

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**Influência da temperatura na adsorção do corante azul de metileno
utilizando serragem de *Pinus elliottii* como um adsorvente alternativo:
um modelo para o tratamento de efluentes têxteis**

Ariane Torquato da Silva

**Florianópolis – SC
Novembro de 2005**

ARIANE TORQUATO DA SILVA

Influência da temperatura na adsorção do corante azul de metileno utilizando serragem de *Pinus elliottii* como um adsorvente alternativo: um modelo para o tratamento de efluentes têxteis

Trabalho de conclusão de curso submetido ao Curso de Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do grau de Bacharel em Química

Orientador: Prof. Dr. Nito Angelo Debacher

Coordenadora de Estágio: Profa. Dra. Iolanda da Cruz Vieira

Florianópolis – SC

Novembro de 2005

Reach

Some dreams live on in time forever
those dreams, you want with all
your heart

and I'll do whatever it takes
follow through with the promise I made
put it all on the line
what I hoped for at last would be mine

if I could reach, higher
just for one moment touch the sky
from that one moment
in my life
I'm gonna be stronger
know that I've tried my
very best
I'd put my spirit to the test
if I could reach

some days are meant to be
remembered
those days we rise above
the stars

so I'll go the distance
this time
seeing more the higher I climb
that the more I believe
all the more that this
dream will be mine

if I could reach, higher
just for one moment touch
the sky
from that one moment in
my life
I'm gonna be stronger
know that I've tried my
very best
I'd put my spirit to the test
if I could reach

Gloria Stefan

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço ao **Professor Nito** pela oportunidade, apoio e esclarecimentos durante todo o trabalho.

Aos **colegas** do Laboratório 214 e do Laboratório 216.

Aos amigos que fiz no início do Curso e que me acompanharam durante um bom tempo: **Juan, Taís, Aline e Roberta**.

Aos outros **colegas e amigos** que conheci durante esse tempo. Dentre todos não poderia deixar de falar da **Lidi**, estamos compartilhando ótimos momentos juntas.

Também não posso esquecer da minha conterrânea **Gabi** que conheci faz pouco tempo, mas que já é uma pessoa muito especial em minha vida.

À minha amiga **Elisa**, que nos últimos meses tem sido a melhor amiga que eu poderia ter, sempre com as palavras certas e as melhores atitudes nas horas em que eu mais precisei. Simplesmente por me proporcionar a mais verdadeira amizade.

E finalmente à minha família. À minha prima **Gabriela** que tanto adoro. Ao meu irmão **Everton** pelo exemplo de caráter, força de vontade e por todo apoio que tem me dado desde o começo. Aos meus pais **Ademir e Antonia** por todo amor, educação, incentivo e esforço para que eu chegasse até aqui.

SUMÁRIO

| | |
|--|-------------|
| LISTA DE FIGURAS | XI |
| LISTA DE TABELAS | XII |
| RESUMO | XIII |
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1. ÁGUAS, CORANTES E EFLUENTES..... | 1 |
| 1.2. A ORIGEM DA ADSORÇÃO | 3 |
| 1.3. ADSORÇÃO E DESSORÇÃO..... | 3 |
| 1.4. CARGAS SUPERFICIAIS..... | 4 |
| 1.5. ADSORVENTES ALTERNATIVOS EMPREGADOS NA ADSORÇÃO DE CORANTES..... | 4 |
| 1.6. A SERRAGEM COMO ADSORVENTE | 5 |
| 1.7. EQUILÍBRIO FÍSICO-QUÍMICO DA ADSORÇÃO | 5 |
| 1.7.1. A isoterma de Langmuir | 5 |
| 1.7.2. A isoterma de Freundlich | 7 |
| 1.8. CINÉTICA DE ADSORÇÃO..... | 8 |
| 1.8.1. Pseudoprimeira ordem | 9 |
| 1.9. FATORES QUE AFETAM A ADSORÇÃO..... | 9 |
| 1.9.1. Velocidade de agitação | 9 |
| 1.9.2. Concentração inicial do corante | 10 |
| 1.9.3. Área superficial do adsorvente | 10 |
| 1.9.4. Temperatura | 10 |
| 1.10. PARÂMETROS TERMODINÂMICOS – CALOR DE ADSORÇÃO..... | 12 |
| 1.11. TÉCNICA UTILIZADA NA CARACTERIZAÇÃO DE ADSORVENTES..... | 12 |
| 1.11.1. Espectrofotometria UV-Vis | 12 |
| 1.12. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO AZUL DE METILENO..... | 13 |
| 1.12.1. O azul de metileno (AM) | 13 |
| 2. OBJETIVOS | 14 |
| 3. JUSTIFICATIVA | 15 |
| 4. PARTE EXPERIMENTAL | 15 |
| 4.1. MATERIAIS E MÉTODOS | 15 |
| 4.1.1. Azul de metileno | 15 |

| | |
|--|-----------|
| 4.1.2. Serragem..... | 15 |
| 4.1.3. Espectrofotometria no UV-Vis..... | 15 |
| 4.2. METODOLOGIA | 16 |
| 4.2.1. Preparação da serragem | 16 |
| 4.2.2. Soluções de azul de metileno | 16 |
| 4.2.3. Processo de adsorção | 16 |
| 4.3. INSTRUMENTAÇÃO | 18 |
| 4.3.1. Agitador mecânico de cinco eixos – AM5E | 18 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 19 |
| 5.1. ADSORÇÃO DO AM A 25°C | 20 |
| 5.2. ADSORÇÃO DO AM A 35°C | 22 |
| 5.3. ADSORÇÃO DO AM A 45°C | 24 |
| 5.4. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO | 27 |
| 5.5. FATORES QUE INFLUENCIAM NA ADSORÇÃO | 29 |
| 5.5.1. Concentração inicial | 29 |
| 5.5.2. Temperatura | 30 |
| 6. CONCLUSÃO | 32 |
| 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 33 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Azul de metileno: (A) fórmula estrutural; (B) fórmula espacial (sem o Cl ⁻) | 13 |
| Figura 2. Espectro de absorção no UV-Vis do azul de metileno. Solução aquosa de concentração igual a 18 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em pH 5,5. | 14 |
| Figura 3. Diagrama esquemático do procedimento dos experimentos. | 18 |
| Figura 4. Agitador mecânico de 5 eixos – AM5E com os frascos termostatizados. | 19 |
| Figura 5. Ajuste dos resultados pela equação de Lagergren a 25°C. ■ C ₀ : 400 mg dm ⁻³ ; ● C ₀ : 600 mg dm ⁻³ ; ▲ C ₀ : 800 mg dm ⁻³ ; ▼ C ₀ : 1000 mg dm ⁻³ ; ◆ C ₀ : 1200 mg dm ⁻³ ... | 21 |
| Figura 6. Ajuste dos resultados pela equação de Lagergren a 35°C. ■ C ₀ : 400 mg dm ⁻³ ; ● C ₀ : 800 mg dm ⁻³ ; ▲ C ₀ : 1000 mg dm ⁻³ ; ▼ C ₀ : 1200 mg dm ⁻³ | 23 |
| Figura 7. Ajuste dos resultados pela equação de Lagergren a 45°C. ■ C ₀ : 400 mg dm ⁻³ ; ● C ₀ : 800 mg dm ⁻³ ; ▲ C ₀ : 1000 mg dm ⁻³ ; ▼ C ₀ : 1200 mg dm ⁻³ | 25 |
| Figura 8. Gráfico de Arrhenius para o cálculo da energia de ativação. | 26 |
| Figura 9. Gráfico de Eyring para o cálculo de parâmetros de ativação. | 26 |
| Figura 10. Isotermas de adsorção do AM em serragem a : ■ 25°C; ● 35°C; ▲ 45°C. ... | 27 |
| Figura 11. Linearização da equação de Langmuir para a adsorção do AM a: ■ 25°C; ● 35°C; ▲ 45°C. | 28 |
| Figura 12. Linearização da equação de Freundlich para a adsorção do AM a: ■ 25°C; ● 35°C; ▲ 45°C. | 28 |
| Figura 13. Gráfico de van't Hoff para o cálculo do calor e entropia de adsorção. | 31 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Soluções de azul de metileno utilizadas em cada temperatura e pH inicial. ... | 16 |
| Tabela 2. Resultados da adsorção do AM a 25°C..... | 20 |
| Tabela 3. Parâmetros cinéticos para adsorção do AM em serragem a 25°C..... | 21 |
| Tabela 4. Resultados da adsorção do AM a 35°C..... | 22 |
| Tabela 5. Parâmetros cinéticos para adsorção do AM em serragem a 35°C..... | 23 |
| Tabela 6. Resultados da adsorção do AM a 45°C..... | 24 |
| Tabela 7. Parâmetros cinéticos para adsorção do AM em serragem a 45°C..... | 25 |
| Tabela 8. Parâmetros de Langmuir para as três temperaturas. | 29 |
| Tabela 9. Parâmetros cinéticos para a adsorção do AM nas três temperaturas. | 30 |

RESUMO

A técnica de adsorção sólido-líquido utilizando adsorventes de baixo custo vem mostrando resultados promissores na redução de substâncias coloridas em efluentes têxteis. Neste trabalho foi utilizada serragem de *Pinus elliottii* como adsorvente para o corante azul de metileno (AM). Os experimentos de adsorção foram estudados em três temperaturas (25°C, 35°C e 45°C), com cinco soluções de diferentes concentrações de AM (400, 600, 800, 1000 e 1200 mg dm⁻³) mantendo-se a mesma velocidade de agitação e pH. A cinética de adsorção foi estudada utilizando espectrofotometria UV-Vis para o cálculo das concentrações, e os dados foram ajustados de acordo com o modelo de pseudoprimeira ordem de Lagergren. Para o equilíbrio termodinâmico foram empregadas as equações de Langmuir e de Freundlich, sendo que os dados se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir. A constante de velocidade de adsorção diminui com o aumento da concentração inicial e a adsorção exige tempos maiores para atingir o equilíbrio. O aumento da temperatura causou uma diminuição na quantidade máxima adsorvida, porém aumentou a velocidade de adsorção, diminuindo o tempo para atingir o equilíbrio. Através dos gráficos de Arrhenius e Eyring foram calculados os parâmetros cinéticos E_a , ΔG , ΔH e ΔS , e com o gráfico de van't Hoff foram calculados os parâmetros termodinâmicos ΔG°_{ads} , ΔH°_{ads} e ΔS°_{ads} .

1. INTRODUÇÃO

1.1. ÁGUAS, CORANTES E EFLUENTES

A água desempenha um papel fundamental na vida do planeta Terra. Estudos sobre a distribuição da água na superfície terrestre indicam que a maior parte, 97,4% encontra-se nos oceanos, e apenas 2,6% é água doce¹. Do total de água doce, somente 0,6% está disponível e encontra-se distribuída em lagos, rios, lençóis subterrâneos e na atmosfera. A água disponível é consumida em grande parte na agricultura (88%), no uso doméstico (5%) e na indústria (7%)¹.

