

Artigo Técnico

Adsorção do azul de metileno em serragem de *Pinus elliottii* (pinus) e *Drepanostachyum falcatum* (bambu)

Methylene blue adsorption in Pinus elliottii (pine) and Drepanostachyum falcatum (bamboo) sawdust

Laura Cecilia Müller^{1*} , Alcione Aparecida de Almeida Alves² ,
Renata Iza Mondardo¹ , Maurício Luiz Sens¹ 

RESUMO

A cinética, o equilíbrio e os parâmetros termodinâmicos de adsorção foram investigados para a adsorção do corante azul de metileno (AM) por meio dos biossorbentes *Pinus elliottii* (pinus) e *Drepanostachyum falcatum* (bambu). A cinética de adsorção foi descrita mais precisamente pelo modelo de pseudosegunda ordem, os dados de equilíbrio monocomponente foram mais bem representados pela isoterma de Langmuir, para as três temperaturas estudadas (15, 25 e 35°C), e os parâmetros termodinâmicos demonstraram que o processo de adsorção é exotérmico, de natureza química e não espontâneo. A máxima capacidade adsorviva do pinus foi de 47 mg L⁻¹ e a do bambu, de 38 mg L⁻¹ para os ensaios de adsorção realizados com AM (100 mg L⁻¹ a 35°C). Por fim, os biossorbentes foram considerados promissores para a remoção do adsorvato AM em matriz aquosa sob valor de pH próximo à neutralidade (6,5).

Palavras-chave: adsorção; pinus; bambu; azul de metileno.

ABSTRACT

Kinetics, equilibrium and thermodynamic adsorption parameters were investigated for the adsorption of the methylene blue dye (MB) by means of the biosorbents *Pinus elliottii* (pinus) and *Drepanostachyum falcatum* (bamboo). The adsorption kinetics were described more precisely by the pseudo-second order model; the monocomponent equilibrium's data were better represented by the Langmuir isotherm for the three temperatures studied (15, 25 and 35°C) and the thermodynamic parameters showed the adsorption process is exothermic, of a chemical nature and not spontaneous. The maximum adsorptive capacity of pinus was 47 mg L⁻¹ and 38 mg L⁻¹ bamboo for adsorption tests performed with MB (100 mg L⁻¹ at 35°C). Finally, the biosorbents were considered promising for the adsorbate MB removal in aqueous matrix under pH value close to neutrality (6.5).

Keywords: adsorption; pine; bamboo; methylene blue.

INTRODUÇÃO

A adsorção tem se destacado como uma técnica de separação, principalmente por ser um processo de alta seletividade, no âmbito molecular, demonstrando-se eficaz na remoção de sabor, odor, cor e de substâncias como contaminantes emergentes e subprodutos da desinfecção (CRITTENDEN *et al.*, 2012).

Por conta da preocupação relacionada à preservação do meio ambiente e à saúde pública, vem crescendo a procura por materiais de baixo custo para serem utilizados como adsorventes em meio aquoso. Essa busca tem se tornado cada vez mais evidente, já que a água destinada ao consumo humano deve atender às condições mínimas para que possa ser ingerida ou utilizada para fins higiênicos.

Entre esses materiais, destacam-se os adsorventes *in natura*, os chamados biossorbentes, tais como palha de carnaúba (GÓES, 2013),

casca de avelã (DOĞAN; ABAK; ALKAN, 2009), semente de manga (KUMAR; KUMARAN, 2005), folha da espécie *Azadirachta indica* (BHATTACHARYYA; SHARMA, 2005), medula de bagaço (resíduo da indústria da cana) (HO; MCKAY, 1999), macrófita *Salvinia* sp. (CERVELIN, 2010), casca de soja (HONORIO, 2013), casca de coco verde (SILVA *et al.*, 2013b), pseudocaule de bananeira (LEICHTWEIS; MÓDENES; GERARDI, 2013), farinha de casca de banana (SILVA *et al.*, 2013a), pinha de *Pinus elliottii* (CAMARGO *et al.*, 2014), serragem da madeira *Mansonia* (OFOMAJA, 2008), conchas de ostra trituradas e quitina (MELEGARI, 2010).

A serragem de madeira tem se destacado como um biossorbente não convencional de baixo custo e pode ser considerada como um adsorbente não iônico de matriz orgânica, pois não apresenta carga superficial; sendo originada da madeira, a parede celular vegetal é constituída

¹Universidade Federal de Santa Catarina - Florianópolis (SC), Brasil.

²Universidade Federal da Fronteira Sul - Cerro Largo (RS), Brasil.

*Autor correspondente: lacmuller90@gmail.com

Recebido: 25/02/2016 - Aceito: 21/05/2018 - Reg. ABES: 160344

de celulose, hemicelulose, lignina e polioses, que apresentam, em sua estrutura, caráter orgânico (SILVA, 2005; CARVALHO *et al.*, 2009). Em relação à composição química elementar da madeira, pode-se afirmar que não há diferenças consideráveis, levando-se em conta as madeiras de diversas espécies. Os principais elementos existentes são o carbono (C), o hidrogênio (H) e o oxigênio (O), além do nitrogênio (N), este em baixa quantidade (KLOCK *et al.*, 2005).

Comumente, a fim de identificar a capacidade de adsorção dos mais distintos adsorventes, o corante azul de metileno (AM) tem sido utilizado, pois permite identificar a capacidade de adsorção nos mesoporos do adsorvente devido ao tamanho da molécula do AM, típica dos mesoporos (JIS, 1992).

Entretanto, para a compreensão global do processo de adsorção além do conhecimento acerca do adsorvente, é primordial a obtenção de informações referentes à cinética, à termodinâmica e às relações de equilíbrio entre o adsorvato e o adsorvente, definidas por meio das isotermas de adsorção (CALVET, 1989).

Os modelos cinéticos mais usuais aplicados à adsorção correspondem às equações de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem e admitem que a diferença entre a concentração da fase sólida (serragem) a qualquer tempo de reação e a concentração de AM no equilíbrio é a força motriz da adsorção. Consequentemente, a taxa de adsorção global ou é proporcional à força motriz, no caso da equação de pseudo-primeira ordem, ou é o quadrado da força motriz, conforme descrito pelo modelo de pseudossegunda ordem (YANG; AL-DURI, 2005).

