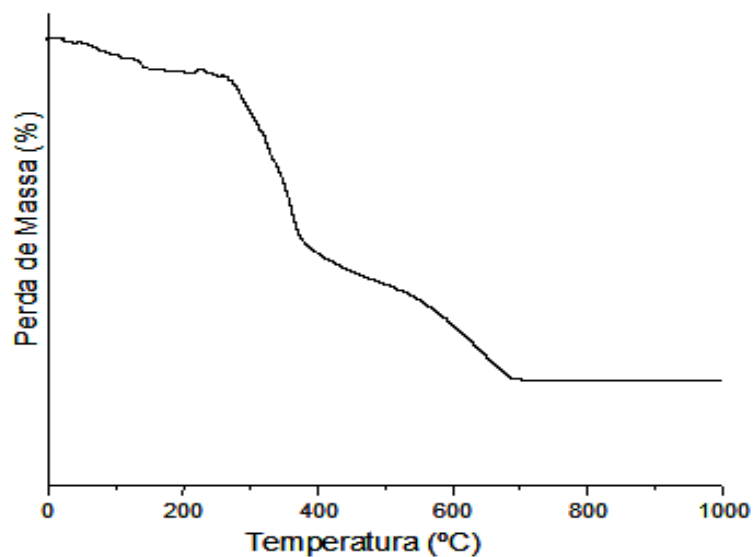


Figura 8. Curva de análise termogravimétrica (TG).

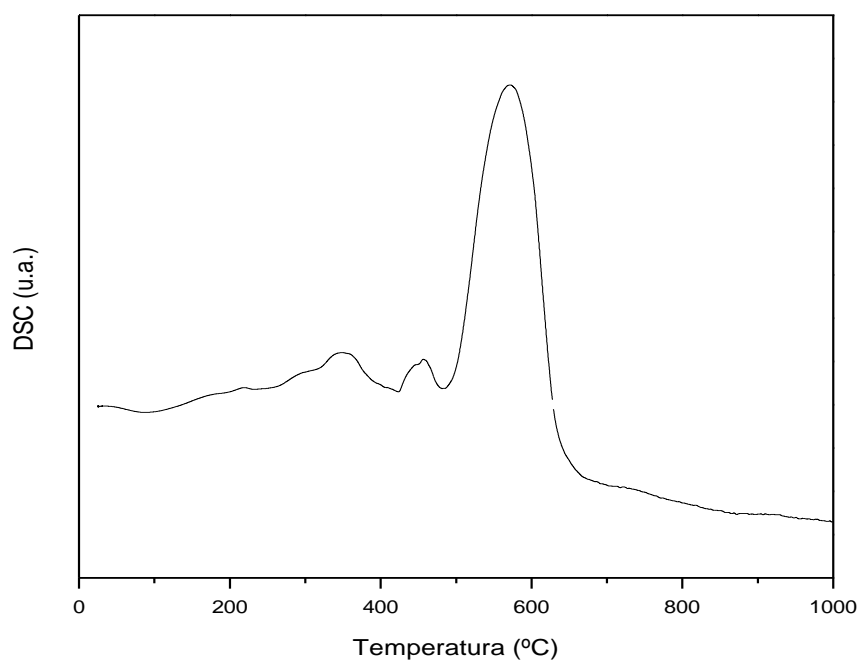


Figura 9. Curva de calorimetria diferencial de varredura (DSC).

De acordo com a curva de TG, verificou-se que a casca do amendoim apresentou uma perda de massa acentuada da temperatura ambiente (em torno de 27 °C) até 680 °C,

com três eventos de perda de massa. O primeiro evento foi discreto e ocorreu a baixas temperaturas (entre 27 e 150 °C), essa perda de massa pode ser atribuída à evaporação da água. A segunda perda de massa aconteceu na faixa de 250 a 400 °C e pode ser atribuída à decomposição de diferentes compostos orgânicos presentes na amostra tais como proteínas, carboidratos e gorduras. A presença de tais compostos é comprovada pelos resultados destacados na Tabela 5. Com relação ao terceiro evento de perda de massa (400 a 680 °C), este pode ser associado à degradação térmica da celulose, hemicelulose e lignina levando a produção de carvão. Acima de 680 °C, a curva da amostra da biomassa não apresenta mais eventos térmicos, indicando a estabilidade térmica da estrutura carbonácea formada.

A partir da curva de DSC, verifica-se que o evento de saída de água, indicado no resultado de TG, foi sinalizado por um pico endotérmico fraco em temperaturas próximas a 100 °C. Esse comportamento confirma a baixa umidade da amostra (Tabela 5). Notou-se um pico endotérmico em torno de 400 °C, que pode ser atribuído à liberação de voláteis oriundos da decomposição dos compostos orgânicos (proteínas e gorduras). Verificou-se ainda, um pico exotérmico fraco em torno de 450 °C e um pico exotérmico intenso em torno de 550 °C que podem ser associados à combustão da celulose, hemicelulose e lignina.

5. Caracterização do carvão ativado

5.1 Teor de umidade e Teor de cinzas

Os resultados obtidos para o teor de umidade e de cinzas do carvão estão destacados na Tabela 6.

Tabela 6 – Teor de umidade e teor de cinzas

Parâmetro	Teor %
Umidade	4,3
Cinzas	4,4

O carvão ativado produzido apresentou um teor de umidade de 4,3% indicando que a quantidade de água presente na estrutura do carvão não é muito elevada. Tal resultado é

bastante satisfatório, pois evita que a água presente no carvão associe-se com a água presente na solução, o que conduziria à redução da capacidade de adsorção do carvão. De acordo com Cruz Junior (2010) para ser um bom adsorvente um carvão deve apresentar um teor de água abaixo de 8% .

As cinzas de um carvão representam a quantidade de minerais presentes na biomassa utilizada como matéria prima e que não foi possível remover na etapa da lavagem após a carbonização. O ideal é que o carvão ativado apresente um teor de cinzas na faixa de 1 a 4% no máximo, pois a presença de grandes quantidades de cinzas pode levar à obstrução dos poros do carvão ou adsorver preferencialmente água devido à característica hidrofílica. Ambas as situações levam à diminuição da capacidade de adsorção do carvão. Verificou-se que o teor de cinzas médio encontrado no carvão produzido foi 4,45%, valor que está no limite do recomendado para um carvão com propriedades de adsorção eficiente (MORENO *et al*, 2004).

5.2 Determinação do pH em suspensão

O resultado encontrado para o pH em suspensão do carvão ativado produzido foi de $8,126 \pm 0,15$. De acordo com seu pH em suspensão, os carvões podem ser classificados como carvões H ou L, sendo que o carvão do tipo H por possui maior número de superfícies básicas adsorve mais H^+ que OH^- e produz suspensões com propriedades alcalinas (pH suspensão $> 7,0$). Por outro lado, os carvões do tipo L produzem suspensões com propriedades ácidas (pH suspensão $< 7,0$) e adsorvem mais OH^- que H^+ (MATTSON *et al*, 1971). Portanto, o carvão produzido no presente trabalho pode ser classificado como do tipo H, ou seja, é capaz de adsorver mais H^+ do que OH^- .

A natureza ácida ou básica de um carvão depende de sua forma de preparação e dos grupos químicos presentes na sua superfície, bem como o tipo de tratamento que o carvão ativado foi submetido. O pH encontrado justifica-se pela natureza básica do agente ativante utilizado (Na_2CO_3) e do elevado teor de cinzas. Os principais grupos superficiais que podem conferir a natureza básica aos carvões ativados são carbonilas, éteres e aminas.

