

Utilização do Resíduo de Erva-Mate como Material Adsorvente do Corante Azul de Metileno

M. T. Veit^{a,*}, S. Bedin^a, M. R. Fagundes-Klen^a, S. M. Palácio^a, G. C. Gonçalves^b

^aDepartamento de Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Rua da Faculdade, 645, Jardim La Salle, CEP: 85903-000 Toledo, PR, Brasil

^bUniversidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus de Toledo, Rua Cristo Rei, 19, Vila Becker, CEP 85902-490 Toledo, PR, Brasil

*marcia_veit@yahoo.com.br

Resumo: O resíduo de erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil) foi utilizado como um potencial adsorvente do corante azul de metileno em soluções aquosas. No processo de adsorção foram avaliados três diferentes tamanhos de partícula e de velocidade de agitação. O equilíbrio cinético foi estabelecido em torno de 350 minutos. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que melhor descreveu os dados cinéticos de adsorção do corante. Os dados de equilíbrio de adsorção do corante foram adequadamente representados pelo modelo de isoterma de Langmuir com um q_{\max} de 44,84 mg.g⁻¹ para a temperatura de 30°C. O resíduo de erva-mate demonstrou ser um adsorvente alternativo com potencial de remoção do corante.

Palavras-chave: resíduo de erva-mate; corante; azul de metileno; adsorção.

Using the Residue of Erva-Mate as Adsorbent Material of Methylene Blue Dye

Abstract: The residue of erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil) was used as a potential adsorbent to remove methylene blue in aqueous solutions. Three particle sizes and three agitation speeds were evaluated on the adsorption process. The kinetic equilibrium was reached about 350 minutes. The kinetic model of pseudo-second order was the one that best described the kinetic data of adsorption. The equilibrium data were better represented by Langmuir model with a q_{\max} of 44.84 mg g⁻¹ for a temperature of 30°C. The residue of erva-mate proved to be an alternative adsorbent with the potential to remove this dye.

Keywords: residue of erva-mate; dye; methylene blue; adsorption.

INTRODUÇÃO

Os corantes normalmente têm origem sintética e complexa estrutura molecular aromática, fato que os torna mais estáveis e de difícil degradação. Em torno de 10000 corantes estão disponíveis comercialmente, sendo utilizados largamente em produtos têxteis, papel, borracha, plástico, couro, cosméticos, fármacos e indústrias de alimentos [1].

Estes efluentes coloridos despejados em corpos receptores provocam sérios problemas nestas águas, aumentando a toxicidade e a demanda química de oxigênio (DQO). Deste despejo inadequado resultam também problemas quanto à penetração da luz o que afeta o fenômeno da fotossíntese prejudicando todo o ecossistema [1]. Dessa forma, efluentes contendo corantes necessitam de tratamento prévio antes de serem descartados no ambiente.

O corante azul de metileno ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) apresenta peso molecular de $373,9 \text{ g mol}^{-1}$ e tem aplicação na coloração de papel, tintura para cabelo, tingimento de algodão, madeira, seda e lã [1-3]. Embora o azul de metileno não seja extremamente perigoso, este corante pode causar alguns efeitos prejudiciais aos seres humanos quando submetidos à sua exposição aguda, tais como aumento dos batimentos cardíacos, vômito, icterícia, tetraplegia e necrose de tecidos [1, 3].

Com o propósito de diminuir o impacto dos corantes no ambiente, vários métodos têm sido investigados para sua remoção. Dentre os processos desenvolvidos cita-se a descoloração por oxidação catalítica, decomposição microbiológica ou enzimática e a adsorção [4].

O processo de adsorção é considerado o procedimento mais eficiente para a remoção de corantes sintéticos em efluentes industriais, consistindo na transferência do corante para uma fase sólida. O material adsorvente saturado de corante após o processo de adsorção pode ser encaminhado para a regeneração ou então condicionado de forma adequada em local seco [5].

O desempenho da adsorção é dependente da concentração de equilíbrio entre o adsorvente e o adsorbato, e da taxa em que essa transferência de massa ocorre no processo [6].

O carvão ativado por apresentar excelentes propriedades de adsorção atribuídas à sua elevada área superficial e estrutura porosa é considerado o adsorvente mais utilizado na remoção de corantes [5]. No entanto, o seu alto custo tem incentivado a busca de materiais adsorventes mais baratos, os quais não requerem muitos tratamentos prévios tais como os derivados de resíduos agrícolas ou de materiais naturais [1, 7, 8]. Diversos materiais adsorventes de baixo custo são relatados na literatura, podendo-se citar espigas de milho, girassol, cinzas, algas marinhas, lama vermelha, casca de resíduos orgânicos, galhos de samambaia, entre outros [9].

O palito de erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil) é um resíduo da erva-mate, proveniente da secagem e cancheamento das folhas [10]. Estudos apontaram o carvão produzido a partir do

resíduo de erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil) como bom adsorvente de contaminantes orgânicos em meio aquoso [11].

No processo de adsorção, o estudo da cinética é desejável, pois fornece informações sobre o mecanismo de adsorção, que é importante para a eficiência do processo [9]. Na adsorção sólido-líquido, o processo de transferência de soluto é geralmente caracterizado por uma transferência de massa externa (camada limite de difusão) ou difusão intrapartícula ou ambos [7]. O mecanismo para a remoção de corante por adsorção compreende as seguintes etapas: 1) Migração da maior parte do corante da solução para a superfície do material adsorvente; 2) Difusão do corante através da camada limite para a superfície do adsorvente; 3) Adsorção do corante em um sítio ativo na superfície do adsorvente; 4) Difusão intrapartícula do corante no interior da estrutura dos poros do adsorvente (pode ou não ocorrer) [9].

