



UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CENTRO CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
QUÍMICA INDUSTRIAL

**AVALIAÇÃO DO PODER ADSORTIVO DA PALHA DE MILHO PARA
REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO
PRESENTE EM CORPOS AQUÁTICOS**

AGNIS PÂMELA SIMÕES DO NASCIMENTO

CAMPINA GRANDE – PB

2018

AGNIS PÂMELA SIMÕES DO NASCIMENTO

**AVALIAÇÃO DO PODER ADSORTIVO DA PALHA DE MILHO PARA
REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO
PRESENTE EM CORPOS AQUÁTICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso
(TCC) apresentado como exigência
para obtenção do Título de Bacharel
em Química Industrial pela
Universidade Estadual da Paraíba –
UEPB

Orientadora: Profa. Dra. Márcia Ramos Luiz

CAMPINA GRANDE – PB

2018

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.

N244a Nascimento, Agnis Pâmela Simões do.
Avaliação do poder adsorptivo da palha de milho para remoção de azul de metileno presente em corpos aquáticos [manuscrito] : / Agnis Pamela Simoes do Nascimento. - 2018.
49 p. : il. colorido.

Digitado.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2018.

"Orientação : Profa. Dra. Márcia Ramos Luiz, Coordenação do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental - CCT."

1. Biossorção. 2. Adsorção. 3. Contaminantes orgânicos.
4. Corantes têxtil.

21. ed. CDD 660.284 235

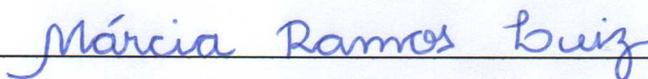
AGNIS PÂMELA SIMÕES DO NASCIMENTO

**AVALIAÇÃO DO PODER ADSORTIVO DA PALHA DE
MILHO PARA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO
PRESENTE EM CORPOS AQUÁTICOS**

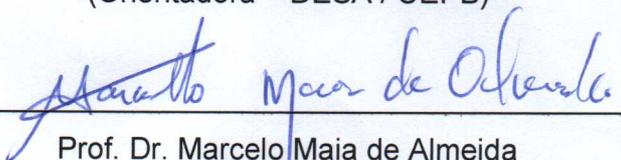
Trabalho de Conclusão de Curso
(TCC) apresentado como exigência
para obtenção do Título de Bacharel
em Química Industrial pela
Universidade Estadual da Paraíba –
UEPB.

Aprovado em: 27/06/2018.

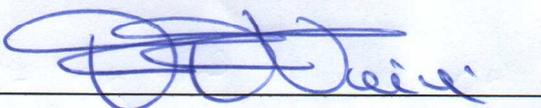
BANCA EXAMINADORA



Profa. Dra. Márcia Ramos Luiz
(Orientadora – DESA / UEPB)



Prof. Dr. Marcelo Maia de Almeida
(Examinador – DESA / UEPB)



Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira
(Examinador – DESA / UEPB)

Campina Grande – PB

2018

“São nossas escolhas, mais do que nossas capacidades, que mostram quem realmente somos.”

Alvo Dumbledore, Harry Potter e a Câmara Secreta

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Maria José e Aurino Antônio e aos meus tios, Claudineide e Kleber Santiago pelo apoio, dedicação, educação e zelo que tem me passado durante todos estes anos.

Por me ensinar a arte da paciência e insistência, à minha irmã Auriane Patrícia. Por me mostrar o quanto posso ser forte, ao meu irmão Eduardo Antônio. A minha cadela Pandora por me ensinar o senso de responsabilidade que ainda estou adquirindo.

A minha amiga de infância que me incentivou e me apoiou na decisão de ingressar neste curso Nathália Karina. Aos meus amigos e colegas Alluska, Franklin, Palloma e Hosana por caminharem comigo durante esta etapa, tornando cada dia um pouco menos complicado.

Agradeço a minha Orientadora Dra. Márcia Ramos Luiz pela dedicação, paciência e ensinamentos que ultrapassam os limites da sala de aula.

Agradeço também aos meus colegas Luan, Antônio e Raquel pelo auxílio intelectual. Aos professores Dr. Marcelo Maia e Dr. Fernando Fernandes pelo apoio à pesquisa.

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

O avanço industrial tem gerado um grande impacto ambiental, neste contexto, o gerenciamento de águas residuárias é um grande desafio. A indústria têxtil se apresenta como uma das principais poluidoras gerando um volume muito grande de efluentes com alta carga poluidora. A utilização de produtos biossorventes gerados pela produção da agroindústria é uma solução para o tratamento destas águas residuárias. Este trabalho busca o aproveitamento da palha de milho como biomassa seca com o intuito de remover corante azul de metileno, utilizando a adsorção como tratamento. Realizou-se ensaios de cinética de adsorção e isoterma de equilíbrio para avaliar a eficiência desta biomassa no tratamento de efluentes lançados em corpos hídricos contaminados com o corante azul de metileno. Na cinética de adsorção foram utilizadas para análise uma solução de adsorbato com concentração de 195mg/L. Foram colocados 25 mL em 12 erlemeyeres contendo 1,5 g da biomassa. Em seguida, agitadas por um período de 1h em mesa agitadora. As amostras foram retiradas a cada 5 minutos e filtradas. O líquido sobrenadante foi utilizado para realização para leitura da absorbância em espectrofotômetro. Para obtenção da isoterma de adsorção utilizou-se 10 amostras da solução de adsorbato com concentrações variando de 25 a 250mg/L e deixados sob agitação por 60 minutos na presença de 1,5g do adsorvente. Após o procedimento efetuou-se a centrifugação e seu líquido sobrenadante foi quantificado em espectrofotômetro. Na cinética de adsorção a palha de milho adsorveu satisfatoriamente cerca de 95% do total relativo ao contaminante em estudo em 1 hora. De acordo com os resultados obtidos o modelo de pseudo-segunda ordem ajustou melhor os resultados experimentais. Para a isoterma de equilíbrio foi obtido um valor satisfatório para a capacidade adsortiva da biomassa de aproximadamente 3,5 mg/g. Em relação aos modelos analisados o de ajuste de forma satisfatória os dados experimentais. Como a palha de milho mostrou-se um bom adsorvente, se torna interessante serem realizados ensaios em leito diferencial, variação da concentração do corante orgânico para construção da curva cinética e ensaios com outros contaminantes orgânicos.

Palavras-chave: Biossorção; contaminantes orgânicos; biorremediação; resíduo; corantes.

ABSTRACT

The industrial advance has generated a great environmental impact, in this context, wastewater management is a great challenge. The textile industry presents itself as one of the main pollutants generating a very large volume of effluents with high pollution load. The use of biosorbent products generated by the agroindustrial production is a solution for the treatment of these wastewater. This work seeks the use of corn straw as dry biomass in order to remove methylene blue dye, using adsorption as a treatment. Adsorption kinetics and equilibrium isotherm tests were performed to evaluate the efficiency of this biomass in the treatment of effluents discharged into water bodies contaminated with the methylene blue dye. In the adsorption kinetics, an adsorbate solution with a concentration of 195mg / L was used for the analysis. 25 mL were placed in 12 erlemeyeres containing 1.5 g of the biomass. Then shaken for 1 h on a shaker table. The samples were taken every 5 minutes and filtered. The supernatant liquid was used to perform the absorbance reading in a spectrophotometer. To obtain the adsorption isotherm 10 samples of the adsorbate solution were used with concentrations ranging from 25 to 250mg / L and left under stirring for 60 minutes in the presence of 1.5g of the adsorbent. After the procedure, the centrifugation was performed and its supernatant liquid was quantified in a spectrophotometer. In the adsorption kinetics the corn straw adsorbed satisfactorily about 95% of the total relative to the contaminant under study in 1 hour. According to the results obtained, the pseudo-second order model adjusted the experimental results better. For the equilibrium isotherm a satisfactory value was obtained for the adsorptive capacity of the biomass of approximately 3.5 mg / g. In relation to the analyzed models, the adjustment of the experimental data was satisfactory. As corn straw showed to be a good adsorbent, it becomes interesting to perform differential bed tests, variation of the organic dye concentration for the construction of the kinetic curve and tests with other organic contaminants.

Keywords: Biosorption; organic contaminants; bioremediation; residue; dyes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular do azul de metileno.	15
Figura 2 – Processo de adsorção.....	18
Figura 3 – Tipos de isotermas.	23
Figura 4 – Classe e subgrupos das isotermas.	24
Figura 5 – Liquidificador industrial Metvisa®	28
Figura 6 – Sistema de Peneiras.	29
Figura 7 – Mesa Agitadora novatecnica.	29
Figura 8 – Balança Analítica Bioprecisa.....	30
Figura 9 – Espectrofotômetro SP 2000 UV.	30
Figura 10 – Amostras na mesa agitadora.	31
Figura 11 – Tubos contendo líquido sobrenadante e precipitado após a centrifugação.....	32
Figura 12 – Curva de calibração	35
Figura 13 – Cinética de adsorção.....	36
Figura 14 – Modelo matemático para pseudo-primeira ordem.....	37
Figura 15 – Modelo matemático para pseudo-segunda ordem.	37
Figura 16 – Isotermas ajustadas para o modelo de Freundlich.....	38
Figura 17 – Isotermas ajustadas para o modelo de Redlich e Peterson.	39
Figura 18 – Isotermas ajustadas para o modelo de Radke e Prausnitz.	39
Figura 19 – Isotermas ajustadas para o modelo de Langmuir.....	40
Figura 20 – Isotermas ajustadas para o modelo de Sips.	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Dados para construção da curva de calibração.	34
Tabela 2- Parâmetros dos modelos matemáticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.	38
Tabela 3- Parâmetros dos modelos matemáticos para a isoterma de Freundlich.	42
Tabela 4- Parâmetros dos modelos matemáticos para a isoterma de Radlich e Peterson.	42
Tabela 5- Parâmetros dos modelos matemáticos para a isoterma de Radke e Prausnitz.	42
Tabela 6- Parâmetros dos modelos matemáticos para a isoterma de Langmuir.	43
Tabela 7- Parâmetros dos modelos matemáticos para a isoterma de Sips.	43