5.3 Determinação dos grupos ácidos e básicos utilizando o método de Boehm

Os grupos básicos e ácidos (carboxílicos, lactônicos e fenólicos) do carvão ativado produzido foram determinados com base no método proposto por Boehm e os resultados estão destacados na Tabela 7.

Tabela 7. Determinação dos grupos ácidos e básicos na superfície dos carvões.

Grupos ($X \pm s$) ($mEq\ g^{-1}$)			
Grupos Ácidos	Carboxílicos	Lactônicos	Fenólicos
	$0,075 \pm 0,001$	$0,1904 \pm 0,003$	$0,2212 \pm 0,003$
Grupos Básicos		$0,002 \pm 0,001$	

Considerando os resultados destacados na Tabela 7 verifica-se que o carvão ativado praticamente não apresentou grupos básicos em sua superfície, determinou-se uma concentração de grupos básicos de apenas $0,002\ mEq\ g^{-1}$. De acordo com os resultados encontrados de concentração dos grupos ácidos presentes, notou-se uma pequena quantidade de grupos ácidos fortes em sua superfície, como os ácidos carboxílicos cujo teor foi de apenas $0,075\ mEq\ g^{-1}$. Por outro lado, os grupos lactônicos e fenólicos foram identificados com quantidades respectivas de $0,1904\ mEq\ g^{-1}$ e $0,2212\ mEq\ g^{-1}$, estes dois grupos são considerados relativamente fracos ($6,37 < pK_a < 15,74$) e se dissociam em valores de pH mais altos que os grupos ácidos carboxílicos (Bueno, 2007). A acidez total encontrada no carvão (soma de todos os grupos ácidos) foi de $0,4866\ mEq\ g^{-1}$, 43 vezes maior que os grupos básicos. De acordo com o resultado pode-se inferir que a característica ácida é predominante na superfície do carvão.

5.4 Avaliação ponto de carga zero (PCZ)

A Figura 9 destaca os resultados da avaliação do ponto de carga zero do carvão ativado produzido.

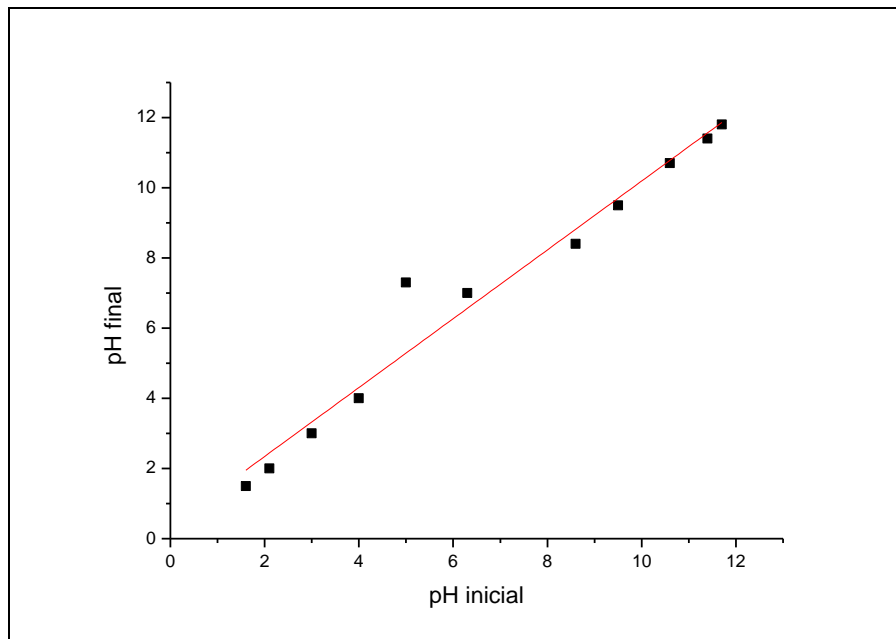


Figura 10. Valores do PCZ do carvão ativado.

Os valores encontrados de PCZ indica que este carvão apresenta uma superfície ácida. A diferença encontrada entre o PCZ e o pH em suspensão pode estar relacionada ao teor de cinzas do carvão e a resíduos do agente ativante que não foi completamente eliminado durante a etapa de lavagem.

6. Estudos Adsorptivos

6.1 Estudo de massa

6.1.1 Curva analítica

A faixa espectral de absorção do violeta cristal encontrada através da varredura da absorbância foi de 583 nm. As concentrações utilizadas para a construção da curva de calibração e suas respectivas absorbâncias estão destacadas na Tabela 8. Com base nesses dados foi construída a curva analítica para o violeta cristal (Figura 10) dentro da linearidade favorecendo a lei de Lambert Beer.

Tabela 8. Dados para a construção da curva analítica

Concentração VC (mg.L ⁻¹)	Absorbância
0	0,000
2	0,126
4	0,264
6	0,410
8	0,615
10	0,785
12	0,920

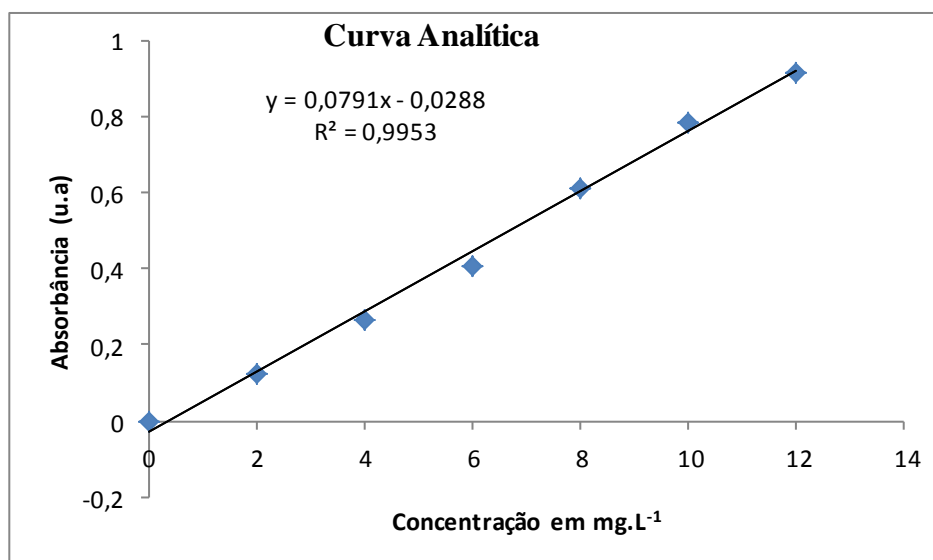


Figura 11. Curva analítica (Absorbância em função da concentração de Violeta cristal).

Observou-se que a curva analítica apresentou bom perfil no ajuste da equação da reta, portanto, seus valores foram utilizados na determinação da concentração do corante violeta cristal.

As Figuras 11 e 12 ilustram, respectivamente, a influência da massa de carvão ativado e do biossorvente na quantidade de violeta cristal adsorvido.

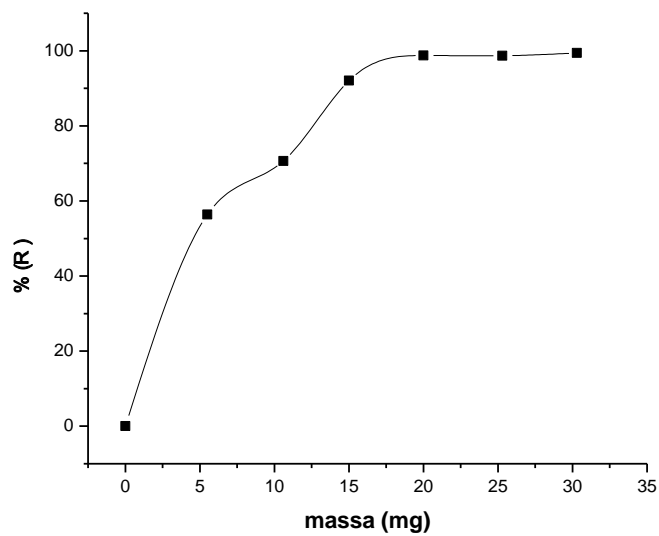


Figura 12. Estudo de massas do carvão ativado.