Os parâmetros termodinâmicos de adsorção representados pela entalpia, entropia e energia livre de Gibbs determinam se o processo é espontâneo, exotérmico ou endotérmico e se o adsorvente tem alta afinidade pelo adsorvato. Ademais, podem fornecer informações quanto à natureza física ou química da adsorção e à heterogeneidade da superfície do adsorvente (ZUIM, 2010).

As isotermas responsáveis por descrever o equilíbrio da adsorção monocomponente atestam o melhor ajuste em relação aos modelos teóricos ou empíricos e propiciam a compreensão do processo de adsorção (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 2005).

Diante do exposto, a presente pesquisa teve por objetivo avaliar a adsorção do corante AM em solução aquosa, utilizando a serragem de madeira das espécies *Pinus elliottii* (pinus) e *Drepanostachyum falcatum* (bambu), bem como prever o equilíbrio, a cinética e a termodinâmica de adsorção na remoção de AM em reator batelada.

METODOLOGIA

Adsorvato

A partir de uma solução padrão concentrada de azul de metileno (AM) de 1.000 mg L⁻¹ foram realizadas diluições para construção da curva

analítica de 10 a 500 mg L⁻¹ e para as cinéticas de adsorção. As soluções de AM foram diluídas em cloreto de potássio (KCl) a 0,1 mol L⁻¹. O valor do pH das soluções analisadas foi corrigido com hidróxido de potássio (KOH) e mantido próximo de 7,0.

Adsorvente

O adsorvente foi preparado pelo corte dos ramos das madeiras *Pinus elliottii* e corte de colmos do *Drepanostachyum falcatum* (bambu). As amostras foram secas em estufa a 80±5°C durante 48 horas, de modo a facilitar a fragmentação do material. Os ramos foram cortados em tamanho de »3 cm e, então, fragmentados em laboratório, utilizando moedores de facas (Maqmont®). Esse processo teve por objetivo aumentar a superfície de contato entre o adsorvente (AD) e o adsorvato (AM). O material fragmentado foi lavado com água ultrapura (Barnstead EASYpure RF), com o auxílio de peneiras de ensaio granulométrico (ASTM 70 e ASTM 325), de modo que a granulometria do AD se encontrasse entre 0,212 e 0,045 mm.

A lavagem da serragem foi repetida até que o pH da água de lavagem não apresentasse alteração, conforme preconizado na Norma JIS (1992), a fim de não promover a alteração do pH da solução de AM, e para que dessa forma se fizesse possível identificar a capacidade de adsorção do AM por esses adsorventes.

Após a lavagem, a serragem de madeira foi seca em estufa a 55±5°C, por 48 horas, e mantida em dessecador até alcançar a temperatura ambiente. Em seguida, fez-se novamente o processo de peneiramento e secagem do AD em estufa a 55±5°C, por 24 horas, e manteve-se o AD em dessecador a temperatura ambiente por mais 24 horas, para posterior realização dos ensaios de adsorção.

Caracterização do adsorvente

A serragem de madeira *in natura* foi caracterizada pelo ponto de carga zero (pH_{pcz}), por meio da determinação da área superficial específica (BET) e do volume total de poros (BJH).

Para a determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz}), seguiu-se a metodologia descrita por Yang (2003). Assim sendo, foram preparadas soluções de 0,1 mol L⁻¹ de cloreto de potássio (KCl) com água ultrapura. Em Erlenmeyers com capacidade de 125 mL, foram adicionados 25 mL dessa solução e ácido clorídrico (HCl) a 0,1 M ou KOH a 0,1, 0,05 ou 0,01 M, a fim de ajustar o valor do pH inicial (pH_i) de 3 a 11 (variando uma unidade). Em seguida, adicionou-se 0,1 g de AD em cada Erlenmeyer, que ficaram em contato com a solução por 24 horas, com agitação de 200 rpm a 20°C, em agitador orbital (Shaker Cientec CT/712R). Após esse período foram realizadas as medições do pH final (pH_f) das soluções. O ponto de pH zero (pH_{pcz}) foi definido como o ponto em que o pH não apresentou variação.

Os dados aplicados aos modelos de BET e BJH foram obtidos por meio de medidas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K utilizando o equipamento Nova 100e (Quantachrome). A adsorção e a dessorção foram promovidas pela aplicação de uma variação de pressão, determinando-se

a quantidade de nitrogênio adsorvida. O volume cumulativo dos poros é uma função da pressão aplicada, enquanto a área superficial pôde ser identificada aplicando-se os dados obtidos ao modelo de BET (YANG, 2003).

Equilíbrio, cinética e termodinâmica de adsorção

Equilíbrio de adsorção

O método usado para avaliar o processo de adsorção foi o descrito por Góes (2013). Os experimentos de adsorção foram realizados em batelada, utilizando-se uma mesa agitadora (Shaker Cientec CT/712R) com velocidade de agitação de 200 rpm, temperatura de 25°C, 25 mL de solução de AM como adsorvato e 0,10 g de ramos das madeiras *Pinus elliottii* e corte de colmos do *Drepanostachyum falcatum* (bambu) como adsorventes.

Determinou-se a quantidade adsorvida pela diferença entre a concentração final e inicial do AM (Equação 1).

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{m_a} \quad (1)$$

Em que:

Q_e = quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g⁻¹);

C_i = concentração inicial de adsorvato (mg L⁻¹);

C_e = concentração de adsorvato no equilíbrio (mg L⁻¹);

V = volume de solução (L);

m_a = massa de adsorvente (g).

Cinética de adsorção

Com o valor do pH inicial ajustado a 6,5±0,5, foram realizados ensaios para a concentração de 100 mg L⁻¹ de AM. O tempo de contato foi de: 0, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 20, 30, 60, 90, 120 e 150 min, sendo esse ensaio realizado sob três temperaturas: 15, 25 e 35°C.

Os dados experimentais foram aplicados aos modelos cinéticos de adsorção de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem. A cinética de pseudoprimeira ordem, de acordo com Yuh-Shan (2004), é representada pela Equação 2, e a cinética de pseudossegunda ordem, conforme descrita por Ho e McKay (1999), é representada pela Equação 3. Com base nesses modelos, definiu-se a cinética que melhor se ajusta aos adsorventes e ao adsorvato estudados.

