UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL
CURSO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

GUSTAVO SANTIAGO EULÁLIO CORDEIRO

ESTUDO DA CINÉTICA E EQUILÍBRIO DO MESOCARPO DO COCO VERDE COMO ADSORVENTE PARA REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS

CAMPINA GRANDE – PB
2017

GUSTAVO SANTIAGO EULÁLIO CORDEIRO

ESTUDO DA CINÉTICA E EQUILÍBRIO DO MESOCARPO DO COCO VERDE COMO ADSORVENTE PARA REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS

Monografia apresentada como Trabalho de Conclusão de Curso (TCC), à Coordenação do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba como exigência para obtenção do título de Engenheiro Sanitarista e Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. FERNANDO FERNANDES VIERA

CAMPINA GRANDE – PB
2017

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

C794e Cordeiro, Gustavo Santiago Eulalio.
Estudo da cinética e equilíbrio do mesocarpo do coco verde como adsorvente para remoção de corantes têxteis [manuscrito] : / Gustavo Santiago Eulalio Cordeiro. - 2017.
44 p. : il. colorido.

Digitado.
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2017.
"Orientação : Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira, Coordenação do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental - CCT."

1. Corantes Têxteis. 2. Adsorção. 3. Mesocarpo do coco verde. 4. Tratamento de efluentes.

21. ed. CDD 660.284 235

ESTUDO DA CINÉTICA E EQUILÍBRIO DO MESOCARPO DO COCO VERDE COMO ADSORVENTE PARA REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS

GUSTAVO SANTIAGO EULÁLIO CORDEIRO

Aprovada em: 07/12/2017.

Nota: 10,0 (DEZ, ZERO)

Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira/UEPB
Orientador – DESA/CCT/UEPB

Professora Dr.ª Weruska Brasileiro Ferreira
DESA/CCT/UEPB

Professor Dr. William de Paiva
DESA/CCT/UEPB

CAMPINA GRANDE

2017

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus por ter me proporcionado a maravilhosa dádiva da vida e pelas inúmeras oportunidades de crescimento e aperfeiçoamento.

Aos meus pais, Manoel Eulálio Cordeiro e Maria José Cordeiro Santiago, pela educação e por sempre apoiarem minhas decisões.

A meus irmãos Felipe Santiago e Holindina Santiago pelos momentos de descontração proporcionados.

A minha noiva Lidyane Cristina pela paciência e compreensão durante esses 6 conturbados anos de graduação.

Ao meu orientador, Fernando Fernandes Vieira, por toda experiência a mim transmitida durante todo o curso e no período em que fui seu aluno de PIBIC.

A minha parceira de laboratório Cinthia Sany por toda a ajuda e empenho para a finalização desse trabalho.

A amigos, familiares e colaboradores que me deram forças e contribuíram de alguma forma para a conclusão desse trabalho.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma do processo da indústria têxtil de algodão..... 13
Figura 2 – Etapas da cinética de adsorção..... 18
Figura 3 – Formas possíveis de isotermas de adsorção..... 20
Figura 4 – Coqueiro e seu respectivo fruto (Coco verde)..... 23
Figura 5 – Partes constituintes do coco verde..... 23
Figura 6 – Mesocarpo do coco verde. (a) - desfibrilado (b) – repartido em pedaços de aproximadamente 1 cm..... 26
Figura 7 – Mesocarpo do coco verde seco, triturado e selecionado..... 27
Figura 8 –Corante bordô Tupy..... 28
Figura 9 - Curva de absorbância para o corante bordô Tupy..... 28
Figura 10 – Curva de calibração para determinação das concentrações finais das amostras.... 29
Figura 11 - Ajuste dos modelos cinéticos à concentração de 50 mg/L..... 32
Figura 12 - Ajuste dos modelos cinéticos à concentração de 100 mg/L..... 34
Figura 13 - Ajuste dos modelos cinéticos à concentração de 200 mg/L..... 35
Figura 14 - Tempo aproximado de equilíbrio..... 37
Figura 15 - Isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips ajustadas aos dados experimentais..... 37

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Exemplos de corantes em relação ao modo de fixação à fibra e estrutura química..... 16
Tabela 02 – Composição de fibras em % oriundas de cultivo principal e de subprodutos da agricultura..... 24
Tabela 03 – Valores das absorbâncias para as diferentes concentrações..... 29
Tabela 04 – Resultados obtidos para o ensaio cinético..... 31
Tabela 05 – Resultados obtidos para o ensaio de equilíbrio..... 32
Tabela 06 – Valores dos parâmetros dos modelos cinéticos para o experimento de 50 mg/L..... 33
Tabela 07 – Análise de variância dos modelos de primeira e segunda ordem para concentração de 50 mg/L..... 33
Tabela 08 – Valores dos parâmetros dos modelos cinéticos para o experimento de 100 mg/L..... 34
Tabela 09 – Análise de variância dos modelos de primeira e segunda ordem para concentração de 100 mg/L..... 34
Tabela 10 – Valores dos parâmetros dos modelos cinéticos para o experimento de 200 mg/L..... 35
Tabela 11 – Análise de variância dos modelos de primeira e segunda ordem para a concentração de 200 mg/L..... 36
Tabela 12 - Valores dos parâmetros das isotermas de adsorção..... 38
Tabela 13 – Análise de variância para as isotermas de adsorção..... 38

RESUMO

A contaminação dos recursos hídricos é de fato um grave problema ambiental, sendo ocasionada na maioria das vezes pelo descarte inadequado de efluentes industriais e domésticos. Dentre essas fontes poluidoras a indústria têxtil destaca-se por gerar grandes quantidades de efluentes ricos em matéria orgânica e altamente coloridos, oriundos dos corantes que não se fixaram às fibras dos tecidos durante o processo de tingimento. Nesse contexto o presente trabalho surge com o objetivo de estudar a aplicação do mesocarpo do coco verde como adsorvente para a remoção do corante cor bordô da marca Tupy presente em efluentes têxteis. O trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais (LAPECA) da UEPB e os frutos (coco verde) utilizados para os experimentos adquiridos no comércio local da Cidade de Campina Grande –PB. Incialmente o material foi desfibrilado, cortado, seco, triturado e peneirado para iniciação dos experimentos. Foi avaliado a cinética e equilíbrio do processo, onde foi notado que o modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudossegunda ordem, o qual obteve um coeficiente de determinação (R^2) máximo de 0,9845 e a isoterma que melhor descreveu o processo de equilíbrio foi a de Freundlich, tendo obtido um valor para R^2 de 0,9802 e para o teste F de 71,692. Neste caso quando um processo de cinética de adsorção pode ser descrito por um modelo de pseudossegunda ordem, o mecanismo predominante provavelmente é a quimiossorção. Já o ajustamento de uma isoterma de Freundlich infere afirmar que o processo pode ser aplicado a sistemas não ideias, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamadas. Finalmente pode-se afirmar que o mesocarpo do coco verde surge como uma opção dentre os mais variados bioadsorventes que tem grandes chances de aplicação, devido seu baixo custo financeiro e potencial poder de adsorção.

Palavras-chave: Corantes Têxteis, Adsorção, Mesocarpo do coco verde.

ABSTRACT

Contamination of water resources is in fact a serious environmental problem, most of which is caused by inadequate disposal of industrial and domestic effluents. Among these polluting sources the textile industry stands out for generating large quantities of effluents rich in organic matter and highly colored from dyes that did not bind to the fibers of the fabrics during the dyeing process. In this context, the present work aims to study the application of the mesocarp of green coconut as an adsorbent for the removal of Tupy Bordeaux dye present in textile effluents. The work was developed in the Research Laboratory in Environmental Sciences (LAPECA) of the UEPB and the fruits (green coconut) used for the experiments was acquired in the local commerce of the Campina Grande city – PB. Initially, the material was defibrillated, cut, dried, ground and sieved for initiation of the experiments. It was measured the kinetics and equilibrium of the process, where was noticed that the kinetic model that best fit the experimental data was the one of second order pseudo, which obtained a coefficient of determination (R^2) of 0.9845 and the isotherm that best described the equilibrium process was that of Freundlich, having obtained a value for R^2 of 0.9802 and for the F test of 71,692. In this case, when an adsorption kinetics process can be described by a model of second order pseudo, the predominant mechanism is likely to be chemisorption. Already, the adjustment of a Freundlich isotherm infers that the process can be applied to non-ideal systems, heterogeneous surfaces and multilayer adsorption. Finally, can be stated that the mesocarp of the green coconut appears as an option among the most varied bioadsorbents that has great chances of application, due to its low financial cost and potential adsorption power. Finally, can be affirm that the mesocarp of green coconut appears as an option among the most varied bioadsorbents that has great chances of application, because your low financial cost and potential adsorption power.

KEYWORDS: Textile dye, adsorption, mesocarp of green coconut.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 10

2. OBJETIVOS 11

2.1 Objetivo Geral 11

2.2 Objetivos específicos 11

3. REFERENCIAL TEÓRICO 12

3.1 Indústria têxtil 12

3.2 Corantes têxteis 13

3.3 Processos de tratamento de efluentes têxteis 15

3.4 Adsorção 15

3.4.1 Cinética da adsorção 16

3.4.1.1 Modelo de pseudo primeira ordem 17

3.4.1.2 Modelo de pseudo segunda ordem 18

3.4.2 Equilíbrio da adsorção 18

3.4.2.1 Isoterma de Langmuir 19

3.4.2.2 Isoterma de Freundlich 20

3.4.2.3 Isoterma de Sips 20

3.5 Materiais adsorventes 21

3.5.1 Mesocarpo do coco verde 22

4. METODOLOGIA 25

4.1 Preparo da biomassa 25

4.2 Preparo das soluções 26

4.3 Ensaios experimentais 27

4.3.1 Ensaios de cinética 29

4.3.2 Ensaios de equilíbrio 29

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 30

5.1 Modelos cinéticos de adsorção 30

5.1.2 Ajustes dos modelos cinéticos à concentração de 50 mg/L.....31

5.1.3 Ajustes dos modelos cinéticos à concentração de 100 mg/L.....32

5.1.3 Ajustes dos modelos cinéticos à concentração de 200 mg/L.....34

5.2 Isotermas de adsorção.....35

6 CONCLUSÃO.....39

REFERÊNCIAS 40

1 INTRODUÇÃO

Atualmente devido ao rápido crescimento populacional, avanço tecnológico e agrícola e uso irracional dos recursos naturais os níveis de poluição no meio ambiente têm aumentado significativamente, trazendo como consequências a contaminação do ar, solo e água, sendo esta última ocasionada principalmente pelo lançamento de águas residuárias não tratadas adequadamente (SCARLATO, 2006).