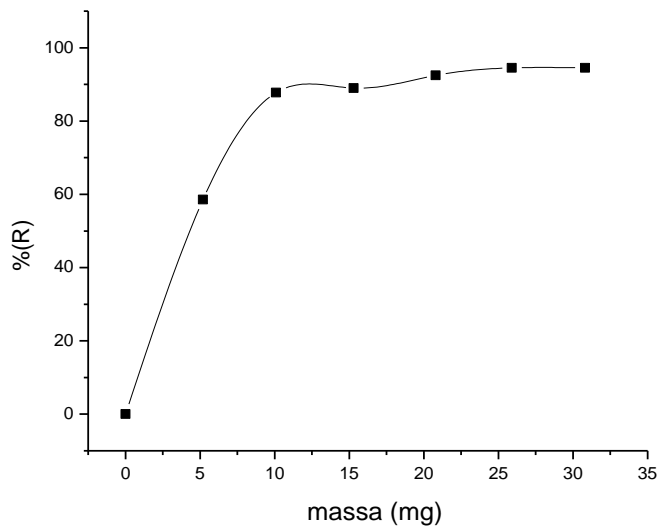


Figura 13. Estudo de massas do biossorvente.

Analisando os valores encontrados no estudo de massa observa-se que a melhor quantidade de massa encontrada para adsorção do violeta cristal foi de 30,3 mg para o carvão ativado e 30,8 mg para o biossorvente, que corresponde a 99,45% e 94,52% de capacidade de adsorção, respectivamente.

6.2 Estudo do melhor pH de adsorção

Os ensaios de adsorção do violeta cristal em função do pH da solução, demonstraram que o melhor pH para adsorção utilizando o carvão ativado produzido se encontra entre 9,5 e 10. Por outro lado, para o biossorvente os melhores resultados foram obtidos em pH 8,1. As Figuras 13e 14 representam os ensaios de adsorção em função do pH para o biossorvente e o carvão ativado respectivamente.

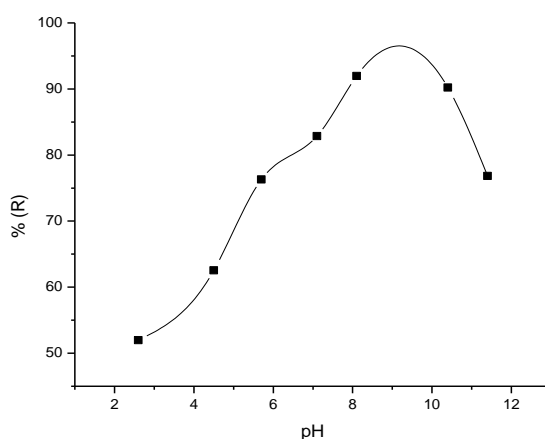


Figura 14. Estudo do pH de adsorção do biossorvente.

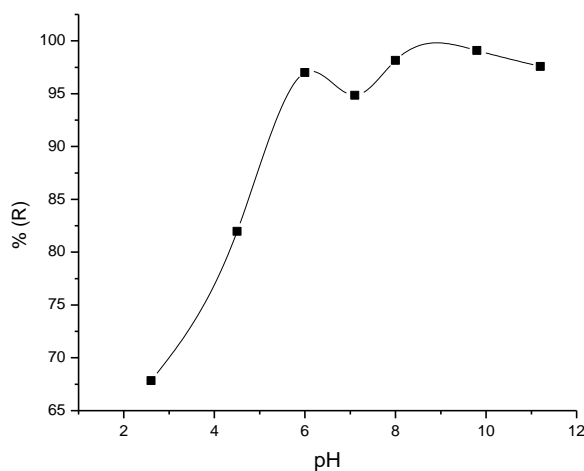


Figura 15. Estudo do pH de adsorção do carvão ativado.

Comparando-se os resultados percebe-se que a variação de pH da solução do corante teve influência significativa sobre a capacidade de adsorção, sendo que a melhor eficiência de remoção foi obtida entre os valores de pH 8 e 10. Esse fato pode ser atribuído

à capacidade de troca catiônica dos adsorventes, sendo também reconhecida a possibilidade de adsorção em sítios neutros (BILGIC, 2005).

6.3 Estudo Cinético

Através dos experimentos cinéticos foi possível determinar o tempo necessário para o sistema adsorvente/adsorbato atingir o equilíbrio para os dois adsorventes em estudo. As Figuras 15 e 16 demonstram o desempenho de cada adsorvente em função do tempo. Foi possível verificar que o equilíbrio para o biossorvente foi alcançado após 100 minutos de contato com uma remoção de 24,37 mg.g⁻¹ o que equivale a 74,3% de remoção. Por outro lado, utilizando o carvão ativado como adsorvente, verificou-se que o equilíbrio foi alcançado após 140 minutos com remoção de 31,75 mg.g⁻¹ que equivale a 97% de remoção. Observa-se, portanto, que em ambos os sistemas a remoção aumentou com o passar do tempo, sendo o processo de adsorção mais rápido nos estágios inicial e mais lento próximo ao equilíbrio. A ocorrência desse comportamento está relacionada à quantidade de sítios disponíveis para adsorção na superfície dos materiais adsorventes, pois no início do processo todos os sítios estão disponíveis, mas à medida que o processo vai sendo conduzido ocorre uma diminuição dos mesmos.

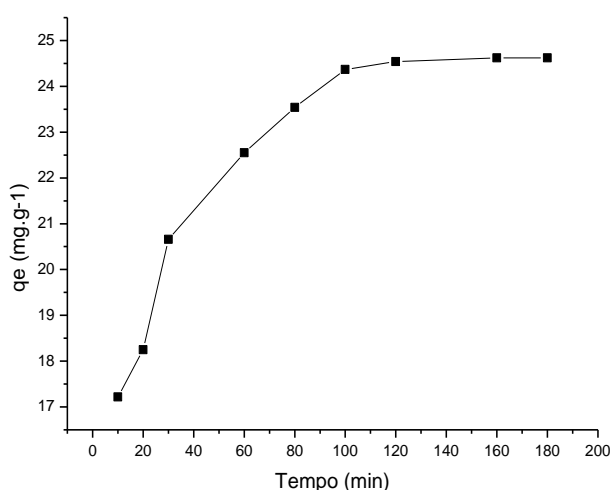


Figura 16. Efeito do tempo sobre a remoção do corante VC pelo biossorvente.

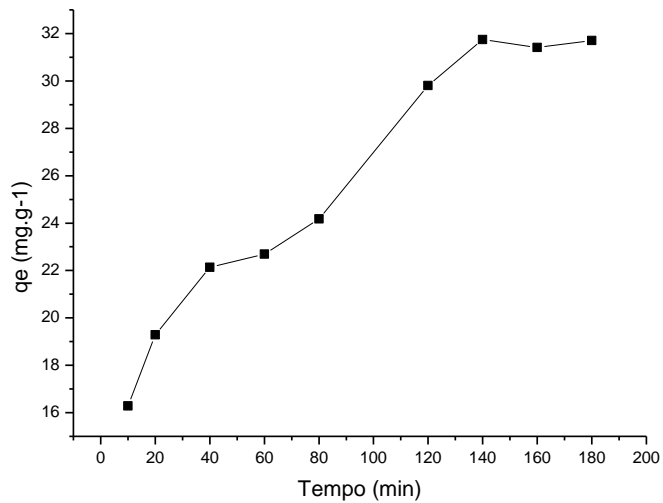


Figura 17. Efeito do tempo sobre a remoção do Corante VC pelo carvão ativado.

