

## Avaliação do processo adsorptivo utilizando bagaço de cana-de-açúcar como material adsorvente na remoção do corante azul de metileno

Fabiano Mendonça de Oliveira<sup>1</sup>  
Edmar Isaias de Melo<sup>2</sup>

Priscila Afonso Rodrigues de Sousa<sup>3</sup>  
Luciana Melo Coelho<sup>4</sup>

**Resumo:** As atividades da indústria têxtil consomem muita água no seu processo, gerando elevado volume de efluentes, contribuindo para a poluição de águas naturais. Neste trabalho, foi avaliada a utilização do bagaço de cana-de-açúcar, um resíduo agroindustrial, como material adsorvente na remoção do corante azul de metileno em meio aquoso por adsorção. Para tanto o bagaço foi submetido a diferentes tratamentos utilizando HCl, NaOH e hexano. Através dos dados experimentais foram obtidos os modelos cinéticos de adsorção e as isotermas de equilíbrio. Os dados cinéticos indicaram melhor ajuste ao modelo de pseudo segunda ordem. Os dados experimentais de equilíbrio se ajustaram ao modelo de Langmuir. A capacidade máxima adsorptiva verificada para o bagaço *in natura* e tratado com HCl foi de 75,19 e 151,52 mg.g<sup>-1</sup>, respectivamente. Os resultados obtidos mostram que o bagaço de cana-de-açúcar apresenta potencial aplicação como adsorvente na remediação de poluentes orgânicos em específico, corantes em efluentes líquidos.

- 
- 1 Universidade Federal de Goiás – UFG. Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química. Contato: mendonca\_fabiano@hotmail.com
  - 2 Universidade Federal de Uberlândia – UFU. Instituto de Química. Contato: emelo@iqufu.ufu.
  - 3 Universidade Federal de Uberlândia – UFU. Uberlândia, Instituto de Química. Contato: rodriguessousa41@hotmail.com
  - 4 Universidade Federal de Goiás – UFG. Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química. Contato: lucianacatalao@hotmail.com

## 1 Introdução

Atualmente existe em todo o mundo uma grande preocupação com a qualidade da água, não só por causa de sua escassez em algumas regiões, mas também por causa de processos constantes de poluição. As atividades da indústria têxtil geralmente consomem muita água no seu processo, gerando um elevado volume de efluentes e, conseqüentemente, contribuindo para o aumento dos níveis de contaminantes em águas naturais. Alguns destes contaminantes apresentam toxicidade mesmo em baixas concentrações, além de serem prejudiciais à saúde e provocar graves danos ao ecossistema, dentre estes, os corantes, o que os torna um desafio ambiental (ROCHA, 2012).

Inúmeros métodos de tratamento das águas provenientes de efluentes da indústria têxtil contendo corantes são reportados na literatura (GUARATINI; ZANONI, 2000). Os processos de adsorção em carvão ativado apresentam elevada eficiência, sendo utilizado em grande escala e limitado devido ao seu elevado custo. Nesse sentido, abre-se espaço para pesquisas de novos materiais adsorventes alternativos, que apresentem eficiência na descontaminação, simplicidade de execução, menor tempo demandado pelo processo e menor custo. Uma alternativa bastante promissora para a remoção de corantes e que atenda a essa demanda é baseado na adsorção utilizando resíduos agroindustriais como materiais adsorventes.

Nos últimos anos a utilização de resíduos agroindustriais aplicados na remediação de efluentes, contendo corantes, pelo processo de adsorção vem ganhando destaque pois elevadas quantidades de resíduos são gerados sem uma destinação final adequada, além destes resíduos apresentarem características físico-químicas que permitem sua aplicação como adsorvente na remoção de contaminantes em meio aquoso, como por exemplo o bagaço de cana-de-açúcar (PINTO *et al.*, 2006).

Além de características físicas, a capacidade de adsorção é fortemente influenciada pela natureza química da superfície. Os resíduos agroindustriais como o bagaço de cana-de-açúcar, apresentam elevado teor de matéria orgânica, grande quantidade de celulose, hemicelulose e lignina biopolímeros ricos em grupos funcionais, como por exemplo, carboxilas, hidroxilas, carbonilas dentre outros grupos funcionais ativos apontados como os principais sítios ativos responsáveis pelo processo de adsorção, que podem ser facilmente aplicados a remoção de corantes catiônicos (AZEVEDO *et al.*, 2008). O tratamento com alguns reagentes químicos, podem ser interessante para otimizar a eficiência do material como adsorvente e elevar a eficiência de remoção do adsorvato do efluente (MONTANHER, 2009).