Um dos setores industrias que mais preocupa no que diz respeito à contaminação dos recursos hídricos é o têxtil, isto porque no processo de tingimento dos tecidos grande quantidade de água e corantes químicos são consumidos gerando efluentes ricos em matéria orgânica e corantes remanescentes que não foram fixados as fibras dos tecidos (MORAES, 1999).

Os quais se não tratados adequadamente conferem cor à água, interferindo na realização da fotossíntese e solubilidade dos gases, além de contaminar o meio devido seu alto poder de toxicidade (BAZZO, 2015).

Segundo Guaratini e Zanoni (2000) no ano de 2000 existiam cerca de 2.000 tipos diferentes de corantes têxteis disponíveis para tingimento de tecidos, devido a enorme diversidade de fibras existentes que requerem corantes específicos com características próprias e bem definidas. Certamente essa variedade é bem maior nos dias atuais em consequência do desenvolvimento de novos produtos, o que fortalece ainda mais a necessidade de tratamento dos efluentes têxteis.

No entanto, apesar da Legislação Ambiental Brasileira na sua Resolução CONAMA 430/2011 não determinar valores máximos de cor para lançamento de efluentes, a mesma por meio da Resolução CONAMA 357/2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água, fixa limites para a cor como parâmetro de qualidade, determinando inclusive que nenhum efluente lançado num corpo receptor poderá alterar suas características de qualidade.

É nessa perspectiva que os processos de tratamento para a remoção de corantes vêm ganhando espaço, tanto na implantação em indústrias quanto no desenvolvimento de novos produtos e tecnologias para tratamento.

Neste caso a adsorção por carvão ativado é um método bastante eficiente na remoção de corantes, porém, seu elevado custo e a enorme quantidade de efluentes que a indústria produz torna sua utilização onerosa. Portanto, novas pesquisas tem surgido no intuito de investigar adsorventes alternativos, originados sobretudo de resíduos agrícolas e/ou industrias que sejam de baixo custo e eficientes no processo de tratamento (GOMES, 2010).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Produzir um bioadsorvente obtido a partir do mesocarpo do coco verde e avaliar o comportamento cinético e de equilíbrio na remoção de corantes têxteis presente em águas residuárias.

2.2 Objetivos específicos

- Realizar a secagem do mesocarpo para utiliza-lo como bioadsorvente no estudo de adsorção.
- Ajustar modelos cinéticos aos resultados experimentais a fim de se compreender a cinética de adsorção.
- Ajustar modelos de isotermas de adsorção aos resultados experimentais para determinar a capacidade de adsorção do adsorvente.

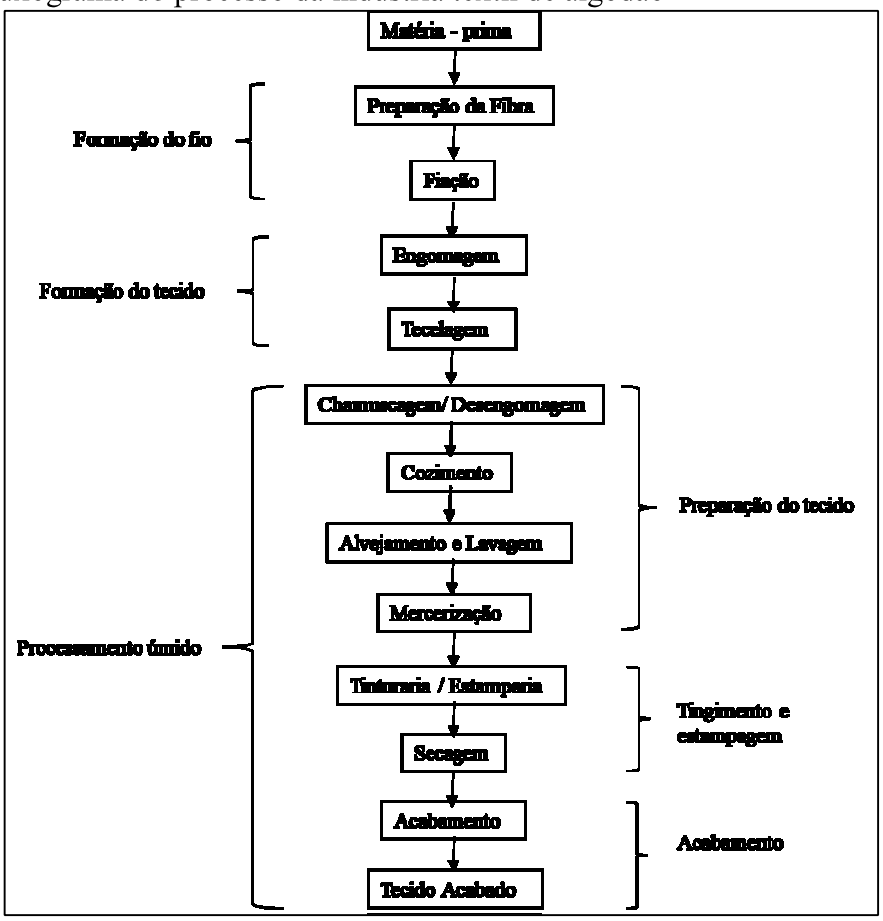
3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Indústria têxtil

Segundo a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT) o Brasil atualmente é o quinto maior produtor têxtil do mundo, representado por cerca de 29 mil empresas, sendo o segundo maior setor empregador da indústria de transformação. No ano de 2016 a confecção média de peças foi de 5,4 bilhões de unidades o que acarretou uma produção de 1,7 milhão de toneladas em tecidos. O faturamento chegou aos US$ 37 bilhões e o investimento no setor a US$ 479 milhões.

O processo de confecção de uma peça têxtil envolve várias etapas, as quais estão melhor representadas na Figura 1. Segundo Souza (2009), a segunda etapa do processamento úmido é a que gera maiores quantidades de efluentes contaminados e causa os maiores impactos ambientais, devido a presença de coloração e produtos químicos tóxicos causado pela aplicação de corantes e pigmentos no tecido.

Figura 1 - Fluxograma do processo da indústria têxtil de algodão



Fonte: Adaptado de (SOUZA, 2009)

É estimado que sejam necessários cerca de 250 litros de água para produzir 1 Kg de tecido durante a etapa de tingimento e que aproximadamente 20% do corante utilizado é desperdiçado devido a fixação incompleta ao tecido, colocando a indústria têxtil entre uma das maiores produtoras de efluentes líquidos no setor industrial químico (DALLAGO, 2005).

Esses números justificam o fato pelo qual as indústrias têxteis produzem enormes quantidades de efluentes, assim como volta a atenção e preocupação para o tratamento adequado destes rejeitos.

Embasado nesse conhecimento percebe-se a importância de sistemas de tratamento adequados na indústria têxtil, que consigam de forma eficiente remover a cor e contaminantes químicos do efluente a fim de atender a legislação ambiental vigente.

3.2 Corantes têxteis

De acordo com Bazzo (2015), corantes são substâncias orgânicas que têm a capacidade de alterar a cor de diversos materiais através da adsorção seletiva da luz e podem ser coloridos ou fluorescentes, de origem natural ou sintética.

O tingimento de tecidos é uma arte milenar, a qual ao passar do tempo foi sendo aprimorada de acordo com o surgimento de novos produtos e tecnologias. Em razão disso a fabricação de novos corantes químicos também se tornou inevitável tendo em vista que cada tipo de fibra a ser colorida requer corantes com características próprias e bem definidas (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Essa variedade de corantes é composta por dois grupos principais: os cromóforos, responsáveis pela absorção da luz na região do visível e consequente emissão de cor e os auxocromos, cuja finalidade é fixar o corante à fibra do tecido e intensificar a coloração (VIEIRA, 2007).

Ainda podem ser classificados em relação a sua estrutura química e pelo modo como são fixados à fibra dos tecidos. De acordo com Guaratini e Zanoni (2000) os grupos de corantes classificados pelo método de fixação são: Corantes reativos, diretos, azoicos, ácidos, à cuba, de enxofre, dispersivos, pré-metalizados e branqueadores.

Corantes reativos: destacam-se pela suas excelentes propriedade de brilho e solidez quanto ao tingimento e estamparia de algodão, representando de 20 a 30% de todos os corantes utilizados, dominando o mercado desses produtos. Comumente esse corante forma uma ligação do tipo covalente com a fibra do tecido, conferindo maior estabilidade na cor do mesmo.

Corantes diretos: caracterizados por conseguir tingir fibras de celulose (algodão, viscose, etc) através de interações de Van der Waals. Sua utilização é muito pequena quando comparada ao restante dos corantes, no entanto possui uma grande vantagem, que é o seu alto grau de exaustão durante a aplicação causando uma diminuição do corante nas águas de rejeito.

Corantes azóicos: insolúveis em água são impregnados na fibra por meio de um composto solúvel em água, denominado e.g. naftol, cuja função é atuar como um agente de acoplamento devido sua afinidade por celulose.

Corantes ácidos: muito utilizados em tingimento de fibras protéicas e de poliamida sintética. Possuem em sua estrutura molecular de um a três grupos sulfônicos, o qual se ligam à fibra através de um troca iônica envolvendo o par de elétrons livres do grupo amino e o carboxilato das fibras protéicas, na forma não-protonada.

Corantes à cuba: praticamente insolúvel em água, porém durante o processo ele é reduzido a ditionito o que o torna solúvel e suscpetível a impregnação na fibra. Após isso sofre oxidação pelo ar e peróxido de hidrogênio e regenera-se sob sua forma original do corante sobre a fibra.

Corantes de enxofre: caracterizam-se como uma classe de corantes que após a aplicação formam compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos ($-Sn^-$), os quais são altamente insolúveis em água.

Corantes dispersivos: utilizado para tingir fibras sintéticas como: nylon, acetato celulose, polyester e poliacrilonitrila esse corante é aplicado em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão (partículas entre 1 e 4 micra).

Corantes pré-metalizados: neste tipo de corante a presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição ortho em relação ao cromóforo azo, permite a formação de complexo com íons metálicos. Exemplos comuns desta classe são os complexos estáveis de cromo.