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

$$Q_t = \frac{Q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{1 + Q_e \cdot k_2 \cdot t} \quad (3)$$

Em que:

Q_t = quantidade adsorvida no tempo t (mg g⁻¹);

k_1 = constante de equilíbrio de pseudoprimeira ordem (min⁻¹);

t = tempo (min);

k_2 = constante de equilíbrio de pseudossegunda ordem (g mg⁻¹ min⁻¹).

Em seguida, foram realizados ensaios de adsorção com diferentes concentrações iniciais de AM (10, 50, 100, 250, e 500 mg L⁻¹) e temperaturas (15, 25 e 35°C), mantendo-se agitação constante de 200 rpm e tempo de contato de 150 min.

Os resultados obtidos foram ajustados aos modelos de isotermas de Langmuir (Equação 4) e Freundlich (Equação 5). Verificou-se a natureza da adsorção por meio da determinação do fator de separação (R_L), calculado a partir da constante de Langmuir (K_L), conforme Equação 6 (ALMEIDA *et al.*, 2009; BHATTACHARYYA; SHARMA, 2005; FOO; HAMEED, 2010).

$$Q_e = \frac{Q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (4)$$

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n_f} \quad (5)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_i} \quad (6)$$

Em que:

Q_{max} = quantidade máxima adsorvida (mg g⁻¹);

K_L = constante de Langmuir (L mg⁻¹);

K_f e n_f = constantes da isoterma de Freundlich;

R_L = fator de separação.

Termodinâmica de adsorção

A fim de determinar a energia de ativação da adsorção aplicaram-se a equação de Arrhenius (Equação 7), e a fórmula de Eyring (Equação 8), obtendo-se os parâmetros termodinâmicos de ativação da adsorção (SISMANOGLU *et al.*, 2004).

$$\ln k_c = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (7)$$

$$\ln \left(\frac{k_c}{T} \right) = \ln \left(\frac{k_b}{h} \right) + \frac{\Delta S^*}{R} - \frac{\Delta H^*}{R \cdot T} \quad (8)$$

Em que:

k_c = constante cinética cuja ordem melhor representa os dados experimentais (min⁻¹);

A = fator pré-exponencial (min⁻¹);

E_a = energia de ativação (J mol⁻¹);

R = constante universal dos gases (8,31441 J K⁻¹ mol⁻¹);

T = temperatura (K);

k_b = constante de Boltzmann (1,3806 x 10⁻²³ J K⁻¹);

h = constante de Planck (6,62607 x 10⁻³⁴ J s⁻¹);

ΔS^* = entropia de ativação (J K⁻¹);

ΔH^* = entalpia de ativação (J).

A determinação da concentração de AM nos experimentos foi realizada por meio do espectro de absorção molecular e da curva de calibração, construída pela aplicação da lei de Lambert-Beer (1870), Equação 9 (ATKINS; DE PAULA, 2006).

$$ABS = \epsilon.C.x \quad (9)$$

Em que:

ABS = absorvância no comprimento de onda λ (adimensional);

ϵ = coeficiente de absorção molar ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$);

C = concentração da substância que absorve luz (mol L^{-1});

x = comprimento do caminho ótico (cm).

Para remoção do adsorvente da solução e posterior análise espectrofotométrica, foram utilizados o *kit* de filtração a vácuo e o microfiltro de fibra de vidro (GF1 — Macherey-Nagel) com capacidade de retenção de 0,7 μm . Realizou-se a preparação do microfiltro por filtração de 20 mL da solução, a fim de saturá-lo, e os últimos 5 mL filtrados no mesmo microfiltro eram armazenados para análise por espectrofotometria.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do material adsorvente

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados de caracterização do pinus e do bambu, ambos obtidos por meio das análises BET e BJH.

Os resultados apresentados na Tabela 1 demonstram a maior área superficial e o maior volume de poro para o pinus ($2,478 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; $0,006 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) quando comparado ao bambu ($1,514 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; $0,005 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), o que indica que o pinus tem maior potencial para promover a adsorção. Apesar de o diâmetro médio dos poros do bambu ($36,68 \text{ \AA}$) ser maior que o diâmetro médio dos poros do pinus ($31,07 \text{ \AA}$), isso não afetou a adsorção do AM. Considerando que o pinus e o bambu têm tamanhos médios de poros maiores que as dimensões da molécula de AM (comprimento: $16,9 \text{ \AA}$, largura: $7,4 \text{ \AA}$ e espessura: $3,8 \text{ \AA}$) (HÄHNER *et al.*, 1996).

Os resultados obtidos por meio dos ensaios para determinação do pH_{pcz} estão apresentados na Figura 1.

O pH_{pcz} obtido nos ensaios foi de $4,9 \pm 5$ para o pinus e de $5,9 \pm 5$ para o bambu (Figura 1). Com esse resultado e buscando obter a máxima capacidade adsorptiva dos adsorventes estudados, aplicou-se o pH de $6,5 \pm 0,5$ nos demais ensaios de adsorção. A escolha desse pH foi realizada

Tabela 1 - Caracterização dos biossorventes pinus e bambu.

Adsorvente	Área superficial ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Volume de poro ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	Diâmetro médio dos poros (\AA)
Pinus	2,478	0,006	31,07
Bambu	1,514	0,005	36,68

por dois motivos: a adsorção de adsorvato catiônico, como o AM, é favorecida, aplicando um adsorvente com carga superficial negativa. Para isso, a solução em que o adsorvente se encontra deve ter pH maior que o pH_{pcz} do adsorvente (YANG, 2003). Um pH da solução menor que o pH_{pcz} aumenta a competitividade entre os íons H^+ e os cátions do corante, reduzindo a capacidade adsorptiva do adsorvente (KUMAR; KUMARAN, 2005); os estudos realizados por Góes (2013), que observou aumento da solubilização de extrativos da palha de carnaúba para o meio, com o aumento do pH da solução iônica, o que poderia causar interferência nas leituras de absorvância do corante.

Equilíbrio de adsorção

As isotermas de adsorção referentes ao modelo de Langmuir (Equação 4) estão apresentadas na Figuras 2A e 2B, para os biossorventes pinus e bambu respectivamente.

Na Tabela 2 estão apresentados os parâmetros de isotermas para a remoção de AM para 3 diferentes temperaturas (15, 25 e 35°C).