As indústrias têxteis consomem 15% de toda a água doce destinada às indústrias. A maior parte dessa água é utilizada no tingimento (52%), seguido pelos processos de preparação (41%), refrigeração (6%) e acabamento (1%)¹.

Na etapa do tingimento ocorre o beneficiamento do tecido e corresponde ao processo de aplicação de corantes com o objetivo de modificar a cor original. Uma vez aplicado ao tecido, o corante deve resistir a agentes responsáveis pelo desbotamento como a lavagem, o suor, a água clorada, a luz, entre outros^{2,3}. A forma de fixação da molécula do corante, quando feita em solução aquosa, envolve interações do tipo iônicas, ligações de hidrogênio, van der Waals e covalentes³.

A maioria dos corantes tem origem sintética e estrutura aromática complexa. Eles podem ser classificados através da sua estrutura química (antraquinona, azo, etc)³, através da forma como é fixado à fibra têxtil (corantes reativos, diretos, azóicos, ácidos, a cuba, de enxofre, dispersos, dispersivos e pré-metalizados)^{2,3} ou como aniônicos, catiônicos e não-iônicos⁴.

Estima-se que existam mais de 100.000 corantes disponíveis comercialmente⁵, envolvendo um comércio de bilhões de dólares anuais, e produção mundial de aproximadamente 10 milhões de kg/ano^{6,7}. Desse total, cerca de 1 a 2 milhões de kg/ano são descartados na biosfera⁶.

A característica fundamental dos corantes é a estabilidade de suas moléculas. Essa propriedade é importante para a permanência das cores nos tecidos e tem relação com a sua estrutura complexa e origem sintética^{7,8}. No entanto os efluentes descartados são difíceis de descolorir.

As indústrias têxteis são responsáveis pela descarga de grandes quantidades de corantes em efluentes⁹. Estima-se uma perda de 10 a 15% durante o processo de tingimento e que pode chegar a 50% para os corantes direto e reativo^{10,11,12}.

A poluição das águas é uma preocupação constante e tem induzido a elaboração de legislações na tentativa de estabelecer uma relação harmônica do ser humano com o meio ambiente, e estabelecer limites no lançamento de cargas poluidoras, a fim de minimizar seus efeitos na natureza⁹.

A presença de corantes em efluentes é facilmente perceptível, mesmo em baixas concentrações^{3,7,9}. Além do aspecto visual, a coloração da água pode inibir a fotossíntese e afetar o equilíbrio do ecossistema aquático^{6,9}. Uma degradação anaeróbia incompleta nos sedimentos pelas bactérias, pode dar origem a amins tóxicas, carcinógenas^{7,9,10}. Alguns corantes podem acarretar problemas ambientais muito sérios por serem persistentes e xenobióticos, e muitos deles contém metais pesados¹³. Dessa forma é necessário tratar os efluentes antes do descarte nos rios e lagos. Um tratamento eficiente também possibilitaria a reutilização da água em outros processos industriais, com uma conseqüente economia¹⁴.

Em função desses problemas, métodos físicos ou químicos vêm sendo desenvolvidos com o objetivo de remover a cor. Essas técnicas são numerosas¹⁵ e incluem floculação combinada com flotação e eletroflotação, floculação com Fe(II)/Ca(OH)₂, filtração em membrana, coagulação eletrocinética, destruição eletrocinética, troca iônica e os métodos de tratamento envolvendo o uso de carvão ativado⁷, radiação por ultravioleta (UV)¹⁴, entre outros⁶.

A remoção da cor pela adsorção é uma tecnologia relativamente nova¹⁵ e tem demonstrado bastante eficiência na subtração da cor, óleos e poluentes orgânicos de efluentes contaminados¹⁶. O carvão ativado é o mineral que mais se destaca para esse fim⁴. Esse fato está relacionado com suas características, tais como, elevada área superficial, estrutura de microporos, elevada capacidade de adsorção e alto grau de reatividade superficial¹⁶. No entanto, seu emprego é limitado em função do elevado custo^{7,8}. Por esse motivo é necessário estudar adsorventes alternativos que unam uma boa capacidade de adsorção com um baixo custo.

1.2. A ORIGEM DA ADSORÇÃO

O fenômeno da adsorção é conhecido desde o século XVIII. Em 1773, C. W. Scheele observou que substâncias porosas possuíam a propriedade de adsorverem vapores^{17,18}. A partir desse momento estudos começaram a ser realizados em sistemas constituídos de sólidos e gases, e posteriormente Lowitz observou o mesmo fenômeno em soluções¹⁸.

Atualmente a adsorção é reconhecida como um fenômeno fundamental em muitos processos físicos, biológicos e químicos que ocorrem na natureza¹⁸.

1.3. ADSORÇÃO E DESSORÇÃO

A adsorção envolve o acúmulo na interfase, ou seja, a concentração de substâncias em uma superfície ou interface. O processo ocorre em uma interface entre duas fases, formada por um sistema líquido-líquido, gás-sólido, gás-líquido ou sólido-líquido¹⁸.

A dessorção é o oposto da adsorção¹⁹. Ela ocorre em circunstâncias diferentes da adsorção, como mudanças de temperatura, pH ou fase fluida do sistema²⁰.

Em sistemas líquido/sólido a adsorção é o processo de transferência de uma ou mais espécies da fase líquida para a superfície da fase sólida²¹. A substância adsorvida é denominada adsorbato e o material suporte, que adsorve, é o adsorvente ou substrato¹⁹. No processo de adsorção as espécies presentes na fase líquida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de interações na superfície do adsorvente²².

As moléculas e os átomos podem aderir à superfície de um adsorvente de duas formas distintas. Se as interações entre o adsorbato e o adsorvente são forças do tipo van der Waals, a adsorção é física, ou fisissorção. O calor de adsorção é pequeno, da mesma ordem de grandeza dos calores de condensação. Essa energia é insuficiente para levar o rompimento de ligações, e as moléculas mantêm sua identidade¹⁹. A adsorção física é reversível, no entanto a dessorção é dificultada quando o adsorvente tem muitos poros ou capilares²³.

Na adsorção química ou quimissorção as interações são mais fortes e ocorrem ligações químicas²⁴. A energia envolvida é muito maior que na adsorção física e ocorre a formação de um composto químico de superfície ou complexo de adsorção.

Em sistemas formados por uma fase sólida e a outra líquida, as interações na interface sólido/líquido são mais complexas que em sólido/gás e é a base de muitos processos químicos de superfície. A adsorção pode afetar a reatividade de superfícies e interferir em processos como a precipitação, dissolução de minerais, catálise e fotocatálise de processos de redox. Portanto, ela é responsável pela distribuição de substâncias entre a fase aquosa e matéria particulada, o que permite o transporte delas através dos vários reservatórios da terra²¹.

1.4. CARGAS SUPERFICIAIS

Muitos corantes fornecem ânions e cátions em solução. A adsorção desses corantes em superfícies é influenciada pela carga superficial do adsorvente. A carga superficial de uma superfície, por sua vez, sofre influência do pH da solução²⁵.

Muitos materiais adquirem carga elétrica superficial quando colocados em meio aquoso. A superfície carregada atrai os íons de carga oposta mais próximos, os contra-íons, e repelem os íons de mesma carga, os co-íons. Isso provoca uma distribuição iônica na região próxima a superfície e dá origem a formação de uma dupla camada elétrica. Essa dupla camada é formada pela superfície carregada, os contra-íons e os co-íons numa forma difusa no meio²². Como consequência surge um potencial elétrico que inicia na superfície e decai exponencialmente até tornar-se constante.

1.5. ADSORVENTES ALTERNATIVOS EMPREGADOS NA ADSORÇÃO DE CORANTES

O adsorvente mais popular empregado na remoção de corantes é o carvão ativado^{7,12}, com uma área superficial que pode chegar a $1600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. No entanto, em função de seu elevado custo e necessidade de regeneração, outros materiais vêm sendo estudados e utilizados em sua substituição. Muitos deles são provenientes de resíduos descartados da agricultura e indústrias e existem também aqueles

encontrados diretamente na natureza, como as argilas, e outros que são preparados para esse objetivo específico.

Os adsorventes pesquisados em substituição ao carvão são muitos. Entre eles se encontram: pirita²⁹, sabugo de milho^{7,9}, turfa⁷, cinzas leves⁷, casca de cevada⁹, carvão mineral^{7,12}, casca de arroz⁷, bagaço de cana¹⁷, palha de trigo^{7,9}, casca de banana³⁰, bagaço de laranja²⁰, serragem^{7,16,17}, cinza de ossos¹⁷, argilas²⁶, zeólita³¹, alumina³², sílica¹⁷, quitosana³³, entre outros. Muitos desses materiais são abundantes nas proximidades da região de localização das indústrias têxteis.

1.6. A SERRAGEM COMO ADSORVENTE

A serragem pode ser considerada como um adsorvente não iônico de matriz orgânica, pois não apresenta carga superficial e sendo originada da madeira, é composta por celulose, polioses e lignina, que apresentam em sua estrutura caráter orgânico.

1.7. EQUILÍBRIO FÍSICO-QUÍMICO DA ADSORÇÃO

Em um processo de adsorção o equilíbrio do sistema é alcançado quando não há mudanças líquidas nas concentrações do adsorbato na fase sólida e do soluto na solução. O equilíbrio reflete a capacidade e/ou a afinidade de um adsorvente por um soluto, sob um dado conjunto de condições em que o sistema é submetido. Termodinamicamente, é apresentado pelas isotermas de adsorção¹⁸. Elas relacionam a quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente, q_e (mg g^{-1}), em equilíbrio com a quantidade de soluto que permanece em solução, C_e (mg dm^{-3}) a uma dada temperatura²². As isotermas mais freqüentemente utilizadas são aquelas desenvolvidas por Langmuir^{12,16,20,22} e Freundlich^{22,31}.

1.7.1. A isoterma de Langmuir

A teoria de Langmuir (1916) fundamenta-se originalmente em estudos de adsorção na interface sólido/gás com base em três suposições: a) todos os sítios de adsorção são equivalentes e a superfície é uniforme; b) a adsorção ocorre até a

formação de uma monocamada; c) uma molécula se liga a um sítio independentemente dos demais, ou seja, não importa se estão ou não ocupados^{19,22,24}. Quando o sistema é uma solução em contato com uma superfície sólida, o estudo da adsorção na interface sólido/líquido também pode ser feito empregando a teoria de Langmuir. Neste contexto é considerada a formação de uma única camada de soluto sobre a superfície, com número finito de sítios idênticos e homogêneos. O modelo assume energias de adsorção uniformes, e a ausência de transmigração de adsorbato no plano da superfície³³. Quando um sítio na superfície do adsorvente é ocupado por uma molécula, nenhuma adsorção adicional pode ocorrer naquele sítio⁶, isso implica em uma estequiometria 1:1.

A equação de Langmuir pressupõe que as moléculas de solvente e de soluto ocupam a mesma área quando adsorvidas na superfície do adsorvente, e o equilíbrio da adsorção entre as espécies adsorvidas pode ser representado pelo **Esquema 1**³⁴.



Esquema 1

A **Equação 1** é a equação de Langmuir utilizada em estudos de adsorção de corantes, íons metálicos e moléculas diversas em superfícies adsorventes.