A capacidade de bioadsorção de um bioadsorvente depende de vários fatores, que incluem o tipo de bioadsorvente (espécie, idade), tipo de sorbato, presença de outros íons concorrentes e método de preparação de biomassa, juntamente com diversos fatores físico-químicos tais como temperatura, pH, concentração iônica, entre outros [9].

A variação da velocidade de agitação em reator batelada é geralmente usada para confirmar a ausência de significativa resistência externa [12]. A velocidade de agitação desempenha um papel importante em sistemas em batelada, pois afeta o filme da camada externa e a distribuição do soluto na solução [13].

As isotermas de adsorção são importantes no processo, pois descrevem como os adsorbatos interagem com os adsorventes [7].

Sendo assim, este trabalho teve por objetivo realizar experimentos cinéticos e de equilíbrio, em sistema batelada, para determinar o potencial do palito de erva-mate como material adsorvente na capacidade de adsorção do corante básico azul de metileno em soluções aquosas.

EXPERIMENTAL

Preparo do Adsorvente

O material adsorvente utilizado nos experimentos foi o palito de erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil) gentilmente cedido por uma empresa situada na região oeste do Paraná/PR. Os palitos de erva-mate foram submetidos à lavagem com água corrente para a remoção das partículas finas da erva-mate, seguido de sucessivos enxagues em água destilada. Posteriormente, este material foi seco em estufa por um período de 72 horas à temperatura de 40 °C. Depois de seco, o palito foi granulometricamente separado através do conjunto de peneiras de aberturas (12, 9 e 7

mesh). Os palitos de erva-mate com diâmetro médio de 1,7 mm, 2,4 mm e < 2,8 mm foram armazenados em embalagens plásticas a temperatura ambiente para posterior utilização nos experimentos.

Soluções de Azul de Metileno

As soluções de corante utilizadas nos experimentos cinéticos e de equilíbrio foram preparadas a partir da dissolução em água destilada do corante comercial catiônico Azul de Metileno (C₁₆H₁₈ClN₃S), produzido pela Vetec Química Fina. As concentrações requeridas foram preparadas a partir da solução estoque de 1000 mg L⁻¹.

Cinética de Adsorção - Influência da Velocidade de Agitação e do Tamanho de Partícula

A influência da velocidade de agitação do sistema no processo de transferência de massa da fase aquosa para a fase sólida e da granulometria do adsorvente palito de erva-mate sobre a capacidade de adsorção foram investigadas, utilizando-se soluções aquosas de concentração inicial de 150 mg L⁻¹ do corante azul de metileno sem correção de pH da solução. Ao término do experimento, o parâmetro pH também foi determinado, apresentando variação de valor entre 5,5 e 6,2 comparado ao pH médio da solução de 5,7 (branco).

Para avaliar a quantidade de corante adsorvida pelo palito de erva-mate nas três diferentes granulometrias (1,7, 2,4 e < 2,8 mm) e velocidades de agitação do sistema (20, 80 e 160 rpm) empregou-se as seguintes condições experimentais: 0,5 g (base seca) de adsorvente; 50 mL de solução de corante; temperatura controlada de 30 °C.

Os ensaios cinéticos foram realizados em sistema batelada, sendo retiradas alíquotas da solução em intervalos regulares de tempo. O valor do pH de cada amostra foi medido (DIGIMED DM-22) e também realizada a quantificação da concentração de corante em espectrofotômetro mono-feixe UV/Visível Shimadzu, no comprimento de onda de 664,5 nm. Os experimentos foram realizados em duplicata. A quantidade de corante adsorvida em cada intervalo de tempo por unidade de massa de adsorvente, q_t (mg g⁻¹) foi calculada pela equação:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) V}{m_s} \quad (1)$$

Em que, C₀ é a concentração inicial de corante (mg L⁻¹); C_t é a concentração de corante em cada tempo (mg L⁻¹), V é o volume de solução (L) e m_s (g) é a massa de adsorvente (base seca).

Para representar os dados experimentais cinéticos de adsorção do azul de metileno pelo palito de erva-mate, empregou-se os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem disponíveis na literatura.

Modelo de Pseudo-Primeira Ordem

A equação da taxa de Lagergren é a equação mais utilizada para a adsorção de um soluto de uma solução aquosa, sendo sua representação dada por [14]:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

Em que, q_t é a quantidade de corante adsorvido em um tempo t (min) (mg g^{-1}); q_e é a quantidade de corante adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}); k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}) e t é o tempo de contato (min).

Modelo de Pseudo-Segunda Ordem

A cinética de adsorção também pode ser dada por uma reação de pseudo-segunda ordem, representada por [15]:

$$q_t = q_e \frac{q_e k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (3)$$

Em que, k_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Os parâmetros (k_1 , k_2 , q_e) foram determinados utilizando-se o software Statistica para Windows®, o método de estimativa não linear Simplex e a função objetivo, soma do quadrado do erro (Observado – Predito)².

Isotermas de Adsorção

Os dados de equilíbrio foram obtidos em três distintas temperaturas (30 °C, 40 °C e 50 °C) em sistema batelada nas seguintes condições experimentais: 0,5 g (base seca) de palito de erva-mate de granulometria 1,7 mm; 50 mL de solução de corante azul de metileno; concentrações iniciais das soluções variando entre 5 e 700 mg L^{-1} ; velocidade de agitação de 160 rpm.