Tanto o adsorvente pinus como o adsorvente bambu apresentaram melhores coeficientes de correlação para o modelo de Langmuir ($R^2=0,99$), ou seja, isotermas de monocamada, em que a adsorção é limitada (THOMAS; CRITTENDEN, 1998). Logo, a partir de determinada quantidade adsorvida (Q_{max}), o adsorvente não tem capacidade de continuar adsorvendo, momento em que ocorre a saturação (Figuras 2A e 2B; Tabela 2). Quanto ao fator de separação (R_L) obtido por meio da constante de Langmuir (K_L), para os dois adsorventes nas temperaturas estudadas, apresentou valores entre 0 e 1, o que indica que o processo de adsorção é favorável.

É possível observar que a quantidade máxima adsorvida obtida pelo modelo de Langmuir é maior para o pinus ($37, 39$ e 47 mg g^{-1}), em comparação ao bambu ($26, 22$ e 38 mg g^{-1}), o que, mais uma vez, pode indicar a influência da diferença do pH entre o adsorvato e o adsorvente, que favoreceu a adsorção do AM pelo pinus, ou ainda por causa da diferença da área superficial dos dois adsorventes, o que

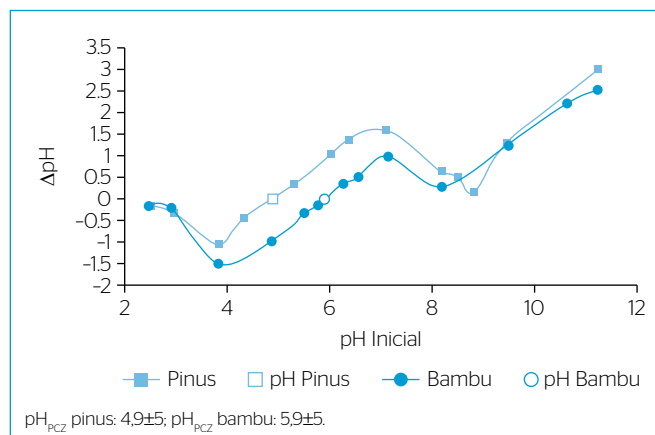


Figura 1 - Curva pH_{pcz} da serragem de pinus e bambu.

corroborar os resultados obtidos na caracterização do adsorvente, por meio das análises BET e BJH.

Cinética de adsorção

O estudo da cinética é importante, pois revela a influência do tempo de contato sobre a quantidade de contaminante adsorvido pela biomassa (BRANDÃO, 2006). Nas Figuras 3A e 3B estão apresentados os resultados obtidos nos ensaios de adsorção realizados para determinação da cinética de adsorção das serragens de pinus e bambu.

O processo de adsorção entrou em equilíbrio aos 20 minutos para o pinus (Figura 3A) e aos 90 minutos para o bambu (Figura 3B). Verificou-se nas curvas de adsorção, uma sobreposição que pode ter ocorrido provavelmente por conta da escolha de variação de temperatura (10°C), e a restrição da temperatura máxima aplicada aos ensaios (35°C). Das pesquisas realizadas em que se utilizou o AM como adsorvente, comumente a temperatura dos ensaios variou de 20 a 80°C (BHATTACHARYYA; SHARMA, 2005; CERVELIN, 2010; DOĞAN; ABAK; ALKAN, 2009; GÓES, 2013; HO; MCKAY, 1999; KUMAR; KUMARAN, 2005; LEICHTWEIS; MÓDENES; GERARDI, 2013; OFOMAJA, 2008).

Possivelmente, a escolha do pH 6,5±0,5 para ambos os adsorventes afetou os resultados de adsorção, em função da diferença de pH de 0,6±0,5 entre a serragem de bambu e o azul de metileno e de 1,6±0,5 entre a serragem de pinus e o adsorvato. Essa diferença pode ter favorecido a adsorção do AM pelo pinus.

Na curva de adsorção do bambu (Figura 2B) é possível observar oscilações para as três temperaturas testadas (15, 25 e 35°C). Essas oscilações podem indicar dessorções no decorrer do processo de adsorção, o que pode ser explicado pela menor afinidade entre o bambu e o AM, quando comparada à afinidade entre pinus e AM, podendo ainda, as oscilações estarem associadas a menor diferença do pH da solução e adsorvente.

Com os resultados obtidos, aplicaram-se os modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem para os adsorventes pinus e bambu, nas temperaturas de 15, 25 e 35°C (Tabela 3).

Constata-se, por meio da Tabela 3, que o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais é o de pseudossegunda ordem, para ambos os adsorventes, visto que esse modelo apresenta os coeficientes de determinação mais próximos a 1, para as três temperaturas estudadas. Também, ao se comparar a quantidade adsorvida no equilíbrio calculada ($Q_{e\text{ teórico}}$) e a quantidade adsorvida no equilíbrio obtida nos experimentos ($Q_{e\text{ experimental}}$), o valor calculado que mais se aproxima do experimental foi o determinado pelo modelo de pseudossegunda ordem.

Os valores de k_2 para o adsorvente pinus demonstram tendência de aumento com o aumento da temperatura, o que indica que a elevação

Tabela 2 - Parâmetros calculados por modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich.

Pinus							
Temperatura	Langmuir				Freundlich		
	$Q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R^2	R_L	n	K_f (L mg ⁻¹)	R^2
15°C	37	0,020	0,993	0,31	1,8	1,264	0,874
25°C	39	0,054	0,996	0,16	2,2	0,390	0,914
35°C	47	0,029	0,997	0,22	2,0	0,512	0,939
Bambu							
Temperatura	Langmuir				Freundlich		
	$Q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R^2	R_L	n	K_f (L mg ⁻¹)	R^2
15°C	26	0,036	0,991	0,19	2,4	0,477	0,957
25°C	22	0,108	0,994	0,07	2,6	0,366	0,906
35°C	38	0,041	0,990	0,16	2,4	0,316	0,906

$Q_{\text{máx}}$: quantidade máxima adsorvida (mg g⁻¹).