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	11
1.1.	OBJETIVOS.....	12
1.1.1.	Objetivo Geral.....	12
1.1.2.	Objetivos Específicos	12
2.	REFERENCIAL TEÓRICO	13
2.1.	INDÚSTRIA TÊXTIL	13
2.2.	CORANTES TÊXTIL.....	14
2.2.1.	Azul de Metileno	15
2.3.	PALHA DE MILHO.....	16
2.4.	ADSORÇÃO	17
2.5.	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	20
2.5.1.	Modelos Cinéticos	20
2.5.1.1.	<i>Modelo pseudo-primeira ordem.....</i>	20
2.5.1.2.	<i>Modelo pseudo-segunda ordem.....</i>	21
2.6.	ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO	22
2.6.1.	Modelos Matemáticos.....	24
2.6.1.1.	Isoterma de Langmuir.....	25
2.6.1.2.	Isoterma de Freundlich	25
2.6.1.3.	Isoterma de Sips.....	26
2.6.1.4.	Isoterma de Radke e Prausnitz.....	26
2.6.1.5.	Isoterma de Redlich e Peterson.....	27
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
3.1.	LOCAL DE ESTUDO	28
3.2.	EQUIPAMENTOS.....	28
3.2.1.	Liquidificador Industrial.....	28
3.2.2.	Sistema de Peneiras.....	29

3.2.3.	Mesa Agitadora.....	29
3.2.4.	Balança Analítica.....	30
3.2.5.	Espectrofotômetro	30
3.3.	MATÉRIA PRIMA	31
3.4.	PREPARO DA PALHA DE MILHO	31
3.5.	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	31
3.6.	ISOTERMA DE EQUILÍBRIO.....	32
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1.	CURVA DE CALIBRAÇÃO	34
4.2.	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	35
4.3.	ISOTERMA DE EQUILÍBRIO.....	38
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	44
	REFERÊNCIAS.....	45

1. INTRODUÇÃO

As indústrias utilizam elevadas quantidades de água para que ocorram seus processos. Um dos grandes problemas está na toxicidade dos rejeitos eliminados sem tratamento prévio. A indústria têxtil utiliza do recurso hídrico, na qual a contaminação por corantes pode ser identificada visivelmente (SALLES *et al.*, 2006). Efluentes oriundos deste tipo de atividade possuem características heterogêneas, grande quantidade de material tóxico e persistentes (SILVA, 2011).

Existem alguns métodos para o tratamento deste efluente, sendo utilizados em conjunto de processos físico-químicos e biológicos para que haja uma melhor eficiência no sistema. Os métodos mais atuais para a remoção dos corantes têxteis além de serem dispendiosos geram resíduos que não podem ser reaproveitados, desta forma, não ocorre a solução definitiva para o problema (SILVA, 2012). Por isso, buscam-se por alternativas mais viáveis como o tratamento por eletrólise, osmose reversa, ultrafiltração e adsorção (NUNES, 2014).

Na adsorção ocorre a transferência de massa na qual certos sólidos possuem a habilidade de concentrar em seu interior determinadas substâncias presentes numa solução aquosa, permitindo a separação dos componentes da solução (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Este processo é utilizado principalmente pelo seu baixo custo, o qual pode ser relacionado com a diversidade de materiais alternativos, além de se tratar de um processo não destrutivo de modo que o corante pode ser obtido novamente sem que haja variação em sua estrutura química (CASAGRANDA, 2014).

A utilização de produtos biossorbentes gerados pela produção da agroindústria são uma solução viável para o tratamento de águas residuárias. Devido a sua elevada produção e alta taxa de adsorção, a palha de milho pode ser utilizada como um adsorvente natural ou biossorvente. Desta forma, este trabalho é de suma importância para demonstração da capacidade de biossorção da palha de milho, proporcionando uma visão mais ampla relativa a redução dos impactos ambientais de forma econômica, dando um destino adequado a um resíduo utilizado para ração animal.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo Geral

Avaliar o poder adsorptivo da palha de milho em corpos aquáticos contaminados por azul de metileno.

1.1.2. Objetivos Específicos

- Estudar a cinética de adsorção do sistema palha de milho/efluente sintético.
- Estudar o de equilíbrio para a construção da isoterma de adsorção.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. INDÚSTRIA TÊXTIL

A maioria dos processos industriais utilizam grandes quantidades de água, por esta razão o despejo de seus resíduos líquidos proporciona a contaminação do meio ambiente, principalmente os rios, sendo estes geralmente tóxicos e/ou difíceis de serem degradados. A indústria têxtil é umas das que mais utilizam deste recurso natural para sua produção, além disso os dejetos oriundos possuem um alto grau de poluição que são decorrentes dos corantes provenientes da etapa de tingimento das peças (JÚNIOR, 2013). O lançamento indireto de efluentes deve observar os parâmetros e padrões dispostos na Resolução nº430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Sendo observada sua inexistência de legislação ou normas específicas deve-se dispor do órgão ambiental competente e diretrizes da operadora dos sistemas de coleta e tratamento de esgoto sanitário (CONAMA, 2011).

A contaminação por corantes é facilmente detectável sem o auxílio de lentes ou instrumentos ópticos por estes possuem cor intensa. Mesmo que o corpo aquático possua baixa concentração de corantes a sua visualização pode ser efetuada até mesmo em concentrações baixas como 1 ppm (SALLES; PELEGRINE; PELEGRINI, 2006). A remoção da cor no banho de lavagem é uma das grandes problemáticas, sendo perdido cerca de 20% da produção mundial de corantes para o meio ambiente (SILVA, 2011).

A baixa degradabilidade, alto potencial mutagênico e carcinogênico dos efluentes da indústria têxtil pode atingir o meio ambiente e conseqüentemente a saúde pública. Estes efluentes quando não tratados corretamente podem modificar o ecossistema, diminuindo a transparência da água (PEREIRA, 2010). Quando presente em um corpo aquático, o corante dificulta a penetração de luz na água, principalmente em regiões mais profundas. Como consequência, a fotossíntese é dificultada e por esta razão a concentração de oxigênio dissolvido no meio diminui, ocasionando uma deterioração da qualidade da água resultando em efeitos tóxicos para a fauna e flora aquática (ALMEIDA; DILARRI; CORSO, 2016).

A indústria têxtil brasileira possui grande influência, exportando cerca de 185 mil toneladas de produtos têxteis em 2017 (ABIT, 2017). Por esta razão os impactos

ambientais causados por estes processos industriais devem ser minimizados e controlados (GUERCIO, 2006). Nas etapas de tintura e acabamento são gerados cerca de 50 a 100L de efluente por quilo de tecido produzido. Os corantes por apresentarem um alto potencial de poluição têm atraído mais atenção em relação aos outros compostos químicos empregados no processo (ALMEIDA; DILARRI; CORSO, 2016).

2.2. CORANTES TÊXTIL

Os corantes são constituídos de pequenas moléculas de dois grupos funcionais principais sendo um responsável pela cor (cromóforo) e o outro pela fixação da cor na fibra têxtil, sendo fixados ao tecido, geralmente, por imersão em solução aquosa (OLIVEIRA, 2013).

Diversos tipos de corantes ou anilinas são utilizados na indústria têxtil que gera um efluente de características específicas, que necessita de tratamento para atender as legislações ambientais. De acordo com a estrutura química ou modo de fixação na fibra têxtil os corantes podem ser classificados: pelo modo de fixação, os quais podem ser ditos reativos, diretos, azoicos, ácidos, à cuba, de enxofre, dispersivos, pré-metalizados, branqueadores ou naturais (SILVA; ANDRADE, 2013).

Os corantes reativos são utilizados principalmente em fibra celulósica, este possui um grupo eletrofílico sendo capaz de formar ligações covalentes com grupos hidroxila e amino. Corantes diretos são aqueles que possuem em sua estrutura mais de um grupo azo ou pré-transformados em complexos metálicos. Os corantes azoicos são compostos pelo grupo azoto, o qual é sintetizado durante o processo de tingimento pela reação do aço nitroso com uma anilina. Um corante ácido é portador de um a três grupos sulfônicos e, no processo de tingimento, o corante neutralizado se liga a fibra através de uma troca iônica (FLECK, 2011). Corantes à cuba são, durante o processo de tingimento, reduzidos com dititionito em solução alcalina, de forma que se torne solúvel, regenerando logo em seguida por oxidação na fibra têxtil. Corantes de enxofre são compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos insolúveis, que devem ser pré-reduzidos em banho de dititionito de sódio para tornar-se solúvel. Os corantes dispersivos fazem parte de uma classe de corantes insolúveis que são incorporados à fibra de celulose e outras hidrofóbicas por suspensão. Corantes pré-metalizados tem em sua estrutura um grupo hidroxila

ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos. Corantes branqueadores são compostos orgânicos que possuem em sua estrutura grupos carboxílicos, azometino ou etilênicos, aliados a grupos benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos. Os corantes naturais são obtidos de substâncias animais ou vegetais passando por pouco ou nenhum processamento químico (SILVA; ANDRADE, 2013).

As formas de fixação do corante têxtil são realizadas geralmente em meio aquoso e envolvem interações por ligações iônicas, de hidrogênio, de Van der Waals e covalentes (SILVA, 2012).

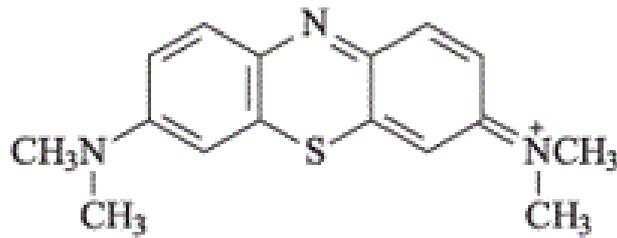
2.2.1. Azul de Metileno

O corante orgânico azul de metileno possui uma complexa estrutura aromática e suas propriedades xenobióticas o torna difícil de ser degradado. Este é um corante catiônico que pode ser aplicado de diversas maneiras, sendo utilizado no tingimento de algodão, papel, lã, tinturas temporárias para cabelo, entre outros. Mesmo que o azul de metileno não seja tão tóxico quanto os metais pesados, uma exposição aguda pode levar a prejuízos a saúde como enxaquecas, náuseas, vômitos, necrose do tecido humano e aumento dos batimentos cardíacos (OLIVEIRA, 2013).