Após 24 horas de contato palito-corante, amostras da solução foram retiradas e a concentração do corante remanescente na solução determinada em espectrofotômetro mono-feixe UV/Visível Shimadzu, no comprimento de onda de 664,5 nm. Os experimentos foram realizados em duplicata. A capacidade de adsorção foi calculada usando a equação:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m_s} \quad (4)$$

Em que, C_e é a concentração de equilíbrio do corante na solução (mg L^{-1}).

Os dados de equilíbrio de adsorção obtidos fornecem informações sobre a capacidade máxima de adsorção do corante pelo material adsorvente, sendo representado pelos modelos de Langmuir e Freundlich.

Isoterma de Langmuir

O modelo de isoterma de Langmuir é simples, porém não considera a heterogeneidade do material, fato importante em sistemas reais [16]. Esse modelo é válido para adsorção monocamada em uma superfície com um número finito de sítios idênticos que são distribuídos homogeneamente sobre a superfície do adsorvente e representado por [2]:

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}} K C_e}{1 + K C_e} \quad (5)$$

Em que, $q_{\text{máx}}$ é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}) e K é a constante de equilíbrio de adsorção (L mg^{-1}).

Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich é uma equação empírica baseada na adsorção em uma superfície heterogênea, sugerindo que os sítios de ligação não são equivalentes e/ou independentes [2]. O modelo de Freundlich supõe que existem muitos tipos de sítios que atuam simultaneamente, cada um com uma energia livre de adsorção diferente, e que há uma grande quantidade de sítios disponíveis [17]. Esse modelo é representado por:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

Em que, K_F é a constante de equilíbrio da capacidade de adsorção (L mg^{-1}) e n é a constante da intensidade de adsorção.

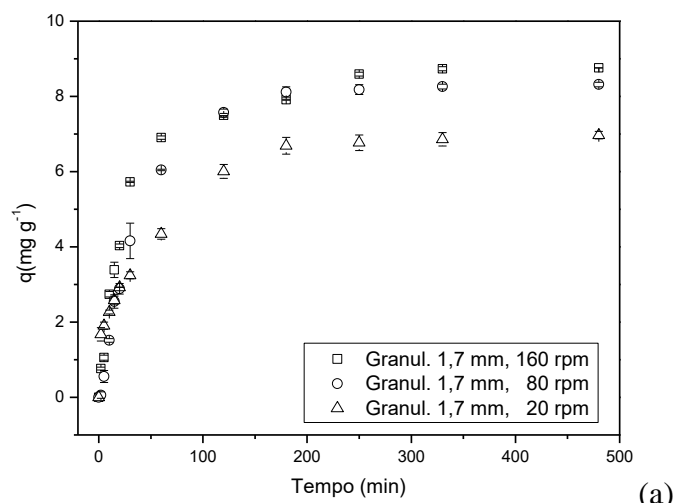
Os parâmetros foram determinados utilizando-se o software Statistica para Windows®, o método de estimativa não linear Simplex e a função objetivo, soma do quadrado do erro (Observado – Predito)².

RESULTADOS E DISCUSSÃO

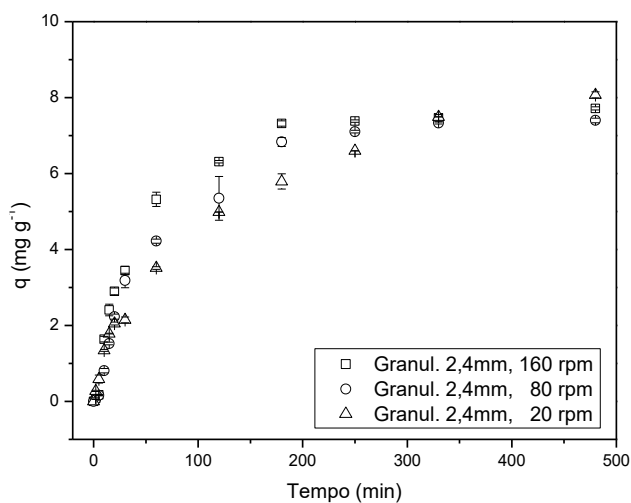
Cinética de Adsorção - Influência da Velocidade de Agitação e do Tamanho de Partícula

O efeito de três velocidades de agitação (20, 80 e 160 rpm) e três granulometrias (1,7, 2,4 e < 2,8 mm) foram investigados no estudo cinético de adsorção do corante azul de metileno

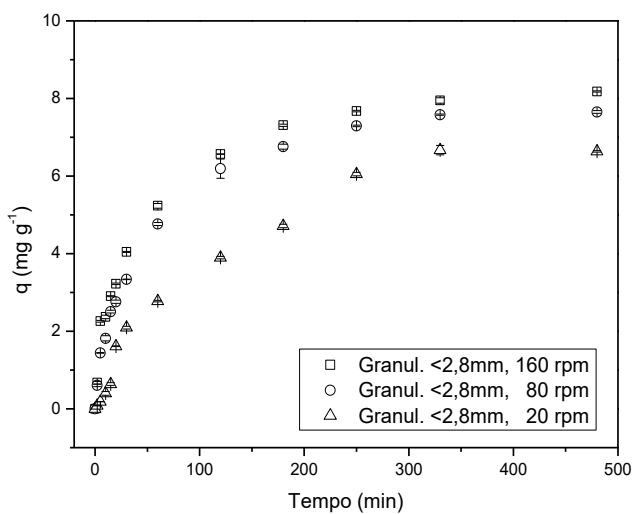
empregando o adsorvente palito de erva-mate. Os resultados obtidos para as diferentes condições experimentais são apresentados na Figura 1.