Considerando as características e vantagens atribuídas ao processo de adsorção, a investigação de novos materiais adsorventes que sejam técnica e economicamente viáveis torna-se fundamental. Neste sentido, o presente trabalho tem por objetivo avaliar a utilização do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e tratado

como adsorvente aplicado na remoção de corante catiônico em meio aquoso. Os experimentos foram realizados em triplicata ( $n= 3$ ). O equilíbrio de adsorção foi modelado empregando os modelos de Langmuir e Freundlich. Os parâmetros cinéticos foram determinados empregando os modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem, quimissorção e difusão intra-partícula.

## 2 Desenvolvimento

### 2.1 Cinética de adsorção

Vários modelos cinéticos são utilizados para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção, tais como, reação química, controle da difusão e transferência de massa. Os modelos empregados com maior frequência são os de pseudo primeira ordem e de pseudo segunda ordem (VIEIRA, 2009). O mecanismo do processo de adsorção pode não ser obtido pelos modelos cinéticos citados acima e, portanto, o modelo da difusão intrapartícula de Weber e Morris pode ser empregado, tal como o modelo cinético de quimissorção de Elovich.

#### 2.1.1 Modelo de pseudo primeira ordem

A velocidade de adsorção pode ser determinada por uma expressão de velocidade de pseudo primeira ordem dada por Lagergren para a adsorção em sistema líquido/sólido baseada na capacidade do sólido. A velocidade de remoção do adsorvato com o tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos do sólido. A equação cinética de Lagergren é a mais usada para a adsorção de um adsorvato de uma solução aquosa (CARVALHO; FUNGARO; IZIDORO, 2010).

Uma análise simples da cinética de adsorção realizada pela Equação de Lagergren (1898), de pseudo primeira ordem, baseada na capacidade dos sólidos é dada pela Equação 1:

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

em que,  $k_1$  é a constante da taxa de adsorção de pseudo primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ), e  $q_e$  e  $q_t$  são as quantidade adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente ( $\text{mg.g}^{-1}$ ). Após a integração da Equação 1 e aplicando-se condições de contorno:  $t=0$  a  $t = t$  e  $q_t = 0$ ,  $q_t = q_t$ , obtém-se a Equação 2 que pode ser expressa pela Equação 3 na sua forma linear.

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_1 t \quad (2)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

O valor de  $k_1$  pode ser determinados através do gráfico de  $\ln(q_e - q_t)$  versus  $t$ . O ajuste da equação aos dados experimentais exige que a capacidade de adsorção no equilíbrio,  $q_e$ , seja conhecida (MAGDALENA, 2010).

### 2.1.2 Modelo de segunda ordem

Os dados cinéticos foram também analisados usando as cinéticas de pseudo segunda ordem, onde a velocidade da reação é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio. O modelo linear de pseudo segunda ordem pode ser expresso de acordo com a equação 4:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

em que,  $k_2$  é a constante da taxa de adsorção de pseudo segunda ordem ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ). Integrando a Equação 4, similarmente, à Equação 1 obtém-se a Equação 5.

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

Linearizando a Equação 5, tem-se a Equação 6:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

Os valores de  $q_e$  e  $k_2$  podem ser obtidos através do intercepto e da inclinação da curva apresentada no gráfico  $(t/q_t)$  versus  $t$ . Se o modelo cinético de pseudo segunda ordem for aplicável, a plotagem de  $(t/q_t)$  versus  $t$  deve apresentar relação linear próxima a 1 (MAGDALENA, 2010).

### 2.1.3 Modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris

De acordo com Weber e Morris (1963), se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo. Assim, o coeficiente de difusão intrapartícula ( $k_{\text{dif}}$ ) pode ser definido pela equação 7.

$$q_t = k_{dif} t^{\frac{1}{2}} + C \quad (7)$$

sendo,  $q_t$  a quantidade de corante adsorvida ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $t$  o tempo de agitação (min) e  $C$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) uma constante relacionada com a resistência à difusão. O valor de  $k_{dif}$  ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$ ) pode ser obtido da inclinação e o valor de  $C$  da intersecção da curva do gráfico  $q_t$  versus  $t^{1/2}$ . Os valores de  $C$  dão uma ideia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de  $C$  maior será o efeito da camada limite (MAGDALENA, 2010).