Corantes branqueadores: utilizados para diminuir a tonalidade da cor da matéria-prima usada para fabricação dos tecidos, cuja origem é orgânica e geralmente apresenta uma coloração amarelada. Por isso são denominados branqueadores, devido serem utilizados como alvejantes na oxidação da fibra.

A Tabela 1 apresenta exemplos de alguns tipos de corantes utilizados no processo de tingimento de fibras têxteis.

Tabela 1 – Exemplos de corantes em relação ao modo de fixação à fibra e estrutura química

Corante	Classificação	
	Quanto ao modo de fixação à fibra	**Quanto à estrutura química**
Turqueza remazol G 133%	Reativo	Ftalocianina
Remazol blilliant blue R	Reativo	Antraquinona
Remazol blilliant Orange 3R	Reativo	Azo
Remazol vermelho ultra	Reativo	Estrutura não disponível
Levafix brilliant green E 5BA	Reativo	Triarilmetano
Acid blue 62	Ácido	Antraquinona
Acid Orange 52	Ácido	azo

Fonte: Adaptado de SILVA, *et. al.* 2012

3.3 Processos de tratamento de efluentes têxteis

A maioria dos corantes existentes são compostos que possuem baixa biodegrabilidade, e devido a isso apenas o tratamento biológico não é suficiente para descolorir as águas, sendo necessário a combinação deste com processos químicos ou físico-químicos, formando um verdadeiro sistema de tratamento. A literatura reporta como as principais técnicas para descoloração das águas a precipitação, degradação química, eletroquímica e fotoquímica, além da biodegradação e adsorção (SLOKAR e MACJEN, 1998).

A maioria dessas técnicas elevam de forma significativa o custo do tratamento. Dentre elas a adsorção é o método mais frequentemente utilizado para a remoção da cor, pois comparada ao restante das técnicas apresenta boa eficiência e um custo moderado. Porém a utilização do carvão ativado como adsorvente encarece o tratamento, sendo necessário a busca por adsorventes alternativos que possam baratear o processo (SOUZA, 2009).

3.4 Adsorção

Segundo Nascimento, *et al.* (2014), adsorção pode ser considerado como um processo de separação por transferência de massa, no qual partículas de uma determinada substância presente em meio líquidos ou gasosos é aderida à superfície de determinados sólidos. Em função disso, quanto maior for a área superficial do material, mais favorável será a adsorção. O

material sólido é conhecido como adsorvente ou adsorbente e a espécie aderida a ele como adsorvato ou adsorbato.

A adsorção é dividida em dois tipos: A adsorção física (fisiossorção) e adsorção química (quimiossorção). A diferença básica entre elas é o tipo de ligação entre o adsorvente e adsorvato. Enquanto que na adsorção física o processo é comandado por ligações fracas do tipo Van der Waals caracterizando um processo reversível, na quimiossorção as interações entre adsorvente a adsorvato são consideradas fortes e por isso é um processo mais seletivo que depende da natureza das substâncias envolvidas (PINO, 2005).

Para que os adsorventes tenham uma boa eficiência em seu processo, os mesmos devem possuir algumas propriedades básicas, tais como: elevada área superficial, baixo poder de aglomeração no meio, alta resistência mecânica, alta densidade e afinidade com o adsorbato e elevada inércia química (LEAL, 2003:).

3.4.1 Cinética da adsorção

Segundo Nascimento, *et al.* (2014), a cinética de adsorção pode ser definida como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, para o interior da partícula do adsorvente, direcionados através dos macroporos do adsorvente.

O estudo da cinética é fundamental para o entendimento dos mecanismos que comandam a interação adsorvato-adsorvente, fornecendo informações importantes a respeito da influência de variáveis no processo, eficiência e como este poder otimizado (BAZZO, 2015).

Dessa forma a cinética da adsorção é regida por três processos básicos, os quais estão melhor ilustrados na Figura 2.

Transferência de massa externa: correspondendo a transferência de moléculas da fase fluida para superfície externa da partícula adsorvente, através de uma camada de fluido que envolve a partícula.

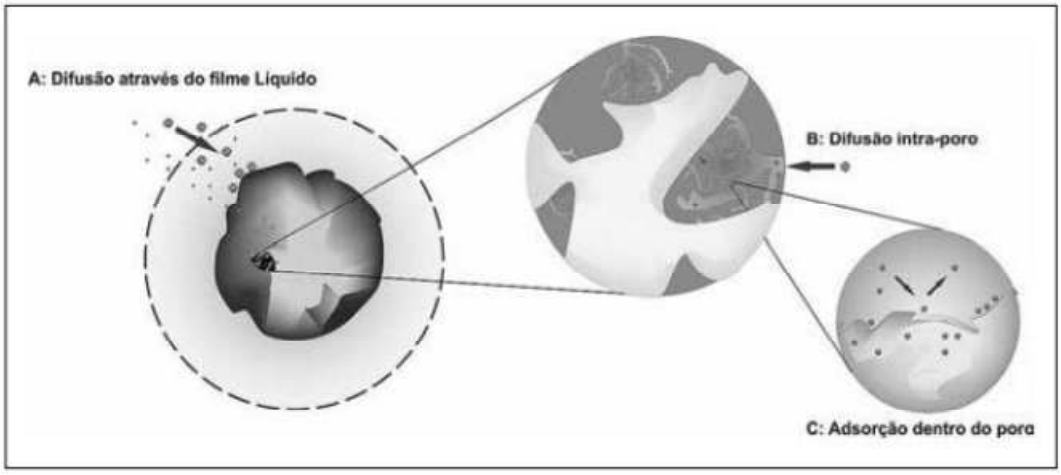
Difusão no poro: ocasionada pela difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros.

Difusão na superfície: compreendido pela difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro.

Sendo assim ao longo do tempo foram desenvolvidos vários modelos cinéticos com o objetivo de predizer alguns mecanismos da adsorção, tais como, reação química, controle de difusão e transferência de massa, além de servir como base para corroborar dados experimentais (MAHMOODI et al., 2011). Esses modelos tem sido bastante aplicados em pesquisas para

descrever a adsorção de metais e corantes, a exemplo dos trabalhos de Sousa, 2015 e Sarmento, 2017.

Figura 2 – Etapas da cinética de adsorção



Fonte: NASCIMENTO, *et al.* 2014

Dentre esses modelos, normalmente os mais utilizados são os modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem, sendo referenciados em vários trabalhos encontrados na literatura.

3.4.1.1 Modelo de pseudo primeira ordem

Muito utilizado para descrever o processo de adsorção em sistemas líquido-sólido, este foi o primeiro modelo a ser desenvolvido por Lagergren em 1898 baseado na capacidade do sólido (HO, 2004). Este modelo assume que a taxa de variação da captação do soluto com o tempo é diretamente proporcional a diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida em qualquer tempo, representado pela equação (3.1).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \qquad (3.1)$$

No qual,

k_1 = Constante da taxa de adsorção de psedo primeira ordem (min $^{-1}$)

q_e = Quantidade adsorvida de adsorvato no equilíbrio (mg.g^{-1})

q_t = Quantidade adsorvida de adsorvato no instante de tempo t (mg.g$^{-1)}$

3.4.1.2 Modelo de pseudo segunda ordem

De acordo com Salleh at al (2011), o modelo de pseudo segunda ordem pode ser entendido como a taxa de variação de captura do soluto com o tempo sendo diretamente proporcional ao quadrado da diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida em qualquer intervalo de tempo. Conforme HO (1999) ressalta, quando este modelo representar a cinética de adsorção, o mecanismo predominante no processo poderá ser a adsorção química, uma vez que a competição dos sítios de adsorção na superfície será menor, onde a concentração é mais baixa.

Este modelo é representado pela equação (3.2)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \qquad (3.2)$$

No qual k_2 representa a constante da taxa de adsorção de pseudo segunda ordem (g $mg^{-1}min^{-1}$).

3.4.2 Equilíbrio da adsorção

Este é um parâmetro de análise extremamente importante para se obter informações relevantes sobre o projeto e análise do processo de adsorção. Com ele é possível determinar a capacidade de adsorção do adsorvente, se o mesmo adsorverá efetivamente o soluto e se a purificação requerida pode ser obtida, além de levantar informações sobre a viabilidade econômica do adsorvente para o tratamento (RUTHEVEN, 1984).

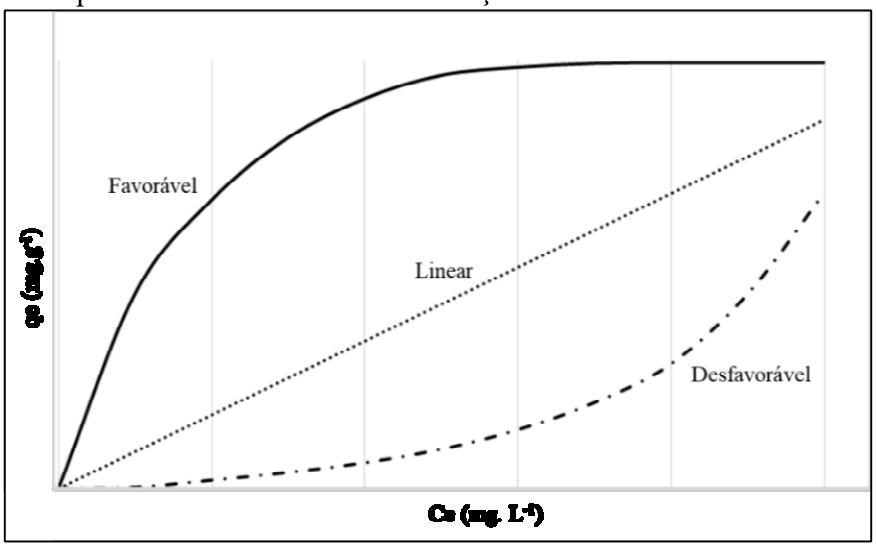
O equilíbrio é atingido quando um dado volume de um líquido contendo um soluto adsorvível é colocado em contato com adsorvente e depois de um certo tempo a concentração do soluto na fase líquida permanece constante (NASCIMENTO, *et al.* 2014). Os modelos que representam o equilíbrio da adsorção são denominados isotermas de adsorção, devido todo o processo ocorrer a uma determinada temperatura.