(a)



(b)



(c)

Figura 1. Cinética de adsorção do corante nas diferentes velocidades de agitação e granulometrias

do palito de erva-mate: (a) 1,7 mm; (b) 2,4 mm; (c) < 2,8 mm (T=30 °C, C₀= 150 mg L⁻¹)

Analisando-se a Figura 1(a), 1(b) e 1(c), observa-se para as condições experimentais investigadas de velocidade de agitação de 80 e 160 rpm um tempo de contato em torno de 350 minutos para a saturação do material adsorvente pelo corante azul de metileno. A remoção do corante pelo palito de erva-mate ocorreu de forma rápida no período inicial de contato e foi seguida de uma remoção mais lenta até alcançar o equilíbrio nos diferentes sistemas. A etapa mais lenta normalmente está associada a gradual redução de sítios ativos disponíveis no material adsorvente.

Vários estudos [7, 9, 12, 18, 19] reportaram para diferentes concentrações iniciais de corante, tempos de contato variando de 30 a 120 minutos para a adsorção do azul de metileno utilizando distintos materiais adsorventes.

Para a concentração inicial de corante azul de metileno de 150 - 300 mg L⁻¹ Hameed *et al.* [20] obtiveram um tempo de equilíbrio de 4 horas utilizando como material adsorvente resíduos do caule do abacaxi. Resultado este, semelhante ao tempo de 5,8 horas obtido no presente estudo para a concentração inicial de 150 mg L⁻¹ do corante para o palito de erva-mate.

Ressalta-se que na maior velocidade de agitação, bem como a medida que o tamanho da partícula diminuiu se verificou uma maior remoção do corante na cinética de adsorção, o que demonstra a influencia desses parâmetros na quantidade de corante removida. As porcentagens adsorvidas do corante azul de metileno são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Porcentagem de corante azul de metileno removida empregando o palito de erva-mate.

Granulometria (mm)	Rotação (rpm)	Remoção de corante (%)
1,7	20	69,63
	80	84,29
	160	88,50
2,4	20	69,06
	80	74,01
	160	76,19
< 2,8	20	58,44
	80	66,78
	160	70,86

Na Tabela 1, pode-se verificar nas três velocidades de agitação (20, 80 e 160 rpm), que os palitos de erva-mate com granulometria de 1,7 mm apresentaram o maior potencial de adsorção do corante estudado, isto é, superior a 69,63%. Fato semelhante foi relatado por Dogan *et al.* [9], quando obtiveram em torno de 75% de remoção do corante azul de metileno utilizando como

material adsorvente a menor granulometria (0-75 μm) da casca de avelã. Conforme os autores, com a redução do tamanho das partículas, a taxa de adsorção do corante aumenta, sendo associada à maior área de superfície.

Para partículas maiores do adsorvente, a resistência à difusão no transporte de massa é maior, pois o corante fica retido na superfície externa do material adsorvente, formando uma película impermeabilizante [9]. Devido a este fato, a maioria da superfície interna das partículas acaba não sendo utilizada no processo de adsorção, desperdiçando-se assim uma grande quantidade de adsorvente.

De acordo com Ozer *et al.* [2], o processo de adsorção está diretamente relacionado com a área superficial do adsorvente, a qual determina o tempo necessário para o transporte do corante até os sítios de adsorção. Portanto, o tamanho das partículas é um fator muito importante no processo e que afeta a capacidade de adsorção.

O aumento da quantidade de corante removida com o aumento da velocidade de agitação de 20 para 160 rpm pelo palito (Figura 1(a), 1(b), 1(c) e Tabela 1), pode ser atribuída ao fato que a baixa velocidade de agitação requer um maior tempo de contato para atingir o equilíbrio. Quando ocorreu um aumento da velocidade de agitação houve um melhor contato entre o corante e o adsorvente palito de erva-mate no sistema, resultando em um aumento na taxa de adsorção.

Observou-se que o tempo de contato empregado em torno de 480 minutos não foi suficiente para o sistema atingir o equilíbrio, principalmente para a menor rotação investigada de 20 rpm, conforme se pode observar na Figura 1 e Tabela 1.

Segundo Al-Ghouti *et al.* [12], se a transferência de massa das moléculas de corante for um fator importante no controle da taxa, a taxa de agitação tem efeito sobre a adsorção. Dessa forma, a quantidade de corante removida ser maior para a maior velocidade de agitação no sistema analisado, pode ser atribuída à diminuição da espessura da camada limite formada em torno dos palitos de erva-mate, criando uma pequena diferença entre a concentração de soluto na solução e na superfície da partícula.

Assim, pode ser notado que a adsorção do corante é mais rápida em 160 rpm, rotação esta que minimiza a resistência oferecida a película entre o seio do fluido e a partícula adsorvente, isto é, maximiza a taxa de transferência de massa do corante azul de metileno até as partículas de palito de erva-mate, tornando esta condição interessante para fins industriais.

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem foram utilizados com o intuito de determinar a taxa do processo de adsorção do corante azul de metileno. Os resultados da quantidade de corante removida por grama do adsorvente obtidas experimentalmente e as

constantes cinéticas dos modelos empregados para as diferentes velocidades de agitação e tamanho de partícula são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção do corante azul de metileno em diferentes velocidades de agitação e tamanhos de partícula do palito de erva-mate ($C_0 = 150 \text{ mg L}^{-1}$).