O despejo de efluentes contendo o corante azul de metileno em rios e lagos afeta não somente a transparência da água, mas também limita a passagem da radiação solar, diminuindo assim a atividade fotossintética natural provocando uma alteração na vida aquática desta região e originando toxidade aguda e crônica do mesmo (HONORATO *et al.*, 2015).

Quimicamente o azul de metileno pertence a classe das fenotiazinas, sua estrutura indica que este corante é orgânico, aromático, heterocíclico, solúvel em água ou álcool, como pode ser verificado na Figura 1. Este corante absorve intensamente na região do UV-visível, absorvendo um comprimento de onda máximo de 664nm em água (BALBINO, 2015).

Figura 1 – Estrutura molecular do azul de metileno.



Fonte: DUTRA (2013).

2.3. PALHA DE MILHO

Comercialmente, o milho é uma das culturas mais importantes sendo cultivado em praticamente todas as partes do mundo. A utilização do milho em grão como alimento animal representa cerca de 70% do consumo mundial do cereal, tendo no Brasil uma variação de 60 a 80% (RIVERA, 2006). O milho é o grão que possui mais aplicabilidade no setor de rações, pois este atua no qual atua como fonte energética em conjunto com fontes proteicas e volumosos (SILVA, 2016). A palha de milho é um dos maiores resíduos agrícolas, sendo, geralmente, incinerado ou utilizado como cama nos criadouros de aves nas propriedades rurais brasileiras, bem como ração animal. A palha de milho é um material bastante acessível por ser produzido em larga escala e ser de fácil obtenção. Assim, utilizar a palha de milho para outras finalidades é um benefício tanto do ponto de vista ambiental quanto do econômico (ROMÃO, 2015).

De acordo com o levantamento sistemático da produção agrícola realizado pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, a produção de milho deve ser de 86,1 milhões de toneladas este ano (IBGE, 2018). Em relação a produção mundial o, Brasil está na terceira posição na safra de 2017/2018 e a previsão é de que continue em 2018/2019, alcançando uma safra de cerca de 96 milhões de toneladas, apresentando um aumento da taxa de 12,9% em relação a safra anterior. O Brasil é o segundo maior em exportação mundial do milho com cerca de 31 milhões de toneladas exportadas nesta safra, com um aumento da taxa de 6,9% em relação à anterior (FIESP, 2018).

A palha de milho corresponde a cerca de 10% do peso da espiga quando seca. Por ser uma fibra natural lignocelulósica, é constituída por celulose, ligninas e polioses ou hemiceluloses, variando de acordo com a área de plantio (PEREIRA

et al., 2017). A lignina presente na estrutura da palha de milho é uma substância química que confere rigidez à parede das células; a celulose é um polissacarídeo formado por unidades de β -D-glucose e se ligando através do carbono 1 e 4; as polioses ou hemicelulose são polímeros de baixo peso molecular constituídos de unidades de açúcar como a β -D-xilose, β -D-manose, β -D-arabinose, entre outros (ROMÃO, 2015).

O descarte de materiais lignocelulósicos é preocupante, pois podem acarretar em problemas ambientais pela presença de materiais de alto valor orgânico, os quais são fontes de nutrientes para microrganismos, ocorrendo também a perda de biomassa e energia (VIEIRA *et al.*, 2012).

As fibras da palha de milho são constituídas por fases tanto cristalinas quanto amorfas. A fase amorfa é constituída de diversos grupos funcionais na parede celular possuindo grande capacidade adsortiva por interação química (CASAGRANDA, 2014).

2.4. ADSORÇÃO

A adsorção estuda a capacidade que alguns sólidos possuem de reter em sua superfície algumas substâncias presentes em um fluido, seja ele líquido ou gasoso. Desta forma, possibilitam a separação dos componentes destes fluidos. Com as substâncias adsorvidas ficam depositadas na superfície externa do sólido, quanto maior a superfície por unidade de massa deste, maior o poder adsortivo do sólido. A substância acumulada na superfície é denominada de adsorvato ou adsorbato e o sólido no qual este se deposita adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Este processo de adsorção pode ser entendido como a tendência de acumulação de uma substância sobre a superfície de outra (AMORIM, 2016; SOUSA, 2015).

A área superficial do adsorvente é o principal determinante da eficiência de um processo adsortivo. Um dos usos mais comum para este é a remoção de substâncias tóxicas em diversos tipos de efluentes, muitos dos materiais adsorventes podem ser encontrados naturalmente como as esponjas naturais, carvão ativado e cascas diversas (SOUSA, 2015).

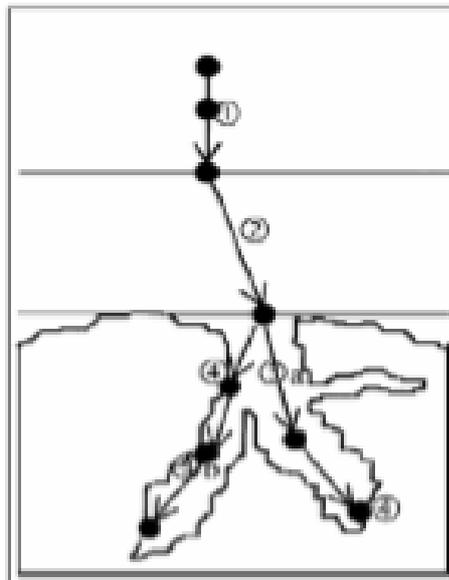
Além da área superficial do sólido, a capacidade de adsorção deste depende de vários fatores, tais como pH, natureza do adsorbato e do adsorvente,

concentração inicial do adsorbato na solução, área e tamanho da partícula do adsorvente, tempo de contato e presença de sais orgânicos (CASAGRANDA, 2014). A adsorção é mais eficiente quanto maior for a área superficial do adsorvente em relação a sua massa (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

O processo adsorptivo ocorre quando há o contato entre o adsorbato e o adsorvente a partir do deslocamento por difusão da fase fluida para a interface líquido-sólido por diferença de concentração. Ao atingir a superfície do sólido, o adsorbato se difunde entre os microporos do adsorvente para que em seguida possa ser adsorvido nos sítios ativos. O tamanho da molécula a ser adsorvida, bem como a área superficial do adsorvente são fatores que determinam a capacidade de remoção do adsorbato (SOUSA, 2015).

Na Figura 2 é apresentado como ocorre o processo de adsorção e a cada interface ocorre difusão de massa. Em (1) difusão do adsorbato para a superfície do adsorvente; (2) adsorção nos sítios da superfície externa; (3) difusão do reagente da entrada do poro até as proximidades da superfície interna dos poros e (4) adsorção das moléculas do adsorbato nos sítios disponíveis na superfície interna.

Figura 2 – Processo de adsorção.



Fonte: VIZCARRA (2007) *apud* NUNES (2014).

De acordo com a intensidade das forças envolvidas no processo, pode-se

classificar a adsorção como sendo de dois tipos: a quimissorção e fisissorção, respectivamente adsorção química e física. No caso da quimissorção, as forças de interação são fortes e acarretam na troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorbato e adsorvente, resultando assim em uma reação química. As forças de interação da fisissorção são mais brandas e podem ser atribuídas as forças de Van der Waals, as quais são similares as de coesão molecular. A diferença entre os mecanismos de adsorção químicas e físicas não são evidentes, pois ambos os processos podem ser descritos em termos de adsorção física (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A classificação dos adsorventes também pode ser efetuada de acordo com a dimensão dos poros e sua polaridade. A distribuição destes poros é uma importante propriedade para os adsorventes, pois determina a acessibilidade do adsorbato ao interior do sólido adsorvente. A classificação relativa a polaridade indica se o adsorvente é hidrofílico (polar) ou hidrofóbico (apolar), sendo utilizado o que possuir mais afinidade com a espécie contaminante que se deseja adsorver (SILVA, 2015). Os adsorventes polares tendem a adsorver fortemente os adsorbatos polares e fracamente os apolares, de maneira semelhante os apolares tendem a adsorver fortemente os adsorbatos apolares e fracamente os polares (ALVES, 2017).

A adsorção utilizando biomassa como sólido adsorvente é uma alternativa bastante viável e econômica para o tratamento de diversos efluentes, a busca por materiais que possuam esta propriedade e que sejam de baixo custo e tenham bons resultados é constante. O efeito de diversos tipos de biomassa é estudado para a remoção de diferentes contaminantes, desde os metais pesados à compostos orgânicos (AMORIM, 2016).

A biossorção consiste em adsorver contaminantes das soluções aquosas utilizando biomassas. São empregados diversos tipos de biomassas para este fim como as plantas aquáticas (HEIDELMANN *et al.*, 2017), serragem de madeira (NASCIMENTO, 2017), bagaço de cana (CRESPÃO, 2017), sabugo de milho (CAMPOS, 2018), coco babaçu (HOPPEN, 2017), coco da praia (FERNANDES *et al.*, 2016), entre outros. Estes materiais podem ser utilizados como suporte para a produção de novos adsorventes como *in natura*. Alguns poluentes orgânicos de difícil degradação como óleos lubrificantes (SILVA *et al.*, 2016), gasolina (AMORIM, 2016), óleo diesel (SCHMITT *et al.*, 2017), metais pesados (PEREIRA, 2017) entre outros tem sido alvos frequentes de estudos para sua remoção por adsorção (SILVA

et al., 2012).