Estudos prévios mostraram que o gráfico pode apresentar uma multi-linearidade, a qual caracteriza os diferentes estágios na adsorção: transferência de massa externa seguida por difusão intrapartícula no macro, meso e microporo. Quando o gráfico apresentar multilinearidade, o valor de  $C$  é calculado pela primeira porção linear (JACQUES *et al.*, 2007)

#### 2.1.4 Modelo de quimissorção de Elovich

A equação de Elovich é aplicada para a cinética de quimissorção. Essa equação tem sido aplicada satisfatoriamente em alguns processos de quimissorção e tem sido aplicada com sucesso em processos de cinética de adsorção lenta (JACQUES *et al.*, 2007). A equação cinética é válida para sistemas nos quais a superfície do adsorvente é heterogênea e é formulada como:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (8)$$

Integrando essa equação nas condições de contorno,  $t=0$  a  $t=t$  e  $q_t=0$  a  $q_t=q_t$ , origina-se:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(t + t_0) - \frac{1}{\beta} \ln(t_0) \quad (9)$$

Na qual  $\alpha$  é a taxa inicial de adsorção ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) e  $\beta$  é uma constante relacionada ao grau de cobertura e a energia de ativação envolvida no processo de quimissorção ( $\text{g.mg}^{-1}$ ) e  $t_0=1/\alpha\beta$ . Se  $t$  for muito maior que  $t_0$ , a equação cinética pode ser simplificada como (JACQUES *et al.*, 2007):

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha.\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (10)$$

#### 2.2 Isotermas de adsorção

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas. O estudo do equilíbrio fornece informações fundamentais para avaliar a capacidade de

diferentes adsorventes para adsorver um determinado adsorvato, sendo este um dos critérios mais importantes na seleção de um adsorvente satisfatório.

As isotermas de adsorção fornecem informações sobre como o adsorvente efetivamente adsorverá contaminantes em meio aquoso e se a purificação desejada poderá ser obtida. Além disso, pode-se ter uma estimativa da quantidade máxima de contaminantes que será adsorvida e, ainda, é útil na avaliação econômica do uso de um determinado adsorvente e na remoção de um contaminante específico durante o tratamento de efluentes (ROOSTAEI *et al.*, 2004).

A forma do gráfico da isoterma é determinada pelo mecanismo de adsorção e pode ser usada para sugerir o tipo de adsorção que ocorre entre o adsorvente e o adsorvato (GILES *et al.*, 1960). Definir o perfil da isoterma é um ponto importante nos estudos relacionados ao processo de adsorção, já que elas não apresentam sempre o mesmo perfil, e dependem da natureza do adsorvente, do adsorvato e das condições do meio, como por exemplo, pH, temperatura e outros. A classificação dada por Giles baseia-se nas inclinações iniciais e curvaturas das isotermas. Podem-se distinguir as isotermas de grande afinidade (H), Langmuir (L), constantes (C) e as de forma sigmóide (S). Para contar os platôs, pontos de inflexão e máximos, as isotermas podem ser classificadas em subgrupos. Esta classificação é baseada na observação e não revela a ligação entre o processo e a forma da isoterma (HINZ, 2001).

De forma geral as isotermas do tipo S têm uma forma côncava a baixas concentrações. Enquanto as isotermas H e L têm uma forma convexa, a inclinação das isotermas H alcança valores altos e as isotermas L ficam constantes. Isto indica que a afinidade de sorção das isotermas H se incrementa com a diminuição da concentração. As isotermas tipo C são definidas pela afinidade de sorção constante, expressa por uma linha reta. Os subgrupos são definidos por seu comportamento a altas concentrações, subgrupo 1 não apresenta platôs, subgrupo 2 caracteriza-se por apresentar 1 platô, subgrupo 3 tem um ponto de inflexão devido à mudança para forma côncava. Dois platôs são característicos do subgrupo 4 (HINZ, 2001).

Os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich são os mais frequentemente utilizados para descrever o equilíbrio de adsorção, técnica esta, aplicada em tratamento de águas e efluentes (FUNGARO; IZIDORO; BRUNO, 2009).

### 2.2.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é muito utilizada em inúmeros processos de adsorção principalmente na adsorção de corantes sobre superfícies sólidas.