Rotação (rpm)	Granulometria (mm)	1,7	2,4	<2,8
20	Modelo Pseudo-primeira Ordem			
	k_1 (min^{-1})	0,027±0,005	0,010±0,002	0,008±0,001
	p-valor (k_1)	4,329E-04	1,001E-04	1,008E-05
	q_e (calc) (mg g^{-1})	6,648±0,336	7,583±0,399	6,823±0,327
	p-valor (q_e (calc))	5,989E-10	9,187E-10	3,414E-10
	q_e (exp) (mg g^{-1})	6,916	7,782	6,654
	R^2	0,927	0,976	0,983
	Função Objetivo	5,018	2,334	1,317
	Modelo Pseudo-segunda Ordem			
	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	0,005±0,001	0,001±0,0003	0,0009±0,0002
	p-valor (k_2)	1,943E-03	9,404E-04	1,969E-03
	q_e (calc) (mg g^{-1})	7,383±0,373	9,283±0,519	8,730±0,601
	p-valor (q_e (calc))	5,901E-10	1,759E-09	1,595E-08
	q_e (exp) (mg g^{-1})	6,916	7,782	6,654
R^2	0,956	0,989	0,987	
Função Objetivo	3,052	0,999	1,075	
80	Modelo Pseudo-primeira Ordem			
	k_1 (min^{-1})	0,022±0,0008	0,015±0,0014	0,022±0,003
	p-valor (k_1)	1,166E-11	4,586E-07	3,656E-06
	q_e (calc) (mg g^{-1})	8,251±0,081	7,267±0,198	7,246±0,221
	p-valor (q_e (calc))	1,039E-17	7,409E-13	2,577E-12
	q_e (exp) (mg g^{-1})	8,288	7,365	7,617
	R^2	0,998	0,989	0,979
	Função Objetivo	0,292	1,185	1,971
	Modelo Pseudo-segunda Ordem			
	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	0,003±0,0003	0,002±0,0003	0,003±0,0003
	p-valor (k_2)	7,540E-06	3,663E-05	8,239E-07
	q_e (calc) (mg g^{-1})	9,515±0,271	8,704±0,312	8,311±0,181
	p-valor (q_e (calc))	1,192E-12	1,480E-11	6,498E-14
	q_e (exp) (mg g^{-1})	8,288	7,365	7,617
R^2	0,990	0,991	0,994	
Função Objetivo	1,332	0,992	0,536	
160	Modelo Pseudo-primeira Ordem			
	k_1 (min^{-1})	0,035±0,003	0,021±0,002	0,027±0,004
	p-valor (k_1)	5,811E-08	6,637E-08	5,774E-05
q_e (calc) (mg g^{-1})	8,313±0,172	7,422±0,159	7,562±0,301	

p-valor (q_e (calc))	3,632E-14	5,429E-14	4,514E-11
q_e (exp) (mg g ⁻¹)	8,746	7,591	8,066
R ²	0,988	0,990	0,958
Função Objetivo	1,556	1,068	4,055
Modelo Pseudo-segunda Ordem			
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,005±0,0004	0,003±0,0003	0,004±0,001
p-valor (k_2)	4,374E-07	4,168E-06	3,777E-05
q_e (calc) (mg g ⁻¹)	9,277±0,183	8,586±0,231	8,499±0,267
p-valor (q_e (calc))	2,199E-14	6,352E-13	3,461E-12
q_e (exp) (mg g ⁻¹)	8,746	7,591	8,066
R ²	0,993	0,991	0,984
Função Objetivo	0,933	0,965	1,557

Na Tabela 2, se pode observar que ambos os modelos cinéticos avaliados apresentaram altos coeficientes de determinação ($R^2 > 0,927$) e baixos p-valor ($< 0,05$) para os parâmetros estimados. Além disso, os valores obtidos para a quantidade de corante removida experimental ($q_{e, \text{exp.}}$) estão próximos aos valores calculados pelos modelos ($q_{e, \text{calc.}}$). Considerando a conformidade entre os dados experimental e os valores preditos pelos modelos expressos pelo coeficiente de determinação (R^2), a escolha do modelo cinético mais adequado para descrever os dados experimentais foi baseado nos menores valores calculados para a função objetivo. Analisando os resultados obtidos para a função objetivo (Tabela 2) pode-se observar que os menores valores correspondem ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Assim, pode-se inferir que o modelo de pseudo-segunda ordem promove uma adequada representação dos dados cinéticos experimentais de adsorção do corante azul de metileno pelo adsorvente palito de erva-mate.

Vários autores tem apontado o modelo de pseudo-segunda ordem como o mais apropriado para descrever a cinética de adsorção do azul de metileno pelo adsorvente semente de papaia [7], diatomita [12], resíduos do caule do abacaxi [20], zeolita natural [21] e casca de trigo [22].

Na Tabela 2 de forma geral, pode-se notar que o valor da constante cinética do modelo de pseudo-segunda ordem, k_2 , diminui com o aumento do tamanho de partícula e aumenta com o aumento da velocidade de agitação do sistema.

Dentre todas as condições experimentais investigadas, observou-se que a velocidade de agitação do sistema de 160 rpm e o tamanho de partícula de 1,7 mm apresentou a maior capacidade de adsorção (88,50%) do corante azul de metileno pelo palito de erva-mate, correspondendo a uma remoção de 8,746 mg do corante/g de adsorvente ($q_{e, \text{exp.}}$).