Sendo assim, diversas formas de isotermas podem ser obtidas, conforme ilustra a Figura 3, variando desde uma isoterma favorável a uma desfavorável.

A isoterma favorável significa que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Já a isoterma linear revela que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Enquanto que a isoterma desfavorável mostra que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é

baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (MOREIRA, 2008).

Figura 3 – Formas possíveis de isotermas de adsorção



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Nesse sentido vários modelos matemáticos de isotermas foram desenvolvidos nos últimos anos com a finalidade de analisar/ corroborar dados experimentais e elucidar o equilíbrio de adsorção. Entre elas estão as isotermas de Langmuir, Freundlich, SIPS, Redlich Peterson, Dubinin –Radushkevich, Temkin, Thot, Koble Korrigan, Khna, Hill, Flory Huggins e Radke-Prausnitz. Dentre essas as mais comumente utilizadas são as de Langmuir, Freundlich e Sips as quais serão mais detalhadas nos tópicos posteriores.

3.4.2.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir foi a primeira a ser desenvolvida, em 1916. É um dos modelos mais conhecidos e utilizados para processos de adsorção, representado pela equação (3.3). Baseia-se no pressuposto que os adsorvatos são quimicamente adsorvidos por um número fixo de sítios, porém, cada sítio ativo retém apenas uma única espécie adsorvente. Pode-se definir também que há uma energia equivalente em todos os sítios e não existe interação entre as espécies adsorvidas (LANGMUIR, 1918).

$$q = \frac{q_{max} k_L C_{eq}}{1 + k_L C_{eq}} \qquad (3.3)$$

Em que,

q: quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1})

C_{eq} : Concentração do adsorvato no equilíbrio (mg. L^{-1});

q_{max}: capacidade máxima de adsorção (mg. g^{-1});

K_L: constante de interação adsorvato/adsorvente (L. mg^{-1})

3.4.2.2 Isoterma de Freundlich

É um modelo empírico aplicado a sistemas não ideias de superfície heterogênea e adsorção em multicamadas. Este modelo pressupõe que a concentração de adsorvato na superfície do adsorvente aumenta indefinidamente com a concentração do adsorvato (CIOLA, 1981). A equação matemática que representa o modelo de Freundlich é apresentada pela equação (3.4).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \qquad (3.4)$$

Em que,

q_e: quantidade de soluto adsorvido (mg g^{-1});

C_e: concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1});

1/n: constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

K_f: constante de capacidade de adsorção de Freundlich (mg g^{-1}).

3.4.2.3 Isoterma de Sips

A isoterma de Sips é uma junção das isotermas de Langmuir e Freundilich. Sua característica é que para baixas concentrações de adsorvato seu comportamento é semelhante ao da isoterma de Freundilich e para altas concentrações de adsorvato prevê uma capacidade de adsorção em monocamadas que é característico da isoterma de Langmuir, por isso esse tipo de isoterma também pode ser denominada como isoterma Langmuir-Freundilich (ALMEIDA, 2014). Consequentemente sua forma é parecida com as isotermas em que é baseada, conforme mostra a equação (3.5).

$$q_e = Q_{max} \frac{K_{eq}\, C_e^{n_s}}{1 + K_{eq}\, C_e^{n_s}} \qquad (3.5)$$

Em que,

q_e: capacidade de adsorção no equilíbrio

Q_{max}: capacidade máxima de adsorção teórica

K_{eq} : constante de equilíbrio da reação de adsorção

n_s: constante do modelo de Sips

3.5 Materiais adsorventes

Materiais adsorventes são compostos sólidos que conseguem reter as partículas em suas superfícies no processo de adsorção. São caracterizados pela sua estrutura porosa e capacidade de adsorção. Entre os adsorventes mais utilizados encontram-se o carvão ativado, as zeólitas, a sílica gel, as argilas ativadas e a alumina, sendo o carvão ativado o mais comumente empregado nos processos de adsorção devido sua grande área superficial e elevada capacidade de adsorção (MARÍN, 2015)

Embora o carvão ativado seja considerado um excelente adsorvente seu uso em grande escala encarece o custo do tratamento, o que favorece a busca e a pesquisa por adsorventes alternativos de baixo custo, como os resíduos industriais, biológicos e domésticos. Estes, apresentam baixo custo operacional e facilidade de operação comparado a outros processos e podem ser reutilizados convertendo-se como adsorventes ecológicos (RAO et al., 2010).

Graças a esse cenário o coco surge como um bioadsorvente alternativo ao uso do carvão ativado no processo de adsorção, principalmente na sua forma não amadurecida, o coco verde.

O coco verde é o fruto não amadurecido do coqueiro (*Cocos nucifera L.*), sendo a planta uma palmeira do gênero *Cocos*. No Brasil predominam basicamente três espécies de cocos: O coqueiro gigante, planta de porte alto, podendo atingir até 35 metros de altura e uma produção média de 70 frutos/planta/ano. O coqueiro híbrido, planta de porte intermediário, atingindo até 20 metros de altura e produzindo cerca de 120 a 150 frutos/planta/ano. E o coqueiro anão, conhecido assim devido seu porte pequeno e crescimento lento, o qual dificilmente ultrapassa os 12 metros de altura e tem uma produtividade de cerca de 120 frutos/planta/ano, podendo chegar a 250 frutos em sistemas irrigados. O coqueiro é uma planta de clima tropical cultivada em cerca de 90 países, e no Brasil o Nordeste destaca-se por produzir cerca de 80% da produção nacional (SEBRAE, 2017).

De acordo com o Levantamento Sistemático da Produção Agrícola realizado pelo IBGE no mês de setembro de 2017, a área plantada de coco no Brasil na época girava em torno dos 240.732 Ha o qual obteve uma produção de 1.737.236 t do fruto no referido mês.

O fruto, ilustrado pela Figura 4, tem várias aplicações dentre elas, alimentação, bebida, óleo, fibra, combustível, madeira entre outros. Porém cerca de 80 a 85% do peso bruto do coco, representado por suas cascas, é considerado lixo, cujo material é de difícil degradação, descarte e disposição final, levando mais de oito anos para sua completa biodegradação (ROSA, 2001).

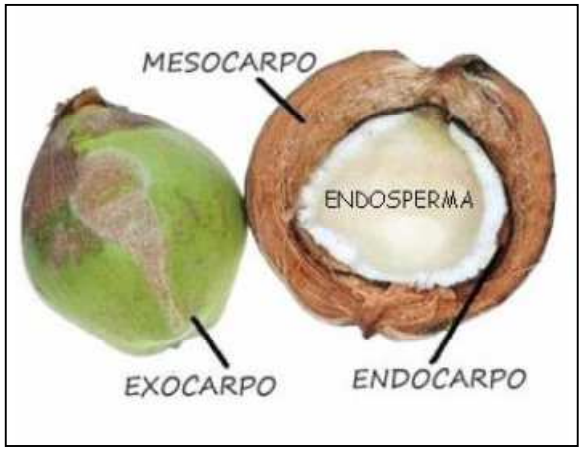
Figura 4 – Coqueiro e seu respectivo fruto (Coco verde)

Fonte: Google Imagens

A estrutura do coco é dividida basicamente em quatro partes principais conforme ilustra a Figura 5.

- Exocarpo: representada pela parte externa do fruto
- Mesocarpo: Estrutura fibrosa e espessa, localizada entre o endocarpo e exocarpo
- Endocarpo: Composta por uma casca dura e lenhosa do fruto
- Endosperma: Parte branca comestível do fruto.

Figura 5 – Partes constituintes do coco verde



Fonte: Google Imagens

3.5.1 Mesocarpo do coco verde

Diferentemente do coco maduro no qual suas fibras têm um vasta gama de aplicações, desde a utilização como combustível para caldeiras à fabricação de tapetes e cordoalhas e utilização como substrato agrícolas, as fibras do coco verde ainda são pouco utilizadas e subestimadas quanto a seu potencial de aproveitamento, pois a alta umidade (cerca de 85%)

desestimulam algumas aplicações comumente empregadas com a casca do coco seco (ROSA, 2001).

Portanto o conhecimento das características químicas, mecânicas e térmicas da fibra do fruto se tornam essenciais para a melhor compreensão do seu potencial de uso, conforme destaca o estudo de Corradini et al, 2006.

Em se tratando da composição química do mesocarpo do coco verde, o mesmo é composto em sua maior parte por lignina, cerca de 35-45%, e celulose cerca de 23-43%, os quais agregam potencial poder de adsorção ao produto, principalmente no que se diz respeito a remoção de metais (CARRIJO, 2002).

Para efeito de comparação a Tabela 2 apresenta a composição química média da fibra coco verde em relação a outros tipos de fibras vegetais.

Tabela 2 – Composição de fibras em % oriundas de cultivo principal e de subprodutos da agricultura

Fonte de Fibra	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Pectina	Cinzas	Água
Casca de coco	36-43	0,15-0,25	20-45	3,0	2,7-10,2	10-12
Algodão	82,7	5,7	-	5,7	NA	10
Linho	34,1	16,7	2,0	1,8	NA	10
Sisal	65,8	12,0	9,9	0,8	NA	10
Forragem de milho	38-40	28	7-21	NA	3,6-7,0	9
Folha de abacaxi	70-82	18	5-12	NA	0,7-0,9	10-13
Bagaço de cana	32-48	19-24	23-32	NA	1,5-5	8,8
Folha da bananeira	60-65	6-8	5-10	NA	4,7	10-15
Palha de trigo	33-38	26-32	17-19	NA	6-8	10
Palha de arroz	28-36	23-28	12-14	NA	14-20	6,5
Talo de sorgo	27	25	11	NA	-	8-12

Fonte: Adaptado de (SOUZA, 2009)

Algumas pesquisas já vem sendo desenvolvidas com o objetivo de estudar sua aplicabilidade na remoção de corantes têxteis, a exemplo dos trabalhos de Souza, (2009), que usou o mesocarpo do coco verde como adsorvente para os corantes turquesa remazol e azul remazol e Rocha et. al (2012) na avaliação do processo adsortivo utilizando o mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R.

Além disso a aplicação do mesocarpo do coco verde como adsorvente está despontando como um campo bastante promissor, devido a disponibilidade e o baixo custo deste material, tornando-se um fator importante na resolução de problemas dos âmbitos social, econômico e principalmente ambiental (TOREM, et. al 2006).