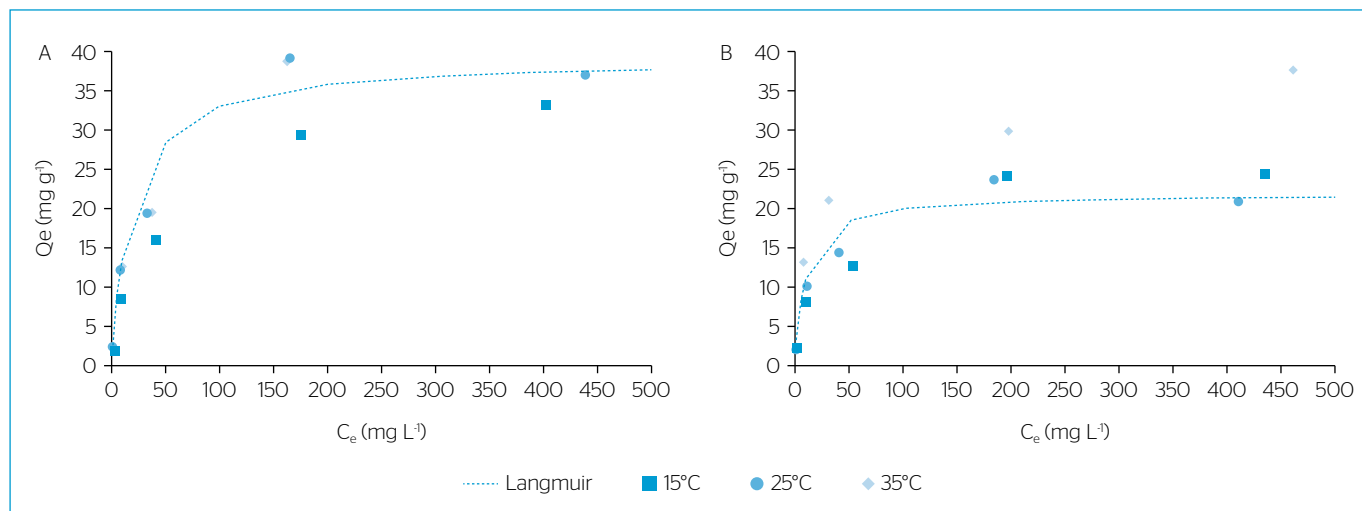


Figura 2 - (A) Isoterma de adsorção do azul de metileno em pinus; (B) isoterma de adsorção do azul de metileno em bambu.

da temperatura propicia maior velocidade do processo de adsorção. Assim como é possível observar, que na Tabela 3 há aumento da quantidade adsorvida com a elevação da temperatura no início do processo. Os valores de k_2 determinados para o bambu não permitem afirmar qual o comportamento diante do aumento da temperatura, possivelmente devido ao pH escolhido para aplicação nos ensaios, que não permitiu o melhor desempenho desse adsorvente.

Góes (2013) testou serragem de palha de carnaúba para adsorção do AM. Aplicando a concentração de 100 mg L^{-1} , a 25°C e pH 6, obteve-se $Q_{e \text{ experimental}}$ de $22,8 \text{ mg g}^{-1}$, maior que o Q_e obtido nos ensaios realizados para os adsorventes pinus e o bambu (16 mg g^{-1}). O valor obtido neste estudo pode estar relacionado à granulometria aplicada ($0,045$ a $0,212 \text{ mm}$), diferente da granulometria da palha de carnaúba ($0,088$ a $0,177 \text{ mm}$).

O aumento da adsorção com a elevação da temperatura indica um processo endotérmico. Esse fato pode estar relacionado à ocorrência da

dilatação dos poros dos adsorventes, que propicia o aumento da capacidade adsorviva dos mesmos. Além disso, a elevação da temperatura aumenta o grau de agitação das moléculas de adsorvato, o que pode consequentemente possibilitar um maior contato com o adsorvente e promover maior adsorção (ALMEIDA *et al.*, 2009).

Termodinâmica de adsorção

A fim de analisar a influência da temperatura no processo de adsorção do AM nos adsorventes pinus e bambu, foram construídos os gráficos de Arrhenius e Eyring (Figura 3).

De acordo com os dados obtidos por meio da Figura 4 e usando a Equação 7, as energias de ativação termodinâmica de cada adsorvato foram calculadas e apresentadas na Tabela 4. Por meio da Equação 8, obteve-se a energia de ativação de Gibbs calculada a uma temperatura de 25°C .

Seguindo a mesma tendência, o coeficiente de correlação obtido para o pinus pode ser considerado razoável ($0,8$), diferentemente do

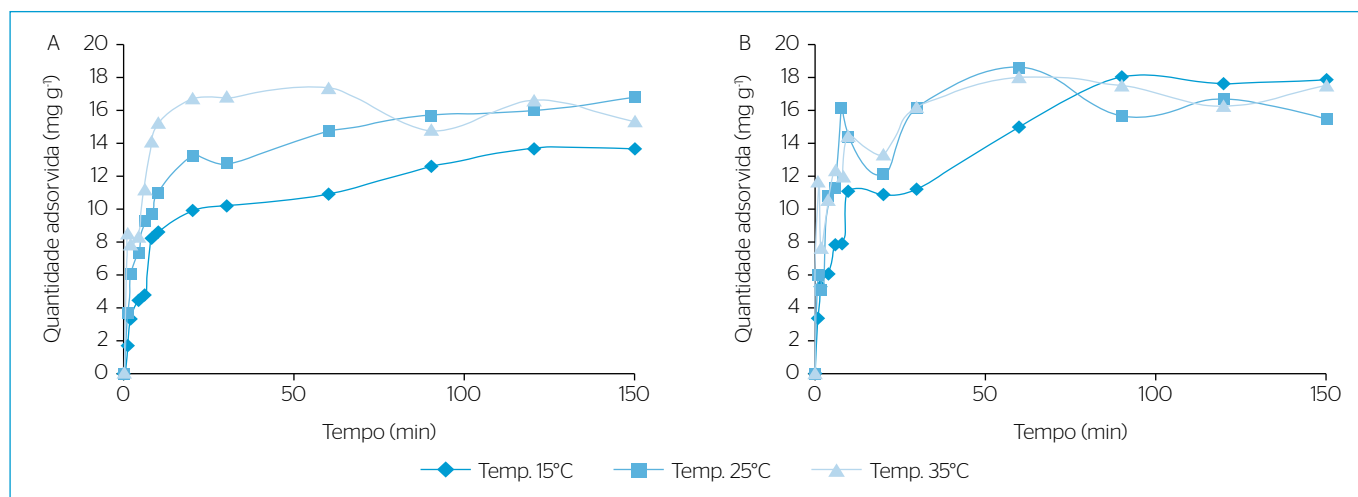


Figura 3 - Cinética de adsorção do azul de metileno: (A) pinus; (B) bambu.