2.5. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Cinética de adsorção pode ser entendida como o tempo necessário para que haja a remoção do adsorbato na fase fluida. Este processo deve envolver a transferência de massa relativo à ao menos um dos componentes presentes na fase líquida para o interior do adsorvente pela migração através dos macroporos até a parte mais interna do sólido (adsorvente) (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A velocidade de adsorção pode variar dependendo da temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorbato, agitação, dimensão das partículas e distribuição do tamanho dos poros. O modelo de difusão homogêneo da partícula, de acordo com a lei de Fick, onde é considerado uma partícula adsorvente homogênea e perfeitamente esférica e está sujeita a uma variação da concentração do adsorbato na superfície, na qual este será difundido para o seu interior de acordo com a Equação (1) (NASCIMENTO *et al.*, 2014):

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_e r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (1)$$

A adsorção de um adsorbato por um adsorvente pode ser descrita por modelos matemáticos cinéticos que proporcionam importantes informações relativas ao mecanismo de adsorção. Os modelos cinéticos mais utilizados no emprego da cinética de adsorção são os de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem (CARDOSO, 2010; HONORO, 2013).

2.5.1. Modelos Cinéticos

Para descrever a adsorção de um adsorbato sobre um adsorvente, podem ser utilizados diversos modelos cinéticos. Os modelos mais estudados são os de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, estes são bastante utilizados para a biossorção cinética de poluentes em águas residuárias (AMORIM, 2016).

2.5.1.1. Modelo pseudo-primeira ordem

A equação de Lagergren, descrita em 1898 que se baseia na capacidade dos

sólidos define o modelo de pseudo-primeira ordem e pode ser descrita pela Equação (2) (BERTOLINI; FUNGARO, 2011).

$$\frac{\partial q_t}{\partial t} = k_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

Na qual K_1 representa a taxa de adsorção constante de pseudo-primeira ordem em min^{-1} . As quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e em um tempo final são representadas respectivamente por q_e e q_t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$). Integrando esta equação e aplicando as condições de contorno em que $q_t=0$, $t=0$, $q_t=q_t$ e $t=t$ de acordo com Nascimento *et al.* (2014) tem-se a Equação (3).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (3)$$

Rearranjando a Equação (3) numa forma não linear, tem-se a Equação (4).

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (4)$$

2.5.1.2. Modelo pseudo-segunda ordem

De acordo com este modelo matemático (BERTOLINI, FUNGARO, 2011) a taxa de adsorção pode ser representada pela Equação (5).

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

Nesta equação K_2 representa a taxa constante de adsorção de pseudo-segunda ordem em $\text{gmg}^{-1} \text{min}^{-1}$. Integrando esta equação e aplicando as condições de contorno em que $q_t=0$, $q_t=q_t$ $t=0$ e $t=t$ tem-se a Equação (6).

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

Pode-se obter um valor aproximado para a taxa inicial de adsorção utilizando para isto valores de t próximos a zero utilizando a Equação (7) (AMORIM, 2016).

$$h_0 = K_2 \cdot q_e^2 \quad (7)$$

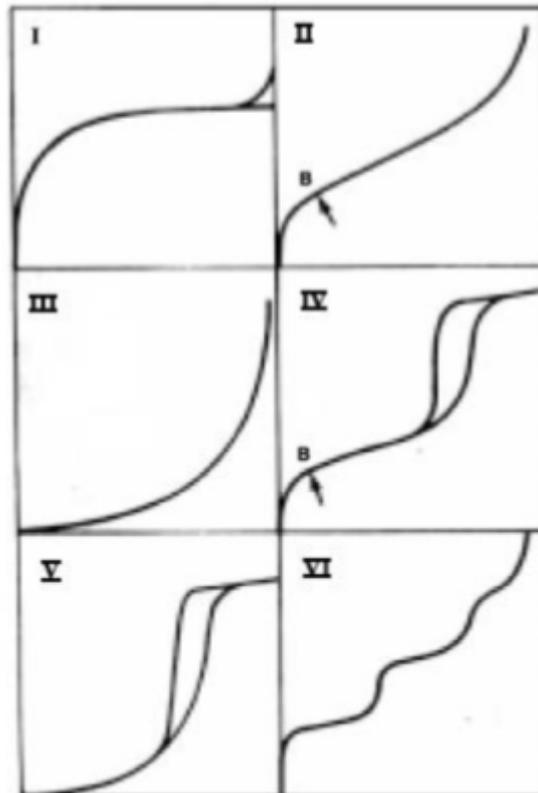
2.6. ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO

Para investigar o tipo de interação existente entre o adsorbato e o adsorvente é realizado frequentemente ensaios para obtenção de isotermas de adsorção. Estas relacionam as quantidades de adsorbato que é adsorvido por unidade de massa do adsorvente em uma temperatura fixa, em condições de equilíbrio termodinâmico (AMORIM, 2016).

As isotermas de equilíbrio podem ser obtidas através de determinados experimentos que consistem na agitação da massa do material adsorvente em um volume do fluido contendo o adsorbato em concentrações conhecidas (MOREIRA, 2010). Após a filtração pode ser obtida a concentração de equilíbrio em solução e a quantidade de adsorvida pelo adsorvente. Desta forma, se obtém gráficos que representam as isotermas, fornecendo importantes informações relativas ao mecanismo de adsorção (SILVA, 2015).

As informações geradas pelas isotermas de equilíbrio indicam uma estimativa da quantidade aproximada de adsorvente necessária para um dado sistema, assim indica o tamanho do equipamento necessário para a operação de adsorção em condições de equilíbrio. Na Figura 3 são apresentados os diferentes tipos de isotermas (OLIVEIRA, 2017).

Figura 3 – Tipos de isotermas.



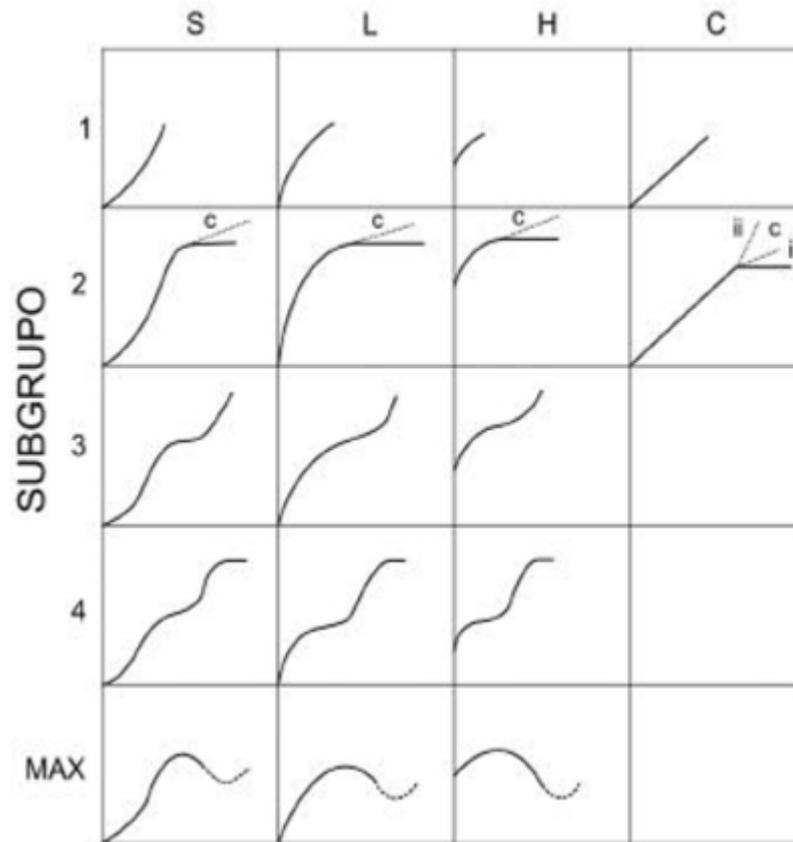
Fonte: Teixeira *et al.* (2001).

As isotermas podem ser classificadas como de seis tipos diferentes: Materiais microporosos com superfícies externas relativamente pequenas produzem isotermas do tipo I, em que a quantidade adsorvida depende do volume dos microporos, tendendo a um valor limite em relação à pressão relativa. No caso de materiais macroporosos ou não porosos em que a quantidade adsorvida tende ao infinito quando a pressão relativa tende a 1, indicando uma adsorção em múltiplas camadas sobrepostas; geram isotermas do tipo II e III. As isotermas do tipo IV e V é relativa a um material mesoporoso, nos quais há a condensação capilar; desta forma, a quantidade adsorvida tende a um valor máximo finito, correspondendo ao completo preenchimento dos poros. Para a isoterma do tipo VI é a mais difícil de ocorrer, pois esta é característica de superfícies não porosas e representa uma adsorção camada a camada, em que a altura do degrau representa a capacidade da monocamada em cada camada adsorvida (SOUSA, 2015).

A isoterma de adsorção em fase líquida pode ser classificada de acordo com sua inclinação inicial, e as classes podem ser separadas em vários subgrupos que dependem da parte superior da curva. A Figura 4 indica as categorias das isotermas

de adsorção (SOUSA, 2015).

Figura 4 – Classe e subgrupos das isotermas.



Fonte: FAGUNDES; ZUQUETTE (2009).

Nas isotermas do tipo S, de inclinação linear, tem uma adsorção inicial baixa e aumenta de acordo com o aumento das moléculas adsorvidas, neste caso há uma associação entre moléculas adsorvidas (adsorção cooperativa). As isotermas do tipo L, de inclinação não linear e côncava em relação a abscissa, são caracterizadas pela diminuição do número de sítios de adsorção a medida que a concentração da solução aumenta. Uma forma especial do tipo L são as isotermas do tipo H, estas ocorrem quando o adsorvente possui alta afinidade pelo adsorbato adsorvido. As isotermas do tipo C são observadas para adsorventes porosos flexíveis e de regiões diferentes de graus de solubilidade para o adsorbato (SOUSA, 2015).

2.6.1. Modelos Matemáticos

Os modelos matemáticos são utilizados com a finalidade de descrever

quantitativamente o comportamento da operação unitária adsorção para diferentes variações em um mesmo sistema ou para diferentes variáveis no mesmo (CARDOSO, 2010).

2.6.1.1. Isoterma de Langmuir

Este modelo matemático foi obtido a partir da idealização de um sólido adsorvente de superfície homogênea podendo ocorrer de forma contínua independente de sua extensão de cobertura. Os sítios ativos do sólido adsorvente acomodam as moléculas de adsorbato em seu interior de forma que não haja interação com as moléculas do adsorbato (CASAGRANDA, 2014).