4. METODOLOGIA

A pesquisa foi realizada no Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais (LAPECA) pertencente ao Centro de Ciências e Tecnologia (CCT) localizado no campus I da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB) em Campina Grande e os frutos adquiridos no comércio local da referida cidade.

A metodologia foi dividida em três etapas: preparo da biomassa, preparo das soluções e ensaio experimental.

4.1 Preparo da biomassa

Inicialmente o mesocarpo foi retirado do coco manualmente e desfibrilado em pequenas fibras conforme ilustra a Figura 6.a. Posteriormente essas fibras foram cortadas em tamanhos aproximados de 1 cm (Figura 6.b) e colocadas para secar em estufa convencional de secagem de marca Odontobras, modelo 1.0, a uma temperatura de 80°C por 24 horas a fim de garantir uma eficiente remoção de umidade do produto.

Figura 6 – Mesocarpo do coco verde. (a) - desfibrilado (b) – repartido em pedaços de aproximadamente 1 cm

Fonte: Próprio autor

Posteriormente o produto foi triturado em moinho de facas da marca Marconi, modelo MA 048 e selecionado através de uma peneira de análise granulométrica de 0,250 mm (Tyler 60) a fim de se obter uma granulometria conhecida e uniforme, conforme ilustra a Figura 7.

Figura 7 – Mesocarpo do coco verde seco, triturado e selecionado

Fonte: Próprio autor

Ensaios prévios mostraram que o material finamente dividido liberava uma coloração amarelada quando em solução, o que certamente encobriria o real resultado obtido com o processo de adsorção. Portanto a fim de remover a cor liberada pelo material adsorvente o mesmo foi submetido a um processo de lavagem com água destilada através de um agitador magnético, sendo o processo dividido em 4 seções de 30 minutos cada.

Terminada a lavagem foi realizada outra secagem nas mesmas condições (80º e 24 horas) e o produto seco armazenado em embalagens plásticas transparentes hermeticamente fechadas para evitar a absorção de umidade.

4.2 Preparo das soluções

As soluções foram produzidas artificialmente no próprio laboratório utilizando água destilada e o corante cor bordô da marca Tupy, corante do tipo direto, indicado para tingir fibras de algodão, linho, sisal, rami, rayon-viscose e mesclas, que confere uma coloração à agua igual a ilustrada na Figura 8.

Neste caso foi preparado uma solução estoque com o volume de 1 litro e concentração 2.000 mg/L e a partir dela, por diluição com água destilada, preparada as demais soluções para uso nos experimentos.

Figura 8 –Corante bordô Tupy

Fonte: Próprio autor

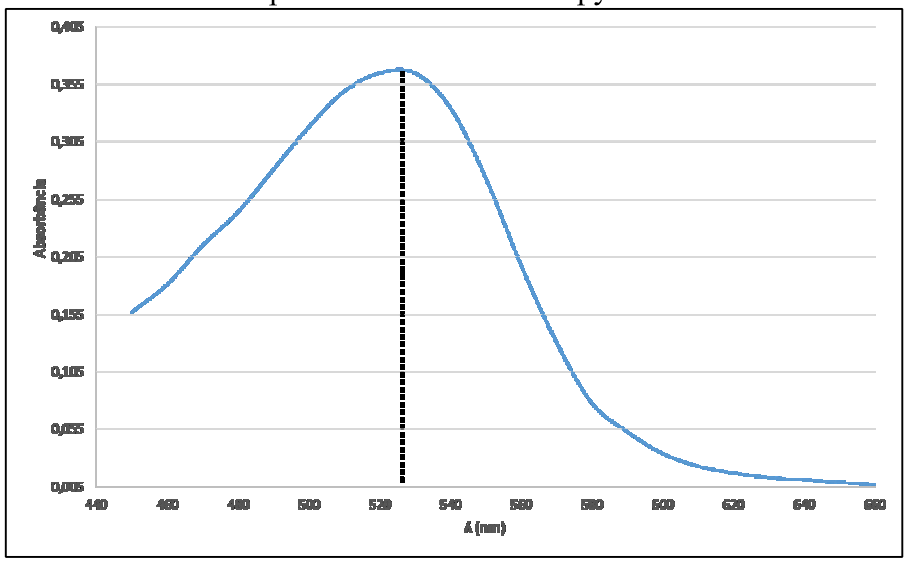
4.3 Ensaios experimentais

Tendo em vista que os resultados esperados dos experimentos seria a diminuição da cor presente no efluente, a utilização de um espectrofotômetro de absorção molecular, cuja função é medir a absorbância da luz que intercepta uma determinada amostra, foi primordial para medir a concentração final do efluente.

Portanto primeiramente foi necessário determinar qual seria o comprimento de onda de absorção máxima para o corante bordô Tupy. Para isso foi utilizado uma amostra de concentração 200 mg/L e realizado uma varredura sob vários comprimentos de ondas, a fim de encontrar qual seria o comprimento de onda utilizado para as leituras das amostras.

Neste caso verificou-se que o comprimento de onda de maior absorção de luz para a cor bordô seria o de 525 nm, conforme ilustra a Figura 9.

Figura 9 - Curva de absorbância para o corante bordô Tupy.

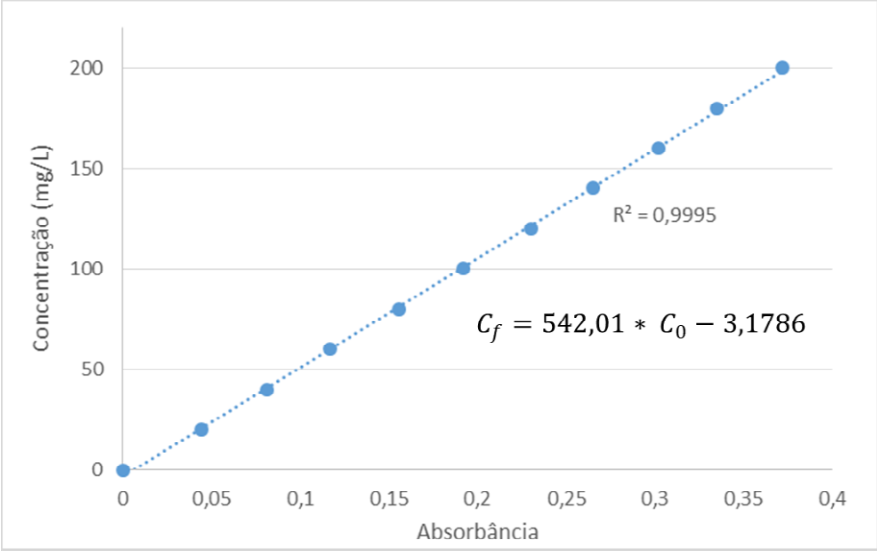


Sabendo-se o comprimento de onda utilizado para medição da absorbância de luz das amostras, foi elaborada uma curva de calibração com o objetivo de determinar as concentrações finais das mesmas após o processo de adsorção. Para isso foram utilizadas várias concentrações das soluções e medidas suas absorbâncias sob o mesmo comprimento de onda (525 nm), conforme pode ser observado na Tabela 3, e ao final construído um gráfico, conforme ilustra a Figura 10, que relacionasse Absorbância x Concentração, representado por uma equação na forma linear que tem como resposta a concentração final (C_f) em função da absorbância λ, onde C_0 representa a concentração inicial da amostra.

Tabela 3 – Valores das absorbâncias para as diferentes concentrações.

Concentração (mg/L)	Absorbância
0	0
20	0,044
40	0,081
60	0,117
80	0,156
100	0,192
120	0,230
140	0,265
160	0,302
180	0,335
200	0,372

Figura 10 – Curva de calibração para determinação das concentrações finais das amostras



4.3.1 Ensaios de cinética

Os ensaios de cinética foram realizados colocando-se amostras de mesma concentração em uma mesa agitadora orbital modelo NT145-155 da marca nova técnica sob uma determinada agitação constante de 100 rpm e após certos intervalos de tempo retiradas uma a uma para leitura das concentrações finais. Sendo assim foram realizados três experimentos de cinética, diferenciados quanto as concentrações que foram de: 50, 100 e 200 mg/L. Cada experimento foi composto por 8 amostras de mesma proporção entre a massa do adsorvente e volume da solução, neste caso 1:100 (0,25 g de adsorvente e 25 mL de solução), os quais foram retirados da mesa agitadora após 1, 5, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos.

Para leitura das amostras no espectrofotômetro o material excedente foi filtrado e centrifugado para remoção de resquícios de mesocarpo que podiam interferir na leitura da absorbância feita pelo equipamento.

Por fim as concentrações finais foram determinadas por meio da equação da curva de calibração e os dados obtidos organizados em tabelas para análises posteriores de ajuste aos modelos cinéticos e realização de análise de variância dos parâmetros.

4.3.2 Ensaios de equilíbrio

Para o estudo de equilíbrio o procedimento experimental foi analisar 9 amostras de diferentes concentrações, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 e 200 mg/L, sob o mesmo intervalo de tempo, no caso 4 horas e sob as mesmas condições operacionais que o estudo cinético, velocidade de agitação 100 rpm e proporção entre a massa do adsorvente e volume da solução de 1:100 (0,25 g de adsorvente e 25 mL de solução).

Para a medição das leituras no espectrofotômetro as referidas amostras foram tratadas do mesmo modo que as amostras do estudo cinético, ou seja, após sair da mesa agitadora foram filtradas e centrifugadas a fim de remover os resquícios que podiam interferir na leitura feita pelo equipamento.

Por fim as concentrações finais foram determinadas por meio da equação da curva de calibração e os dados obtidos organizados em tabelas para análises posteriores de ajuste aos modelos cinéticos e realização de análise de variância dos parâmetros.

Todos os ajustes dos modelos e análises estatísticas de ambos os estudos foram realizados utilizando o software STATISTICA, disponibilizado pelo Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental (PPGCTA/UEPB).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Modelos cinéticos de adsorção

Primeiramente para aplicação e ajustes dos modelos cinéticos foi necessário realizar a dedução das equações algébricas que seriam utilizadas para os ajustes.

Sendo assim para aplicação do modelo de pseudoprimeira ordem realizou-se a integração da equação 3.1, aplicando as condições de contorno $q_t = 0$ e $t = 0$.o que a transformou na sua forma não linear, representada pela equação (5.1).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \qquad (5.1)$$

Analogamente ao modelo anterior, para o modelo de pseudossegunda ordem também foi necessário fazer a integração da equação 3.2 e aplicar as condições de contorno $q_t = 0$ e $t = 0$, assim como transforma-la na sua forma não linear.