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e}$$

Equação 1

Na **Equação 1**, q_e (mg g^{-1}) e C_e (mg dm^{-3}) são as concentrações de equilíbrio do soluto na fase sólida e na fase líquida, respectivamente. K_L ($\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$) e a_L ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$) são as constantes de Langmuir e estão relacionadas às propriedades físicas do sistema. A constante a_L está relacionada a energia de adsorção e a constante K_L está relacionada a adsorvidade do adsorbato¹⁸, é denominada constante de equilíbrio de Langmuir.

A **Equação 2** expressa a dependência linear de C_e/q_e com C_e da Equação 1, e permite calcular as constantes K_L e a_L através dos coeficientes angular e linear, respectivamente⁵.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L C_e}{K_L}$$

Equação 2

A razão $K_L/a_L = Q$ (mg.g^{-1}) representa a capacidade máxima de adsorção do soluto numa monocamada^{16,18}.

O perfil de uma isoterma é uma forma de prever se a adsorção é favorável ou desfavorável e o parâmetro de equilíbrio, R_L é empregado para esse fim. É uma constante adimensional que indica o tipo da isoterma, e é calculado pela **Equação 3**. Uma isoterma é desfavorável para $R_L > 1$, linear para $R_L = 1$, favorável quando $0 < R_L < 1$ ^{12,16,20} e irreversível para $R_L = 0$ ^{16,20}. C_0 é a concentração inicial da solução no tempo $t = 0$.

$$R_L = \frac{1}{(1 + a_L C_0)}$$

Equação 3

1.7.2. A isoterma de Freundlich

A **Equação 4**, que representa a equação de Freundlich, é uma exponencial e foi proposta sob bases puramente empíricas²². Trata-se de um caso especial para energias superficiais heterogêneas¹⁷, no qual o termo relacionado à energia da **Equação 1**, de Langmuir, a_L , varia em função da cobertura da superfície, q_e , devido as variações no calor de adsorção. A equação de Freundlich admite a adsorção infinita de um soluto sobre uma superfície.

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

Equação 4

Onde K_F ($\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$) e n são constantes empíricas relacionadas ao sistema adsorvente/soluto e podem ser obtidas a partir da equação de Freundlich na forma

linear (**Equação 5**). A constante $1/n$ tem valor entre 0 e 1 e está relacionada a heterogeneidade da superfície. Quanto mais próxima de 0, mais heterogênea é a superfície. A constante K_F é uma medida aproximada da capacidade de adsorção do adsorvente. Quanto maior seu valor, maior é a capacidade de adsorção^{16, 17}.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Equação 5

A equação de Freundlich é aplicada a uma grande variedade de sistemas. A avaliação do melhor ajuste dos dados é feita aplicando as equações e verificando o valor do coeficiente de correlação, R^2 . Quanto mais próximo de 1, melhor a aplicação da equação.

1.8. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O mecanismo de adsorção de corantes pode envolver quatro estágios: (1) difusão de moléculas da solução para a camada periférica do adsorvente; (2) difusão das moléculas na interface e adsorção pelos sítios da superfície externa; (3) difusão de moléculas para dentro dos poros do adsorvente (difusão intrapartícula); (4) interação das moléculas com os sítios disponíveis na superfície interna, ligando aos espaços porosos e capilares do adsorvente^{22,24}.

A velocidade de adsorção e a quantidade de corante adsorvida dependem de um ou mais estágios indicados¹⁰ e estão relacionadas às interações eletrostáticas entre adsorvente/adsorbato quando o adsorvente possui uma carga superficial. A etapa responsável pela velocidade de adsorção pode ser parcialmente caracterizada pela energia de ativação do processo e pelo efeito da temperatura sobre a velocidade.

A fim de estudar o passo determinante na velocidade de adsorção de um corante em um adsorvente, diversos modelos cinéticos são empregados. Entre eles destacam-se a equação de Lagergren^{15,36}, também chamada de pseudoprimeira ordem, a equação de pseudosegunda ordem^{22,24} e a difusão intrapartícula^{22,24}.

1.8.1. Pseudoprimeira ordem

O modelo de adsorção de pseudoprimeira ordem assume que a taxa de variação do soluto adsorvido com o tempo é diretamente proporcional à diferença entre a quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio, q_e , e a quantidade adsorvida num tempo t qualquer, q . O desenvolvimento da equação diferencial leva a **Equação 6**.

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_{obs}t$$

Equação 6

Onde k_{obs} (min^{-1}) é a constante de velocidade da adsorção de pseudoprimeira ordem e q (mg g^{-1}) a quantidade de corante adsorvida no tempo t (min).

A **Equação 6** é conhecida como equação de Lagergren^{16,33}. O gráfico de $\ln(q_e - q)$ versus t fornece o coeficiente angular k_{obs} e o coeficiente linear $\ln q_e$. Com a linearização da reta é possível avaliar o ajuste dos dados experimentais através do R^2 . Quanto mais próximo de 1,0 for o R^2 , maior é a chance de uma adsorção ser de pseudoprimeira ordem^{22,24}. O tempo de meia vida, $t_{1/2}$ para pseudoprimeira ordem é calculado por $(\ln 2)/k_{obs}$.

1.9. FATORES QUE AFETAM A ADSORÇÃO

1.9.1. Velocidade de agitação

A velocidade de agitação do sistema solução/adsorvente pode influenciar a adsorção devido à redução da resistência da camada periférica ao redor da partícula do adsorvente³⁶. Quando agitadas, as partículas do adsorvente e as moléculas do adsorbato adquirem movimentação na solução, resultando em uma chance ainda maior de ocorrer a adsorção.

1.9.2. Concentração inicial do corante

Para determinar a quantidade máxima de corante adsorvida em uma massa fixa de adsorvente é necessário realizar experimentos variando a concentração inicial das soluções enquanto as outras variáveis permanecem constantes, como velocidade de agitação, temperatura e pH. No equilíbrio o processo continua com moléculas de corante sendo adsorvidas e dessorvidas na superfície na mesma velocidade.

Quanto maior a concentração inicial do corante, maior é a quantidade de moléculas competindo para se adsorverem na superfície do adsorvente.

1.9.3. Área superficial do adsorvente

A adsorção é um fenômeno de superfície, portanto a extensão da adsorção é proporcional à área superficial específica. A área superficial específica pode ser definida como aquela porção da área total disponível para adsorção. Assim, a quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente é maior quanto mais finamente estiver dividido o adsorvente, e quanto mais poroso for o material^{22,24,34}.

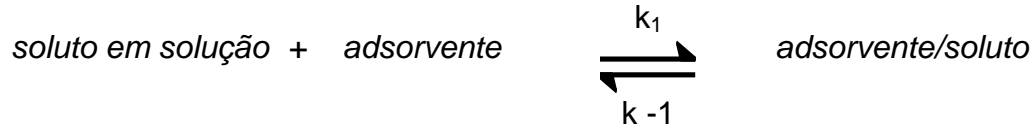
A influência da área superficial do adsorvente pode ser estudada variando o tamanho das partículas³⁶ e mantendo a mesma massa de adsorvente. De uma forma geral, os resultados indicam que a diminuição do diâmetro das partículas proporciona um aumento da adsorção do corante³⁴.

1.9.4. Temperatura

O aumento da temperatura aumenta a velocidade de difusão das moléculas de soluto como conseqüência da diminuição da viscosidade da solução. O aumento da temperatura favorece o aumento na difusão das moléculas na camada periférica externa e nos poros internos das partículas do adsorvente^{24,34}. Dessa forma, uma mudança na temperatura provoca uma alteração na capacidade de adsorção de um adsorvente por um adsorbato^{24,34}.

A velocidade de muitos processos físicos e químicos aumenta consideravelmente com a temperatura e a dependência da adsorção com a temperatura aparece na constante de velocidade de adsorção.

O aumento da temperatura do meio também favorece o deslocamento do equilíbrio adsorção/dessorção para a esquerda diminuindo a quantidade máxima adsorvida, ou seja, favorecendo a dessorção (**Esquema 2**).



Esquema 2

Conhecidos três ou mais valores para as constantes de velocidade de adsorção em diferentes temperaturas, a energia de ativação do processo é encontrada fazendo $\ln k_{\text{obs}}$ versus $(1/T)$ de acordo com a **Equação 7**, de Arrhenius.

$$\ln k_{\text{obs}} = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Equação 7

Onde k_{obs} ($\text{g mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) é a constante de velocidade da adsorção; A o fator de frequência de Arrhenius; E_a é a energia de ativação da adsorção; R a constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T a temperatura (K). A inclinação da reta $\ln k_{\text{obs}}$ versus $1/T$ fornece o valor de $-E_a/R$ ²⁹.

A energia livre, ΔG , entalpia, ΔH e entropia, ΔS , de ativação podem ser calculadas pela **Equação 8**, de Eyring.

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_b}{h}\right) + \frac{\Delta S^*}{R} - \frac{\Delta H^*}{RT}$$

Equação 8

Onde k_b e h são as constantes de Boltzman e de Planck, respectivamente. O gráfico de $\ln k_{\text{obs}}/T$ versus $1/T$ é uma reta com coeficiente angular $-\Delta H^*/R$ e coeficiente linear

$[\ln(k_b/h) + \Delta S^*/R]$. A energia livre de ativação tem relação com a entropia e entalpia de ativação através da relação $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

1.10. PARÂMETROS TERMODINÂMICOS – CALOR DE ADSORÇÃO

O calor envolvido no processo de adsorção, ΔH°_{ads} pode ser calculado usando a **Equação 9** de van't Hoff, conhecendo-se valores para as constantes de equilíbrio, K_L , de Langmuir, em temperaturas definidas, T(K).

Um valor negativo para a entalpia indica a liberação de calor no processo, caracterizando uma adsorção exotérmica. O valor positivo indica a absorção de calor e o processo se caracteriza por uma adsorção endotérmica.

Com o valor de ΔH°_{ads} é possível obter a entropia, ΔS°_{ads} , e a energia livre, ΔG°_{ads} , do processo, através das relações termodinâmicas $\Delta G^\circ_{ads} = \Delta H^\circ_{ads} - T\Delta S^\circ_{ads}$ e $\Delta G^\circ_{ads} = -RT\ln K_L$. O gráfico de $\ln K_L$ versus $1/T$ é uma reta com coeficiente angular $\Delta H^\circ_{ads}/R$ e linear $\Delta S^\circ_{ads}/R$ ^{19,34}.

$$\frac{d \ln K_L}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^\circ_{ads}}{R}$$

Equação 9

1.11. TÉCNICA UTILIZADA NA CARACTERIZAÇÃO DE ADSORVENTES

1.11.1. Espectrofotometria UV-Vis

A técnica de espectrofotometria UV-Vis é usada para calcular a concentração das soluções durante o processo de adsorção. Essa técnica se baseia no fato de muitas moléculas absorverem luz UV ou Vis. Sendo esta absorbância diretamente proporcional ao comprimento do caminho ótico e à concentração das espécies que absorvem. A equação fundamental da espectrofotometria que mostra essa relação é denominada Lei de Beer, **Equação 10**.

$$A = \epsilon bc$$

Equação 10

Onde ε é a absorvidade molar, em $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$; b o caminho ótico em cm e c a concentração em mol L^{-1} .