Na idealização deste modelo foram considerados alguns fatores as moléculas do adsorbato são adsorvidas aderindo à superfície do adsorvente em sítios livres, definidos e localizados (AMORIM, 2016).

Como todos os sítios ativos são, de acordo com o modelo homogêneos e uniformes a distribuição energética é equivalente para todos estes não havendo também a interação entre as moléculas adsorvidas. A Equação (8) representa matematicamente a isoterma de Langmuir, segundo Nunes (2014).

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e} \quad (8)$$

2.6.1.2. Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich considera que as superfícies de adsorventes reais não são uniformes (MOREIRA, 2010). Este modelo foi construído empiricamente de forma que seja um dos modelos mais utilizados, porém este só é válido para as concentrações em que os parâmetros foram ajustados. Pois para sua construção não foi considerado a saturação dos sítios ativos (CASAGRANDA, 2014).

Este modelo de isoterma demonstra que a concentração do adsorbato aumenta na superfície do adsorvente de acordo com a concentração do adsorbato. De acordo com a Equação (9) pode-se observar que este modelo possui comportamento exponencial, segundo Cardoso (2010).

$$q_e = K_f C_e^{(1/n_f)} \quad (9)$$

Em que q_e representa a quantidade adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio $mg\ g^{-1}$, K_f é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich, $1/n_f$ representa a constante relacionada a heterogeneidade da superfície, C_e a concentração de equilíbrio em solução.

2.6.1.3. Isoterma de Sips

O modelo de Sips é uma combinação das isotermas do tipo Langmuir e Freundlich. Este modelo, em baixas concentrações, apresenta características da isoterma de Freundlich, para altas concentrações de adsorbato, esta mostra características da isoterma de Langmuir, em que demonstra a capacidade de adsorção da monocamada. O modelo de Sips é expresso na Equação (10).

$$q_e = \frac{(K C_e)^n q_{max}}{1 + (K C_e)^n} \quad (10)$$

2.6.1.4. Isoterma de Radke e Prausnitz

O modelo proposto por Radke e Prausnitz se adequa à uma larga faixa de concentrações. Quando o adsorbato está a baixas concentrações, este modelo se aproxima de uma isoterma linear. Nos casos em que as concentrações são elevadas a isoterma se aproxima do modelo da isoterma de Freundlich e em alguns casos específicos em que $n_f=0$ a curva se aproxima da isoterma de Langmuir (AARDEN, 2001).

A equação matemática para o modelo proposto em 1974 pode ser observada pela Equação (11).

$$q_e = \frac{q_{max} K_1 C_e^{m_1}}{1 + K_2 C_e^{m_2}} \quad (11)$$

Em que q_e representa a quantidade adsorvida no equilíbrio em $mg\ g^{-1}$; C_e representa a concentração do adsorbato no equilíbrio em $mg\ L^{-1}$; q_{max} corresponde a

quantidade máxima adsorvida para este modelo em $mg\ g^{-1}$ K_1 e K_2 , m_1 e m_2 são parâmetros de Fritz e Schlunder (SUBRAMANYAN; ASHUTOSH, 2012).

2.6.1.5. Isoterma de Redlich e Peterson

O modelo de isoterma proposto em 1959 por Redlich e Peterson contém três parâmetros envolvendo três características das isotermas tanto de Langmuir quanto de Freundlich. Podendo ser descrita pela Equação (12).

$$q_e = \frac{AC_e}{1+BC_e^g} \quad (12)$$

Em que q_e representa a quantidade adsorvida no equilíbrio em $mg\ g^{-1}$; C_e representa a concentração do adsorbato no equilíbrio em $mg\ L^{-1}$; A, B e g são as três constantes da isoterma (HO *et al.*, 2005).

Senti falta do estado da arte.

Trabalhos científicos referentes a adsorção.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. LOCAL DE ESTUDO

A pesquisa foi realizada no Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais e no Laboratório de Saneamento Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB). Este trabalho foi desenvolvido no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental do Centro de Ciências e Tecnologias da instituição UEPB, na cidade de Campina Grande, PB.

3.2. EQUIPAMENTOS

Os equipamentos utilizados nesta pesquisa são pertencentes ao Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais e do Laboratório de Saneamento da Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, PB.

3.2.1. Liquidificador Industrial

Para redução do tamanho da biomassa foi utilizado o liquidificador industrial Metvisa[®], de acordo com a Figura 5.

Figura 5 – Liquidificador industrial Metvisa[®].



Fonte: Própria (2018).

3.2.2. Sistema de Peneiras

Com o intuito de uniformizar o tamanho da biomassa (palha de milho) foi utilizado um sistema de peneiras padronizadas Tyler com mash 8 e 181,00 a 2,38 mm apresentada na Figura 6.

Figura 6 – Sistema de Peneiras.



Fonte: Própria (2018).

3.2.3. Mesa Agitadora

Para os ensaios de cinética de adsorção e obtenção da isoterma de e equilíbrio utilizou-se uma mesa agitadora marca novatecnica, modelo conforme demonstrado na Figura 7.

Figura 7 – Mesa Agitadora novatecnica.



Fonte: Própria (2018).

3.2.4. Balança Analítica

Na realização das pesagens para os ensaios foi utilizada a balança analítica da marca Bioprecisa, modelo FA2104N (Figura 8).

Figura 8 – Balança Analítica Bioprecisa.



Fonte: Própria (2018).

3.2.5. Espectrofotômetro

Para a determinação das concentrações a partir da absorbância nas diferentes etapas do ensaio foi utilizado o espectrofotômetro da marca Tecnal®, modelo SP 2000 UV (Figura 9).

Figura 9 – Espectrofotômetro SP 2000 UV.



Fonte: Própria (2018).

3.3. MATÉRIA PRIMA

A palha de milho utilizada como matéria prima para os experimentos foi obtida com agricultores rurais localizados na zona rural de Caruaru, PE. O efluente azul de metileno foi adquirido no mercado local.

3.4. PREPARO DA PALHA DE MILHO

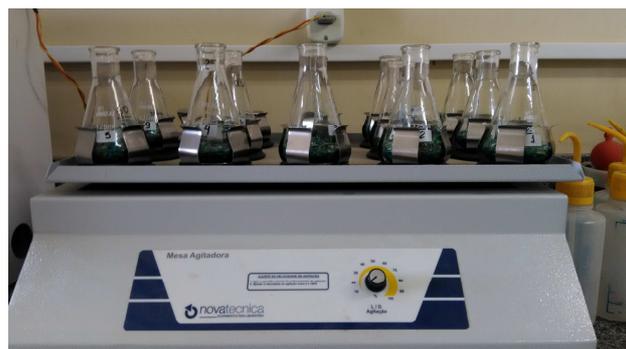
A palha de milho utilizada como biomassa foi inicialmente cortada com o auxílio de tesoura comum em sentido perpendicular à sua fibra, em seguida, passou por trituração em liquidificador industrial para diminuição da biomassa, para conseguinte peneiramento para a uniformização da biomassa.

3.5. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O estudo da cinética de adsorção foi realizado em triplicata. Inicialmente foram pesados 1,5g da biomassa seca diretamente em *erlenmeyers*, sendo utilizados para cada experimento 12 *erlenmeyers*, a qual foram pipetados 25 mL da solução contendo 195mg/L do azul de metileno.

Os *erlenmeyer* (225mL) contendo a biomassa previamente pesada juntamente com a solução, foram levados para a mesa agitadora (Figura 10) à 90rpm, sendo retirado um *erlenmeyer* a cada 5 minutos. Sendo a última amostra retirada com 60 minutos.

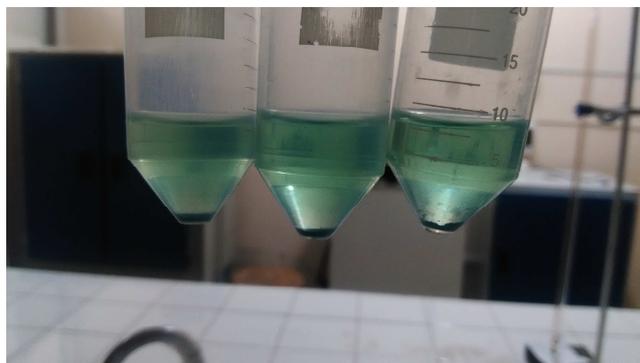
Figura 10 – Amostras na mesa agitadora.



Fonte: Própria (2018).

Cada amostra retirada passou por peneiras simples das quais são colhidas as amostras em tubos. Os tubos são encaminhados para uma centrífuga a 2800 rpm por 20 minutos. O líquido sobrenadante (Figura 11) retirado com o auxílio de uma Pipeta *Pasteur* foi analisado em espectrofotômetro. Os resultados obtidos em absorbância no leitor do espectrofotômetro são registrados.

Figura 11 – Tubos contendo líquido sobrenadante e precipitado após a centrifugação.



Fonte: Própria (2018).

A quantidade de material adsorvido foi calculada pela Equação 13.

$$q = \frac{V(C_1 - C_2)}{M} \quad (13)$$

Em que C_1 e C_2 representam respectivamente a concentração no início e após a adsorção do azul de metileno, V representa o volume utilizado do corante e M a massa do biossorvente. Para representar a cinética de adsorção, os dados experimentais foram ajustados aos modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

3.6. ISOTERMA DE EQUILÍBRIO

Para a obtenção das isotermas de equilíbrio foram realizados ensaios em triplicata, sendo 1,5g da biomassa seca, com diversas concentrações do contaminante orgânico azul de metileno. Foram utilizadas 10 concentrações

diferentes com variação de 25 a 250 mg/L, conforme pode ser observado na Figura 10.

As biomassas preparadas previamente foram pesadas diretamente nos *erlenmeyers* (250mL) e em seguida foram adicionados 25mL das concentrações das soluções de azul de metileno em cada *erlenmeyer*. As amostras foram agitadas com 90 rpm por 60 minutos. Após esse tempo as amostras foram peneiradas e transferidas para os tubos e levadas para centrifugação a 2800rpm durante 20 minutos.