Assim a equação final utilizada para ajustamento dos dados experimentais admitiu a seguinte forma, representada pela equação (5.2).

$$q_t = \frac{k_2 * {q_e}^2 * t}{1 + q_e * k * t} \qquad (5.2)$$

Desta forma utilizando o método dos mínimos quadrados ajustou-se os referidos modelos aos dados experimentais, os quais estão representados na Tabela 04 e 05. Foram utilizados o coeficiente de determinação (R^2) e Análise de Variância dos Parâmetros (ANOVA) como parâmetros de análise estatística para avaliação dos ajustes das curvas aos referidos dados.

Tabela 04 – Resultados obtidos para o ensaio cinético

	qt (mg/g)		
t (min)	**50 mg/L**	**100 mg/L**	**200 mg/L**
0	0	0	0
1	0,168765	2,079308	5,520987
5	0,764976	2,783921	5,737791
15	1,848996	3,976343	9,531861
30	2,0658	5,168765	11,5915
45	2,228403	5,277167	10,99529
60	2,553609	5,602373	11,10369
90	2,174202	6,415388	12,72972
120	2,824614	6,632192	13,48853

Tabela 05 – Resultados obtidos para o ensaio de equilíbrio

Ci (mg/L)	Ce (mg/L)	qe (mg/g)
40	33,67808	0,632192
60	36,93014	2,306986
80	39,64019	4,035981
100	43,97627	5,602373
120	49,39637	7,060363
140	52,10642	8,789358
160	53,19044	10,68096
180	54,81647	12,51835
200	59,69456	14,03054

5.1.2 Ajustes dos modelos cinéticos à concentração de 50 mg/L

A Figura 11 ilustra o ajustamento dos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem aos resultados obtidos com o experimento de 50 mg/L.

É possível observar que as curvas que representam os referidos modelos desenvolveram-se praticamente iguais diante do ajuste aos resultados experimentais. Este fato é devido seus coeficientes de determinação (R^2), parâmetro que define o ajustamento de um modelo aos dados experimentais, terem obtidos valores bem próximos um do outro, de 0,9825 e 0,9845, conforme observa-se na Tabela 06.

Figura 11 - Ajuste dos modelos cinéticos à concentração de 50 mg/L

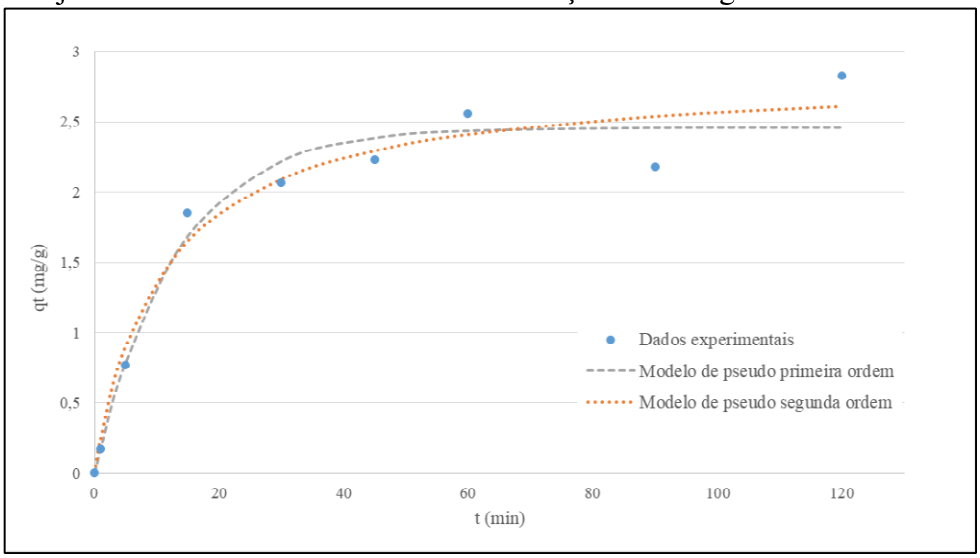


Tabela 06 – Valores dos parâmetros dos modelos cinéticos para o experimento de 50 mg/L

Modelo	q_e(mg.g^{-1})	K (min^{-1})	R^2
1ª ordem	2,4604	0,0777	0,9825
2ª ordem	2,8405	0,0326	0,9845

Como o modelo de segunda ordem apresentou um R^2 um pouco maior que o de primeira supõe-se que este consiga descrever melhor o comportamento cinético em questão.

A Análise de Variância (ANOVA) foi feita a fim de aprofundar a análise estatística dos modelos. Neste caso, Rodrigues (2014) descreve que quando o teste F (razão entre F calculado e F tabelado) para regressão a um nível de confiança de 95% for maior que 10, pode-se afirmar que o modelo é estatisticamente significativo e preditivo, ou seja, ele pode ser utilizado para realizar previsões do processo. Os dados obtidos com a ANOVA estão disponibilizados na Tabela 07.

Tabela 07 – Análise de variância dos modelos de primeira e segunda ordem para a concentração de 50 mg/L.

Modelo	Fonte de Variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	Fcalc (95%)	Ftab (95%)	Fcalc/ Ftab
1ª ordem	**Regressão**	32,1911	2	16,095	374,137	4,737	78,975
	Residual	0,3011	7	0,043			
	Total	32,4922	9				
2ª ordem	**Regressão**	32,2255	2	16,1127	422,756	4,737	89,237
	Residual	0,2668	7	0,03811			
	Total	32,4923	9				

Finalmente percebe-se pelos dados da Tabela 07 que o teste F apontou para um valor de 89,237 para o modelo de segunda ordem e 78,975 para o modelo de primeira, comprovando portanto que o segundo modelo é mais significativo e preditivo que o primeiro.

5.1.3 Ajustes dos modelos cinéticos à concentração de 100 mg/L

Diferentemente do experimento anterior, para este já foi notado uma diferença sutil entre os ajustes dos referidos modelos aos dados experimentais, conforme ilustra a Figura 12.

Enquanto que o modelo de pseudoprimeira ordem obteve um R^2 de 0,9438, o de pseudossegunda odem obteve de 0,9691, conforme pode ser observado na Tabela 08, ratificando mais uma vez o fato que o segundo modelo ajusta-se melhor aos resultados experimentais.

Figura 12 - Ajuste dos modelos cinéticos à concentração de 100 mg/L

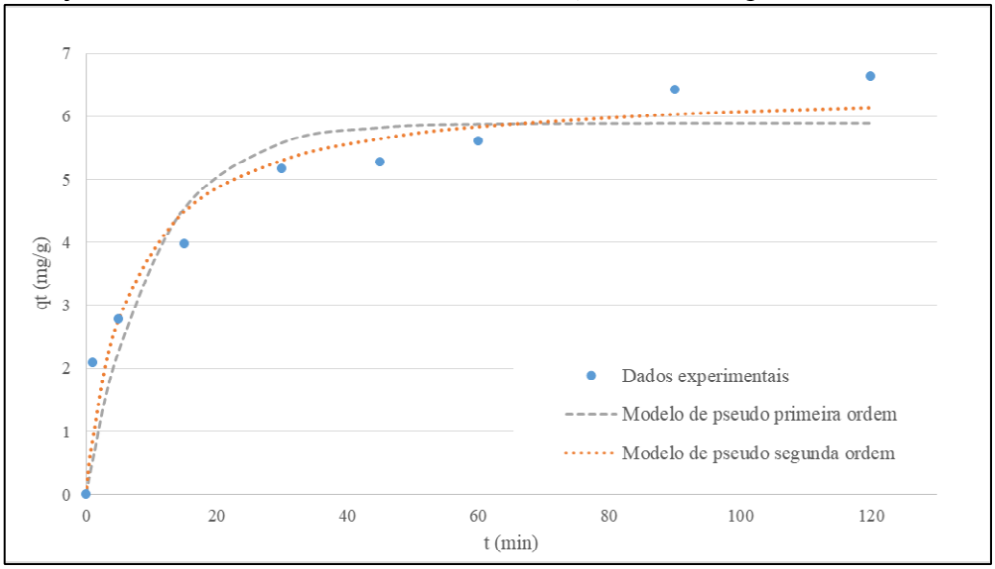


Tabela 08 – Valores dos parâmetros dos modelos cinéticos para o experimento de 100 mg/L

Modelo	q_e(mg.g^{-1})	K (min^{-1})	R^2
1ª ordem	5,88325	0,098546	0,9438
2ª ordem	6,47799	0,023201	0,9691

Tabela 09 – Análise de variância dos modelos de primeira e segunda ordem para a concentração de 100 mg/L.

Modelo	Fonte de Variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	Fcalc (95%)	Ftab (95%)	Fcalc/ Ftab
1ª ordem	Regressão	194,7128	2	97,3564	159,726	4,737	33,716
	Residual	4,2666	7	0,6095			
	Total	198,9794	9				
2ª ordem	Regressão	196,6022	2	98,301	289,454	4,737	61,099
	Residual	2,3773	7	0,3396			
	Total	198,9794	9				

Assim como o modelo de segunda ordem foi significativo e preditivo para concentração de 50 mg/L, ele também foi para a concentração de 100 conforme ANOVA realizada, em que

a relação entre o F calculado e F tabelado alcançou 61,0995, maior que o de primeira, conforme observa-se na Tabela 09.

5.1.3 Ajustes dos modelos cinéticos à concentração de 200 mg/L

Para o experimento de 200 mg/L percebe-se que novamente o modelo de segunda ordem sobressaiu sobre o de primeira, conforme ilustra a Figura 13. Este fato é evidenciado devido o R^2 de segunda ordem ter obtido um valor maior que o de primeira conforme pode ser observado na Tabela 10.