A equação de Langmuir é uma isoterma de equilíbrio baseada em um modelo teórico a qual relaciona a quantidade de soluto adsorvido em uma superfície com a

concentração do soluto na solução. Este modelo é baseado na hipótese de que a máxima adsorção ocorre em uma monocamada saturada com moléculas de adsorvato na superfície do adsorvente que é energeticamente homogênea contendo um número finito de sítios idênticos. A formação da monocamada depende da suposição que as forças intermoleculares diminuem com a distância e com isso só deve ocorrer uma única camada de soluto adsorvido. O modelo assume energias uniformes de sorção na superfície e que não há transmigração do adsorvato no plano da superfície. Segundo o modelo de Langmuir, a adsorção acontece em sítios específicos e igualmente disponíveis para a adsorção (WALKER; WEATHERLEY, 2001).

Todos os sítios são equivalentes e a superfície é uniforme, uma molécula se liga a um sítio independentemente se os demais estão ocupados ou não. Teoricamente, o adsorvente tem capacidade finita pelo adsorvato (ÖZCAN, 2004). A isoterma de Langmuir é representada pela equação 11.

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

onde,  $q_e$  é a quantidade adsorvida ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $q_{max}$  é a quantidade máxima de adsorção ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $K_L$  é a constante de equilíbrio de adsorção e indica a energia de ligação e  $C_{eq}$  é a concentração de equilíbrio ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ). Invertendo os termos da equação de Langmuir, temos:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max} C_{eq}} + \frac{1}{q_{max}} \quad (12)$$

Multiplicando a equação 12 por  $C_{eq}$ , tem-se a forma linearizada para a equação de Langmuir:

$$\frac{C_{eq}}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{C_{eq}}{q_{max}} \quad (13)$$

Considerando  $C_e/q_e$  como variável dependente e  $C_{eq}$  como variável independente, obtém-se os valores de  $K_L$  e  $q_{max}$ , onde  $1/(K_L q_{max})$  é o coeficiente linear e  $1/q_{max}$  é o coeficiente angular da reta. A partir dos parâmetros de adsorção obtidos pode-se avaliar a capacidade máxima de adsorção do adsorvato pelo adsorvente.

As características essenciais de uma isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos de um fator de separação admissional constante ou comumente chamado parâmetro de equilíbrio,  $R_L$ , que é definido pela equação 14. O valor de  $R_L$  indica o tipo de isoterma de adsorção, mostrado na Tabela 1 (VASQUES, 2008).

$$R_L = \frac{1}{1 + C_0 \cdot K_L} \quad (14)$$

**Tabela 1** Classificação do tipo de isoterma de acordo com o parâmetro de equilíbrio.

RL	Tipos de Isoterma
RL > 1	Desfavorável
RL = 1	Linear
0 < RL < 1	Favorável
RL = 0	Irreversível

Fonte: VASQUES (2008).

### 2.2.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é uma isoterma de adsorção empírica para uma adsorção não ideal em superfícies heterogêneas, bem como para uma adsorção em multicamada. A equação de Freundlich é dada pela equação 15 (AKSU; TEZER, 2005):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (15)$$

Onde  $K_F$  é a constante de Freundlich característica do sistema e indicadora da capacidade de adsorção e  $n$  é a constante de Freundlich indicadora da intensidade de adsorção. A forma linear da equação de Freundlich é dada pela equação 16:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (16)$$

Sendo  $K_F$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) e  $n$  constantes relacionadas com a capacidade de adsorção. Os valores de  $K_F$  e  $n$  podem ser obtidos pela intersecção e inclinação do gráfico linear de  $\log q_e$  vs  $\log C_e$ . O valor de  $n$  entre 1 e 10 indica adsorção favorável.

O corante azul de metileno é comumente empregado na produção de papel e outros materiais como poliésteres, algodão e nylons. É considerado um poluente em potencial de difícil tratamento e, devido a seu caráter catiônico, elevada reatividade e capacidade de reagir com diversos substratos.

## 3 Procedimentos experimentais

### 3.1 Preparação e caracterização do material adsorvente

O bagaço de cana-de-açúcar obtido do comércio local de Monte Carmelo-MG, foi seco em estufa de circulação de ar a 45°C até massa constante, triturado e la-



vado com água deionizada. Posteriormente, o bagaço *in natura* foi peneirado utilizando peneiras de malha 0,25 mm e tratado com cerca de 50 mL com soluções de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> submetido a agitação por 1 hora, filtrado e lavado com água deionizada a fim de eliminar o excesso de HCl, até pH do filtrado igual a 7,00. O bagaço de cana-de-açúcar *in natura* foi tratado com NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> e hexano, utilizando o mesmo procedimento.