O líquido sobrenadante foi colhido cuidadosamente com o auxílio de uma Pipeta *Pasteur* e o valor de sua absorbância determinado por espectrofotômetro ajustado para 664 nm e sua concentração verificada através da curva de calibração. Os dados experimentais foram ajustados utilizando os modelos matemáticos das isotermas de Radke e Prausnitz, Redlich e Peterson, Langmuir, Freundlich e Sips.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CURVA DE CALIBRAÇÃO

Inicialmente para o estudo da cinética de adsorção e isothermas de adsorção realizou-se ensaios para obtenção da curva de calibração da amostra do corante azul de metileno em um comprimento de onda de.... Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 1.

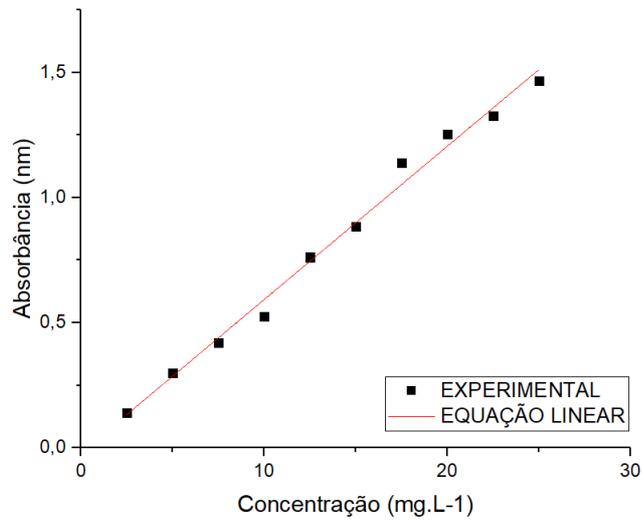
Tabela 1- Dados para construção da curva de calibração.

Concentração (mg.L ⁻¹)	Absorbância
2,5	0,139667
5,0	0,295667
7,5	0,421667
10,0	0,526000
12,5	0,761667
15,0	0,884667
17,5	1,138667
20,0	1,253667
22,5	1,326333
25,0	1,467000

A partir destes dados foi construída a curva de calibração para o azul de metileno (Figura 12) na qual obteve-se um coeficiente de rendimento de 0,99 para a Equação 14.

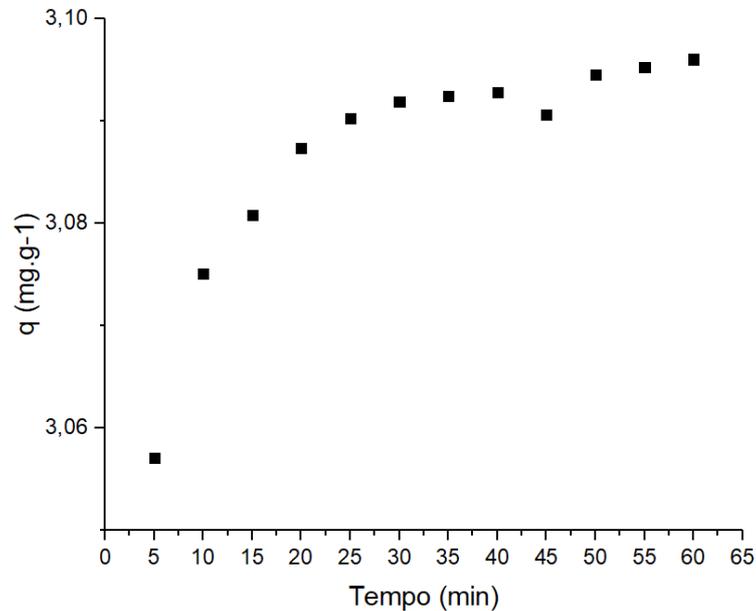
$$Y=0,06124X- 0,0$$

(14)

Figura 12 – Curva de calibração

4.2. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

De acordo com os experimentos realizados após o tempo de contato entre a solução de azul de metileno e a biomassa, foi possível observar uma diminuição da tonalidade azulada em relação a solução inicial utilizada, mostrando uma boa adsorção do corante na presença da palha de milho. A quantificação desta foi realizada através da leitura do espectrofotômetro. A curva da cinética de adsorção (Figura 13) para o ensaio foi apresentada na forma de capacidade de adsorção da biomassa (mg de azul de metileno removidos para cada grama da biomassa) em função do tempo de contato com as soluções.

Figura 13 – Cinética de adsorção

A partir da ilustração da curva cinética representada pela Figura 13, foi possível observar que para a palha de milho que após 50 minutos de contato houve uma remoção de 3,095 mg do azul de metileno para cada grama de adsorvente, ou seja, aproximadamente 95% da solução inicial. Pode-se observar a partir da representação da curva cinética que a remoção aumenta com o passar do tempo, sendo o processo de adsorção mais rápido nos estágios iniciais e mais lento próximo ao equilíbrio. Este comportamento pode ser relacionado à quantidade de sítios disponíveis para a adsorção na superfície do material adsorvente, ocorrendo devido a uma diminuição da disponibilidade dos sítios.

Um resultado semelhante para a curva cinética de adsorção foi obtido por Nunes (2014), que estudou a produção de adsorventes a partir do resíduo de amendoim para a aplicação na remoção de corantes orgânicos. Em uma comparação entre a casa do amendoim *in natura* seco e o mesmo transformado em carvão ativado, o equilíbrio demorou um pouco mais a ser atingido no ensaio com carvão ativado, porém houve uma maior remoção do corante orgânico.

De acordo com os resultados obtidos por Esquedo *et al.* (2014) para o estudo da curva cinética alterando a taxa de agitação nos ensaios de adsorção para o corante amarelo tartrazina por uma esponja megaposrosa de quitosana, um aumento da capacidade de adsorção pode ser observado com o aumento da taxa de agitação por uma dissipação da energia do sistema. O aumento da concentração inicial do corante proporcionou um aumento da capacidade de adsorção.

Pode-se observar que houve uma rápida remoção do adsorbato em um curto intervalo de tempo em relação a outros processos, indicando que a palha de milho é um eficiente bioadsorvente, podendo ser empregado como alternativa promissora e econômica para o tratamento de efluentes.

Os resultados obtidos para a cinética de adsorção puderam ser ajustados utilizando como ferramenta o programa Origin® para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de acordo com o observado nas Figuras 14 e 15 respectivamente.

Figura 14 – Modelo matemático para pseudo-primeira ordem.

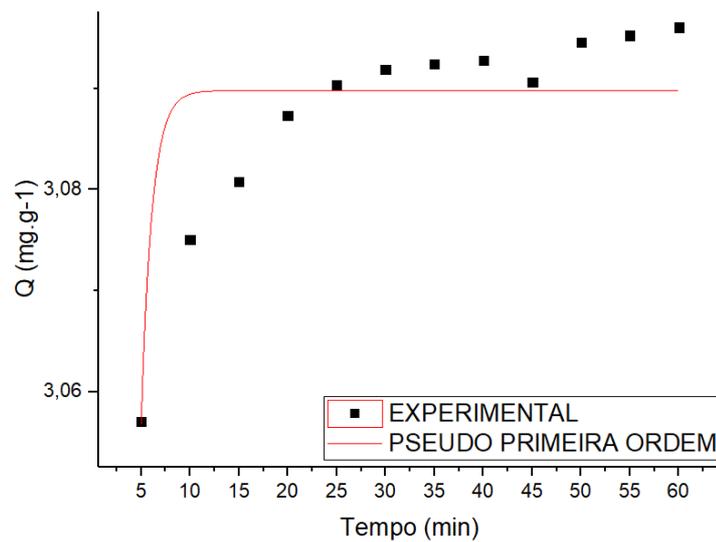
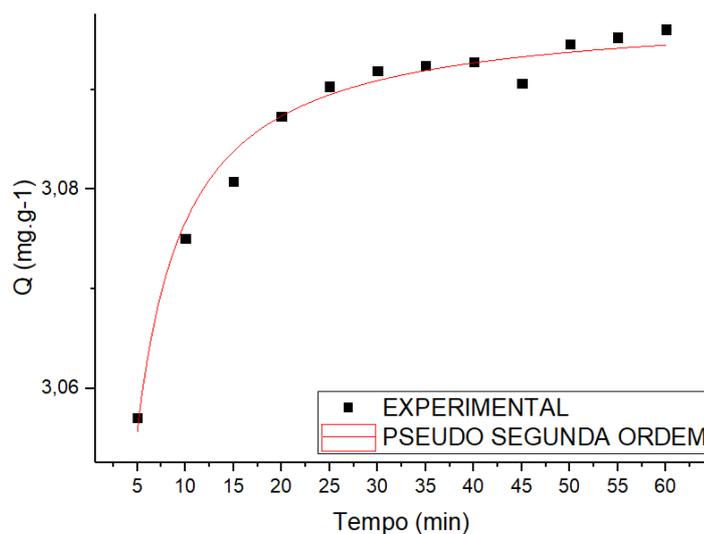


Figura 15 – Modelo matemático para pseudo-segunda ordem.



De acordo com o resultado obtido para estes modelos matemáticos, o de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos valores experimentais, correspondendo a um valor do coeficiente de correlação de 0,98069. Os valores

obtidos para as constantes e coeficientes de determinação estão relacionados na Tabela 2 para ambos os modelos matemáticos.

Tabela 2- Parâmetros dos modelos matemáticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem
R ²	0,70856	0,98069
q _e	3,08977	3,09802
K ₁	0,90793	--
K ₂	--	4,65923

Segundo Carvalho (2013), que realizou ensaios de cinética de adsorção com mamona, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais da adsorção do corante verde malaquita.

De acordo com resultados obtidos por Sousa (2015) para o processo de adsorção do corante reativo comercial azul cassafix CA-2G sobre a farinha da banana, para diferentes condições de secagem, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem também foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais.

4.3. ISOTERMA DE EQUILÍBRIO

No equilíbrio foram utilizadas 10 amostras de diferentes concentrações de azul de metileno em um tempo de agitação constante de 60 minutos a temperatura ambiente. A Figura 16 apresenta a curva de equilíbrio para a adsorção de azul de metileno utilizando como biomassa adsorvente a palha de milho.