Figura 13 - Ajuste dos modelos cinéticos à concentração de 200 mg/L

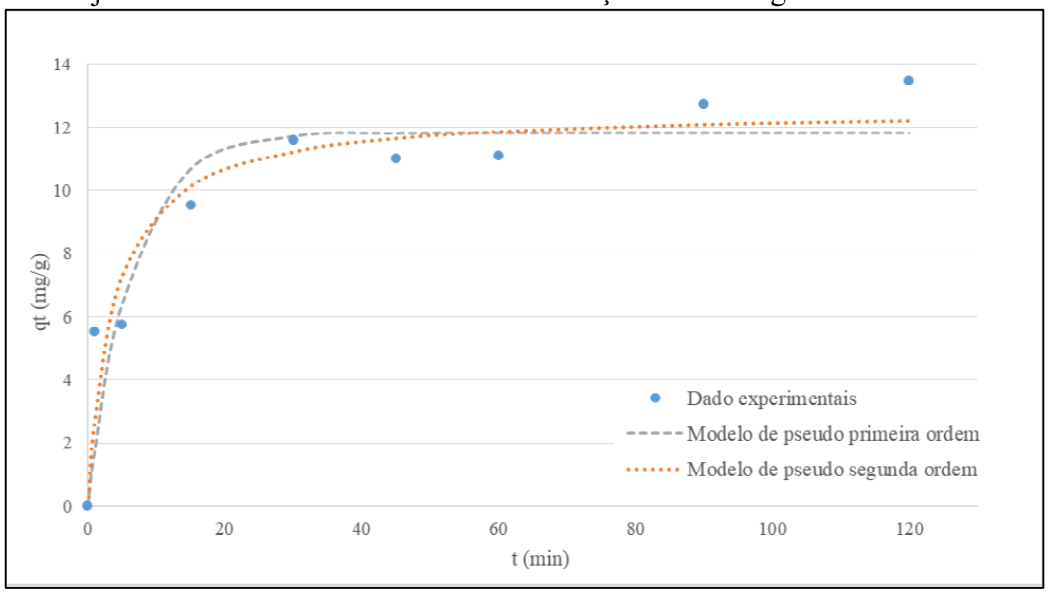


Tabela 10 – Valores dos parâmetros dos modelos cinéticos para o experimento de 200 mg/L

Modelo	q_e(mg.g^{-1})	K (min^{-1})	R^2
1ª ordem	11,8379	0,155309	0,9285
2ª ordem	12,589	0,02202	0,9539

Em relação a significância e predição do modelo, nota-se que novamente o modelo de segunda ordem obteve melhores resultados que o de primeira conforme o teste F realizado, o qual os valores estão dispostos na Tabela 11.

Tabela 11 – Análise de variância dos modelos de primeira e segunda ordem para a concentração de 200 mg/L.

Modelo	Fonte de Variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	Fcalc (95%)	Ftab (95%)	Fcalc/ Ftab
1ª ordem	Regressão	855,6921	2	427,8461	141,904	4,737	29,954
	Residual	21,1052	7	3,015			
	Total	876,7974	9				
2ª ordem	Regressão	863,008	2	461,504	219,047	4,737	46,237
	Residual	13,7894	7	1,97			
	Total	876,7974	9				

Em suma nota-se que para todos os experimentos de cinética realizada o modelo de pseudossegunda ordem apresentou os melhores resultados quanto ao ajustamento, significância e predição do modelo, devido seus respectivos R^2 e teste F realizados terem apresentados valores maiores que os de primeira-ordem.

Conforme Ho (1999) relata, quando este modelo representa a cinética de adsorção, o mecanismo predominante no processo poderá ser a adsorção química, uma vez que a competição dos sítios de adsorção na superfície será menor, onde a concentração é mais baixa.

Ainda de acordo com Oliveira e França (2009), este tipo de resultado infere que a etapa limitante na velocidade de adsorção seja a adsorção na superfície, deduzindo também a natureza de interações entre adsorvato e adsorvente.

Estes dados corroboram com os encontrados por Souza (2009) em seu estudo do mesocarpo do coco verde como adsorvente para os corantes turquesa remazol e azul remazol, no qual o modelo cinético de pseudo segunda ordem também representou o mais adequado para descrever o comportamento da cinética da adsorção.

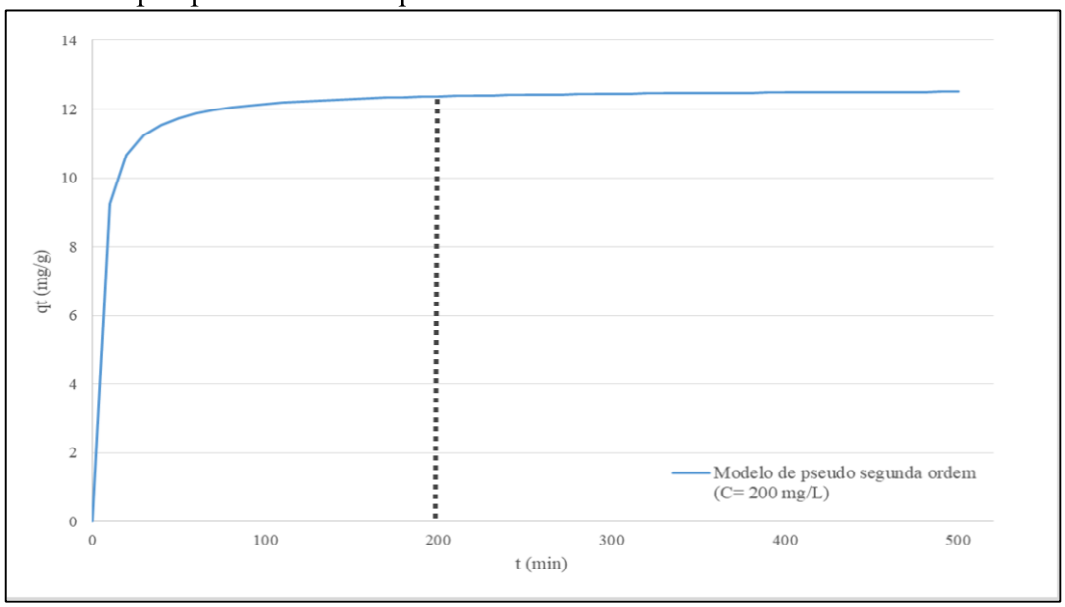
Rocha et. al. (2012), no seu estudo de utilização do mesocarpo do coco verde como adsorvente para remoção do corante cinza reativo BF-2R também mostrou que o modelo que melhor se ajustou aos resultados experimentais obtidos foi o de pseudossegunda ordem.

5.2 Isotermas de adsorção

Partindo da definição do melhor modelo cinético foi possível estipular qual seria o tempo necessário para que o processo atingisse o equilíbrio. Neste caso notou-se que o tempo necessário seria de aproximadamente 200 minutos, conforme pode ser observado na Figura 14.

Logo para ter a garantia que o equilíbrio fosse atingido foi utilizado o tempo de 240 minutos para os experimentos de equilíbrio.

Figura 14 - Tempo aproximado de equilíbrio



Pode-se observar pelos valores da Tabela 12 e os ajustes ilustrados pela Figura 15 que o modelo de Sips obteve um valor de R^2 um pouco maior que o de Freundlich, sendo suas curvas bem similares. Porém de acordo com a ANOVA realizada, o modelo de Freundlich obteve um maior valor para o teste F, conforme observa-se na Tabela 13, o que proporcionou um melhor ajuste aos dados experimentais.

Figura 15 - Isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips ajustadas aos dados experimentais

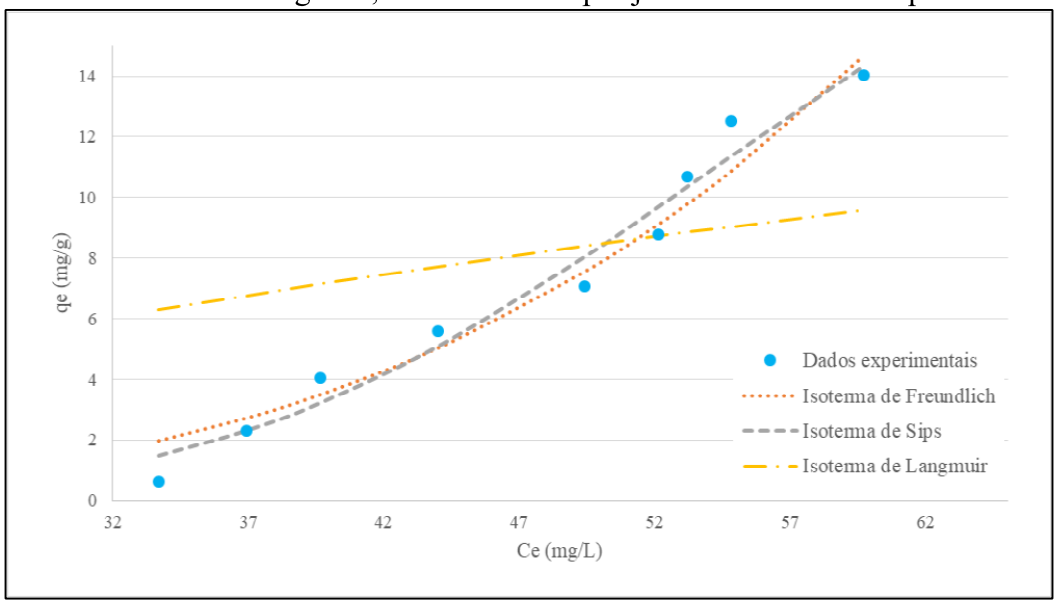


Tabela 12 - Valores dos parâmetros das isotermas de adsorção

Isotermas	Parâmetros	Valores dos parâmetros	R^2
Langmuir	k_L (L.mg^{-1})	0,000337	0,7134
	q_{max} (mg.g^{-1})	500,0622	
Freundlich	k_F [mg g^{-1} (mg L^{-1})$^{-1/nF}$]	8x10^{-6}	0,9802
	n	0,2858	
Sips	k_{eq}	0,0171	0,9853
	q_{max}(mg.g^{-1})	26,9265	
	n_s	5,1834	

Tabela 13 – Análise de variância para as isotermas de adsorção.

Isoterma	Fonte de Variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	Fcalc (95%)	Ftab (95%)	Fcalc/ Ftabelado
Langmuir	Regressão	566,1633	2	283,081	24,1702	4,737	5,102
	Residual	81,9839	7	11,712			
	Total	648,1473	9				
Freundlich	Regressão	641,5361	2	320,768	339,6359	4,737	71,692
	Residual	6,611	7	0,944			
	Total	648,1473	9				
Sips	Regressão	643,2155	3	214,405	260,8479	4,757	54,833
	Residual	4,9317	6	0,822			
	Total	648,1473	9				

A característica da isoterma de Freundlich é que ela pode ser aplicada a sistemas não ideias, em superfícies heterogêneas o qual a adsorção acontece em multicamadas. Além disso de acordo com a forma da equação que representa o referido modelo, percebe-se que ele não é bem ajustável a dados experimentais que possuem elevados valores de Ce. No caso do referido trabalho utilizou-se valores intermediários de Ce, por isso a isoterma ajustou-se bem aos resultados.