Os resultados da modelagem cinética da adsorção do corante azul de metileno pelo adsorvente na melhor condição experimental de velocidade de agitação e granulometria é mostrada na Figura 2.

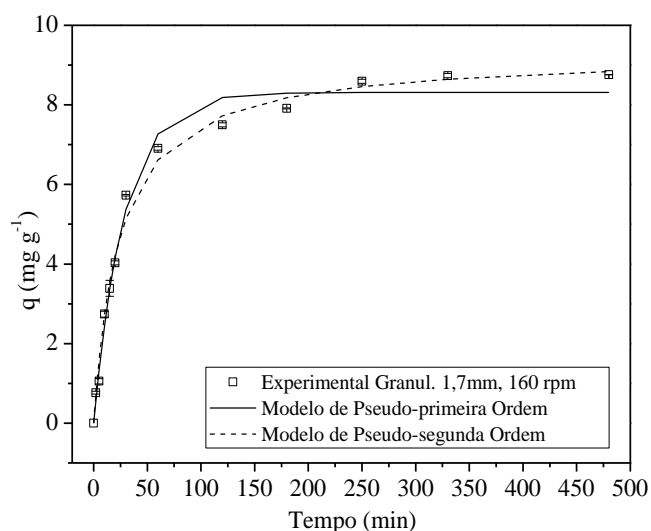
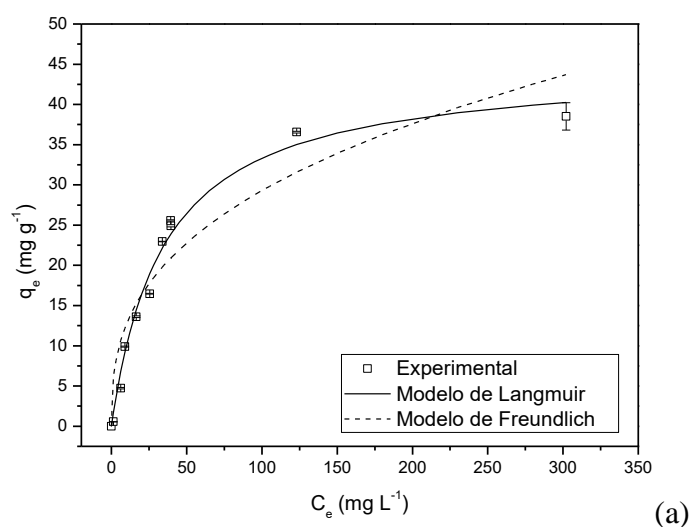


Figura 2. Dados experimentais e modelagem cinética da adsorção do corante pelo palito de erva-mate (160 rpm e granulometria de 1,7 mm)

Isotermas de Adsorção

Para o projeto de sistemas de adsorção se faz necessário a obtenção de dados de equilíbrio. Estes foram realizados em sistema batelada com intuito de obter a capacidade máxima de adsorção do corante azul de metileno pelo adsorvente palito de erva-mate nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C.

Os dados experimentais de equilíbrio obtidos nas melhores condições de velocidade de agitação e granulometria, nas diferentes temperaturas foram descritos utilizando os modelos de isotermas de Langmuir e de Freundlich. As constantes de adsorção referentes às Figuras 3(a), 3(b) e 3(c), bem como seus respectivos coeficientes de determinação (R^2) são apresentados na Tabela 3.



(a)

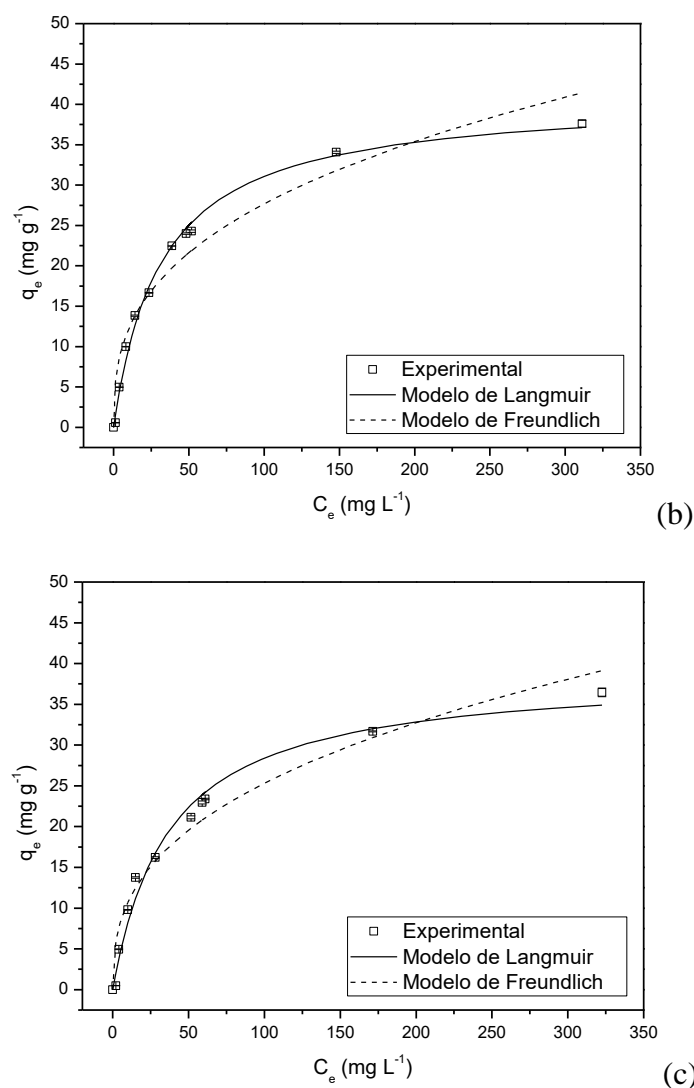


Figura 3. Isotermas de Langmuir e Freundlich para a adsorção do corante azul de metileno pelo palito de erva-mate: (a) 30 °C, (b) 40 °C, (c) 50 °C ($C_0 = 5 - 700$ mg L⁻¹, 160 rpm, 1,7 mm).