Para avaliar quantitativamente o processo de adsorção foram construídas isotermas que expressam a relação no equilíbrio entre a capacidade adsortiva (mg de adsorbato removida por g de adsorvente) e a concentração do corante na fase líquida.

Nas Figuras de 16 a 21 podem ser observados os resultados dos ajustes realizados com o auxílio do programa Origin® para as isotermas de Freundlich, Redlich e Peterson, Radke e Prausnitz, Langmuir e Sips respectivamente.

Figura 16 – Isotermas ajustadas para o modelo de Freundlich.

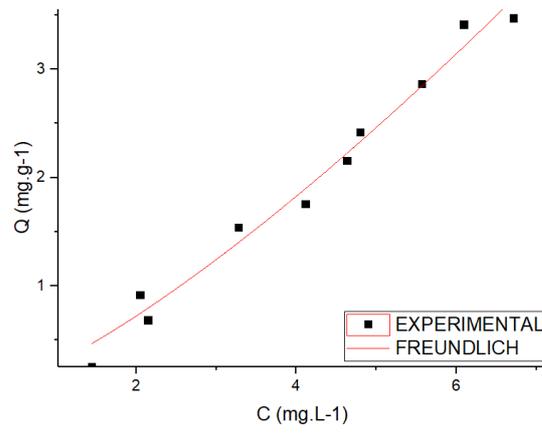


Figura 17 – Isotermas ajustadas para o modelo de Redlich e Peterson.

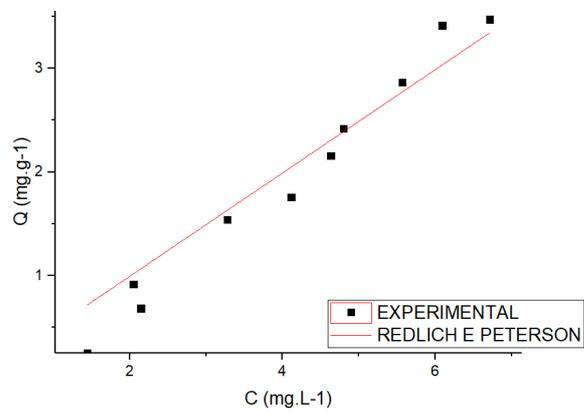


Figura 18 – Isotermas ajustadas para o modelo de Radke e Prausnitz.

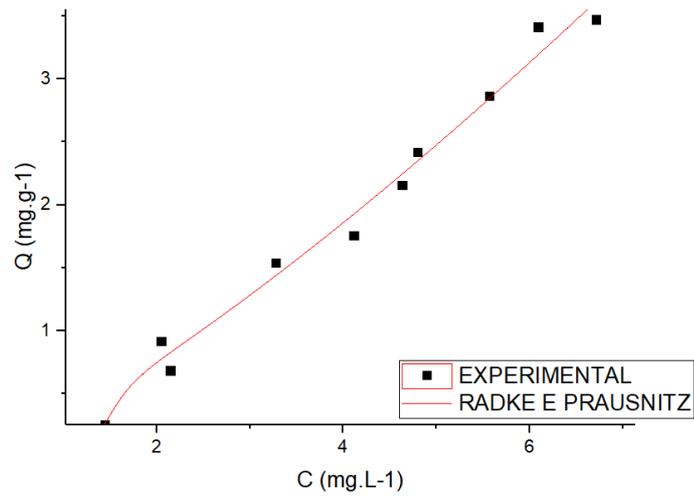


Figura 19 – Isotermas ajustadas para o modelo de Langmuir.

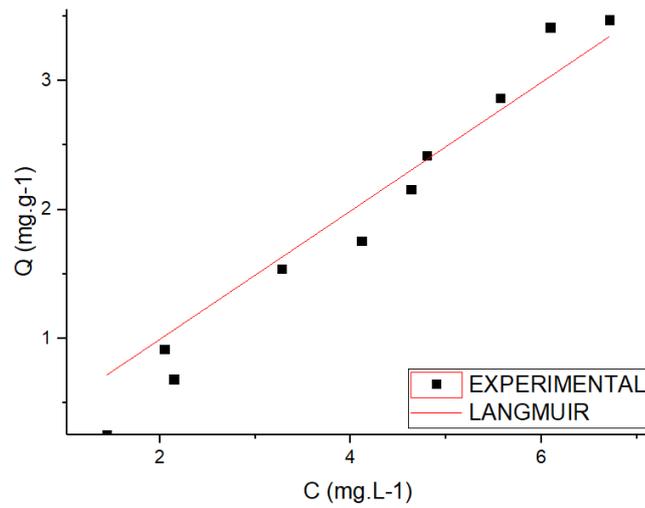
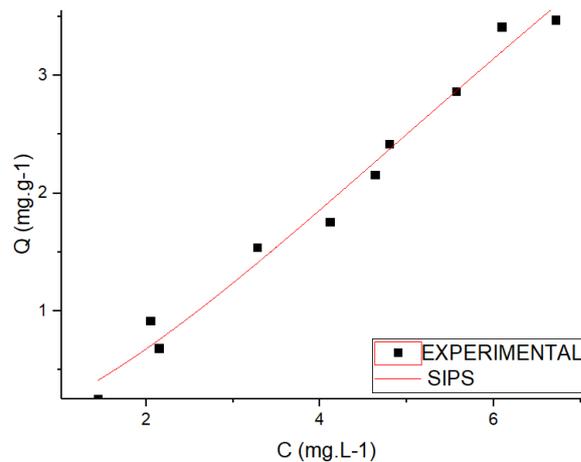


Figura 20 – Isotermas ajustadas para o modelo de Sips.



A isoterma que melhor descreveu os resultados experimentais foi a de Radke e Prausnitz. Este modelo é caracterizado por trabalhar em baixas concentrações ser reduzido à forma de Henry; para o caso de altas concentrações do soluto se aproxima da forma da isoterma de Freundlich e quando $n=0$ representa a isoterma de Langmuir. Isto pode ser observado também pela proximidade dos valores obtidos para os coeficientes de correlação bastante próximos.

A forma apresentada pela isoterma é do tipo II, indicando que o material é macroporoso em que a quantidade adsorvida tende ao infinito quando a pressão relativa tende a unidade. Como o ponto de inflexão da isoterma é bastante nítido, o valor inicial do ponto de inflexão fornece a capacidade da monocamada, sendo assim, a quantidade de adsorbato necessária para cobrir a superfície com uma monocamada completa, começando a formação de multicamadas (PINHEIRO, 2015).

Em relação a sua classe e subgrupo, esta isoterma pode ser representada pela classe S e subgrupo 4. Este tipo de isoterma apresenta uma curvatura inicial voltada para cima, indicando que as interações adsorvente-adsorbato são mais fracas que as interações adsorbato-adsorbato e solvente-adsorvente. O subgrupo 4 indica que há a formação de camadas múltiplas de adsorbato adsorvido (PINHEIRO, 2015).

Os resultados obtidos para os coeficientes de determinação estão indicados nas Tabelas 3, a 7, estes representam a medida de ajuste dos valores experimentais em relação ao modelo da isoterma indicada.

Um resultado de estrutura semelhante foi obtido por Sousa (2015) na avaliação da farinha da casca de banana com biossorvente para remoção de corantes têxteis, apesar do modelo mais adequado para seu ensaio ser o da isoterma de Sips, a forma apresentada pela isoterma foi a tipo S, a qual indica, que a adsorção inicial é baixa e aumenta a medida em que o número de moléculas adsorvida aumenta. Neste tipo há uma adsorção cooperativa, na qual há a associação entre as moléculas adsorvidas.

Tabela 3- Parâmetros dos modelos matemáticos para a isoterma de Freundlich.

Parâmetro	Freundlich
Kf	0,2868
Nf	0,7486
R ²	0,9810

Tabela 4- Parâmetros dos modelos matemáticos para a isoterma de Radlich e Peterson.

Parâmetros	Radlich e Peterson
A	1,04601
B	1,1021
g	1E-16
R ²	0,9419

Tabela 5- Parâmetros dos modelos matemáticos para a isoterma de Radke e Prausnitz.

Parâmetros	Radke e Prausnitz
qmax	0,06613
K1	0,06613
M1	13,1730
K2	0,01398
M2	11,88746
R ²	0,9855

Tabela 6- Parâmetros dos modelos matemáticos para a isoterma de Langmuir.

Parâmetros	Langmuir
qmax	6433,7042
Kl	7,7373E-5
R ²	0,9418

Tabela 7- Parâmetros dos modelos matemáticos para a isoterma de Sips.

Parâmetros	Sips
qmax	13,0255
K	0,01823
N	1,5954
R ²	0,9825

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Para avaliar o poder adsorvente da palha de milho como biomassa adsorvente em corpos d'água, fez-se o uso de curvas de equilíbrio, com avaliação cinética de adsorção para pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem de dos modelos matemáticos para as isotermas de Freundlich, Radke e Prausnitz, Redlich e Peterson, Langmuir e Sips.

A cinética de adsorção descreveu que a palha de milho adsorveu satisfatoriamente cerca de 95% do contaminante azul de metileno em 1 hora.

Na isoterma de equilíbrio foi obtido um resultado satisfatório para a capacidade máxima de adsorção de aproximadamente 3,5mg/g, indicando que a palha de milho em estudo apresenta boa interação entre o adsorbato e o adsorvente, sendo este resultado satisfatório.

Os modelos matemáticos obtidos para a cinética de adsorção pseudo-segunda ordem, bem como para a isoterma de equilíbrio de Radke e Prausnitz conseguiram ser identificados satisfatoriamente com um coeficiente de determinação de 0,9807 e 0,9855 respectivamente de forma que puderam ser obtidos as curvas que melhor representaram o processo.

A palha de milho se apresenta como uma boa alternativa para adsorção do corante azul de metileno, visto que em uma hora o mesmo apresentou uma grande capacidade de adsorver.