Outra característica é que a isoterma tende a comportar-se de uma forma linear, cuja característica é a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente ser

proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, apresentando uma constante relacionada a capacidade de adsorção do adsorvente de $8x10^{-6}$ [mg g^{-1} (mg $L^{-1})^{-1/nF}$].

A maioria dos trabalhos encontrados na literatura que trataram o mesocarpo do coco verde como adsorvente para remoção de corantes têxteis, reportam o modelo de Langmuir como o mais ajustável ao estudo de equilíbrio, a exemplo dos trabalhos de Souza (2009), Rocha et. al., (2012) e Leal (2003).

No entanto vale salientar que os resultados do presente trabalho foram fortemente influenciados pelas condições operacionais do processo, pela forma como o mesocarpo do coco verde foi utilizado, o qual foi *in natura* e principalmente pela natureza do adsorvente que foi um corante do tipo direto, diferentemente dos corantes utilizados nos trabalhos referenciados acima que foram do tipo reativos.

6 CONCLUSÃO

Foi notado que o preparo da biomassa é uma etapa delimitadora para obtenção de resultados confiáveis, pois a coloração que o material libera quando em contato com a água pode interferir no processo de análise. Neste caso o processo de 4 lavagens seguido por uma secagem a 80°C evidenciou-se como um procedimento adequado a fim de preparar a biomassa para utilização.

Quanto ao estudo cinético pode-se afirmar que o processo de adsorção do referido corante utilizando o mesocarpo do coco verde é provavelmente um processo de adsorção química, segundo o ajustamento do modelo de pseudossegunda ordem aos resultados experimentais, o qual apresentou um coeficiente de determinação (R^2) máximo de 0,9845 para o experimento de 50 mg/L.

O estudo de equilíbrio revelou que para as condições experimentais: velocidade de agitação de 100 rpm, proporção entre a massa do adsorvente e volume da solução de 1:100, a isoterma que melhor ajustou-se foi a de Freundlich, a qual apresentou uma constante relacionada a capacidade de adsorção do adsorvente de $8x10^{-6}$ [mg g^{-1} (mg $L^{-1})^{-1/nF}$].

Finalmente o estudo de adsorção do corante Tupy bordô utilizando o mesocarpo do coco verde como adsorvente permitiu evidenciar que o respectivo material é um dos mais variados bioadsorventes que vem surgindo com um potencial poder de adsorção e aplicabilidade no processo de tratamento de efluentes têxteis, devido seu baixo custo financeiro comparado aos demais adsorventes comerciais e sua vantagem como um material de fácil obtenção e abundantemente disponível.

REFERÊNCIAS

ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. **Perfil do setor**. Disponível em: http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor. Acesso em 05 de nov de 2017.

ALMEIDA, F. T. R. **Adsorção De Catiôns Metálicos E Oxiânions Em Solução Aquosa Usando Novos Materiais Bifuncionalizados A Partir Da Celulose E Da Quitosana**. 2014. 125 p. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2014

BAZZO, A. **Aplicação E Caracterização Do Caroço De Abacate (Persea Americana Mil) Como Adsorvente Na Remoção Do Corante Violeta Cristal**. 2015. 71 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

CARRIJO, O.A.; LIZ, R.S.; MAKISHIMA, N.; **Fibra Da Casca De Coco Verde Como Substrato Agrícola**, Horticultura brasileira , Brasília, v. 20, p. 533-535, 2002.

CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. Editora Moderna, São Paulo, 1981.

CORRADINI, E.; DE MEDEIROS, E. S.;CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S.; MATTOSO, L. H. C. **Mechanical and Morphological Characterization of Starch/Zein Blends Plasticized with Glycerol**. Journal of Applied Polymer Science, New York, v.101, n.6, p. 4133-4139, 2006.

DALLAGO, Rogério. Marcos; SMANIOTTO, Alessandra; OLIVEIRA, Luis Carlos Alves de. **Resíduos Sólidos De Curtumes Como Adsorventes Para A Remoção De Corantes Em Meio Aquoso.** Química Nova, 28, 3 , 433 – 437, 2005.

FEBRIANTO, J. et al. **Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies**. ***Journal of Hazardous Materials***, v. 162, p. 616-645, 15 mar. 2009. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030438940800928X. Acesso em: 07 de nov. de 2017.

GOMES, B. L., **Adsorção Dos Corantes Têxteis Vermelho Bsb, Vermelho Trifix E Azul Marinho Clr Com Resíduo Da Fabricação De Alumina.** 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) Universidade Federal de Ouro Preto, 2010.

GUARATINI, Cláudia C. I.; ZANONI, Maria Valnice B. **Corantes Têxtei**s (Revisão). Química Nova**.** 23, 1, 71-78, 2000.

HO, Yuh-Shan. **Citation Review Of Lagergren Kinetic Rate Equation On Adsorption Reactions**. Scientometrics, v. 59, n. 1, p. 171–177, 2004.

IBGE. **Levantamento Sistemático Da Produção Agrícola**. v. 30. n. 9. p. 1-83. Rio de Janeiro, setembro – 2017. Disponível em: https://www.ibge.gov.br/estatisticas-novoportal/economicas/agricultura-e-pecuaria/9201-levantamento-sistematico-da-producao-agricola.html?edicao=17155&t=resultados. Acesso em: 10 de nov de 2017.

LANGMUIR, I. **The dissociation of hydrogen into atoms. III. The mechanism of the reaction**. Journal of the American Chemical Society, v. 38, n. 6, p. 1145-1156, jun. 1916. Disponível em: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja02263a001>. Acesso em: 20 nov. 2017

LEAL, C. C. A. **Avaliação Da Remoção Do Corante *Remazol Black B* Em Efluentes Têxteis Utilizando Como Adsorvente O Mesocarpo Do Coco Verde**. 2003. 73 p. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, abril-2003.

MAHMOODI, Niyaz Mohammad et al. **Adsorption Of Textile Dyes On Pine Cone From Colored Wastewater: Kinetic, Equilibrium And Thermodynamic Studies**. Desalination, v. 268, n. 1-3, p. 117–125, mar. 2011.

MARÍN, S. L. A. **Remoção Dos Corantes Têxteis c.i. Reactive Blue 203 e c.i. Reactive red 195 Mediante o Uso De Bagaço De Maçã Como Adsorvente**. 2015. 153 p. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Pato Branco, 2015.

MELO, Cristiane. **Remoção de cor de efluente de tinturaria em leito poroso**. 2007. 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

MORAES, S. G. **Processo fotocatalítico combinado com sistemas biológicos no tratamento de efluentes têxteis**. Tese (Doutorado), 1999, 141 f. Instituto de Química, Unicamp, Campinas SP.

MOREIRA, S. de A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fxo**. 2008. 133 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) - Pós- graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1 ed. Fortaleza. UFC. 2014.

OLIVEIRA, V. F.; FRANÇA, A. S. **Estudo do equilíbrio de adsorção da torta da prensada de crambe (*Crambe abyssinica*) em sua aplicação como bioadsorvente em**

soluções aquosas de corante. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 8., 2009, Uberlândia.

PASSOS, Paulo Roberto de Assis. **Destinação sustentável de cascas de coco *(Cocos nucifera)* verde: Obtenção de telhas e chapas de partículas.** Tese (Doutorado em ciências em planejamento energético) 2005. 186 f. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

PINO, G. A. H. **Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (*Cocos nucifera*)**. 2005. 113 p. Dissertação (Mestrado em ciências dos Materiais e Metalurgia). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

RAO, K S et al. Review on cadmium removal from aqueous solutions. **International Journal of Engineering**, Science and Technology, v. 2, n. 7, p. 81–103, 2010.

RODRIGUES, M, I. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos**. FEA/UNICAMP. 2014

ROSA, M. F. Et al.; Caracterização do pó de casca de coco verde usado como substrato agrícola, **Comunicado Técnico N°54**, p. 1-6, 2001. disponível em www.Cnpat.Embrapa.br/publica/pub/comtec/cot_54.pdf, acesso em 03/11/2017.

RUTHVEN, D. M.; **Principles of adsorption and adsorption process.** *John Wiley & Sons,* New York, 1984.

SALLEH, M. A. M.; MAHMOUD, D, K.; KARIM, W. A. W. A.; IDRIS, A. **Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review.** *Desalination*, v. 280, n. 1 – 3, p. 1-13, 2011.

SARMENTO, É. B. **Avaliação Do Uso Do Mesocarpo De "Coco Verde" Como Adsorvente De Íons De Cobre (Cu^{2+}) Presente Em Águas Residuárias Industrias**. 2017. 70 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental). Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2017.

SEBRAE. **O Cultivo e o Mercado Do Coco Verde**. Disponível em: www.sebrae.com.br/sites/PortalSebrae/artigos/o-cultivo-e-o-mercado-do-coco-verde. Acesso em: 03 de nov. de 2017.

SILVA, M, C. *et. al.* **Descoloração de Corantes Industrias e Efluentes Têxteis Simulados por Peroxidase de Nabo (*Brassica Campestre*)**. Química nova, v 35, no 5. 6p. 2012.

SLOKAR, Y.M.; MAJCEN LE MARECHAL, **Methods of decoloration of textile wastewaters. Dyes and pigments**, Vol. 37, No. 4, p. 335-356,1998.

SOUSA, D. D. **Produção e Avaliação da Farinha da Casca de Banana como Bioadsorvente na Remoção de Corantes Têxteis em Águas Residuárias**. 2015. 86p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental). Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2015.

SOUZA, J. L. **Mesocarpo do Coco Verde (*Cocos Nucífera*) como Adsorvente para os Corantes: Turquesa Remazol e Azul Remazol.** 2009. 137 p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2009.

TOREM, M. L.; PINO, G. H.; MESQUITA, L. M. S.; Pinto, G. A. S.; **Miner. Eng**. 19, 380, 2006.

VIEIRA, Adriana Pires. **Potencialidades adsortivas do mesocarpo e epicarpo do coco babaçu frente a corantes da indústria têxtil**. 2007. Monografia. Universidade Federal do Maranhão. São Luis, 2007.