### 3.2 Ensaios de adsorção

Ensaios de adsorção do corante azul de metileno, para o bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e tratado, foram realizados utilizando 10 mg do material adsorvente e 20,0 mL de solução do corante a 6,0 mg L<sup>-1</sup>, mantido sob agitação por um período de 20 minutos à temperatura ambiente. Após esse período foi realizada a separação da biomassa seguida de centrifugação por 5 minutos a 3.000 rpm, para a eliminação das partículas menores, com posterior quantificação do azul de metileno por Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis) a 665,0 nm.

A quantidade de corante adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (capacidade adsorptiva  $q_e$ ) foi calculada utilizando a equação:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V_L}{m_{ads}} \quad (17)$$

onde  $q_e$  é quantidade de corante adsorvida, dada em mg de adsorvato g<sup>-1</sup> de adsorvente;  $C_0$  é concentração inicial de corante (mg.L<sup>-1</sup>);  $C_e$  é concentração de corante no equilíbrio (mg.L<sup>-1</sup>);  $V_L$  = volume da solução (L) e  $m_{ads}$  é massa de adsorvente (g).

### 3.3 Estudo cinético

Ensaios de adsorção com o bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e tratado (diâmetro médio de partícula menor que 0,25 mm) e valores de pH inicial da solução de azul de metileno igual 8,00 foram realizados com 10,0 mg de material adsorvente e 20 mL de solução de azul e metileno (6 mg.L<sup>-1</sup>), em diferentes tempos de agitação (5, 20, 40, 60 e 120 minutos). Para avaliar o processo cinético de adsorção, foram aplicados os modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem, difusão intrapartícula e quimiossorção.

### 3.4 Construção de isotermas de adsorção

O estudo de equilíbrio foi realizado visando à determinação da capacidade máxima de sorção do adsorvente utilizado. Os ensaios de equilíbrio de adsorção foram realizados a partir de 10 soluções do corante nas concentrações de 6,0;

12,0; 18,0; 24,0; 28,0; 32,0; 36,0; 40,0; 44,0 e 48,0 mg.L<sup>-1</sup>. O tempo de agitação para o bagaço de cana *in natura* e tratado com hexano foi de 20 min e 40 min para o tratamento com HCl e NaOH. Após esse período as amostras foram filtradas e quantificadas. Foram calculados os valores de  $C_e$  que é quantidade de soluto adsorvido na fase fluida (mg.L<sup>-1</sup>) e  $q_e$  quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg.g<sup>-1</sup>) e os modelos de Langmuir e Freundlich.

## 4 Discussão e resultados

### 4.1 Ensaios de remoção do corante azul de metileno

#### 4.1.1 Cinética de adsorção

No processo de adsorção, o estudo cinético é importante, pois revela a influência do tempo de contato sobre a quantidade de contaminante adsorvido pelo material adsorvente (DOTTO; PINTO, 2011). Este estudo propõe avaliar informações sobre o tempo requerido para cada equilíbrio de adsorção, como também descreve a velocidade com as quais as moléculas do adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente. A remoção rápida do adsorbato e o alcance de equilíbrio em um período curto de tempo são uma das indicações que os adsorventes são eficientes e também possibilita que o tratamento de efluentes seja mais econômico.

Para avaliar a cinética de adsorção, os dados experimentais foram ajustados aos modelos de Pseudo primeira ordem, Pseudo segunda ordem, Difusão intrapartícula de Weber e Morris e Quimissorção de Elovich e os parâmetros cinéticos do ajuste destes modelos estão apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2** Parâmetros cinéticos para a remoção do azul de metileno utilizando bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e tratado como adsorvente. Condições experimentais:  $m/v= 0,5$  mg. L<sup>-1</sup>; pH=8 e  $C_0= 6$  mg L<sup>-1</sup>.