A remoção rápida do adsorbato e o alcance do equilíbrio em um período curto de tempo, quando comparado com outros processos que atingem o equilíbrio em até 48h, são uma das indicações que os adsorventes investigados são eficientes e podem vir a se constituir em alternativas promissoras para o tratamento de efluentes tornando o processo mais econômico. A forma simples e contínua das curvas até a saturação sugere uma cobertura por monocamada do corante nas superfícies dos adsorventes.

A partir das informações obtidas com o desenvolvimento dos experimentos cinéticos, foi possível identificar o tempo necessário para o processo de adsorção atingir o equilíbrio. Dessa forma, com o tempo de equilíbrio definido, foi possível construir as isotermas de adsorção para os diferentes materiais em estudo.

6.4 Isotermas de adsorção

Foram determinadas as isotermas de adsorção para o corante violeta cristal utilizando os dois adsorventes estudados nas temperaturas de 20°, 40° e 60°C. As isotermas de adsorção foram ajustadas usando-se os modelos lineares de Langmuir e Freundlich, os parâmetros dos modelos linearizados de Langmuir e Freundlich encontram-se nas Tabelas 9 e 10. As isotermas de cada modelo estudado estão representadas pelas Figuras 18 a 29.

Tabela 9. Parâmetros para as isotermas de Langmuir.

Adsorventes	Temperatura (°C)	Parâmetros de linearização			
		q (mg.g ⁻¹)	K _L (L.g ⁻¹)	R ²	R _L
Biossorvente	20	147,69	1,07	0,99	0,235
	40	147,89	2,65	0,96	0,710
	60	147,98	2,03	0,93	0,657
Carvão ativado	20	147,75	0,062	0,99	0,065
	40	147,67	0,023	0,95	0,152
	60	147,57	0,051	0,80	0,086

Tabela 10. Parâmetros para as Isotermas de Freundlich.

Adsorventes	Temperatura (°C)	Parâmetros de linearização		
		N	K _F (L.g ⁻¹)	R ²
Biossorvente	20	1,07	3,90	0,99
	40	1,58	12,50	0,88
	60	1,02	3,33	0,84
Carvão ativado	20	0,38	0,004	0,98
	40	0,43	0,017	0,76
	60	0,72	0,660	0,64

Isotermas de adsorção a 20°C

As isotermas de adsorção determinadas à 20°C para o biossorvente estão ilustradas nas Figuras 18 e 19, enquanto aquelas obtidas para o carvão na mesma temperatura estão destacadas nas Figuras 20 e 21.

Verificou-se que, para os resultados obtidos utilizando o biossorvente, o modelo de Freundlich foi o que melhor se adequou para descrever esse sistema de adsorção, porque apresentou melhor coeficiente de determinação $R^2 = 0,99$. O valor de n calculado sinalizou que o processo de adsorção foi favorável.

Por outro lado, os resultados obtidos utilizando o carvão ativado como adsorvente, demonstraram que o modelo de Langmuir foi o que melhor se adequou e exibiu melhor coeficiente de determinação $R^2 = 0,9914$. O valor de R_L calculado indicou que o processo de adsorção foi favorável.

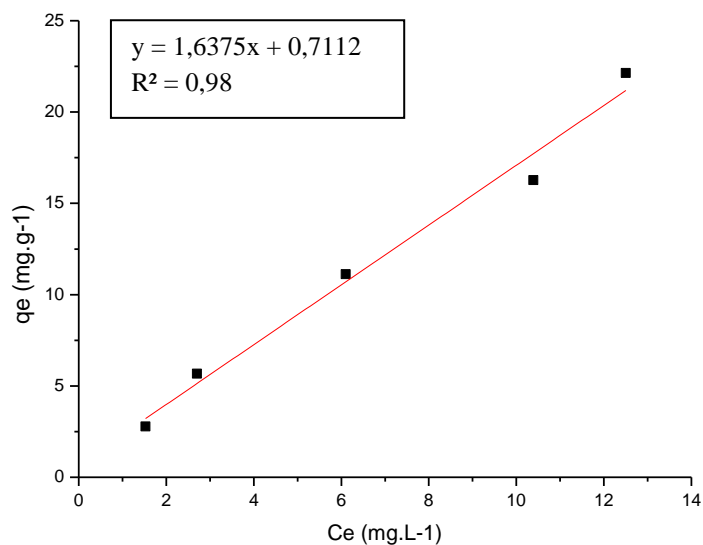


Figura 18. Isoterma de Langmuir da adsorção do biossorvente com temperatura de 20°C.

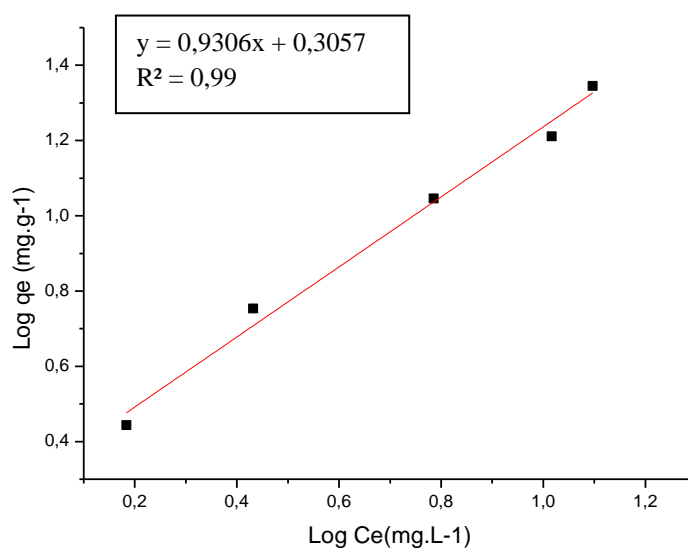


Figura 19. Isoterma de Freundlich da adsorção do biossorvente com temperatura de 20°C.

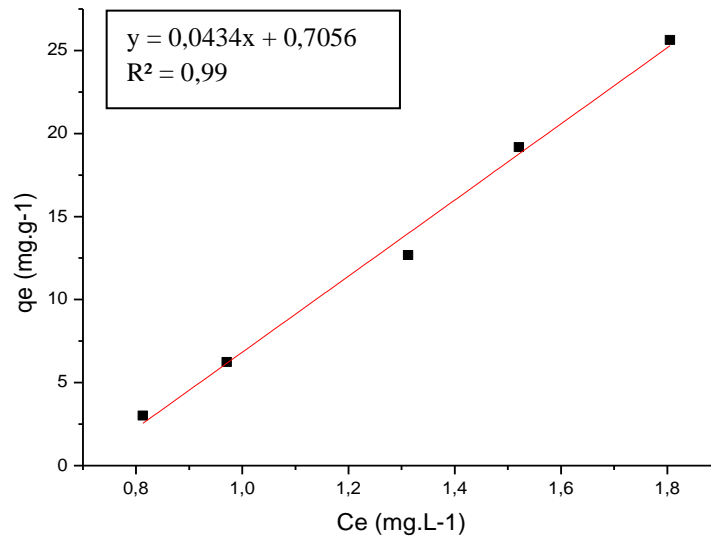


Figura 20. Isoterma de Langmuir da adsorção do carvão ativado com temperatura de 20°C.