A absorção da radiação UV ou Vis corresponde a excitação de elétrons mais externos. Nas transições envolvendo elétrons π , σ e n , a absorção de radiação UV e Vis por moléculas orgânicas está restrita a certos grupos funcionais, denominados cromóforos que contém elétrons de valência de baixa energia de excitação.

1.12. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO AZUL DE METILENO

1.12.1. O azul de metileno (AM)

O AM ou azul básico 9 trihidratado, tem fórmula $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, e *color index* 52015. É um corante orgânico heteroaromático, facilmente solúvel em água



Figura 1. Azul de metileno: (A) fórmula estrutural; (B) fórmula espacial (sem o Cl^-)

Embora não possa ser considerado perigoso, o azul de metileno provoca efeitos indesejáveis se inalado ou ingerido. Sua inalação pode causar dificuldades respiratórias e sua ingestão pode produzir uma sensação de queimação, náusea, vômito, diarreia e gastrite. Doses elevadas provocam dor no peito, dor de cabeça forte, sudorese excessiva e confusão mental²⁶.

O AM é um corante catiônico, com carga positiva descentralizada, e existe na forma de monômero em soluções aquosas de concentração inferior a $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Nessa concentração o espectro no visível apresenta uma banda em 664 nm associada ao monômero (MBH^+), e um "ombro" em 610 nm²⁷. A **Figura 2** ilustra o espectro UV-Vis do AM.

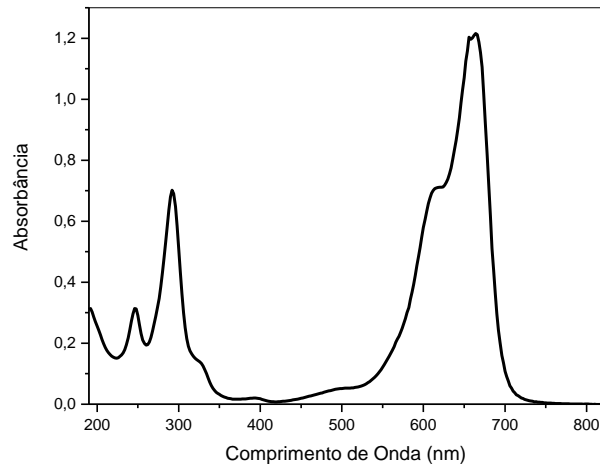


Figura 2. Espectro de absorção no UV-Vis do azul de metileno. Solução aquosa de concentração igual a $18 \mu\text{mol L}^{-1}$ em pH 5,5.

Três outras espécies de AM também são encontradas em solução: o monômero protonado (MBH^{2+}), o dímero ($(\text{MBH}^+)_2$) e o trímero ($(\text{MBH}^+)_3$)²⁷. Em soluções aquosas na faixa de concentração de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ o AM é encontrado como uma mistura de monômeros e dímeros, e na faixa de concentração entre $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ocorre uma mistura de dímeros e trímeros. Em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ o AM existe praticamente na forma de trímeros.

2. OBJETIVOS

- Estudar a influência da temperatura na adsorção do corante AM utilizando serragem de *Pinus elliottii* como adsorvente;
- Estudar a cinética de adsorção do processo pela equação de pseudoprimeira ordem de Lagergren e pelas equações de Arrhenius e Eyring;
- Construir as isotermas de adsorção a diferentes temperaturas e calcular os parâmetros da equação de Langmuir;
- Construir o gráfico de van't Hoff para calcular os parâmetros termodinâmicos.

3. JUSTIFICATIVA

Devido a grande preocupação com a poluição das águas, onde as indústrias têxteis são responsáveis pela descarga de grandes quantidades de corantes em efluentes, diversos métodos físicos ou químicos vêm sendo desenvolvidos com o objetivo de remover a cor.

Entre esses métodos, a adsorção destaca-se por ser uma técnica bastante eficiente na remoção da cor utilizando o carvão ativado como adsorvente. No entanto, devido ao seu elevado custo é necessário estudar adsorventes alternativos que apresentem uma boa capacidade de adsorção e um custo mais acessível.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1.1. Azul de metileno

O corante azul de metileno (Carlo Erba), utilizado nesse trabalho, não passou por nenhuma purificação prévia.

4.1.2. Serragem

A serragem de *Pinus elliottii* utilizada como adsorvente neste trabalho é um rejeito proveniente da indústria madeireira.

4.1.3. Espectrofotometria no UV-Vis

As concentrações das soluções de AM durante o processo de adsorção foram encontradas através de leituras das absorbâncias em $\lambda_{\text{máx}} = 664 \text{ nm}$ e utilizando água destilada como branco. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro UV-Vis,

modelo Hewlett Packard 8452A com uma cubeta de quartzo de 1x1 cm, do Laboratório de Físico-Química Orgânica e Adsorção do Departamento de Química da UFSC.

4.2. METODOLOGIA

4.2.1. Preparação da serragem

A serragem utilizada foi inicialmente classificada com uma peneira de granulometria de 1,89 mm, ou seja, as partículas tinham tamanho $\leq 1,89$ mm. O material classificado foi seco em estufa a 60°C e acondicionado em frasco com tampa para utilização nos experimentos de adsorção.

4.2.2. Soluções de azul de metileno

Uma solução estoque de AM foi preparada na concentração de 1500 mg dm⁻³ em água destilada. A partir dessa solução outras 5 soluções foram preparadas através da diluição da mesma. Essas soluções foram utilizadas nos experimentos de adsorção em 3 diferentes temperaturas (**Tabela 1**).

Tabela 1. Soluções de azul de metileno utilizadas em cada temperatura e pH inicial.

| Temperatura (°C) | Concentrações (mg dm ⁻³) | pH inicial |
|------------------|--------------------------------------|------------|
| 25, 35 e 45 | 400 | 5,5 |
| 25, 35 e 45 | 600 | 5,2 |
| 25, 35 e 45 | 800 | 5,1 |
| 25, 35 e 45 | 1000 | 5,0 |
| 25, 35 e 45 | 1200 | 4,9 |

4.2.3. Processo de adsorção

O procedimento adotado no experimento de adsorção está descrito no diagrama da **Figura 3**. Volumes de 50 cm³ das soluções preparadas eram transferidos para cada

um dos 5 frascos do agitador. Essas soluções permaneciam em equilíbrio térmico com água em circulação durante todo o processo de adsorção, por meio de um banho termostatizado.

A massa de adsorvente (serragem) utilizada em cada frasco foi de 1,0 g e o sistema foi mantido a uma velocidade de agitação de 200 rpm. Essa condição foi adotada em todos os experimentos.

Os experimentos foram acompanhados com coletas periódicas de alíquotas por um período aproximado de 56 horas (3380 min). Essas alíquotas eram diluídas e centrifugadas por 3 minutos a 2000 rpm. O sobrenadante era recolhido cuidadosamente e analisado no espectrofotômetro UV-Vis. Os valores das absorvâncias das soluções foram medidos em $\lambda_{\text{máx}} = 664 \text{ nm}$ conforme a literatura¹³ por ser o comprimento de onda de absorvância máxima do AM (**Figura 2**).

O volume das alíquotas escolhido foi de $0,1 \text{ cm}^3$ para evitar uma diminuição significativa na massa do corante da solução que permanecia em contato com o adsorvente.

Após o término da adsorção, as soluções dos frascos eram descartadas em recipiente apropriado e as amostras de serragem contendo o AM adsorvido eram retiradas e acondicionadas cuidadosamente para uma posterior utilização.

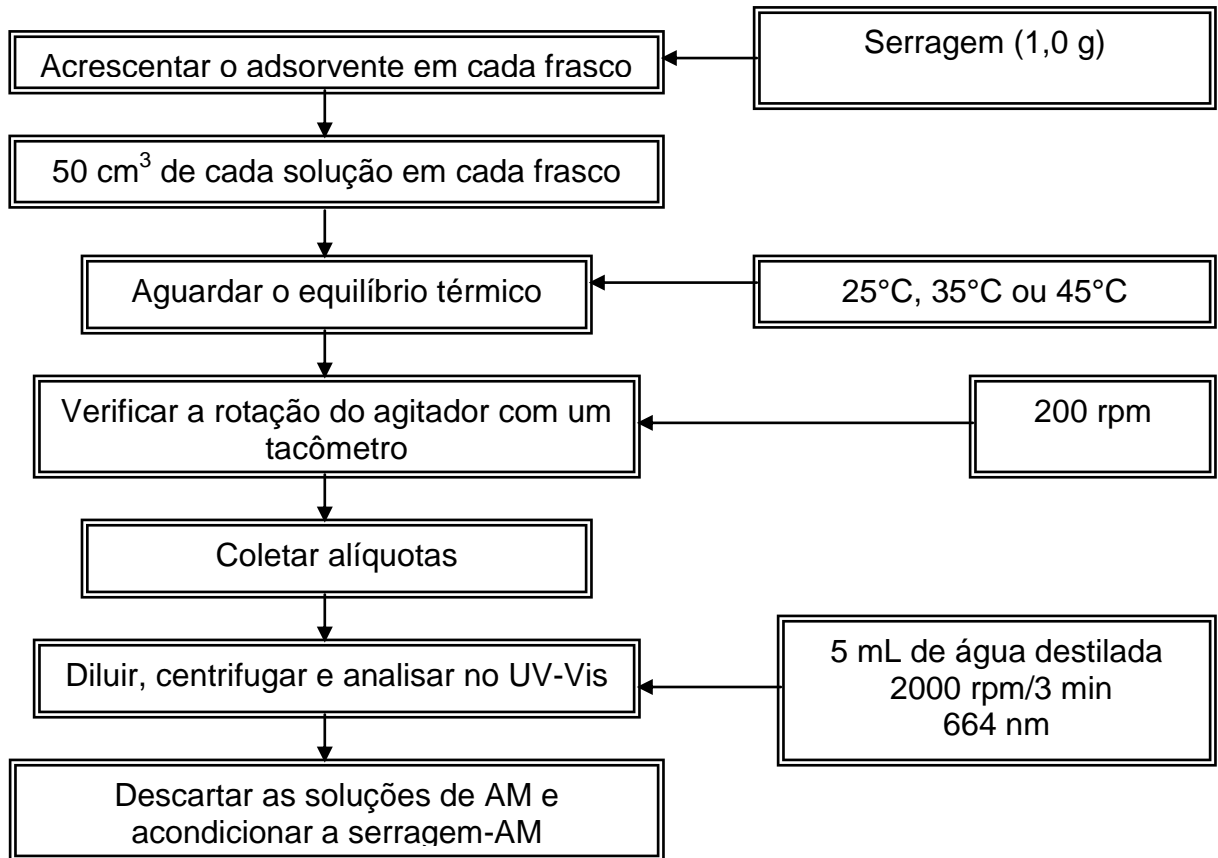


Figura 3. Diagrama esquemático do procedimento dos experimentos.