		In natura	Hexano	HCl	NaOH
<b>Pseudo primeira ordem</b>	$K_f(\text{min}^{-1})$	0,0482	0,0115	0,0169	0,0365
	$q_e(\text{mg.g}^{-1})$	1,7412	1,0997	1,3079	3,7859
	$R^2$	0,8217	0,3141	0,3015	0,8748
	$F_{\text{error}}$	0,7269	0,7570	1,1637	0,4394

Continua

**Tabela 2** Parâmetros cinéticos para a remoção do azul de metileno utilizando bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e tratado como adsorvente. Condições experimentais:  $m/v= 0,5 \text{ mg. L}^{-1}$ ;  $\text{pH}=8$  e  $C_0= 6 \text{ mg L}^{-1}$ . (Continuação)

		In natura	Hexano	HCl	NaOH
<b>Pseudo segunda ordem</b>	$K_s (\text{g.mg}^{-1}\text{min}^{-1})$	0,4405	0,0851	0,1887	0,0820
	$q_e (\text{mg.g}^{-1})$	10,338	11,571	11,756	11,818
	$h_0 (\text{mg.g}^{-1}\text{min}^{-1})$	47,081	11,394	26,089	11,465
	$R^2$	0,9999	0,9999	0,9999	0,9996
	$F_{\text{error}}$	0,0285	0,0664	0,0309	0,1129
<b>Quimissorção</b>	$\alpha (\text{mg.g}^{-1}\text{min}^{-1})$	7,7795	3,0459	8,0767	7,2784
	$\beta (\text{g.mg}^{-1})$	0,5045	3,4218	0,4396	0,4378
	$R^2$	0,8483	0,9302	0,8656	0,8822
	$F_{\text{error}}$	2,4498	0,1609	2,6051	2,4140
<b>Difusão intra-partícula</b>	$K_{\text{dif}} (\text{mg.g}^{-1}\text{min}^{-1/2})$	0,7563	0,1032	0,8761	0,8971
	$C$	4,3843	10,455	4,7607	4,4408
	$R^2$	0,7179	0,8965	0,7394	0,7685
	$F_{\text{error}}$	3,2208	0,1944	3,5032	3,2802

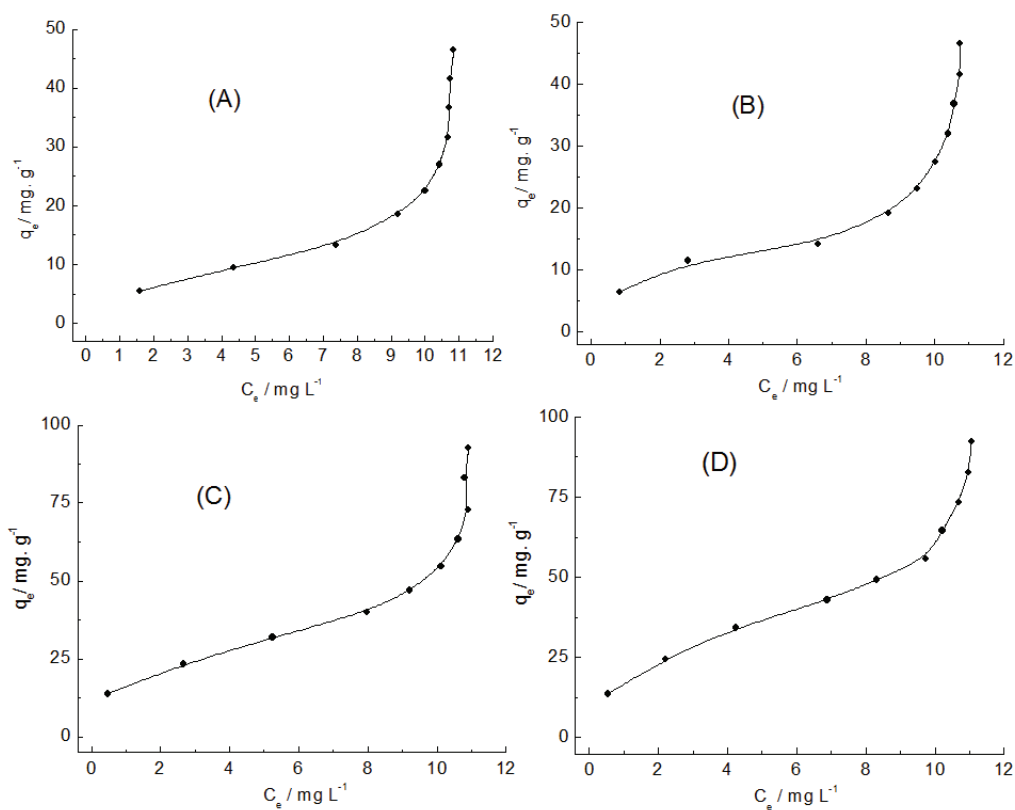
O modelo cinético de pseudo segunda ordem foi o que apresentou melhor ajuste em relação aos demais modelos (menor  $F_{\text{error}}$ ), indicando uma menor diferença do valor de  $q_e$  calculado pelo modelo com o  $q_e$  medido experimentalmente (CARDOSO *et al.*, 2011; CALVETE *et al.*, 2010).