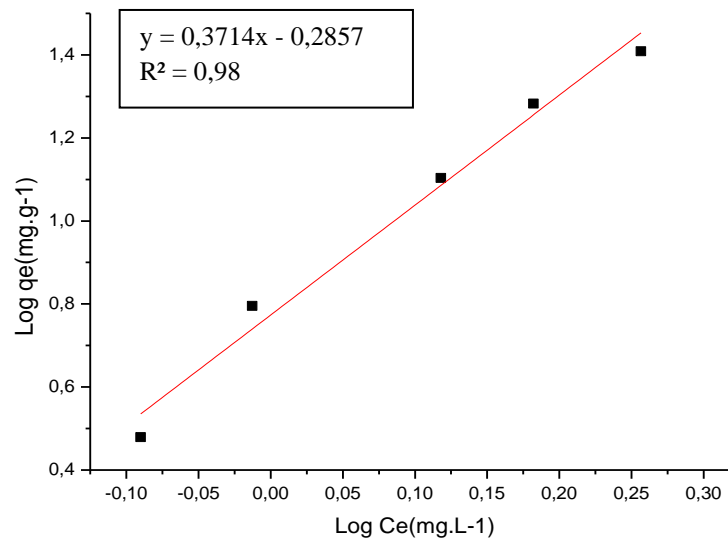


Figura 21. Isoterma de Freundlich da adsorção do carvão ativado com temperatura de 20°C.

Isotermas de adsorção a 40°C

As isotermas de adsorção obtidas a partir do processo de adsorção conduzido a 40°C para os dois adsorventes em estudo estão ilustradas nas Figuras 22 e 23 (biossorvente) e nas Figuras 24 e 25 (carvão ativado).

Para o biossorvente, o melhor modelo de adsorção foi o de Langmuir, pois exibiu o melhor coeficiente de correlação $R^2 = 0,96$.

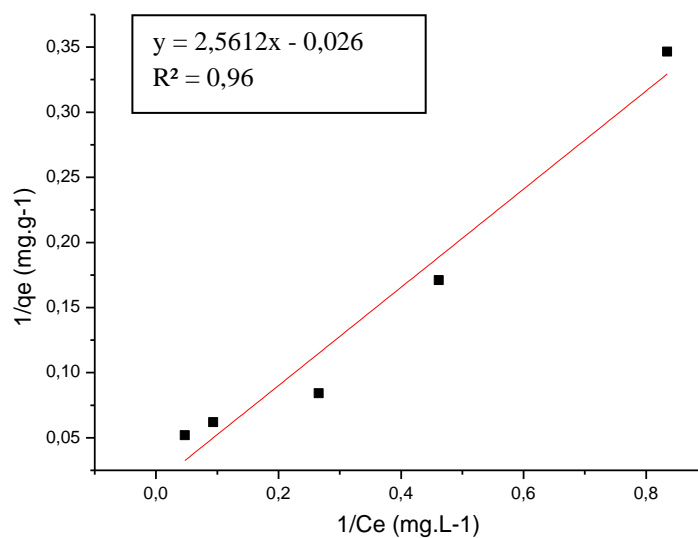


Figura 22. Isoterma de Langmuir da adsorção do biossorvente na temperatura de 40°C.

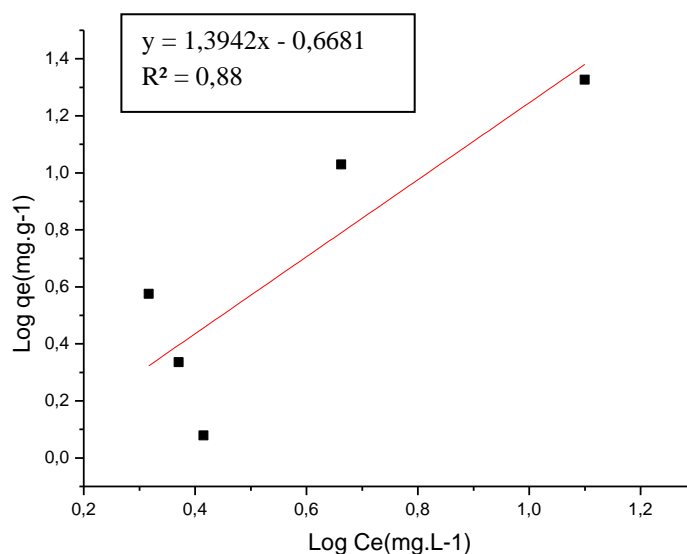


Figura 23. Isoterma de Freundlich da adsorção do biossorvente na temperatura de 40°C.

Para o carvão ativado, o melhor modelo de adsorção foi o de Langmuir, pois apresentou um melhor coeficiente de correlação $R^2=0,95$.

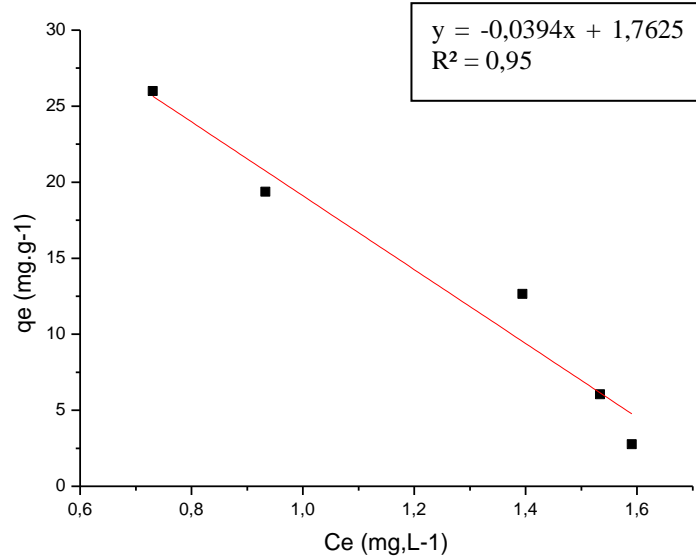


Figura 24. Isotherma de Langmuir da adsorção do carvão ativado na temperatura de 40°C.

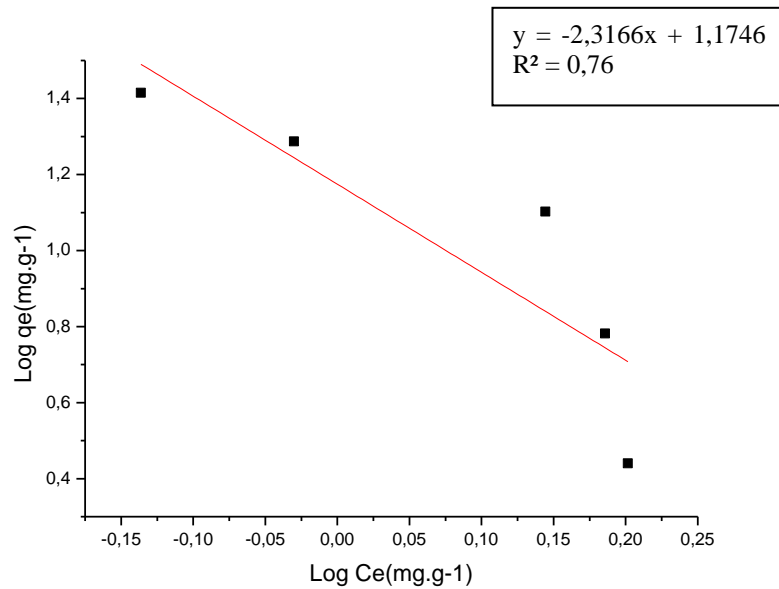


Figura 25. Isotherma de Freundlich da adsorção do carvão ativado na temperatura de 40°C.