4.3. INSTRUMENTAÇÃO

4.3.1. Agitador mecânico de cinco eixos – AM5E

Os experimentos de adsorção foram realizados em batelada utilizando um agitador mecânico de cinco eixos (AM5E) com 5 frascos especiais. Esse agitador foi idealizado anteriormente no laboratório pelo ex-aluno de Doutorado Carlos Alberto Policiano Almeida e construído no Laboratório de Mecânica da UFSC.

Os 5 frascos de vidro são conectados entre si e também a um banho termostaticado da marca Microquímica, modelo MQ8TC 99-20. O motor utilizado é de uma impressora HP ligado a uma fonte ajustável de 12V. O equipamento completo é mostrado na **Figura 4**.

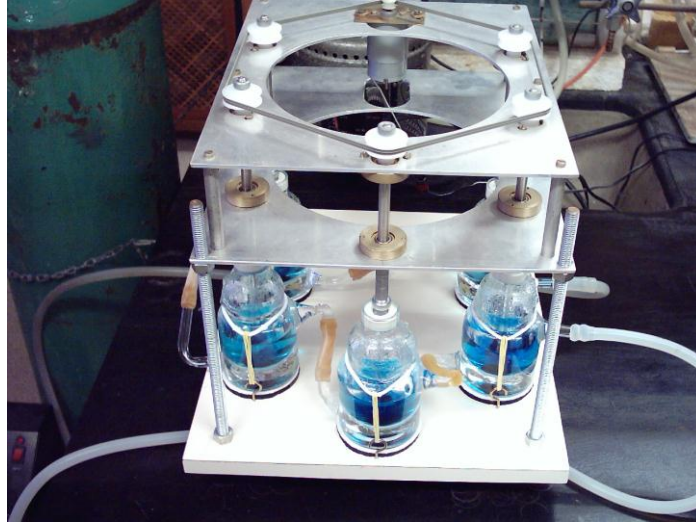


Figura 4. Agitador mecânico de 5 eixos – AM5E com os frascos termostatizados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todos os resultados que serão discutidos a seguir estão baseados em um modelo de adsorção entre um adsorvente de matriz orgânica que não apresenta carga superficial, a serragem de *Pinus elliottii*, e um corante catiônico, o AM, que se encontra em meio aquoso na forma de monômeros MBH^+ e dímeros $(AMH^+)_2$.

Com os valores das absorbâncias das soluções obtidos por meio da análise no espectrofotômetro, foram calculadas as concentrações das soluções, C (concentração na fase líquida, $mg\ dm^{-3}$), e das massas do corante adsorvidas, q (concentração na fase sólida, $mg\ g^{-1}$).

A cinética foi estudada empregando a linearização das Equações de Lagergren (**Equação 6**), Arrhenius (**Equação 7**) e Eyring (**Equação 8**).

A adsorção foi estudada utilizando os modelos de Langmuir e Freundlich.

Os parâmetros termodinâmicos foram calculados utilizando a linearização da Equação de van't Hoff (**Equação 9**).

Os resultados são apresentados nas três temperaturas: 25°C, 35°C e 45°C.

5.1. ADSORÇÃO DO AM A 25°C

A **Tabela 2** apresenta os valores das concentrações adsorvidas calculados através das medidas das absorvâncias das soluções em cada tempo (t).

Tabela 2. Resultados da adsorção do AM a 25°C.

| Tempo (min) | Concentração do soluto na fase sólida (q, mg g ⁻¹) | | | | |
|----------------|---|---|---|---|--|
| | C ₀ 400mg dm ⁻³ | C ₀ 600 mg dm ⁻³ | C ₀ 800 mg dm ⁻³ | C ₀ 1000 mgdm ⁻³ | C ₀ 1200 mg dm ⁻³ |
| 1 | 164,31 | 274,96 | 292,26 | 233,60 | 170,30 |
| 3 | 157,32 | 288,4 | 288,70 | 288,05 | 205,20 |
| 6 | 194,15 | 293,78 | 310,30 | 320,30 | 210,40 |
| 10 | 203,06 | 292,08 | 319,97 | 324,35 | 208,56 |
| 15 | 225,18 | 329,43 | 347,20 | 348,37 | 290,46 |
| 20 | 227,16 | 313,83 | 341,89 | 341,45 | 265,60 |
| 25 | 220,85 | 339,39 | 341,10 | 358,95 | 259,90 |
| 30 | 220,60 | 306,42 | 372,10 | 364,29 | 239,76 |
| 35 | 229,45 | 350,33 | 371,77 | 374,96 | 231,66 |
| 45 | 231,50 | 331,86 | 370,40 | 382,40 | 246,00 |
| 60 | 236,58 | 357,97 | 380,10 | 391,27 | 265,40 |
| 90 | 233,33 | 353,63 | 372,50 | 386,69 | 279,70 |
| 150 | 241,29 | 370,42 | 418,60 | 431,80 | 337,10 |
| 330 | 241,68 | 387,61 | 430,20 | 478,57 | 425,40 |
| 630 | 251,57 | 380,53 | 445,08 | 485,10 | 383,19 |
| 1440 | 239,97 | 363,23 | 393,50 | 351,24 | 384,80 |
| 3380 | 247,10 | 379,21 | 400,60 | 408,50 | 276,96 |

A **Figura 5** mostra o ajuste dos resultados utilizando a equação de pseudoprimeira ordem de Lagergren (**Equação 6**). Para C₀ = 400 mg dm⁻³ a reta obtida está bem inclinada. A inclinação diminui à medida que C₀ aumenta, com a reta tendendo a horizontal, paralela ao eixo x.

Como pode ser observado, o modelo de pseudoprimeira ordem de Lagergren se ajusta bem ao processo de adsorção.

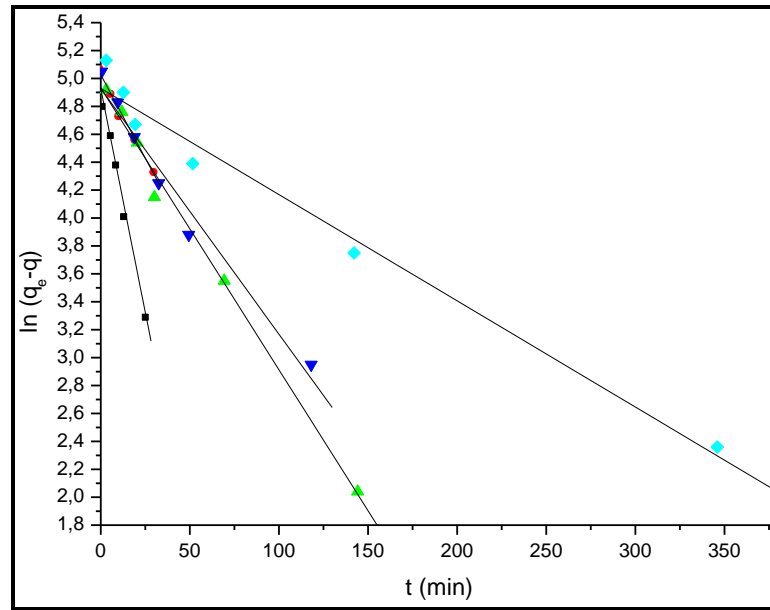


Figura 5. Ajuste dos resultados pela equação de Lagergren a 25°C. ■ C_0 : 400 mg dm^{-3} ; ● C_0 : 600 mg dm^{-3} ; ▲ C_0 : 800 mg dm^{-3} ; ▼ C_0 : 1000 mg dm^{-3} ; ◆ C_0 : 1200 mg dm^{-3} .

A **Tabela 3** apresenta os valores de q_e , k_{obs} , R^2 e $t_{1/2}$. À medida que C_0 aumenta, q_e e $t_{1/2}$ também aumentam e k_{obs} diminui. Esse valor de q_e atinge um limite com a saturação da superfície da serragem.

Os valores de k_{obs} diminuem com C_0 porque a velocidade de adsorção é maior para soluções mais diluídas. O aumento em $t_{1/2}$ com C_0 indica a necessidade de períodos maiores para o sistema atingir o equilíbrio.

Tabela 3. Parâmetros cinéticos para adsorção do AM em serragem a 25°C.

| C_0 (mg dm^{-3}) | q_e (mg g^{-1}) | $10^2 k_{obs}$ (min^{-1}) | R^2 | $t_{1/2}$ (min) |
|-----------------------|----------------------|-------------------------------|-------|-----------------|
| 400 | 239,93 | 6,41 | 0,998 | 10,81 |
| 600 | 384,37 | 2,39 | 0,993 | 43,56 |
| 800 | 435,91 | 2,02 | 0,997 | 34,31 |
| 1000 | 472,08 | 1,76 | 0,987 | 39,38 |
| 1200 | 385,93 | 0,76 | 0,990 | 91,2 |

Verifica-se que há uma diminuição de k_{obs} à medida que C_0 aumenta, chegando a um valor próximo de zero para soluções mais concentradas, indicando que o sistema atinge o equilíbrio e a serragem fica saturada, pois a partir desse ponto a quantidade adsorvida não varia mesmo que C_0 seja aumentada.

5.2. ADSORÇÃO DO AM A 35°C

A **Tabela 4** apresenta os valores das concentrações adsorvidas calculados através das medidas das absorvâncias das soluções em cada tempo (t).

Tabela 4. Resultados da adsorção do AM a 35°C.

| Tempo (min) | Concentração do soluto na fase sólida (q, mg g ⁻¹) | | | | |
|----------------|---|-------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|
| | C ₀ | C ₀ | C ₀ | C ₀ | C ₀ |
| | 400 mg dm ⁻³ | 600 mg dm ⁻³ | 800 mg dm ⁻³ | 1000mgdm ⁻³ | 1200mg dm ⁻³ |
| 1 | 200,45 | 258,29 | 275,09 | 276,40 | 229,89 |
| 3 | 203,37 | 281,43 | 277,35 | 316,49 | 271,38 |
| 6 | 219,17 | 300,21 | 293,35 | 317,39 | 261,96 |
| 10 | 221,76 | 296,73 | 320,5 | 318,05 | 248,70 |
| 15 | 219,08 | 307,58 | 327,79 | 336,77 | 259,68 |
| 20 | 214,96 | 310,13 | 334,04 | 343,16 | 294,15 |
| 25 | 219,84 | 313,03 | 338,65 | 369,67 | 302,79 |
| 30 | 233,05 | 312,23 | 347,47 | 361,06 | 245,67 |
| 35 | 220,90 | 332,00 | 331,87 | 340,88 | 257,58 |
| 45 | 228,86 | 333,73 | 341,76 | 340,37 | 279,75 |
| 60 | 222,78 | 326,93 | 322,18 | 338,60 | 322,10 |
| 90 | 235,60 | 356,53 | 378,29 | 367,48 | 304,10 |
| 150 | 233,00 | 348,23 | 382,60 | 333,20 | 267,30 |
| 330 | 238,10 | 347,95 | 341,80 | 330,00 | 256,89 |
| 630 | 240,88 | 349,43 | 351,19 | 371,50 | 309,99 |
| 1440 | 236,00 | 352,18 | 356,58 | 382,38 | 295,08 |
| 3380 | 234,30 | 334,27 | 343,56 | 386,76 | 314,60 |

A **Figura 6** mostra o ajuste dos resultados utilizando a equação de pseudoprimeira ordem de Lagergren (**Equação 6**). O ajuste dos pontos para $C_0 = 800 \text{ mg dm}^{-3}$ apresenta valores de $R^2 = 0,978$, o que indica desvios da linearidade. Para as demais retas os valores de R^2 indicam um bom ajuste pela equação. Para $C_0 = 600 \text{ mg dm}^{-3}$ não foi possível utilizar a linearização, pois se apresenta muito fora do ajuste matemático dos dados pela equação.