Os valores de  $q_e$  calculado segundo o modelo (10,33; 11,57; 11,76 e 11,82  $\text{mg.g}^{-1}$ , *in natura*, hexano, HCl e NaOH, respectivamente) apresentaram boa concordância com os valores de  $q_e$  experimental (10,32; 11,73; 11,69 e 11,73  $\text{mg.g}^{-1}$ , *in natura*, hexano, HCl e NaOH, respectivamente).

#### 4.1.2 Isotermas de adsorção

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas de adsorção. Elas expressam a relação entre a quantidade do corante que é adsorvido por unidade de massa do adsorvente e a concentração do corante em solução no equilíbrio a uma determinada temperatura constante. A expressão gráfica da isoterma é geralmente uma hipérbole com o valor da adsorção do material adsor-

vente é uma aproximação do valor da completa saturação do material adsorvido a altas concentrações (VOLESKY, 2004).



**Figura 1** Isotherma de adsorção bagaço de cana-de-açúcar. In natura (A); tratado com: Hexano (B); HCl (C); NaOH (D).

De acordo com a classificação de Giles as isothermas para o bagaço de cana-de-açúcar, *in natura* e tratado (Figura 1) são do tipo S-1, ou seja, a adsorção aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta (adsorção cooperativa).

Com os resultados experimentais obtidos calculou-se os parâmetros das isothermas de acordo com os modelos de Langmuir e Freundlich, afim de verificar se a isoterma experimental obtida segue o comportamento de alguns destes, pois apesar de os modelos empíricos não refletirem as questões relacionadas com o mecanismo da adsorção, eles fornecem informações útil sobre a capacidade de acumulação de um adsorvente (DUONG, 1998).

O modelo de Langmuir considera a sorção em monocamada na superfície, com um número definido de lugares disponíveis.

O modelo de Freundlich, por sua vez, considera que a sorção se dá em superfícies heterogêneas. Os parâmetros calculados estão apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3** Constantes de adsorção segundo os modelos de Langmuir e Freundlich para a remoção do azul de metileno utilizando bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e tratado. Condições experimentais:  $m/v$ : *in natura* e hexano = 800 mg. L<sup>-1</sup>; NaOH = 400 mg. L<sup>-1</sup>; HCl = 400 mg. L<sup>-1</sup>; pH=8; tempo de agitação: *in natura* e hexano = 20 min; NaOH = 40 min; HCl = 40 min. Temperatura ambiente.

		In natura	Hexano	NaOH	HCl
<b>Langmuir</b>	$q_{\max}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	75,190	35,330	67,110	151,52
	$K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	0,0037	0,0031	0,0005	0,00068
	$R_L$	0,9610	0,9670	0,9950	0,9930
	$r$	0,8977	0,8734	0,9086	0,8570
<b>Freundlich</b>	$n$	0,9980	1,0760	1,3670	1,1603
	$1/n$	1,0018	0,9291	0,7316	0,8618
	$K_F$ (L.mg <sup>-1</sup> )	2,7640	3,5500	12,310	8,5880
	$r$	0,8135	0,7001	0,8755	0,8069

Os valores das constantes de adsorção mostram que o modelo de Langmuir ajusta-se muito bem aos dados experimentais obtidos para o bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e tratado como pode ser observado pelos valores dos coeficientes de correlação,  $r$ , apresentados.

Os valores de  $q_{\max}$  obtidos pelo modelo de Langmuir para o bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e tratado refletem elevada capacidade adsorptiva. O bagaço de cana-de-açúcar tratado com HCl, proporcionou um aumento na capacidade de adsorção do azul de metileno, apresentando um valor de 151,52 mg.g<sup>-1</sup>.

Os valores de  $n > 1$  e  $RL$  ( $0 < RL < 1$ ) indicaram que o processo de adsorção foi favorável para a faixa de concentração estudada. A constante  $1/n$  tem valor entre 0 e 1 e está relacionada à heterogeneidade da superfície. Quanto mais próxima de zero, mais heterogênea é a superfície. O bagaço de cana-de-açúcar tratado com hexano foi o que apresentou maior heterogeneidade, o tratamento promoveu um aumento da heterogeneidade comparada com o material *in natura*.