Isotermas de adsorção a 60°C

As isotermas de adsorção obtidas a partir do processo de adsorção conduzido a 60°C para os dois adsorventes em estudo estão ilustradas nas Figuras 26 e 27 (biossorvente) e nas Figuras 28 e 29 (carvão ativado).

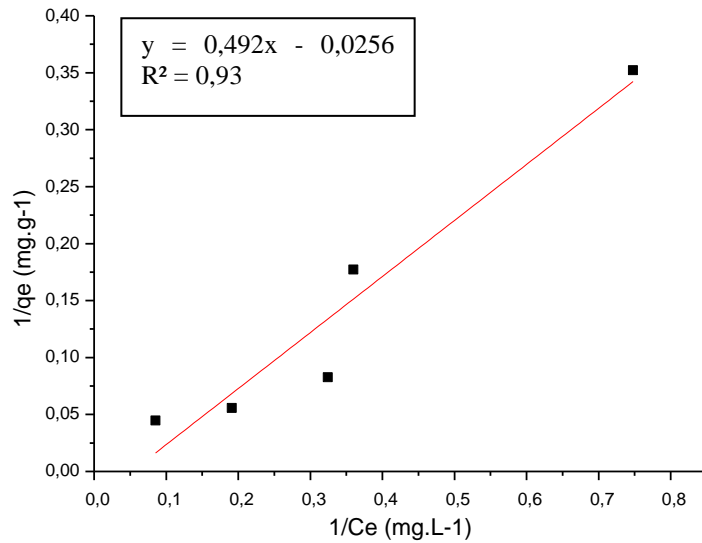


Figura 26. Isoterma de Langmuir da adsorção do biossorvente com temperatura de 60°C.

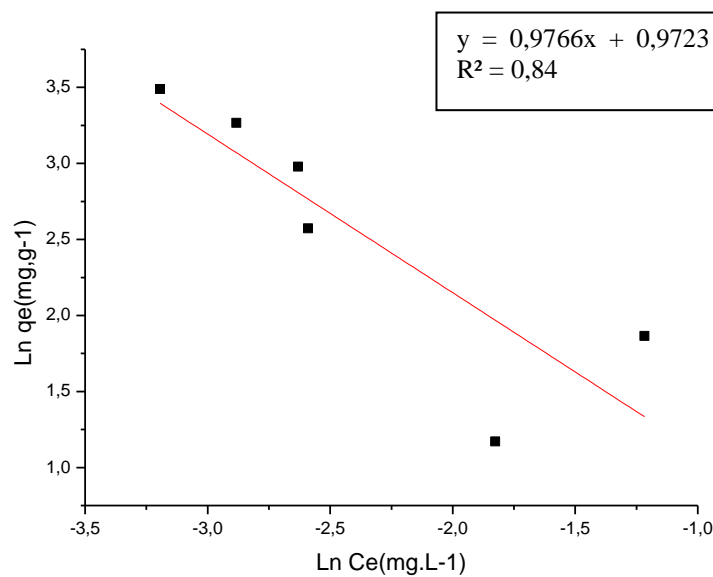


Figura 27. Isoterma de Freundlich da adsorção do biossorvente com temperatura de 60°C.

Para o biossorbente, o melhor modelo de adsorção foi o de Langmuir, pois exibiu o melhor coeficiente de correlação $R^2 = 0,93$.

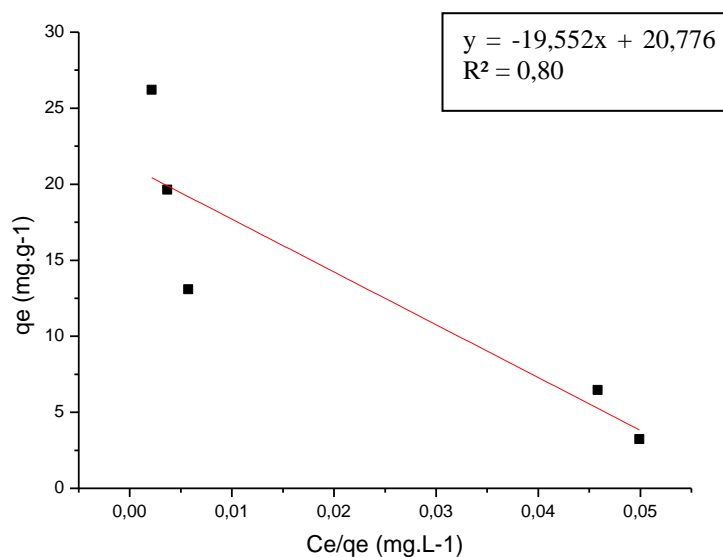


Figura 28. Isoterma de Langmuir da adsorção do carvão ativado com temperatura de 60°C.

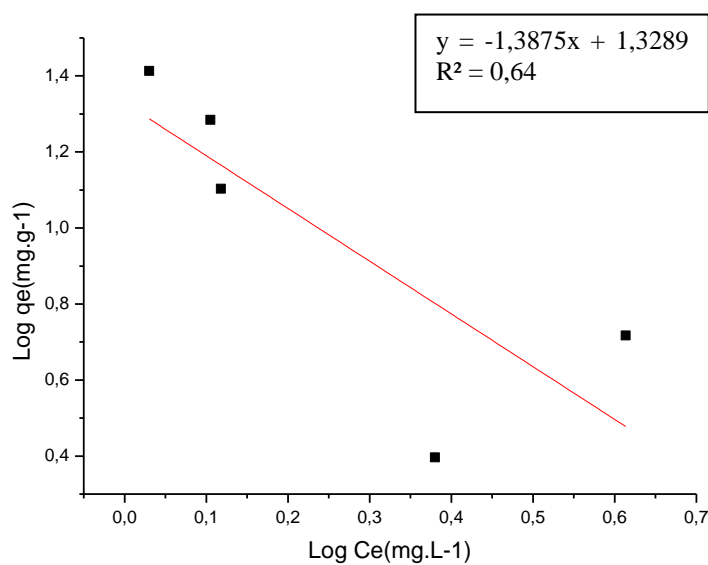


Figura 29. Isoterma de Freundlich da adsorção da carvão ativado com temperatura de 60°C.

Quando utilizado o carvão ativado como adsorvente na temperatura de 60°C observou-se que o melhor modelo de adsorção foi o de Langmuir, porque apresentou um melhor coeficiente de correlação $R^2 = 0,80$.

Os modelos de isotermas de adsorção são ferramentas importantes para descrever a interação do adsorvente-adsorbato, pois a partir da compreensão da natureza da interação, será possível realizar o melhor uso do adsorvente.

A partir das isotermas de adsorção obtidas em diferentes temperaturas (20, 40 e 60°C), os dados foram ajustados utilizando os modelos teóricos de Langmuir e Freundlich. Verificou-se que os dados de adsorção do bioadsorvente foram ajustados ao modelo de Freundlich em todas as temperaturas. Por outro lado, os dados de adsorção do carvão ativado foram ajustados ao modelo de Langmuir nas três temperaturas estudadas.

O modelo de Freundlich descreve que a superfície do adsorvente é heterogênea, dessa forma, considera-se que os sítios de adsorção possuem energias de adsorção diferentes, que apresentam variação em função da cobertura da superfície. Já o modelo de Langmuir assume um processo de adsorção de monocamada em superfícies homogêneas, nas quais a adsorção ocorre em sítios específicos do adsorvente e que todos os sítios ativos têm afinidade pelo adsorbato.