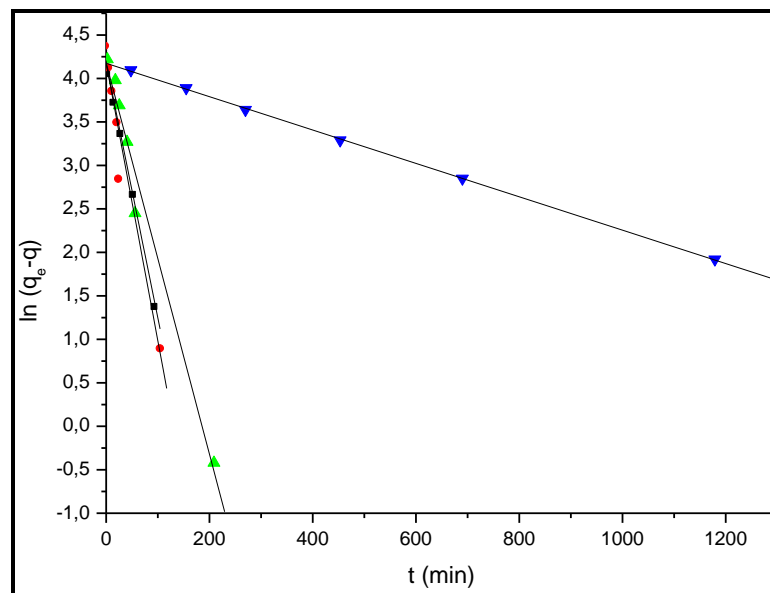


Figura 6. Ajuste dos resultados pela equação de Lagergren a 35°C. ■ C_0 : 400 mg dm^{-3} ; ● C_0 : 800 mg dm^{-3} ; ▲ C_0 : 1000 mg dm^{-3} ; ▼ C_0 : 1200 mg dm^{-3} .

A **Tabela 5** apresenta os valores de q_e , k_{obs} , R^2 e $t_{1/2}$, que indicam a mesma tendência observada para a temperatura de 25°C.

Tabela 5. Parâmetros cinéticos para adsorção do AM em serragem a 35°C.

| C_0 (mg dm^{-3}) | q_e (mg g^{-1}) | $10^2 k_{\text{obs}}$ (min^{-1}) | R^2 | $t_{1/2}$ (min) |
|-------------------------------|------------------------------|---|-------|-----------------|
| 400 | 236,62 | 2,93 | 0,999 | 23,66 |
| 800 | 349,23 | 3,19 | 0,978 | 21,73 |
| 1000 | 375,49 | 2,25 | 0,990 | 30,81 |
| 1200 | 311,71 | 0,19 | 0,999 | 364,81 |

5.3. ADSORÇÃO DO AM A 45°C

A **Tabela 6** apresenta os valores das concentrações adsorvidas calculados através das medidas das absorvâncias das soluções em cada tempo (t).

Tabela 6. Resultados da adsorção do AM a 45°C.

| Tempo (min) | Concentração do soluto na fase sólida (q, mg g ⁻¹) | | | | |
|----------------|---|-------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
| | C ₀ | C ₀ | C ₀ | C ₀ | C ₀ |
| | 400 mg dm ⁻³ | 600 mg dm ⁻³ | 800 mg dm ⁻³ | 1000 mg dm ⁻³ | 1200 mg dm ⁻³ |
| 1 | 227,04 | 307,23 | 291,85 | 303,05 | 224,94 |
| 3 | 212,58 | 300,25 | 324,04 | 308,57 | 240,75 |
| 6 | 230,42 | 301,37 | 316,90 | 334,58 | 230,61 |
| 10 | 233,39 | 341,40 | 352,57 | 326,33 | 269,82 |
| 15 | 244,19 | 351,86 | 395,93 | 352,79 | 265,35 |
| 20 | 238,31 | 338,71 | 388,33 | 313,46 | 257,49 |
| 25 | 235,31 | 355,29 | 393,16 | 340,28 | 282,54 |
| 30 | 243,77 | 354,22 | 361,57 | 319,01 | 260,70 |
| 35 | 236,38 | 348,63 | 396,45 | 333,44 | 222,30 |
| 45 | 241,37 | 347,86 | 385,20 | 325,04 | 263,94 |
| 60 | 250,76 | 342,87 | 400,80 | 303,44 | 269,04 |
| 90 | 240,51 | 355,73 | 386,28 | 323,81 | 244,32 |
| 150 | 244,73 | 354,16 | 376,37 | 332,99 | 275,79 |
| 330 | 247,35 | 347,05 | 407,65 | 343,34 | 258,84 |
| 630 | 240,84 | 347,52 | 406,75 | 372,77 | 284,40 |
| 1440 | 241,04 | 356,48 | 419,96 | 346,89 | 265,23 |
| 3380 | 238,50 | 341,23 | 396,19 | 344,85 | 252,60 |

A **Figura 7** mostra o ajuste dos resultados utilizando a equação de pseudoprimeira ordem de Lagergren (**Equação 6**) também excluindo os pontos para C₀= 600 mg dm⁻³.

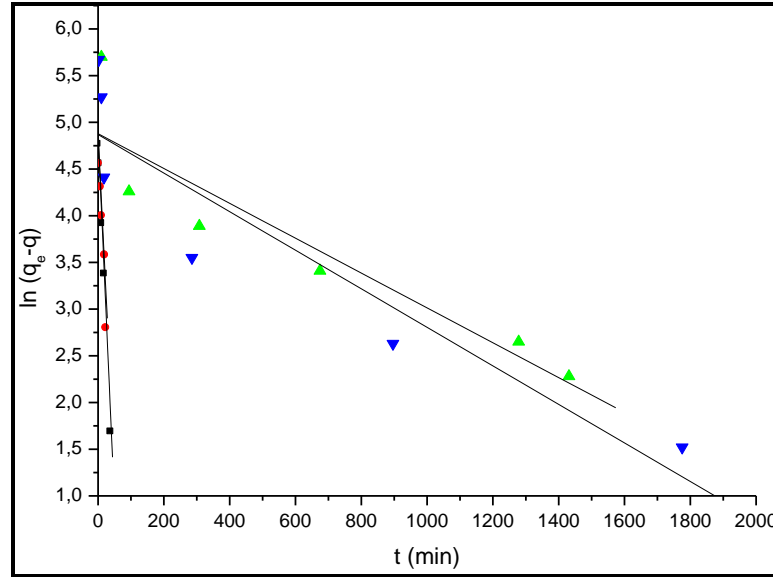


Figura 7. Ajuste dos resultados pela equação de Lagergren a 45°C. ■ C₀: 400 mg dm⁻³; ● C₀: 800 mg dm⁻³; ▲ C₀: 1000 mg dm⁻³; ▼ C₀: 1200 mg dm⁻³.

A **Tabela 7** apresenta os valores de q_e , k_{obs} , R^2 e $t_{1/2}$. A tendência geral é mantida, q_e e $t_{1/2}$ aumentam com C_0 , enquanto k_{obs} diminui. Os valores de R^2 indicam um ajuste não muito bom dos dados.

Tabela 7. Parâmetros cinéticos para adsorção do AM em serragem a 45°C.

| C_0 (mg dm ⁻³) | q_e (mg g ⁻¹) | $10^2 k_{obs}$ (min ⁻¹) | R^2 | $t_{1/2}$ (min) |
|------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|-------|-----------------|
| 400 | 245,26 | 7,89 | 0,999 | 8,78 |
| 800 | 411,72 | 7,08 | 0,953 | 9,79 |
| 1000 | 381,02 | 0,19 | 0,921 | 364,81 |
| 1200 | 287,84 | 0,21 | 0,927 | 330,07 |

A energia de ativação para o processo foi obtida através do gráfico de $\ln k_{obs}$ versus $1/T$, de acordo com a **Equação 7**, de Arrhenius, conforme a **Figura 8**. O valor de E_a encontrado foi 49,17 kJ mol⁻¹.

Valores baixos para energia de ativação, na faixa de 5-40 kJ mol⁻¹, são característicos de adsorção física, enquanto valores na faixa de 40-800 kJ mol⁻¹ sugerem adsorção química. Porém nesse caso, o valor encontrado um pouco acima da faixa característica de adsorção física deve-se ao fato de trabalhar com apenas três

temperaturas, um ponto a mais já modificaria a inclinação da reta, já que o valor não se apresenta com um desvio muito grande.

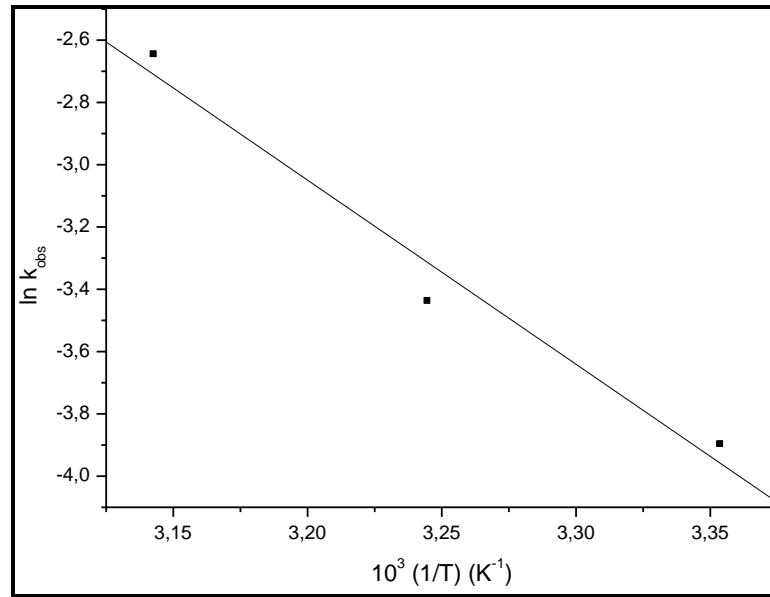


Figura 8. Gráfico de Arrhenius para o cálculo da energia de ativação.

A **Figura 9** apresenta o gráfico de $\ln (k_{obs}/T)$ versus $1/T$, de acordo com a **Equação 8**, de Eyring. A energia livre, a entalpia e entropia de ativação para a adsorção do AM em serragem são $82,84 \text{ kJ mol}^{-1}$, $46,68 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $-121,28 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, respectivamente. A energia livre de ativação foi calculada para a temperatura de $298,15 \text{ K}$.