## 5 Conclusões

Os resultados obtidos mostram que o bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e tratado apresentam potencial de aplicação como material adsorvente na remediação de poluentes orgânicos em específico, corantes catiônicos em efluentes líquidos.

O modelo cinético de pseudo segunda ordem foi o que apresentou melhor ajuste em relação aos demais modelos indicando uma menor diferença do valor de  $q_e$  calculado pelo modelo com o  $q_e$  medido experimentalmente.

Os dados experimentais de equilíbrio se ajustaram ao modelo de Langmuir refletindo elevada capacidade adsorptiva. O bagaço de cana-de-açúcar tratado com HCl, proporcionou um aumento na capacidade de adsorção do azul de metileno, apresentando um valor de 151,52 mg.g<sup>-1</sup>.

O bagaço de cana-de-açúcar aparece como uma alternativa economicamente viável diante dos adsorventes comerciais, visto que estes materiais apresentam um alto custo pertinente à produção, sobretudo carvões ativados. Outro ponto relevante desse material é a sua disponibilidade, sendo este também, uma fonte renovável.

## Referências

- AKSU, Z. and TEZER, S. Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. *Process Biochemistry*, vol. 40, no. 3-4, 1347-1361, 2005
- AZEVEDO, B. S. M. et al. **Utilização de fibra da casca do coco verde como suporte para a formação de biofilme visando o tratamento de efluente**. Iniciação científica. Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ. CETEM/ MCT. Rio de Janeiro, 2008.
- CALVETE, T. et al. Application of carbon adsorbents prepared from Brazilian-pine fruit shell for the removal of reactive orange 16 from aqueous solution: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies, *J. Environ. Manage*, 1695-1706. 2010.
- CARDOSO, N. F. et al. Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution, *J. Environ. Manage*. 1237-1247, 2011.
- CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. *Quimica Nova*, v. 33, n. 2, 358-363, 2010.
- DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism. *J. Hazard. Mater*, v. 187, p. 164-170, 2011.
- DUONG, D. D. Adsorption analysis: equilibria and kinetics, London: ICP, 1998.

- FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C.; BRUNO, M. Aplicação de material zeolítico sintetizado de cinzas de carvão como adsorvente de poluentes em água. **Química Nova**. v.34, n.1, p.45-50, 2009.
- GILES, C. H. et al. Studies in adsorption: A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **J Chem. Soc. London**, p. 3973-3993, 1960.
- GUARATINI, C. C. I., ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis, **Química Nova**, v.23, n.1, p. 71-78, 2000.
- HINZ, C.; Description of sorption data with isotherm, **Geoderma**, v.99, p. 225-243, 2001.
- JACQUES, R. C. et al., Yellow passion-fruit shell as biosorbent to remove Cr(III) and Pb(II) from aqueous solution. **Separation and Purification Technology**, v.57, pp.193-198, 2007.
- MAGDALENA, C. P. **Adsorção de corante reativo remazol vermelho RB de solução aquosa usando zeólita de cinza de carvão e avaliação da toxicidade aguda com *Daphnia similis***. Dissertação (Mestrado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-USP. São Paulo. SP, 2010.
- MONTANHER, S. F. **Utilização da biomassa de bagaço de laranja como material sorvente de íons metálicos presentes em soluções aquosas**. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, p. 135, 2009.
- ÖZCAN, A. S. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid activated bentonite. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 276, p. 39-46, 2004.
- PINTO, G. A. S.; BRITO, E. S.; SILVA, F. L. H.; SANTOS, S. F. M. MACEDO, G. R. Fermentação em estado sólido: uma alternativa para o aproveitamento e valorização de resíduos agroindustriais. **Revista de Química Industrial**, v.74, n.724, p.17-20, 2006.
- ROCHA, O. R. S. da et al. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química Nova**. v.35, n.7, p.1369-1374, 2012.

- ROOSTAEI, N.; TEZE, F. H. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. *J. Environ. Manag.*, v.70, p.157-164, 2004.
- VASQUES, A. R. **Caracterização e aplicação de adsorvente para remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo.** Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.
- VIEIRA, A. P. et al. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 166, 1272, 2009.
- VOLESKY, B. Sorption and biosorption, BV-Sorbex, Inc., St.Lambert, Quebec, 326 p, 2004.
- WALKER, G. M.; WEATHERLEY, L. R. Adsorption of dyes from aqueous solution – the effect of adsorbent pores size distribution and dye aggregation. *Chem. Eng. J.*, v. 83, p. 201-206, 2001.