A partir dos estudos realizados nas temperaturas supracitadas, foi possível calcular as porcentagens de remoção do corante violeta cristal para os adsorventes estudados (Tabela 11).

Tabela 11. Percentual de remoção do corante VC em função da temperatura.

Adsorventes	Temperatura (°C)	Corante removido (%)
Bioadsorvente	Ambiente	74,30
	20	90,12
	40	90,22
	60	90,27
Carvão ativado	Ambiente	97,00
	20	90,08
	40	90,13
	60	90,12

De acordo com os resultados, verificou-se que a variação da temperatura exerceu pouca influência sobre a capacidade de adsorção do carvão ativado, notou-se que este material apresentou o melhor desempenho à temperatura ambiente indicando que o material em referência é eficiente para aplicação em processos de adsorção desenvolvidos à temperatura atmosférica o que conduz a menores custos operacionais. Os resultados comprovam que o carvão ativo apresenta uma superfície homogênea como indicado pelo modelo de Langmuir ao qual os dados se ajustaram.

Considerando o biossorvente, verificou-se que a capacidade de adsorção foi menor à temperatura ambiente quando comparado aos desempenhos nas temperaturas controladas à 20, 40 e 60°C, esse comportamento pode estar relacionado à complexidade da estrutura do material *in natura*. Tal resultado está de acordo com a natureza heterogênea do biossorvente como comprovado pelo ajuste dos dados ao modelo de Freundlich.

CONCLUSÃO

Foi possível produzir adsorventes alternativos, na forma de biossorventes e carvão ativado, a partir da casca de amendoim, com características adequadas para aplicação na remoção de corantes orgânicos catiônicos presentes em efluentes industriais, contribuindo para redução dos impactos ambientais causados pelo descarte inadequado de resíduos da agroindústria no meio ambiente e agregando valor a um resíduo amplamente encontrado no Nordeste do Brasil.

Os adsorventes produzidos apresentaram potencial para remoção do corante violeta cristal em meio aquoso. A remoção rápida do adsorbato e o alcance do equilíbrio em um período curto de tempo, quando comparado com outros processos que atingem o equilíbrio em até 48h, são uma das indicações que os adsorventes investigados são eficientes e podem vir a se constituir em alternativas promissoras para o tratamento de efluentes tornando o processo mais econômico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLEN, S. J.; MCKAY, G.; KHADER, K. Y. H. Intraparticle diffusion of a basic dye adsorption onto sphagnum peat. **Environ Pollut.** n° 56, p. 39–50, 1989.
- ALMEIDA, V.C. **Desenvolvimento de métodos analíticos determinação e extração de corantes têxteis em efluentes industriais.** 2006. 08 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Maringá. Maringá, PR.
- ARMED, M. J.; DHEDAN, S. K. Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. **Fluid Phase Equilibria**, n° 317, p. 9-14, 2012.
- AZZINI, A.; GODOY, I. J.; GERIN, M. A.N. Dimensões das fibras da casca do amendoim. **Revista científica do instituto Agrônomo campinas.** Vol. 42, p. 267-270. 1983.
- BANDEIRA, L. F. M. **Remoção de metal pesado de efluentes aquosos através da combinação dos processos de osmose inversa e adsorção.** 2007. 52 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.
- BANSAL, R. C.; DONET, J-P.; STOECKLI, F. Active Carbon. **Marcel Dekker**, Inc. New York, USA, 1988.
- BARROS, M. A. S.; ARROYO, P. A. Métodos de Remoção de Cromo de Águas Residuais. **Métodos de Adsorção.** Departamento de Engenharia Química/UEM, Maringá, PR, 2004.
- BELTRAME, L. T. C. **Sistemas microemulsionados aplicados à remoção da cor de efluentes têxteis.** 2006. 216p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. RN.
- BOEHM, H. P. Advances in Catalysis. **Academic Press.** v. 16. New York, USA, 1966.
- BILGIC.C. Investigation of the factors affecting organic cation adsorption on some silicate minerals. **Journal of Colloid and Interface Science**, 281 (1), 33-38.
- BLIGH, E. G.; DYER, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, Ottawa, v. 37, n. 8, p. 911- 917. 1959.
- BLOISI, A. M.; SILVEIRA, P. S.; PEIXOTO, C. P.; SANTOS, W. J.; SANTOS, I. J.; PASSOS, A. R. Teor de proteína e óleo de amendoim em diferentes épocas de semeadura e densidades de plantas. *Revista da FZVA. Uruguaiana*, n. 1, p. 34-45. 2011
- BRITTO, J. M.; RANGEL, M. C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova.** v. 31(1), p. 114-122, 2008.

BUENO, C. I. C., CARVALHO, W.A., Remoção de chumbo (II) em sistemas descontínuos por carvões ativados com ácido fosfórico e com vapor. **Química Nova**. v. 30(08), p. 1911-1918, 2007.

CARVALHO, T. E. M. **Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e Zeólita de cinza leve de carvão**. 2010 29 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo. São Paulo, SP.

CLAUDINO, A. **Preparação de Carvão Ativado a Partir de Turfa e sua Utilização na Remoção de Poluentes**. 2003. 101p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. SC.

CONAB – Companhia nacional de abastecimento. **Levantamento sistemático da produção agrícola**. Disponível em <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS> . Acesso em 15 de junho 2013

DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; ALMEIDA, M. F.; RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M. Waste materials for activated carbono preparation and its use in aqueous-phasetreatment: A review. **J. Environ. Manag.** n° 85, p. 833-846, 2007.

DIAS, J. M. C.; SOUZA, D. T.; BRAGA, M.; ONOYAMA, M. M.; MIRANDA, C. H. B.; BARBOSA, J. D. R.; DIAS, P. F. Produção de briquetes e péletes a partir de resíduos agrícolas, agroindustriais e florestais.: **Embrapa Agroenergia**, Brasília, DF, 2012.

DIAS, P. S. **Desempenho dos carvões obtidos a partir das biomassas caroço de piquí e da casca do cupuaçú em processos de adsorção de azul de metileno em meio aquoso**. 2013 43p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Itapetinga, BA.

ETENE, Escritório Técnico de Estudos Econômicos do Nordeste. **Produção e área colhida de amendoim no Nordeste**. Banco do Nordeste. Ano V, n.3, 2011.

FERNANDES, A. C. P.; CUNHA, D. V.; CRAVEIRO, I. P. C.; PEREIRA, J. R. Q.; GUIMARÃES, T. A. P. S.; SOUSA, V. L. de. **Tratamento de Efluentes da Indústria Têxtil por Adsorção em Materiais de Baixo Custo**. Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2010.

FERNANDES, F. L. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com ZnCl₂ e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto**. 2008 05p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB.

FERNANDES, R. **Adsorventes Alternativos para Remoção de Fenol em Solução Aquosa**. 2005 91p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, 2005.

FILHO, P. A. M.; SANTOS, R. C. A cultura do amendoim no nordeste: situação atual e perspectivas. **Anais da Academia Pernambucana de Ciência Agrônômica**, Recife, v. 7, p.192-208, 2010.

FLORIDO, P. Avaliação de tecnologias visando ao reuso de efluentes. **Revista: Efluentes Hídricos: Resultados em P&D** . n° 8, p.1-2, 2004

GOMES, E. S.; FERREIRA, D. A.; MONTE, F. J. Q. ; ASSUNÇÃO, J. C. C. Síntese e aplicação de corantes têxteis. **V Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológico**. Instituto Federal de Alagoas, Alagoas, AL, 2010.