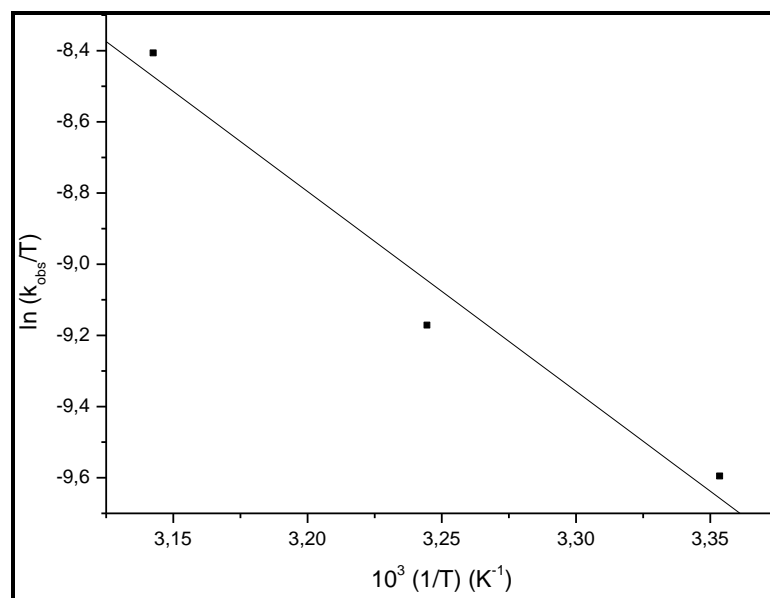


Figura 9. Gráfico de Eyring para o cálculo de parâmetros de ativação.

5.4. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A **Figura 10** mostra os pontos experimentais e o ajuste dos dados de acordo com a isoterma de Langmuir nas temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C respectivamente. Para as três temperaturas foi necessário excluir o último ponto, pois causava um desvio, dificultando a visualização.

A **Figura 11** mostra o gráfico de C_e/q_e versus C_e segundo a linearização de Langmuir nas temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C.

A **Figura 12** mostra o gráfico de $\ln q_e$ versus $\ln C_e$ segundo a linearização de Freundlich nas temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C.

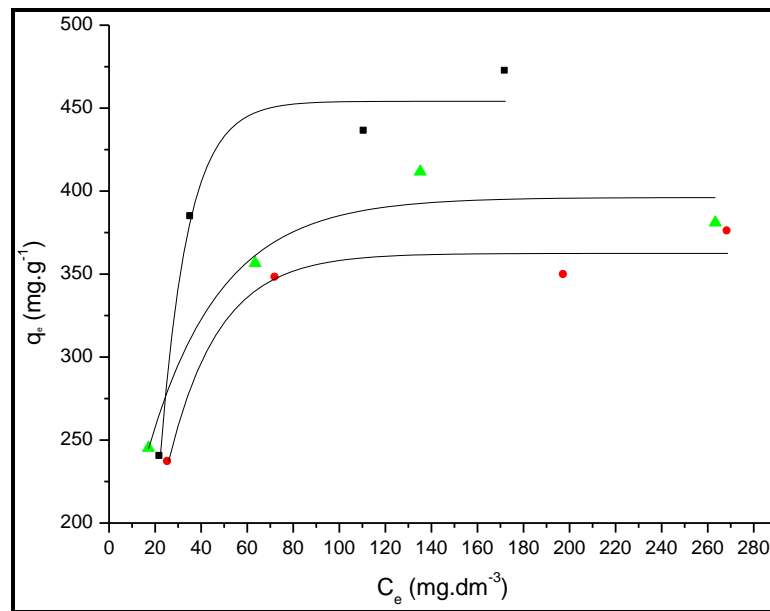


Figura 10. Isotermas de adsorção do AM em serragem a : ■ 25°C; ● 35°C; ▲ 45°C.

Como pode ser observado nas isotermas, à medida que se aumentou a temperatura, a quantidade máxima adsorvida diminuiu, indicando que o equilíbrio se desloca para a esquerda conforme **Esquema 2**.

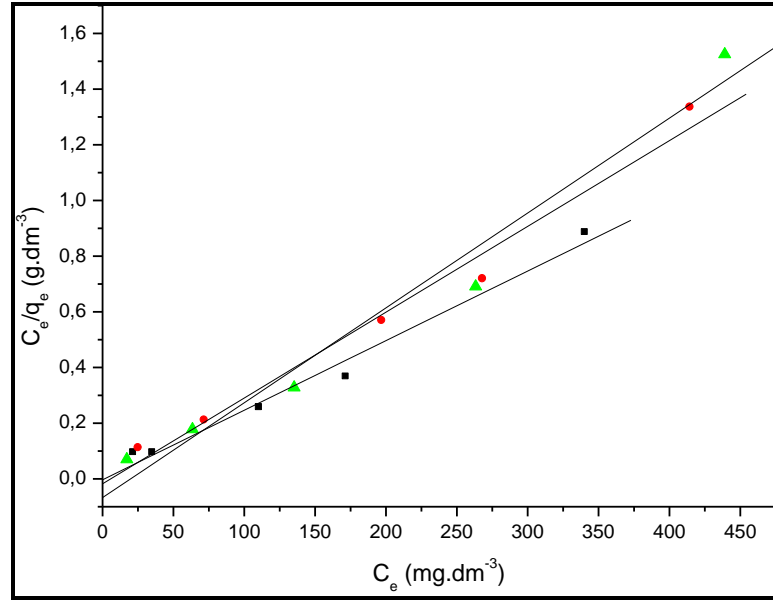


Figura 11. Linearização da equação de Langmuir para a adsorção do AM a: ■ 25°C; ● 35°C; ▲ 45°C.

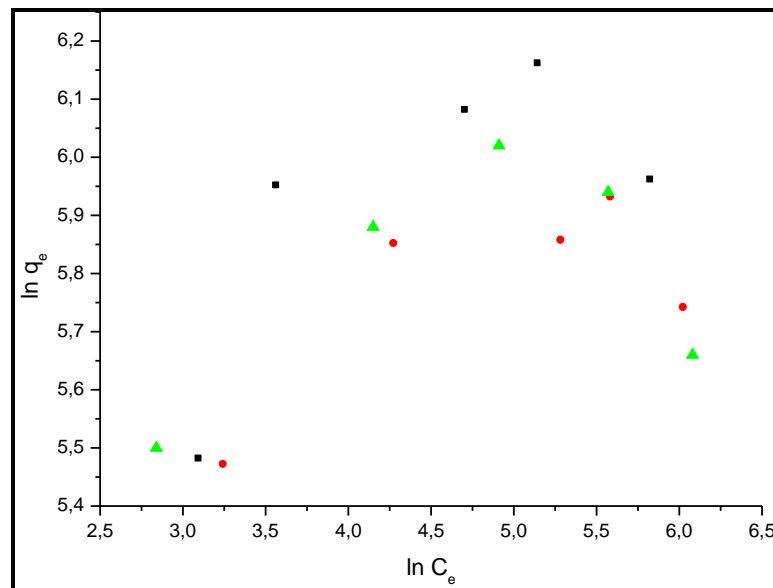


Figura 12. Linearização da equação de Freundlich para a adsorção do AM a: ■ 25°C; ● 35°C; ▲ 45°C.

Como pode ser observado na **Figura 12**, os dados não se ajustaram pela equação de Freundlich, confirmando a formação de uma monocamada de adsorção.

Os parâmetros da linearização de Langmuir para as três temperaturas encontram-se na **Tabela 8**.

Tabela 8. Parâmetros de Langmuir para as três temperaturas.

| Parâmetros | 25°C | 35°C | 45°C |
|---|--------|--------|--------|
| a_L (dm ³ mg ⁻¹) | 0,753 | 0,173 | 0,051 |
| K_L (dm ³ g ⁻¹) | 301,20 | 56,12 | 14,85 |
| Q (mg g ⁻¹) | 400,00 | 324,39 | 291,18 |
| R^2 | 0,992 | 0,991 | 0,985 |

A **Tabela 8** mostra que os dados se ajustaram melhor pela linearização de Langmuir na temperatura de 25°C, com $R^2 = 0,992$.

O valor da quantidade máxima de AM adsorvida (Q) em serragem calculado pela equação de Langmuir foi maior para a temperatura de 25°C.

Verifica-se também que os valores de a_L , K_L e Q decrescem com o aumento da temperatura. Como a_L está relacionada com a energia de adsorção, isso significa que há uma menor interação entre o AM e a serragem à medida que a temperatura aumenta. A constante K_L é uma constante de equilíbrio do sistema e seus valores indicam que a temperatura desfavorece a adsorção, com o deslocamento para a esquerda.

5.5. FATORES QUE INFLUENCIAM NA ADSORÇÃO

5.5.1. Concentração inicial

A influência de C_0 na adsorção é devida à existência de uma quantidade definida de sítios na superfície da serragem, que no início estão disponíveis e depois são ocupados pelas moléculas de AM.

Quando se trata de uma solução com baixa concentração inicial, o processo de adsorção é rápido. À medida que as moléculas vão concentrando-se na superfície da serragem, a solução vai ficando mais diluída.

Quando a concentração inicial é alta, as moléculas se depositam na superfície da serragem e logo necessitam de um rearranjo para que a superfície possa receber mais moléculas, o que significa uma maior competição por sítios ativos. Além dessa competição, podem ocorrer interações entre as moléculas de AM na solução com formação de aglomerados, diminuindo a mobilidade em direção a superfície do adsorvente.

No primeiro estágio da cinética de adsorção o processo ocorre somente sobre os sítios disponíveis. Em concentrações maiores as moléculas de adsorbato precisam reorganizar-se. Em concentrações elevadas a velocidade de adsorção não depende da concentração inicial e torna-se constante. Este estágio começa no ponto em que a superfície do adsorvente alcança sua capacidade de adsorção máxima.

O fato da velocidade de adsorção mudar linearmente com C_0 sugere que a adsorção é controlada pela difusão através do filme superficial³⁵.

5.5.2. Temperatura

O efeito da temperatura na adsorção do AM pode ser verificado nas Tabelas 2, 4 e 6.

A **Tabela 9** mostra a comparação entre os parâmetros cinéticos para a adsorção do AM nas três temperaturas.

Tabela 9. Parâmetros cinéticos para a adsorção do AM nas três temperaturas.

| Temperatura (°C) | C_0 (mg dm ⁻³) | q_e (mg g ⁻¹) | $10^2 k_{obs}$ (min ⁻¹) | R^2 | $t_{1/2}$ (min) |
|---------------------|------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|-------|-----------------|
| 25 | 800 | 435,91 | 2,02 | 0,997 | 34,31 |
| 35 | 800 | 349,23 | 3,19 | 0,978 | 21,73 |
| 45 | 800 | 411,72 | 7,08 | 0,953 | 9,79 |

À medida que se aumentou a temperatura, isso implicou num aumento de k_{obs} , indicando uma maior velocidade de adsorção, conseqüentemente um menor tempo para atingir o equilíbrio.