Tabela 3 - Parâmetros cinéticos para adsorção do azul de metileno.

Pinus							
Temperatura	$Q_{e \text{ experimental}}$ (mg g ⁻¹)	Pseudoprimeira ordem			Pseudossegunda ordem		
		k_1 (min ⁻¹)	$Q_{e \text{ teórico}}$ (mg g ⁻¹)	R^2	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	$Q_{e \text{ teórico}}$ (mg g ⁻¹)	R^2
15°C	14	0,028	9,95	0,946	0,008	14,27	0,995
25°C	16	0,023	9,58	0,907	0,010	16,98	0,998
35°C	15	0,022	5,23	0,258	0,088	15,85	0,995
Bambu							
Temperatura	$Q_{e \text{ experimental}}$ (mg g ⁻¹)	Pseudoprimeira ordem			Pseudossegunda ordem		
		k_1 (min ⁻¹)	$Q_{e \text{ teórico}}$ (mg g ⁻¹)	R^2	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	$Q_{e \text{ teórico}}$ (mg g ⁻¹)	R^2
15°C	18	0,029	13,60	0,985	0,005	18,87	0,991
25°C	16	0,027	8,90	0,659	0,039	16,18	0,994
35°C	17	0,017	7,10	0,608	0,023	17,45	0,997

k_2 : constante de equilíbrio de pseudossegunda ordem (g mg⁻¹ min⁻¹); Q_e : quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g⁻¹).

coeficiente obtido para a adsorção em bambu (0,5) (Tabela 4), que provavelmente sofreu a influência da diferença entre o pH do adsorvato e o pH do adsorvente, prejudicando o processo de adsorção do AM. A faixa de temperatura (variação de 10°C) aplicada aos ensaios pode ter dificultado a distinção das curvas de adsorção das diferentes temperaturas.

A partir dos dados apresentados na Tabela 4 foi possível caracterizar a adsorção promovida pelo pinus como predominantemente química ($E_a > 60 \text{ kJ mol}^{-1}$), possivelmente por causa das reações ocorridas entre substâncias como a resina, que, mesmo após a lavagem, persistiram na superfície da madeira e podem ter reagido com o AM.

A adsorção provida pelo bambu fica exatamente no limiar entre a adsorção química e física ($40 < E_a < 60 \text{ kJ mol}^{-1}$), porém, em razão do baixo coeficiente de determinação para linearização, não é possível afirmar se o resultado de energia de ativação está correto. A energia de ativação de 60 a 800 kJ mol^{-1} caracteriza adsorção química. Para adsorção física, a energia de ativação varia de 5 a 40 kJ mol^{-1} (NOLLET *et al.*, 2003).

A ocorrência da adsorção química no bambu pode ser explicada pela presença de diversos extrativos nos tecidos celulares, como as ceras, o amido e as substâncias inorgânicas (LIESE, 1998).

Contudo, baixos valores de energia de ativação podem indicar processos de adsorção física, controlados por difusão intrapartícula e transporte de massa, que podem estar sendo influenciados pela baixa afinidade entre o adsorvato e o adsorvente (SCHECKEL; SPARKS, 2001).

Alta energia de ativação corresponde à alta dependência da constante de velocidade à temperatura. Ou seja, a cinética de adsorção do pinus é mais influenciada pela temperatura do que a do bambu. O fato de a

Tabela 4 - Parâmetros termodinâmicos de ativação[#].

Arrhenius				
Adsorvente	E_a (kJ mol^{-1})	A (s^{-1})	R^2	
Pinus	88,91	$1,25 \cdot 10^{15}$	0,82	
Bambu	54,24	$9,17 \cdot 10^{08}$	0,52	
Eyring				
Adsorvente	ΔH^* (kJ)	ΔS^* (J K^{-1})	ΔG^* (J K^{-1})	R^2
Pinus	86,44	35,79	75,77	0,81
Bambu	51,76	-81,64	76,09	0,50

[#]Parâmetros calculados para 25°C.