GONÇAVES, J. A.; PEIXOTO, C. P.; LEDO, C. A. S. Componentes de produção de amendoim em diferentes arranjos espaciais no Recôncavo Baiano. **Revista Brasileira de Oleaginosas e Fibrosas**, Campina Grande, v.8, n. 2/3, p. 801-812, 2004.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**. v. 23, n° 1. SP, 2000.

IMMICH, A. P. **Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de *azadirachtaindica* Como adsorvente**. 2006 119p. Dissertação (Mestrado) - Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.

Instituto Adolfo Lutz. **Normas Analíticas: Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos**. 4 ed. São Paulo. 2004.

JESUS, F.W.A. **Obtenção de adsorventes a partir desementes de goiaba (*Psidium guajava L.*) oriundas de resíduo da agroindústria**. 2012 80 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Itapetinga, BA.

JUNIOR, M. A. S. **Ativação Química do Carvão de Casca de Arroz Utilizando NaOH**. 2004 78p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, ES.

GUILARDUCI, V. V. S. **Estudo da adsorção de fenol em carvão ativado**. 2005 61p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São João del-Rei. São João del-Rei.

LIMA, E.C., ROYER, B., VAGHETTI, J.C.P., SIMONA, N.M., CUNHA, B.M., PAVAN, F.A., BENVENUTTI E.V., CATALUÑA-VESES, R., AIROLD, C., Application of Brazilian pine-fruit shell as a biosorbent to removal of active red 194 textile dye from aqueous solution Kinetics and equilibrium study. **Journal of Hazardous Materials**. n°155, p. 536–550, 2008.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, n. 25, p. 78-82, 2002.

MACHADO, C. R. A.; **Avaliação de Processo de Lodos Ativado combinado com Carvão Ativado em Pó no Tratamento de Efluente de Refinaria de Petróleo**. 2010 128p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.

MATTSON, J. S.; MARK, H. B. Activated carbon surface chemistry and adsorption from solutions. New York: **Marcel Dekker**, 1971.

MOHAN, D.; SINGH, K. P.; SINGH, V. K.; Wastewater treatment using low cost activated carbons derived from agricultural byproducts--a case study. **Journal of Hazardous Materials**, n°152, p.1045-1053, 2008.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, **Carbon**, n°42, p. 83, 2004.

MORENO-CASTILLA, C.; CARRASCO-MARÍN, F.;UTRERA-HIDALGO, E.; RIVERA-UTRILLA, J. Activated carbons as adsorbents of SO₂ in flowing air.Effect of their pore texture and surface basicity. **Langmuir**, v. 9, n. 5, p. 1378-1383, 1993.

MORI M., CASSELLA J. Estudo da sorção do corante catiônico violeta cristal por espuma de poliuretano em meio aquoso contendo dodecilfulfato de sódio. **Química Nova**, n°32, p. 2039-2045, 2009.

NEVES, T. A. **Tratamento Físico-Químico dos Efluentes Líquidos da Produção de Biodiesel Metílico em Regime de Funcionamento Contínuo e Batelada**. 2011 36 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Mato Grosso, Cuiabá, MT. 2011.

NIEDERSBERG, C. **Ensaio de adsorção com carvão ativado produzido a partir da casca do tungue (*aleuritesfordii*), resíduo do processo de produção de óleo**. 2012 24p. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC, Santa cruz do Sul. SC.

OLIVEIRA, A. O. L.; PACHECO, C. S. V. P.; FERREIRA, A. N.; SILVA, T. S.; NASCIMENTO, G. S.; SANTANA, N. B.; PIRES, A. J. V.; FRANCO, M. Redução dos teores de hemicelulose, celulose e lignina da casca de amendoim através da fermentação em estado sólido. Sociedade Brasileira de Química (SBQ) **33ª Reunião anual da sociedade brasileira de química**. Águas de Lindóia, SP, 2010.

PAVIA, D.L., LAMPMAN, G.M., KRIZ, G.S. Introduction to Spectroscopy, 2nd edition, **Saunders Golden Sunburst Series**, New York, 1996.

PAVAN, F.A. P.; LIMA, I.S., LIMA, E.C. L.; AIROLDI, C., GUSHIKEM, Y. Use of ponkan mandarin peels as biosorbent for toxic metals uptake from aqueous solutions, **J. Hazard. Mater.** n°137, p.527–533, 2006.

Portal do Amendoim. **A cultura do amendoim**. 2013. Disponível em: <http://portaldoamendoim.blogspot.com.br/2010_11_01_archive.html>. Acesso em 19 Nov. 2013.

PERCINOTO, G. P.; NAVACCH, M. F. P.; DANESI, E. D. G.; COUTO, G. G. Caracterização da superfície de cascas de amendoim para uso como biomateriais adsorventes de azul de metileno. **35ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química**. Águas de Lindóia, SP, 2012.

PINTO, R. B. **Remoção do corante têxtil preto de remazol b de soluções aquosas usando adsorventes a base de casca de pinhão**. 2012 11 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation.** University of Illinois: Chicago, 2004.

RODRÍGUEZ, R. F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. **Carbon.** n°36, p.159-175, 1998.

ROSA, M. F.; SOUZA FILHO, M. S. M.; FIGUEIREDO, M. C. B.; MORAIS, J. P. S.; SANTAELLA, S.T.; LEITÃO, R.C. Valorização de resíduos da agroindústria. **II Simpósio internacional sobre gerenciamento de resíduos agropecuários e agroindustriais – II SIGERA,** Foz do Iguaçu, PR, 2011.

SANGHI, R.; BHATTACHARYA, B. Review on decolorisation of aqueous dye solutions by low cost adsorbents. **Color. Technol.** v. 118, p. 256–269, 2002.

SANTIAGO, B. H.S.; FRANÇA G.H.C.; FERNADES R.; SELVAM, P. V. P. Estudo de viabilidade tecno-economica preliminar para produção de carvão ativado no Brasil a partir dos resíduos do coco: estudo comparativo de cenários de produção. **Revista Analítica Universidade Federal do Rio Grande Norte – UFRN, Núcleo de Tecnologia – NT.** n°1. 2005.

SANTOS, J. A. M.; ALMEIDA, C. L. A.; SANTOS, C. F. Estudo da retenção do corante violeta cristal em quitosana. **Universidade Federal de campina Grande.** n°1 p. 1-7, 2012.

SILVA, R. P. **Tratamento de corantes reativos em solução aquosa utilizando lodo de esgoto sanitário como biossorvente em reatores contínuos.** 2012 24 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, PB.

SILVEIRA, P.S. Teor de proteína e óleo de amendoim em diferentes épocas de semeadura e densidades de plantas. **Revista da FZVA.** Uruguaiana, v.18, n. 1, p. 34-45. 2011.
Tudo sobre plantas. **Amendoim.** 2013. Disponível em: <<http://www.tudosobreplantas.net/264-amendoim-arachis-hypogea/>>. Acesso em 19 Nov. de 2013.

SOARES, J. L. **Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas.** 1998 06 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.

SOUZA, R. R.; OLIVEIRA, J. R. O. Biodegradação de efluentes contendo corantes utilizados na indústria têxtil. **Seminário de Pesquisa FAP.** p. 1-7, 2001.

VALENCIA, C. A. V. **Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola.** 2007 23p. Dissertação (Mestre em Engenharia Metalúrgica) - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, PUC-Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.

ZANONI, M. V. B.; ALVES, P. O descarte dos corantes têxteis. **Ciência Hoje,** v.29, n. 174, p. 61-64, 2001.