Para uma continuação deste trabalho em momentos futuros é indicado a realização de ensaios em leito diferencial para complementação dos resultados, assim como a utilização de diferentes concentrações de contaminante para a melhor análise da máxima adsorção. Para abranger os resultados, também é indicado a utilização de diferentes contaminantes orgânicos a fim de obter uma comparação entre suas curvas de adsorção.

REFERÊNCIAS

AARDEN, F.B., **Adsorption onto heterogeneous porous materials: equilibria and Kinetics**, 2001.

ABIT, **Associação Brasileira de Indústria Têxtil**. Disponível em <http://www.abit.org.br>. Acesso em 21 Abril 2018.

ALMEIDA, E.J.R, DILARRI, G, CORSO, C.R. **A indústria têxtil no Brasil: Uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para os seus efluentes**, 2016.

ALVES, A.P., Purificação de glicerol utilizando diferentes adsorventes: análise técnica e termodinâmica, p. 16, 2017.

AMORIM, F.V., **Estudo do poder adsorptivo do resíduo gerado na produção de cerveja utilizando sistema em leito diferencial**, 2016.

BALBINO, R.O., **Remoção do corante azul de metileno por fotocatalise heterogênea com radiação UV artificial e dióxido de titânio como catalizador**, 2015.

BERTOLINI, T.C.R., FUNGARO, D.A., **Estudos de equilíbrio e modelagem cinética da adsorção do corante cristal violeta sobre zeólitas de cinzas leve e pesada de carvão**, 2011.

CAMPOS, N.F., JÚNIOR, M.C.G.B., CAVALCANTE, J.V.F.L., BARBOSA, C.M.B.M., DUARTE, M.M.M.B., **Cinética e equilíbrio de adsorção de ácido naftênico em mistura modelo de querosene de aviação utilizando carvão de sabugo de milho como adsorvente**, Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2018.

CARDOSO, N.F., **Remoção do corante azul de metileno de efluentes aquosos utilizando cascas de pinhão *in natura* e carbonizada como adsorvente**, 2010.

CARVALHO, M.Z., **Aproveitamento de resíduo de mamona proveniente da cadeia produtiva do biodiesel como adsorvente alternativo**. Dissertação. Pós-Graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Lavras – MG, 2013.

CASAGRANDA, L., Remoção de corante vermelho reativo 4B, utilizando como adsorvente palha de milho, 2014.

CONAMA, Resolução. 430/2011. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, 2011.

CRESPÃO, L.M.P., Biossorção do corante têxtil Vermelho 4B utilizando resíduos agroindustriais após colonização fúngica, 2017.

DUTRA, D.A.M., Avaliação do fotossensibilizador azul de metileno em diferentes formulações para uso em terapia fotodinâmica, 2013.

ESQUEDO, V.M., SILVA, J.B., QUINTANA, T.M., DOTTO, G.L., PINTO, L.A.A., Cinética de adsorção do corante amarelo tartrazina por uma esponja megaporosa de quitosana, 2014.

FAGUNDES, J.R.T., ZUQUETTE, L.V., Capacidade de sorção de materiais inconsolidados residuais da Formação Botucatu, região de São Paulo (SP), Brasil, 2009.

FERNANDES, G.A.C., KROL, C.F., MALAQUIAS, B.B., PETRILLO, C.P., Utilização do mesocarpo de coco verde para tratamento de efluentes contaminados com metais pesados, VII Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, 2016.

FIESP, Federação das Indústrias do Estado de São Paulo. Disponível em www.fiesp.com.br. Acesso em 17 de Junho de 2018.

FLECK, L., Aplicação do controle estatístico de processos ao tratamento de um efluente têxtil por eletrofloculação, 2011.

GUERCIO, M.J, Variação de impactos ambientais decorrentes da implementação da norma ISO 14001: um estudo multicase em indústrias têxteis de Santa Catarina, 2006.

HEIDELMANN, G.P., ROLDÃO, T.M., EGLER, S.G., NASCIMENTO, M., GIESE, E.C., Uso de biomassa de microalga para biossorção de lantanídeos, 2017.

HO, Y.S., CHIU, W. T., WANG, C.C., Regression analysis for sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust, 2005.

HONORATO, A.C., MACHADO, J.M., CELANTE, G., BORGES, W.G.P., DRAGUNSKI, D.C., CAETANO, J., **Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais**, 2015.

HOPPEN, M.I., **Adsorção e dessorção do ácido acetilsalicílico em carvão ativado de casca de coco babaçu in natura e funcionalizando com HNO₃**, 2017.

IBGE, **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**. Disponível em <https://agenciadenoticias.ibge.gov.br>. Acesso em 17 de Junho de 2018.

JÚNIOR, M. L. D., **Incorporação de lodo têxtil em blocos cerâmicos**, 2013.

LEAL, P.V.B., ANJOS, J.P., MAGRIOTIS, Z.M., **Estudo da adsorção do corante azul de metileno em caulinita rosa**, 2011.

MOREIRA, D.R., **Desenvolvimento de adsorventes naturais para o tratamento de efluentes de galvanoplastia**, 2010.

MORO, R., PEREIRA, V.M., GHENO, S.M., **Desenvolvimento de sistema de secagem para a produção artesanal de palha para cigarros**, 2017.

NASCIMENTO, J.M., OLIVEIRA, J.D., **Caracterização das biomassas Casca de Pequi (*Caryocar brasiliense Camb.*) e Serragem de Madeira Teca (*Tectona grandis*) in natura e modificadas com Ácido Cítrico segundo a metodologia de determinação de grupos básicos e Ácidos de Boehm**, Ver. Virtual Quim., 2017, 9 (3), no prelo.

NASCIMENTO, R.F., LIMA, A.C.A., VIDAL, C.B., MELO, D.Q., RAULINO, G.S.C., **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**, 2014.

NUNES, A.S., **Produção de adsorventes a partir da casca de amendoim visando a aplicação na remoção de contaminantes orgânicos**, 2014.

OLIVEIRA, C.A.S., **Tratamento de corante têxtil por eletrólise, fotólise e fotocatalise utilizando LED UV**, 2013.

OLIVEIRA, E.D.C., **Remoção de gasolina em corpos d'água utilizando sisal (*Agave sisalana*) como adsorvente em sistema de adsorção em leito diferencial**, 2017.

OLIVEIRA, S.P., SILVA, W.L.L., VIANA, R.R., **Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e inintercalada com acetato de potássio**, 2013.

PEREIRA, A.C., OLIVEIRA, A.M., CUSTÓDIO, N.R., RODRIGUES, R.H., MORO, R., PEREIRA, V.M., GHENO, S.M., **Desenvolvimento de sistemas de secagem para produção artesanal de palhas para cigarros**, 2017.

PEREIRA, A.C., OLIVEIRA, A.M., CUSTÓDIO, N.R., RODRIGUES, R.H., SILVA, A.B.C., ANDRADE, R.M.F., **Remoção de cor de uma solução com corante têxtil por adsorção e oxidação por processo fenton**, 2013.

PEREIRA, A.R.B, BUENO, F.L, SANTOS, S.C, LIMA, C.A.A, DIAS, A.L.T, **Biodegradação de corantes e efluentes têxteis por fungos**, 2010.

PEREIRA, J.E.S., **Biossorção de Cobre em solução aquosa utilizando os pós das folhas do cajueiro (*Anacardium occidentale L.*) e da carnaúba (*Copernicia prunifera*)**, 2017.

PETRONI, S.L.G., **Avaliação cinética e de equilíbrio do processo de adsorção dos íons dos metais cádmio, cobre e níquel em turfa**, 2004.

PINHEIRO, D.R., **Adsorção de Cu^{2+} em alumina de transição obtida a partir da mistura de Gibbsita e Hidróxido de Alumínio Gel**, p. 41, 70 e 71, 2015.

ROMÃO, D.R., **Potencial de fibras de resíduo agrícola: palha de milho (*Zea mays L.*) para a produção de celulose**, 2015.

SALES, P.T.F, PELEGRINE, N.N.B, PELEGRINI, R.T. **Tratamento eletroquímico de efluente industrial contendo corantes reativos**, 2006.

SCHMITT, C.C., TAKESHITA, E.V., CHIARO, S.S.X., YAMAMOTO, C.I., **Adsorção como um processo complementar à hidrodessulfurização na redução da emissão de Sox pela queima de óleo diesel**, ENGEVISTA, V. 19, n.2, p. 437-446, 2017.

SILVA, A.B.C., ANDRADE, R.M.F., **Remoção de cor de uma solução com corante têxtil por adsorção e oxidação por processo fenton**, 2013.

SILVA, A.M., COSTA, F.O., CARVALHO, G.S., SILVA, V.L.M.M., LIMA, L.M.R., **Estudo da capacidade de adsorção por solvente para biomassas adsorventes**, 2012.

SILVA, M. C., **Degradação de corantes e remediação de efluentes têxteis por extrato bruto de peroxidase de nabo**, 2011.

SILVA, N.P., **Utilização de diferentes materiais como adsorventes na remoção de nitrogênio amoniacal**, 2015.

SILVA, R.P., **Tratamento de corantes reativos em solução aquosa utilizando lodo de esgoto sanitário como bioissorvente em reatores contínuos**, 2012.

SILVA, V.C., BATISTA, T.S., RAMOS, I.B.M., ALVES, J.J.N., SOUSA, B.V., **Tratamento de emulsões óleo/água utilizando a argila vermiculita hidrofobizada**, Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016.

SILVA, V.L., **Inclusão de milho desintegrado com palha e sabugo em selagem de milho forrageiro**, 2016.

SOUSA, D.D, **Produção e avaliação da farinha da casca de banana como bioadsorvente na remoção de corantes têxteis em águas residuárias**, 2015.

SUBRAMANYAM, B., ASHUTOSH, D. **Adsorption isotherm Modeling of Phenol onto Natural soil – Applicability of various isotherm models**, 2012.

TEXEIRA, V.G., COUTINHO, F.M., GOMES, A.S., **Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno**. Química Nova, 2001.

VIEIRA, R.C., ANTUNES, D.P.C., BISPO, V.G., BARBOSA, R.Q., SILVA, M.C.S., ALMEIDA, R.M.R.G., **Caracterização físico-química da palha e sabugo de milho**, 2012.