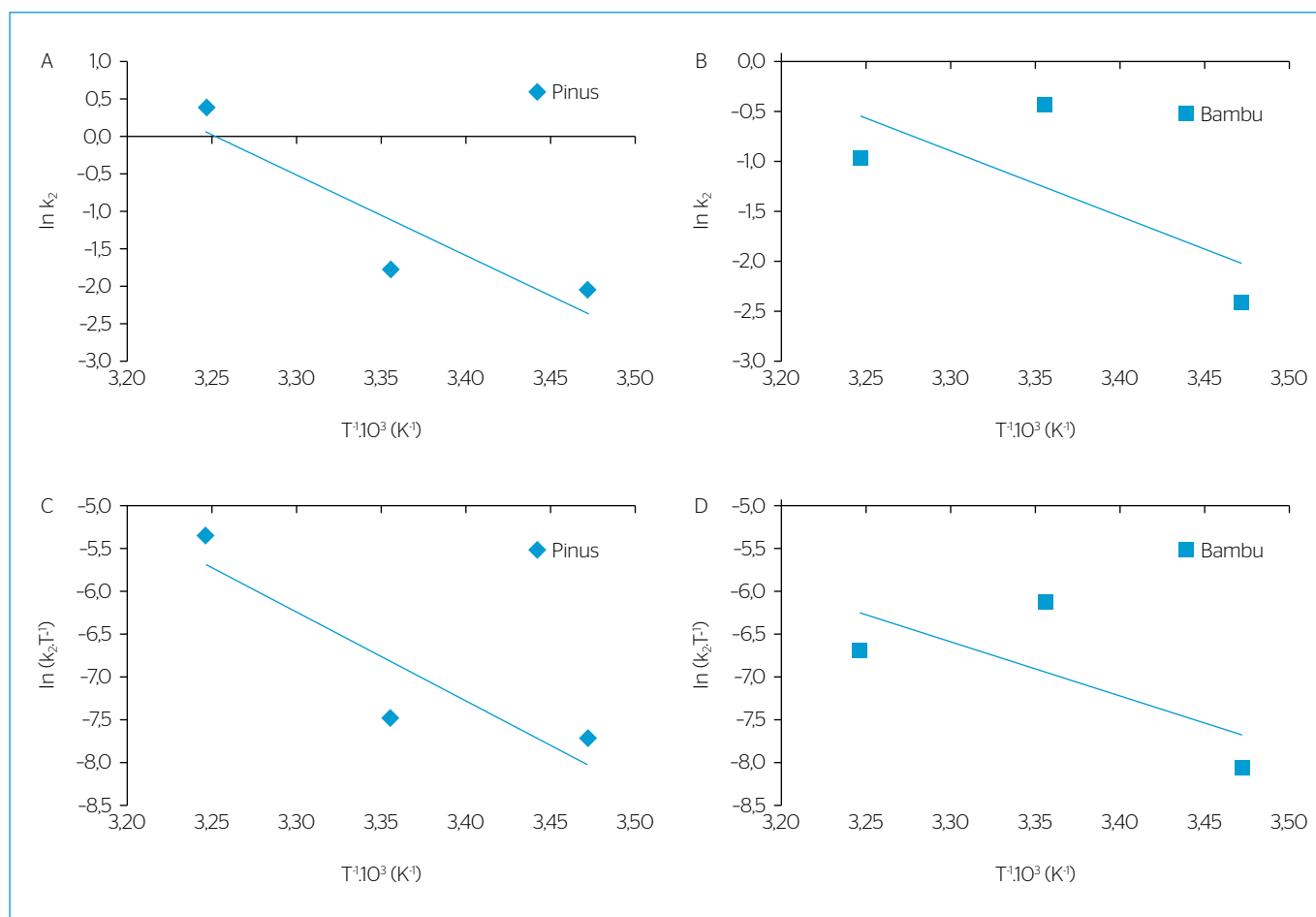


Figura 4 - Gráfico de Arrhenius para adsorção de azul de metileno: (A) pinus; (B) bambu; gráfico de Eyring para adsorção de azul de metileno: (C) pinus; (D) bambu.

energia de ativação ser positiva significa que com o aumento da temperatura ocorre o aumento da constante cinética (ATKINS; DE PAULA, 2006).

Os valores positivos (86,44 e 51,76 kJ) de entalpia de ativação (ΔH^*) sugerem que os processos de adsorção são endotérmicos. Os valores positivos (75,77 e 76,09 J K⁻¹) de energia livre (ΔG^*) sugerem que o processo não é espontâneo e necessita de energia para promover a adsorção. Com relação à entropia (ΔS^*), para o pinus obteve-se valor positivo (35,79 J K⁻¹), o que demonstra a espontaneidade do processo. Contudo, para o bambu, o valor negativo (-81,64 J K⁻¹) representa processo não espontâneo, porém conforme apresentado, o coeficiente de determinação ($R^2=0,5$) não permite a confirmação dos parâmetros termodinâmicos obtidos para a serragem de bambu.

CONCLUSÕES

O estudo de adsorção do corante AM revelou que a serragem do pinus e do bambu foi eficiente na remoção do AM.

Os dados de equilíbrio de adsorção foram mais bem ajustados às isotermas de Langmuir para ambos biossorventes, sendo o processo de adsorção favorável segundo o fator de separação (R_L) obtido pelos parâmetros de Langmuir.

Para os ensaios realizados com AM a 35°C em pH 6,5±0,5, a máxima capacidade adsorviva do pinus foi de 47 mg L⁻¹ e a do bambu, de 38 mg L⁻¹, demonstrando que a maior área superficial do pinus influenciou para obtenção da maior eficiência deste biossorvente.

A cinética de adsorção foi descrita mais precisamente pelo modelo de pseudosegunda ordem e pelo processo de adsorção entre o AM e *Pinus elliottii* (pinus), assim como entre o AM e o *Drepanostachyum falcatum* (bambu).

Segundo o modelo de Arrhenius, a energia de ativação obtida para o adsorvente pinus representa um processo de adsorção química. Quanto ao adsorvente bambu, não foi possível afirmar a natureza do processo, sendo necessários mais estudos.

Por fim, o pH das soluções de AM influenciou o processo de adsorção em razão da proximidade com o pH_{pcz} , principalmente para o bambu, que apresentava menor diferença (0,6±0,5). O pH aplicado nas soluções de azul de metileno foi de 6,5, enquanto o pH_{pcz} do pinus era de 4,9±5 e o do bambu, de 5,9±5. Essa escolha pode ter favorecido a adsorção do AM pelo pinus.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

FONTE DE FINANCIAMENTO

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq - Chamada Universal/MCTI/CNPq nº 14/2014).

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, C.A.P.; DEBACHER, N.A.; DOWNS, A.J.; COTTET, L.; MELLO, C.A. (2009) Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 332, n. 1, p. 46-53. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.12.012>
- ATKINS, P.; DE PAULA, J. (2006) *Physical chemistry*. 8. ed. Nova York: W. H. Freeman and Company, 1053 p.
- BHATTACHARYYA, K.; SHARMA, A. (2005) Kinetics and thermodynamics of Methylene Blue adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) leaf powder. *Dyes and Pigments*, v. 65, n. 1, p. 51-59. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2004.06.016>
- BRANDÃO, P.C. (2006) *Avaliação do uso do bagaço da cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados de petróleo, de efluentes*. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.
- CALVET, R. (1989) Adsorption of organic chemicals in soils. *Environmental Health Perspectives*, v. 83, p. 145-177. <https://dx.doi.org/10.1289%2Fehp.8983145>
- CAMARGO, M.S.; SCARDUELI, M.D.; SANTOS, N.L.; SANTOS, M.A.; KURZ, M.H.S.; GONÇALVES, F.F.; QUADRI, M.B.; LOPES, T.J. (2014) Utilização da pinha de pinus elliottii para a adsorção do herbicida diuron. In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, 10., 2014, Guarujá. *Anais...* Guarujá. Disponível em: <<http://www2.unifesp.br/home/diadema/eba2014/br/resumos/RO164-1.PDF>>. Acesso em: 24 fev. 2016.
- CARVALHO, W.; CANILHA, L.; FERRAZ, A.; MILAGRES, A.M.F. (2009) Uma visão sobre a estrutura, composição e biodegradação da madeira. *Química Nova*, v. 32, n. 8, p. 2191-2195. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000800033>
- CERVELIN, P.C. (2010) *Avaliação da remoção do corante comercial reativo azul 5G utilizando macrófita Salvinia sp.* Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade do Oeste do Paraná, Toledo.
- CRITTENDEN, J.C.; TRUSSELL, R.R.; HAND, D.W.; HOWE, K.J.; TCHOBANOGLIOUS, G. (2012) *MWH's Water Treatment Principles and Design*. 3. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc. 1901 p.