Na Figura 3(a), 3(b) e 3(c), verifica-se que a maior adsorção do corante azul de metileno usando o biossorvente palito de erva-mate ocorreu para a menor temperatura (30 °C), sendo equivalente a 55,81% da concentração inicial de 684 mg L⁻¹ de solução em pH 5,9.

Resultados semelhantes foram relatados por Hamdaoui [23] no estudo da adsorção do corante azul de metileno utilizando como material adsorvente serragem de cedro e tijolo moído e por Brito *et al.* [19], utilizando como material adsorvente a casca de castanha brasileira. As percentagens de remoção do azul de metileno obtidas por Hamdaoui [23] para ambos os adsorventes foi em torno de 97% da concentração inicial de 40 mg L⁻¹ (pH de 7 e temperatura de 20 °C). Brito *et al.* [19] obtiveram uma remoção do azul de metileno correspondente a 71,77% para a temperatura de 20 °C e 67,07% para a de 60 °C empregando uma solução de concentração inicial de 1100 mg L⁻¹ e pH de 6,5.

Segundo Hamdaoui [23], a maior remoção deste corante na menor temperatura avaliada é devido ao fato do processo de adsorção ser exotérmico e espontâneo, e pelo enfraquecimento das ligações entre as moléculas de corante e sítios ativos dos adsorventes para altas temperaturas.

Outros pesquisadores também obtiveram resultados de diminuição da adsorção de outros corantes com o aumento da temperatura da solução usando diferentes adsorventes [24 – 26].

Tabela 3. Parâmetros de equilíbrio em diferentes temperaturas para adsorção do corante azul de metileno pelo palito de erva-mate ($C_0= 5 - 700 \text{ mg L}^{-1}$; 160 rpm; 1,7 mm).

Isoterma de Langmuir	$T=30 \text{ }^\circ\text{C}$	$T=40 \text{ }^\circ\text{C}$	$T=50 \text{ }^\circ\text{C}$
q_{\max} (mg g ⁻¹)	44,844±1,905	40,899±1,089	38,921±1,842
p-valor (q_{\max})	2,152E-09	3,341E-11	5,588E-09
b (L mg ⁻¹)	0,029±0,003	0,032±0,003	0,027±0,004
p-valor (b)	8,519E-06	4,498E-07	6,216E-05
R ²	0,987	0,995	0,987
Função Objetivo	23,147	8,371	19,697
Isoterma de Freundlich			
K	5,529±1,310	5,387±0,996	4,569±0,719
p-valor (K)	2,232E-03	4,266E-04	1,317E-04
n	0,362±0,050	0,355±0,038	0,372±0,033
p-valor (n)	4,735E-05	6,107E-06	1,141E-06
R ²	0,901	0,948	0,959
Função Objetivo	176,574	83,115	59,123

Analisando-se os valores da adsorção do corante azul de metileno pelo palito de erva-mate apresentados na Tabela 3, percebe-se que o modelo de Langmuir apresenta maior remoção do corante para a menor temperatura avaliada (30 °C) sendo estimada em 44,84 mg de corante por grama de biossorvente. Essa constante de Langmuir, q_{\max} , representa a saturação da monocamada em equilíbrio.

Na Figura 3(a), 3(b) e 3(c), observa-se que os dados experimentais de equilíbrio foram melhor descritos pelo modelo de Langmuir, apresentando um coeficiente de determinação maior de 0,98 e menores valores para a função objetivo comparado ao modelo de Freundlich, conforme Tabela 3. O fato da isoterma de Langmuir ajustar melhor os dados experimentais pode ser associada a hipótese que o modelo assume distribuição homogênea dos sítios ativos sobre a superfície do adsorvente. Também as formas das curvas das isotermas de adsorção obtidas foram do tipo favorável e demonstraram uma grande afinidade do palito de erva-mate com as moléculas do corante azul de metileno.

A isoterma de Langmuir (Figura 3) indica que a capacidade máxima de adsorção aumenta com a diminuição da temperatura, sugerindo uma adsorção de natureza exotérmica. Weng *et al.*

[13] obtiveram um resultado semelhante quando estudaram a remoção do corante azul de metileno em soluções aquosas por adsorção em pó de folhas de abacaxi, utilizando uma faixa de temperatura de 4 a 54 °C.

Na Tabela 4 são apresentados os valores da capacidade máxima de adsorção do corante azul de metileno obtida para vários materiais adsorventes.

Tabela 4. Remoção de corante azul de metileno por diferentes adsorventes.

Adsorvente	T (°C)	q_{max} (mg g⁻¹)	Referencia
Casca de castanha brasileira	30	7,81	19
Casca de trigo	30	16,56	22
Casca de laranja	30	18,60	27
Casca de banana	30	20,8	27
Casca de arroz	30	40,59	28
Palito de erva-mate	30	44,84	Presente estudo

Apesar dos materiais adsorventes dispostos na Tabela 4 serem de origens diferentes, pode-se verificar que a capacidade máxima de adsorção do corante pelo palito de erva-mate é maior comparada aos demais adsorventes. Dentre suas inúmeras vantagens, o palito de erva-mate apresenta baixo custo, não exige pré-tratamentos, apresenta disponibilidade local e é um resíduo da produção de erva-mate.

De fato, este adsorvente pode ser considerado um material com promissor potencial de aplicação na remoção do corante azul de metileno de meios aquosos.

4. CONCLUSÃO

Neste estudo, avaliou-se o palito de erva-mate, que é um material com disponibilidade local e de baixo custo, para ser utilizado como um adsorvente alternativo na remoção do corante básico azul de metileno de soluções aquosas. Em relação à cinética de adsorção, as melhores condições de remoção do corante (88,50%, $q_e = 8,746 \text{ mg g}^{-1}$) obtidas experimentalmente, foram para a menor granulometria (1,7 mm) e para a maior velocidade de agitação (160 rpm). O equilíbrio de adsorção para 80 e 160 rpm foi atingido em torno de 350 minutos. A cinética de adsorção do corante foi descrita adequadamente pelo modelo de pseudo-segunda ordem, apresentando os menores valores para a função objetivo. O modelo de isoterma de Langmuir demonstrou um melhor ajuste dos dados experimentais de equilíbrio com uma capacidade máxima de adsorção de 44,84 mg g⁻¹. A adsorção

diminuiu com o aumento da temperatura. Os resultados obtidos indicam que o palito de erva-mate demonstra ser um promissor adsorvente na remoção do corante azul de metileno.

REFERÊNCIAS

- [1] B. H. Hameed, A. A. Ahmad, J. Hazard. Mater. 164 (2009) 870.
- [2] D. Ozer, G. Dursun, A. Ozer, J. Hazard. Mater. 144 (2007) 171.
- [3] H. Deng, J. Lu, G. Li, G. Zhang, X. Wang, Chem. Eng. J. 172 (2011) 326.
- [4] T. Robinson, B. Chandran, P. Nigam, Bioresour. Technol. 85 (2002) 119.
- [5] B. Royer, N. F. Cardoso, E. C. Lima, J. C. P. Vaghetti, N. M. Simon, T. Calvete, R. C. Veses, J. Hazard. Mater. 164 (2009) 1213.
- [6] A. Mannarswamy, S. H. Mcgee-Munson, R. Steiner, P. K. Anderson, Chemom. Intell. Lab. Syst. 97 (2009) 146.
- [7] B. H. Hameed, J. Hazard. Mater. 162 (2009) 939.
- [8] K. R. Ramakrishna, T. Viraraghavan, Water Sci. Technol. 36 (1997) 189.
- [9] M. Dogan, H. Abak, M. Alkan, J. Hazard. Mater. 164 (2009) 172.
- [10] M. Guiotoku, V. Lazaris, R. M. Dallago, W. L. E. Magalhães, Utilização de palitos de erva-mate na produção de painéis de aglomerado. Colombo/PR, 2008. Comunicado Técnico.
- [11] M. Gonçalves, M. C. Guerreiro, M. L. Bianchi, L. C. A. Oliveira, E. I. Pereira, R. M. Dallago, Ciênc. agrotec. 31 (2007) 1386.
- [12] M. A. Al-Ghouti, M. A. M. Khraisheh, M. N. M. Ahmad, S. Allen, J. Hazard. Mater. 165 (2009) 589.
- [13] C. H. Weng, Y. T. Lin, T. W. Tzeng, J. Hazard. Mater. 170 (2009) 417.
- [14] S. Lagergren, Handlingar. 24 (1898) 1.
- [15] Y. S. Ho, G. McKay, Process Saf. Environ. Prot. 76 (1998) 183.
- [16] S. Azizian, M. Haerifar, J. Basiri-Parsa, *Chemosphere* 68 (2007) 2040.
- [17] I. X. García-Zubiri, G. González-Gaitano, J. R. Isasi, J. Colloid Interface Sci. 337 (2009) 11.
- [18] M. Dogan, M. Alkan, A. Türkyilmaz, Y. Özdemir, J. Hazard. Mater. 109 (2004) 141.
- [19] S. M. O. Brito, H. M. C. Andrade, L. F. Soares, R. P. Azevedo, J. Hazard. Mater. 174 (2010) 84.
- [20] B. H. Hameed, R. R. Krishni, S. A. Sata, J. Hazard. Mater. 162 (2009) 305.
- [21] R. P. Han, J. J. Zhang, P. Han, Y. F. Wang, Z. H. Zhao, M. S. Tang, Chem. Eng. J. 145 (2009) 496.
- [22] Y. Bulut, H. Aydin, *Desalination* 194 (2006) 259.
- [23] O. Hamdaoui, J. Hazard. Mater. 135 (2006) 264.

- [24] J. M. Chern, C. Y. Wu, *Water Research* 35 (2001) 4159.
- [25] Y. S. Ho, G. McKay, *Chem. Eng. J.* 70 (1998) 115.
- [26] M. S. Chiou, H. Y. Li, *J. Hazard. Mater.* 93 (2002) 233.
- [27] G. Annadurai, R. Juang, D. Lee, *J. Hazard. Mater.* 92 (2002) 263.
- [28] V. Vadivelan, K. V. Kumar, *J. Colloid Interface Sci.* 286 (2005) 90.