A **Figura 13** mostra o gráfico de $\ln K_L$ versus $1/T$ utilizado para calcular o calor e a entropia de adsorção envolvidos no processo. Os valores encontrados são: $\Delta H^0_{\text{ads}} = 118,72 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta S^0_{\text{ads}} = -351,02 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

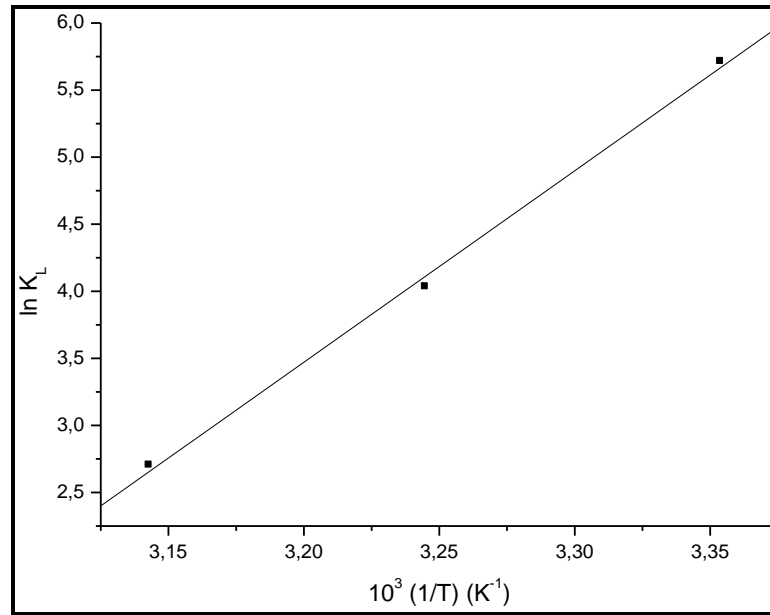


Figura 13. Gráfico de van't Hoff para o cálculo do calor e entropia de adsorção.

Utilizando a relação $\Delta G^0_{\text{ads}} = \Delta H^0_{\text{ads}} - T \Delta S^0_{\text{ads}}$, também foi calculado o valor da energia livre, que foi $\Delta G^0_{\text{ads}} = 14,06 \text{ kJ mol}^{-1}$.

O valor positivo de ΔG^0_{ads} indica que as interações entre o AM e a serragem não são espontâneas e são desfavoráveis. O valor positivo para ΔH^0_{ads} mostra um processo de natureza endotérmica e o valor negativo de ΔS^0_{ads} indica que o processo é mais ordenado quando as moléculas de AM encontram-se adsorvidas na serragem.

A serragem estudada como material adsorvente para o azul de metileno apresentou bons e promissores resultados. Considerando que o adsorvente é um resíduo da indústria madeireira que combinado com a técnica de adsorção aplica-se ao tratamento de efluentes de maneira simples e de baixo custo. Além disso, a serragem pode ser reutilizada como adsorvente ou queimada gerando calor e carvão que quando ativado pode ser usado novamente como adsorvente.

6. CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos e apresentados nesse trabalho pode-se concluir que:

- Como a serragem de *Pinus* é um material orgânico que não apresenta carga superficial, a adsorção ocorre por afinidade, caracterizando uma adsorção física.
- A adsorção se ajustou ao modelo de pseudoprimeira ordem de Lagergren, caracterizando a formação de uma monocamada de adsorção.
- À medida que aumenta a concentração inicial, q_e e $t_{1/2}$ também aumentam e k_{obs} diminui. Isso implica na necessidade de um período maior para o sistema atingir o equilíbrio.
- Os dados se ajustaram pela linearização de Langmuir e o valor da quantidade máxima de AM adsorvida (Q) foi maior para a temperatura de 25°C.
- Com o aumento da temperatura, verificou-se que há uma diminuição nos valores de Q , a_L e K_L . Como a_L está relacionada com a energia de adsorção, significa que há uma menor interação entre o AM e a serragem. No caso de K_L , indica que desfavorece a adsorção, com o deslocamento do equilíbrio para a esquerda (**Esquema 2**).
- Também com o aumento da temperatura observou-se um aumento na velocidade da adsorção, porém menos material é adsorvido.
- O valor encontrado para energia de ativação apresentou-se bom, muito próximo da faixa característica de uma adsorção física.
- Os parâmetros termodinâmicos calculados mostraram que se trata de um processo endotérmico, desfavorável, não espontâneo e mais ordenado no final, ou seja, quando as moléculas de AM estão adsorvidas na serragem.
- A serragem estudada apresentou bons e promissores resultados, visto que é um resíduo que junto com a técnica de adsorção, aplica-se ao tratamento de efluentes de maneira simples e de baixo custo. Além disso, pode ser reutilizada como adsorvente ou queimada gerando calor e carvão, que quando ativado pode ser usado novamente como adsorvente.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Kimura I. Y. **Remoção de corantes reativos contendo grupos vinilsulfona e triazina por adsorção e coagulação/floculação com quitosana**. Florianópolis, 2001. Tese de Doutorado em Química. Departamento de Química. UFSC.
2. Alcântara, M. R.; Daltin, D. A Química do Processamento Têxtil. **Química Nova**. v. 19, n. 3, p. 320-330, 1996.
3. Guaratini, C. C. I.; Zanoni, M. V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**. v. 23, n.1, p. 71-78, 2000.
4. Fu, Y.; Viraraghavan, T. Removal of Congo Red an aqueous solution by fungus *Aspergillus Niger*. **Advances in Environmental Research**. v. 7, p. 239-247, 2002.
5. Robinson, T.; McMullan, G.; Marchant, R.; Nigam, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**. v. 77, p. 247-255, 2001.
6. Allen, S. J.; Gan, Q.; Matthews, R.; Johnson, P. A. Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. **Bioresource Technology**. v. 88, p. 143-152, 2003.
7. Nigam, P.; Armour, G.; Banat, I. M.; Singh, D.; Marchant, R.; McHale, A. P.; McMullan, G. Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. **Bioresource Technology**. v. 72, p. 219-226, 2000.
8. Robinson, T.; Chandran, B.; Nigam, P. Effect of pretreatments of three waste residues, wheat straw, corncobs and barley husks on dye adsorption. **Bioresource Technology**. v. 85, p. 119-124, 2002.
9. Robinson, T.; Chandran, B.; Naidu, G. S.; Nigam, P. Studies on the removal of dyes from a synthetic textile effluent using barley husk in static-batch mode and in a continuous flow, packed-bed, reactor. **Bioresource Technology**. v. 85, p. 43-49, 2002.

10. O'Neill, C.; Hawkes, F. R.; Hawkes, D. L.; Lourenço, N. D.; Pinheiro, H. M.; Delée, W. Colour in textile effluents – sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. v. 74, p. 1009-1018, 1999.
11. Robinson, T.; Chandran, B.; Nigam, P. Removal of dyes from a artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues, corncob and barley husk. **Environment International**. v. 28, p. 29-33, 2002.
12. Al-Degs, Y.; Khraisheh, M. A. M.; Allen, S. J.; Ahmad, M. N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. **Water Research**. v. 34, n.3, p. 927-935, 2000.
13. Al-Ghouti, M. A.; Khraisheh, M. A. M.; Allen, S. J.; Ahmad, M. N. The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. **Journal of Environmental Management**. v. 69, p. 229-238, 2003.
14. López, R.; Gutarra, A. Descoloração de águas residuais da indústria têxtil. **Química Têxtil**. v. 59, p. 66-69, 2000.
15. Mohan, D.; Singh, K. P.; Singh, G.; Kundan, K. Removal of dyes from wastewater using fly ash, a low-coast adsorbent. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 41, p. 3688-3695, 2002.
16. Malik, P. K. Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36. **Dyes and Pigments**. v. 56, p. 239-249, 2003.
17. McKay, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from watewaters**. Florida: CRC Press, 1996. 186.
18. Weber, W. J. **Physicochemical processes for water quality control**. New York: John Wiley & Sons, 1972.
19. Atkins, P. W. **Physical Chemistry**. 5 ed. New York: Oxford University Press, 1994. 1031p.

20. Silvaraj, R.; Namasivayam, C.; Kadirvelu, K. Orange peel as an adsorbent in the removal of Acid Violet 17 (acid dye) from aqueous solutions. **Waste Management**. v. 21, p. 105-110, 2001.
21. Stumm, W.; Morgan, J. J. **Aquatic Chemistry – chemical equilibrium and rates in natural waters**. 3rd edition. New York: John Wiley & Sons, 1996.
22. Shaw, D. J. **Introduction to Colloid and Surface Chemistry**. 4th edition. London: Butterworth-Heinemann, 1994. 306p.
23. Humeres, E.; Debacher, N. A.; González, G. **Química dos colóides: princípios básicos e aplicações**. Florianópolis: Departamento de Química – UFSC, 1998. 110p.
24. Hunter, R. J. **Introduction to modern colloid science**. New York: Oxford University Press, 1993. 338p.
25. Alkan, M.; Dogan, M. Surface titrations of perlite suspensions. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 207, p. 90-96, 1998.
26. Ghosh, D.; Bhattacharyya, K. G. Adsorption of methylene blue on kaolinite. **Applied Clay Science**. v. 20, p. 295-300, 2002.
27. Bergmann, K.; O'Konsky, C. T. A Spectroscopy study of methylene blue monomer, dimer, and complexes with montmorillonite. **Journal of Physical Chemistry**. v. 67, p. 2169-2177, 1963.
28. Inel, O.; Tımsek, F. The measurement of surface areas of some silicates by solution adsorption. **Turkish Journal of Chemistry**. v. 24, p. 9-19, 2000.
29. Penha, F. G.; Spier, V. C.; Debacher, N. A. Adsorção de xantatos sobre pirita. **Química Nova**. v. 24, n. 5, p. 612-615, 2001.
30. Namasivayam, C.; Prabha, D.; Kumutha, M. Removal of Direct Red and Acid Brilliant Blue by adsorption on to banana pith. **Bioresource Technology**. v. 64, p. 77-79, 1998.
31. Meshko, V.; Markovska, L.; Mincheva, M.; Rocrigues, A. E. Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite. **Water Research**. v. 35, n. 14, p. 3357-3366, 2001.

32. Harris, R. G.; Wells, J. D.; Johnson, B. B. Selective adsorption of dyes and other organic molecules to kaolinite and oxide surfaces. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 180, p. 131-140, 2001.
33. Bhavani, K. D.; Dutta, P. K. Physico-chemical adsorption properties on chitosan for dyehouse effluent. **American Dyestuff Reporter**. April, p. 53-58, 1999.
34. Adamson, A. W.; Gast, A. P. **Physical Chemistry of Surfaces**. 6th edition. New York: A Wiley Interscience Publication, 1997. 784p.
35. Almeida, C. A. P.; Machado, C.; Debacher, N. A. Adsorption of methylene blue as a model for use of Barro Branco as an alternative adsorbent for color removal. **Progress in Colloid and Polymer Science**. v. 128, p. 278-282, 2004.
36. McKay, G.; Otterburn, M. S.; Sweeney, A. G. The removal of colour from effluent using various adsorbents – III. Silica: rate processes. **Water Research**. v. 14, p. 15-20, 1980.