- DOĞAN, M.; ABAK, H.; ALKAN, M. (2009) Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: Kinetics, mechanism and activation parameters. *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, n. 1, p. 172-181. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.155>
- FOO, K.Y.; HAMEED, B.H. (2010) Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, v. 156, n. 1, p. 2-10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
- GÓES, M.C. de C. (2013) *Palha da Carnaúba (Copernicia cerifera) como removedor dos Corantes Azul de Metileno e Cristal Violeta*. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Química Analítica, Universidade Federal do Maranhão, São Luís.
- HÄHNER, G.; MARTI, A.; SPENCER, N.D.; CASERI, W.R. (1996) Orientation and electronic structure of methylene blue on mica: A near edge x-ray absorption fine structure spectroscopy study. *The Journal of Chemical Physics*, v. 104, n. 19, p. 7749-7757. <http://dx.doi.org/10.1063/1.471451>
- HO, Y.; MCKAY, G. (1999) A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 25, n. 3, p. 171-193. [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-3449\(98\)00053-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-3449(98)00053-6)
- HONORIO, J.F. (2013) *Emprego da casca de soja como adsorvente na remoção de corantes reativos têxteis*. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo.
- JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD (JIS). (1992) *Test methods for activated carbon - JIS K 1474*. Tóquio: Japanese Standards Association.
- KLOCK, U.; MUÑIZ, G.I.B.; HERNANDEZ, J.A.; ANDRADE, A.S. (2005) *Química da madeira*. Manual Didático. Disciplina de Química da Madeira. Curitiba: Universidade Federal do Paraná.
- KUMAR, K.V.; KUMARAN, A. (2005) Removal of methylene blue by mango seed kernel powder. *Biochemical Engineering Journal*, v. 27, n. 1, p. 83-93. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2005.08.004>
- LEICHTWEIS, W.A.; MÓDENES, A.N.; GERARDI, C. (2013) Levantamento dos dados cinéticos de adsorção do corante amarelo reativo BF 3R utilizando pseudocaule de bananeira (musa sp). In: ENCONTRO PARANAENSE DE ENGENHARIA E CIÊNCIA, 3, 2013, Toledo. *Anais...* Toledo. Disponível em: <<http://www.unioeste.br/eq/IIIepec/artigos/Trab10-Leichtweis%20et%20al.pdf>>. Acesso em: 24 fev. 2015.
- LIESE, W. (1998) *The Anatomy of Bamboo Culms*. Technical Report. Pequim: International Network for Bamboo and Rattan. 203 p.
- MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOT, P. (2005) *Units operations of chemical engineering*. Boston: McGraw Hill.
- MELEGARI, S.P. (2010) *Estudo do mecanismo de ação tóxica da saxitoxina e avaliação de sua adsorção em materiais alternativos para aplicação em sistemas de tratamento de água*. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- NOLLET, H.; ROELS, M.; LUTGEN, P.; VAN DER MEEREN, P.; VERSTRAETE, W. (2003) Removal of PCBs from wastewater using fly ash. *Chemosphere*, v. 53, n. 6, p. 655-665. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00517-4](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00517-4)
- OFOMAJA, A.E. (2008) Kinetic study and sorption mechanism of methylene blue and methyl violet onto mansonia (Mansonia altissima) wood sawdust. *Chemical Engineering Journal*, v. 143, n. 1-3, p. 85-95. https://www.researchgate.net/journal/1385-8947_The_Chemical_Engineering_Journal
- SCHECKEL, K.G.; SPARKS, D.L. (2001) Temperature Effects on Nickel Sorption Kinetics at the Mineral-Water Interface. *Soil Science Society of America Journal*, v. 65, n. 3, p. 719-728. <https://doi.org/10.2136/sssaj2001.653719x>
- SILVA, A.T. (2005) *Influência da temperatura na adsorção do corante azul de metileno utilizando serragem de Pinus eliottii como um adsorvente alternativo: um modelo para o tratamento de efluentes têxteis*. 36f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- SILVA, C.R.; GOMES, T.F.; ANDRADE, G.C.R.M.; MONTEIRO, S.H.; DIAS, A.C.R.; ZAGATTO, E.A.G.; TORNISIELO, V.L. (2013a) Banana peel as an adsorbent for removing atrazine and ametryne from waters. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 61, n. 10, p. 2358-2363. <https://doi.org/10.1021/jf304742h>
- SILVA, M. do S.P.; RAULINO, G.S.C.; VIDAL, C.B.; LIMA, A.C.A. de; NASCIMENTO, R.F. do. (2013b) Influência do método de preparo da casca do coco verde como biossorvente para aplicação na remoção de metais em soluções aquosas. *Revista DAE*, n. 193, p. 66-73. <http://dx.doi.org/10.4322/dae.2014.114>
- SISMANOGLU, T.; ERCAG, A.; PURA, S.; ERCAG, E. (2004) Kinetics and isotherms of dazomet adsorption on natural adsorbents. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 15, n. 5, p. 669-675. <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532004000500010>
- THOMAS, W.J.; CRITTENDEN, B. (1998) *Adsorption Technology and Design*. Amsterdam: Elsevier Science & Technology Books.
- YANG, R.T. (2003) *Adsorbents: fundamentals and applications*. Hoboken: John Wiley & Sons.
- YANG, X.; AL-DURI, B. (2005) Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 287, n. 1, p. 25-34. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.093>
- YUH-SHAN, H. (2004) Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*, v. 59, n. 1, p. 171-177. <https://doi.org/10.1023/B:SCIE.0000013305.99473.cf>
- ZUIM, D.R. (2010) *Estudo da adsorção de componentes do aroma do café (Benzaldeído e ácido acético) perdidos durante o processo de produção do café solúvel*. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba.