

Adsorção de corante têxtil através do caule do *Sechium edule* (chuchuzeiro)

Débora Paulus Soares¹, Diego Dalmolini², Gabriel Rodrigo Engster³, Jediaél Burdião de Moura⁴, Juliano Maritan Amancio⁵, Luana Aparecida de Noronha⁶, Victor Hugo Graffunder de Oliveira⁷.

Resumo- O presente estudo teve como objetivo analisar a eficácia da utilização do caule de *Sechium edule* (chuchuzeiro) como adsorvente de azul de metileno, um corante amplamente utilizado na indústria têxtil. Para a obtenção dos resultados, o adsorvente devidamente tratado foi colocado em contato com soluções de diferentes concentrações sob condições de temperatura e agitação constantes. Os experimentos foram realizados a 25 °C, 45 °C e 65 °C, onde a partir do estudo das isotermas foram encontrados os valores 79,27 mg.g⁻¹, 72,91 mg.g⁻¹ e 75,53 mg.g⁻¹, respectivamente, para a quantidade máxima de corante adsorvida. Foi possível observar também que o aumento da temperatura interfere negativamente no processo, uma vez que os melhores resultados obtidos foram a temperatura de 25 °C.

Palavras-Chave: *Sechium edule*. Adsorção. Azul de Metileno.

Abstract- The present study aimed to examine the effectiveness of using *Sechium edule* (chayote) as adsorbent for methylene blue, a dye widely used in the textile industry. To obtain the results, the duly treated adsorbent was placed in contact with different concentrations solutions in conditions of constant temperature and agitation. The experiments were performed at 25 °C, 45 °C and 65 °C, and was found with the study of isotherms, the values 79,27 mg.g⁻¹, 72,91 mg.g⁻¹ and 75,53 mg.g⁻¹, respectively, for the maximum amount of dye adsorbed. It was also possible to observe that the increase in temperature adversely affects the process, since the best results were obtained at 25 °C.

Keywords: *Sechium edule*. Adsorption. Methylene Blue.

¹ Discente do IFSC – Campus Jaraguá do Sul, Curso Técnico em Química Integrado <deborapaulussoares@hotmail.com>

² Discente do IFSC – Campus Jaraguá do Sul, Curso Técnico em Química Integrado <diegosfs_sk8@hotmail.com>

³ Discente do IFSC – Campus Jaraguá do Sul, Curso Técnico em Química Integrado <gabrielrodrigoengster@live.com>

⁴ Discente do IFSC – Campus Jaraguá do Sul, Curso Técnico em Química Integrado <jediaelmoura@gmail.com>

⁵ Docente do IFSC – Campus Jaraguá do Sul, Licenciado em Química e Tecnólogo em Gestão Ambiental.
<juliano.maritan@ifsc.edu.br>

⁶ Discente do IFSC – Campus Jaraguá do Sul, Curso Técnico em Química Integrado <luana23-noronha@hotmail.com>

⁷ Discente do IFSC – Campus Jaraguá do Sul, Curso Técnico em Química Integrado <victor.gdeoliveira@gmail.com>

1 Introdução

A adsorção é um processo amplamente utilizado atualmente no auxílio à despoluição de ambientes, seleção e separação de componentes, entre outras funções, e acontece pelo acúmulo de determinada substância líquida ou gasosa na superfície de um sólido (MOREIRA, 2004). Exemplos de ambientes líquidos poluídos são os efluentes resultantes de lavagens da indústria têxtil, que em sua maioria são compostos por água e corantes (SALGADO *et al*, 2009 *apud* PETERNEL. KOPRIVANAC, KUŠIĆ, 2006).

Os biossorventes são adsorventes de origem natural, sendo seu uso um dos métodos mais eficazes para redução dos gastos da remoção de corante dos efluentes, já que têm baixo custo, alta disponibilidade de obtenção, alta biodegradabilidade, capacidade de tratar corantes de altas concentrações, dentre outros fatores. (MÓDENES *et al*, 2011).

O *Sechium edule* está entre as 10 hortaliças mais consumidas no Brasil, sendo o país o maior produtor do mundo (FAYAD, 2013). A facilidade do cultivo do fruto também o torna interessante para o estudo das características adsorptivas, junto com o fato de que o mesmo produz o ano inteiro em lugares úmidos e geralmente é cultivado anualmente para manter a alta produção. Isso gera uma grande quantidade de caules do chuchuzeiro podados todo o ano (Hortas.info, 2014).

O azul de metileno (Fig. 1) é um corante básico, sendo assim solúvel em água e produtor de cátions coloridos em solução (GUARATINI; ZANONI, 2000). Na indústria têxtil, o azul de metileno é aplicado no tingimento de lã, algodão e seda (FABRÍCIO, 2010).

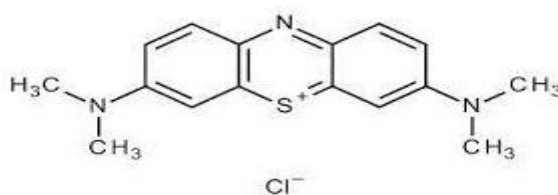


Figura 1 - Estrutura Molecular do Azul de Metileno. (MERCK MILLIPORE, 2014)

A utilização do *Sechium edule* como adsorvente de corante têxtil está ligada diretamente à economia da região do Vale do Itapocu, pois Jaraguá do Sul é um polo de indústrias têxteis e o segmento é responsável por 22% do PIB da cidade (SOUZA, 2012). Sendo assim, a cidade possui grande demanda de tratamentos de efluentes dessas indústrias, incluindo os corantes oriundos de ação antrópica, que têm restrições para suas quantidades em águas doces, conforme se observa no Art. 14 da resolução 357/05 do CONAMA (CONAMA, 2005).

O presente estudo teve como objetivo utilizar caule do *Sechium edule* enquanto biossorvente do corante azul de metileno, com o propósito de comparar sua capacidade máxima de adsorção com o carvão ativado comercial e outros adsorventes já estudados.

2 Material e Métodos

2.1 Utilização do Adsorvente

O caule do *Sechium edule* (chuchuzeiro) adulto foi podado e secou naturalmente por duas semanas. Foi então levado a estufa por 4 horas em temperatura de 60°C para esterilização e padronização da secagem. Já seco, o caule foi triturado em liquidificador comum, adquirindo um tamanho aproximado das partículas de 3 mm de comprimento e 1 mm de espessura.

Baseado na metodologia usada em outras pesquisas iniciou-se um processo de lavagem do material para a retirada das substâncias coloridas solúveis em água presentes no mesmo, com o intuito de impedir que essa coloração altere os resultados das análises necessárias. O material foi lavado com água a 60 °C durante 60 min com agitação constante (MACHADO e VOGEL, 2012). Após várias repetições do processo, verificou-se a dificuldade de extrair todas as substâncias.

Para acelerar o processo, substituiu-se o solvente por Etanol a 40 °C e o tempo da lavagem foi reduzido para 15 min (CAMARGO *et al*, 2012). Essa metodologia foi adotada após o grupo teorizar que a coloração provinha da clorofila da planta, e o Etanol tem afinidade com a mesma. Foram ao todo sete lavagens com água e quinze lavagens com Etanol.

Após as lavagens, o adsorvente foi levado à agitação nível um e temperatura 25 °C no Banho-Maria com Agitação (DIST, DI 950), onde permaneceu por uma hora. A absorbância da água medida ao final foi 0,02, lida no espectrofotômetro Bioespectro SP-22 UV/Vis. Esse valor se mostrou constante e considerando as absorbâncias medidas nos experimentos, está dentro da faixa de ruído do aparelho, que é de 0,5% (EQUISUL, Catálogo 10).

2.2 Adsorbato

Para realização dos experimentos, foi preparada uma solução mãe de azul de metileno com concentração $5 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ a partir do azul de metileno hidratado sólido pertencente ao laboratório de química do IFSC. Foi estabelecido então, a curva de calibração da solução, cujas medições foram feitas no espectrofotômetro UV/Vis Bioespectro SP-22 utilizando 665 nm como comprimento de onda da molécula de azul de metileno (ROSETTO *et al*, 2009) (Fig. 2).

Durante a realização dos experimentos, verificou-se a necessidade da utilização de concentrações mais altas para atingir o equilíbrio da isoterma. Foi então preparada uma

nova solução mãe $1 \times 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$. A curva de calibração dessa nova solução pode ser visualizada na Fig. 3.

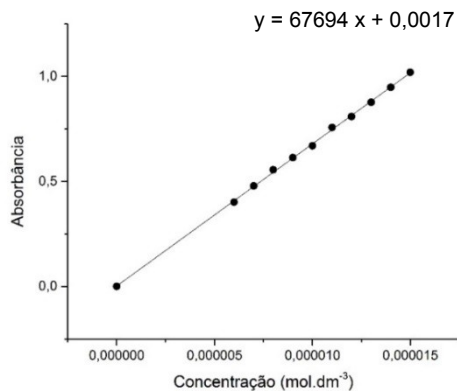


Figura 2 - Curva de Calibração da Solução de Azul de Metileno $5 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$

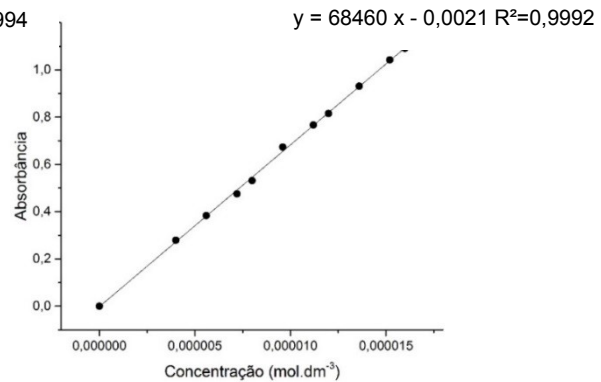


Figura 3 - Curva de Calibração da Solução de Metileno $1 \times 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$

Os experimentos foram realizados utilizando cinco concentrações diferentes do adsorbato, obtidas a partir da diluição da solução mãe. A Tabela 1 indica as concentrações.

Tabela 1 - Concentrações preparadas para os experimentos de adsorção.

$1 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$
$3 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$
$6 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$
$8 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$
$1 \times 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$

2. 3 Experimentos

Os experimentos foram realizados utilizando erlenmeyers com 0,5 g de adsorbente e 25 cm^3 de adsorbato. Os erlenmeyers foram levados a agitação nível 1 no Banho Maria com Agitação e alíquotas foram retiradas em intervalos de tempos pré-estabelecidos até o equilíbrio da reação (DUTTA *et al*, 2001, *apud* CHAKRABORTY *et al*, 2004). Foram utilizadas cinco concentrações diferentes de adsorbato e os procedimentos foram repetidos em três temperaturas: $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $45 \text{ }^\circ\text{C}$ e $65 \text{ }^\circ\text{C}$.

As alíquotas retiradas foram devidamente diluídas quando necessário, para que a absorbância medida ficasse entre 0,300 e 1,300. Foram então medidas no espectrofotômetro.

2.4 Tratamento Matemático dos Dados

Os valores de Absorbância (Abs) registrados nos experimentos foram utilizados junto à curva de calibração da solução (Fig. 2 e 3) para calcular a concentração (C) do

corante azul de metileno na fase líquida em cada intervalo de tempo (Eq. 1 e 2). Os dados foram trabalhados na planilha Microsoft Excel 2010 (Microsoft Windows 7®) e os gráficos plotados para os estudos cinéticos e de equilíbrio químico no software Origin® 9.1.

$$\text{Abs} = 67694 \cdot C + 0,0017$$

Equação 1 – Curva de Calibração Solução $5 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$.

$$\text{Abs} = 68460 \cdot C - 0,0021$$

Equação 2 – Curva de Calibração Solução $1 \times 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$.

As concentrações das alíquotas encontradas em cada experimento foram utilizadas em um gráfico da Concentração na Fase Líquida (C_e) X Tempo (t). A partir dessas informações, também foi possível construir gráficos da Concentração na Fase Sólida (Q_e) X (t). Através desses gráficos foi visualizado o tempo em que a reação atingiu seu equilíbrio. Com as concentrações em equilíbrio de todas as concentrações dos experimentos de uma mesma temperatura, foi plotado o Isoterma de Adsorção referente ao Equilíbrio Químico, um gráfico (Q_e)X (C_e). Esse gráfico permite saber o (Q_{max}), que é a quantidade máxima que o adsorvente pode adsorver (BALDISSARELLI, 2006).

Foram então aplicados nos dados as equações da Isoterma de Langmuir (Eq. 3) (LANGMUIR, 1918, *apud* CHAKRABORTY *et al*, 2004) e de Freundlich (Eq. 4) (FREUNDLICH, 1906, *apud* CHAKRABORTY *et al*, 2004). Feitos os gráficos, a equação que apresentou melhor reta identifica como ocorreu a deposição do adsorbato sobre o adsorvente e fornece a capacidade de adsorção do material (k).

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

Equação 3 – Isoterma de Langmuir.

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

Equação 4 – Isoterma de Freundlich.

Para determinar os parâmetros cinéticos os dados foram lançados nas equações de Cinética de Pseudo-primeira Ordem (Eq. 5) e de Pseudo-segunda Ordem (Eq. 6). O gráfico da equação que mais se aproximou de uma reta permite encontrar a constante de velocidade (k) da reação (BALDISSARELLI, 2006).

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln q_e - K_1 t$$

Equação 5 – Cinética de Pseudo-primeira Ordem.

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$$

Equação 6 – Cinética de Pseudo-segunda Ordem.

Por fim calcularam-se, com base nas três temperaturas em que o experimento foi realizado, parâmetros termodinâmicos. Através da Eq. 7 descobriu-se o ΔH°_{ads} da reação, que permite saber se a reação é química ou física. O comportamento na interface foi indicado pelo ΔS°_{ads} , também calculado por meio da Eq. 7. Por meio da Eq. 8, encontrou-se o ΔG°_{ads} que informa a respeito da espontaneidade da reação. (BRUM *et al*, 2008).

$$\ln K_e = \frac{-\Delta H^{\circ}_{ads}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^{\circ}_{ads}}{R}$$

Equação 7 – Linearização de van't Hoff.

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - T \cdot \Delta S^{\circ}_{ads}$$

Equação 8 – Relação Termodinâmica.

3 Resultados e Discussão

3.1 Experimentos de adsorção a 25 °C, 45 °C e 65 °C

As concentrações do corante na solução durante o processo de adsorção foram calculadas através das medidas de absorvância aplicadas à curva de calibração e, a partir delas, calculou-se a quantidade de corante em mols presente no adsorvente para cada intervalo de tempo. A Figura 4 mostra como a concentração de corante (C_t) na solução diminui conforme o tempo até chegar ao equilíbrio nas três temperaturas, e a Fig. 5 mostra a quantidade de corante no adsorvente (Q_t) com o passar do tempo, ambas para a concentração inicial de $1 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ na temperatura de 25°C.

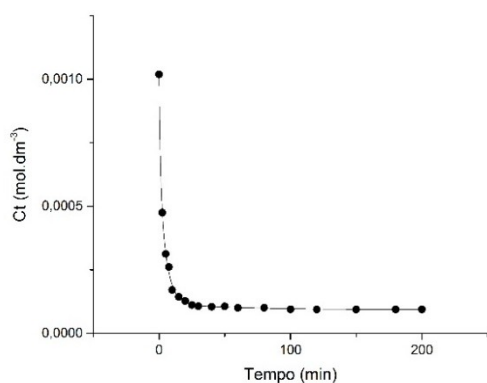


Figura 5 - Concentração de corante na solução versus o tempo a 25 °C para a concentração inicial de $1 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$.

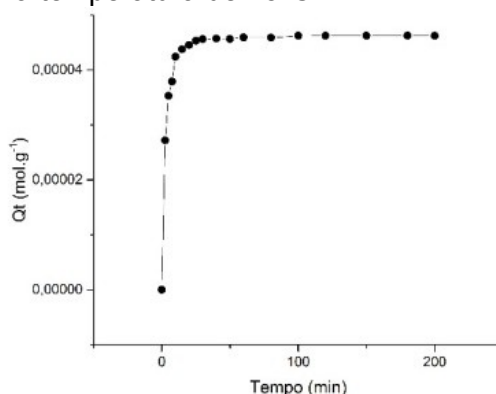


Figura 4 - Quantidade de corante adsorvido versus o tempo a 25 °C para a concentração inicial de $1 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$.

Os gráficos demonstram que a quantidade de corante adsorvida aumenta em função do tempo e a concentração na solução sofre o processo inverso, até o equilíbrio ser atingido, que é representado pelo caráter horizontal ao fim dos dois sistemas, o que começa aproximadamente a partir dos 30 minutos do processo de adsorção, sendo que processo prosseguiu de mesmo modo nas três temperaturas.

Os dados da quantidade adsorvida versus o tempo possibilitam encontrar a quantidade máxima de corante que o adsorvente pode adsorver, sendo esta

representada pelos valores no equilíbrio (Q_e), para cada uma das cinco soluções de diferentes concentrações iniciais com que se realizaram os experimentos nas três temperaturas. A Tabela 2 apresenta as concentrações iniciais de corante e suas quantidades de adsorção no equilíbrio (Q_e) nas três temperaturas.

Tabela 2 - Quantidade de corante adsorvido no equilíbrio com diferentes concentrações iniciais nas temperaturas de 25 °C, 45 °C e 65 °C.

C_0 (mol.dm ⁻³) x10 ⁻²	Q_e (mol.g ⁻¹) x10 ⁻⁴ 25°C	Q_e (mol.g ⁻¹) x10 ⁻⁴ 45°C	Q_e (mol.g ⁻¹) x10 ⁻⁴ 65°C
0,1	0,46229	0,34214	0,366203
0,3	1,272	1,10468	0,905693
0,6	1,96447	1,94006	1,57975
0,8	2,12168	1,95735	2,01578
1	2,07046	1,85135	2,00564

Pode-se observar que o aumento da concentração inicial faz com que o (Q_e) aumente, sendo que o mesmo atinge um limite máximo independentemente da temperatura. Observa-se também que o aumento da temperatura de 25°C para 45°C, fez com que o valor de (Q_e) diminuísse em todas as concentrações, porém com o aumento da temperatura para 65°C, pode-se perceber que o (Q_e) diminuiu nas três concentrações iniciais e aumentou nas duas últimas, sendo assim não se deve afirmar que o aumento da temperatura causa necessariamente um efeito negativo na capacidade de adsorção do adsorvente, mesmo obtendo melhores resultados a temperatura de 25°C.

3.2 Isotermas de adsorção

Com os dados obtidos nos experimentos de adsorção realizados nas três temperaturas, foi possível encontrar a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio (Q_e) e as concentrações no equilíbrio (C_e), para cada concentração inicial. A Figura 6 apresenta a isoterma de adsorção das três temperaturas, na qual se pode verificar que o maior valor de (Q_e) foi obtido na concentração inicial de 8×10^{-3} mol.dm⁻³ independentemente da temperatura em que o experimento foi realizado.

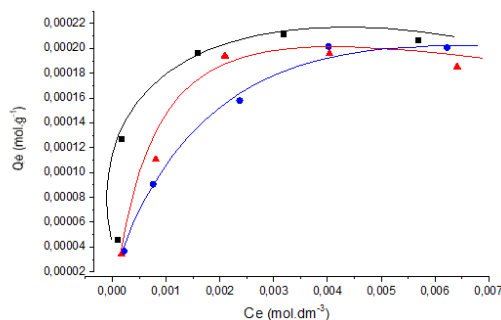


Figura 6 - Isoterma de adsorção do corante azul de metileno através do caule do chuchuzeiro a 25 °C (■), 45 °C (▲) e 65 °C (●).

Os dados da isoterma foram transplantados nos modelos de Langmuir e Freundlich, a fim de verificar em qual modelo a isoterma obtém o maior ajuste. As Figuras

7 e 8 representam a adequação dos valores de (Q_e) e (C_e) nas isotermas de Langmuir e Freundlich respectivamente na temperatura de 45°C.

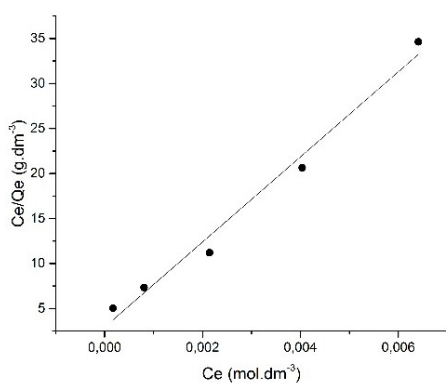


Figura 77 - Ajuste dos pontos da isoterma de adsorção a 45 °C no modelo de Langmuir.

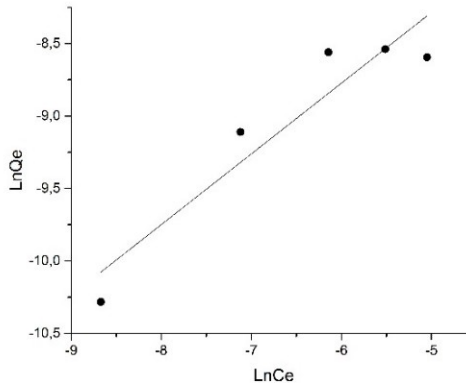


Figura 8 - Ajuste dos pontos da isoterma de adsorção a 45 °C no modelo de Freundlich.

A melhor adequação ocorreu na isoterma de Langmuir, uma vez que o coeficiente de correlação encontrado (R^2) correspondeu a 0,9842, enquanto a isoterma de Freundlich obteve um R^2 de 0,8888. O mesmo ocorreu para as demais temperaturas se compararmos o R^2 das isotermas de Langmuir e Freundlich.

A equação de Langmuir se baseia em um modelo teórico onde a máxima adsorção ocorre em uma monocamada saturada de moléculas de adsorbato na superfície do adsorvente, sendo energeticamente homogênea (NAMANE, 2005).

O modelo ainda propõe que a adsorção ocorre em sítios específicos que são igualmente disponíveis para adsorção (WALKER, 2001). Todos os sítios são equivalentes, tendo assim uma superfície uniforme. Na teoria, o adsorvente tem capacidade finita de adsorção (ÖZCAN, 2004), sendo que a capacidade máxima de adsorção é alcançada quando todos os sítios da superfície do adsorvente já possuem moléculas do adsorbato adsorvidas (ROBINSON, 2002).

A partir dos coeficientes angular e linear encontrou-se a constante (a_L) que se relaciona com a energia de adsorção e K_L que tem relação com a adsorvidade do adsorbato, além de ser um parâmetro utilizado para encontrar a entalpia de adsorção do processo. Ambas as constantes foram obtidas com a utilização da Eq. 3. Através da relação K_L/a_L , foi obtida a capacidade máxima de adsorção (Q). A Tabela 3 apresenta os valores de (a_L), (K_L) e o (Q) nas diferentes temperaturas.

Tabela 3 - Parâmetros da isoterma de Langmuir a 25 °C.

	a_L ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	K_L ($\text{dm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$Q_{\text{máx}}$ ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$) $\times 10^{-4}$
25°C	5170,33	1,121328	2,16877
45°C	1620,96	0,3427	2,11425
65°C	803,324	0,1981	2,46603

O valor de ($Q_{m\acute{a}x}$) calculado teve coerência com o valor de (Q_e) obtido experimentalmente apenas na temperatura de 25°C, e nas demais temperaturas houve certa discrepância entre os valores encontrados.

3.3 Cinética de adsorção

Dispondo da quantidade de corante adsorvida no caule do chuchuzeiro para cada intervalo de tempo (Q_t), foram representados graficamente os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para todas as temperaturas e em todas as concentrações iniciais, conforme os exemplos das Fig. 9 e 10 respectivamente, aplicando-se as Eq. 5 e 6, encontrando assim o modelo cinético que mais se adequa ao processo de adsorção.

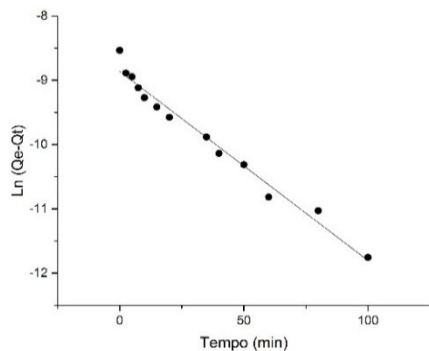


Figura 8 - Ajuste dos dados de adsorção segundo o modelo cinético de pseudo-primeira ordem a 25 °C para a concentração inicial de $1 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$.

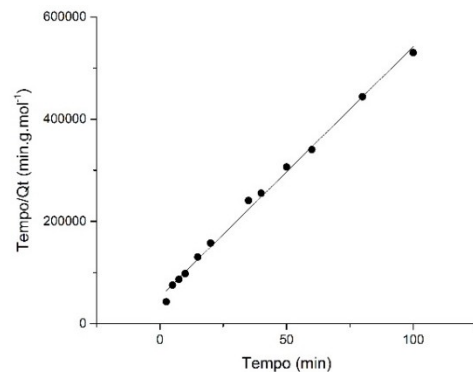


Figura 9 - Ajuste dos dados de adsorção segundo o modelo cinético de pseudo-segunda ordem a 25 °C para a concentração inicial de $1 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$.

O modelo cinético com melhores resultados foram os de pseudo-segunda ordem, se comparados os coeficientes de correlação (R^2) em todas as concentrações iniciais para todas as temperaturas. Com a utilização das retas obtidas foi possível encontrar a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (k_2) fazendo uma relação com o coeficiente linear da reta e o valor da quantidade adsorvida no equilíbrio (Q_e) obtido pelo coeficiente angular, sendo que o valor calculado para (Q_e) pode ser comparado com os valores obtidos experimentalmente. A Tabela 4 apresenta a constante de velocidade (K_2), (Q_e) experimental e (Q_e) calculado pela equação de cinética de pseudo-segunda ordem, sempre relacionados à concentração inicial de corante.

Tabela 4 - Parâmetros cinéticos de pseudo-segunda ordem para adsorção a 25 °C, 45 °C e 65 °C.

	C_0 (mol.dm ⁻³) x 10 ⁻³	R ²	K ₂ (g.mol ¹ .min ¹)	Q _e calculado (mol.g ⁻¹) x 10 ⁻⁴	Q _e experimental (mol.g ⁻¹) x 10 ⁻⁴
25 °C	1,018864	0,9996	1,6075 x 10 ¹³	0,486713	0,462289
	2,704937	0,992	6,35029 x 10 ¹¹	1,20718	1,272
	5,513439	0,9956	1,25116 x 10 ¹²	2,04336	1,96447
	7,419661	0,9902	1,56941 x 10 ¹²	2,22079	2,12168
	9,822342	0,9931	7,01856 x 10 ¹¹	2,35693	2,07046
	C_0 (mol.dm ⁻³)	R ²	K ₂ (g.mol ¹ .min ¹)	Q _e calculado (mol.g ⁻¹) x 10 ⁻⁴	Q _e experimental (mol.g ⁻¹) x 10 ⁻⁴
45 °C	0,000855726	0,999	2,7299 x 10 ¹³	0,347367	0,342137
	0,003017528	0,9941	1,8124 x 10 ¹²	1,25641	1,10468
	0,005973561	0,9907	4,3664 x 10 ¹¹	2,33503	1,94006
	0,007952819	0,9957	7,6552 x 10 ¹¹	1,94568	1,95735
	0,010114483	0,9965	6,2617 x 10 ¹¹	2,16525	1,85135
	C_0 (mol.dm ⁻³)	R ²	K ₂ (g.mol ¹ .min ¹)	Q _e calculado (mol.g ⁻¹) x 10 ⁻⁴	Q _e experimental (mol.g ⁻¹) x 10 ⁻⁴
65 °C	0,00095165	0,9948	3,7278 x 10 ¹³	0,35935	0,366203
	0,002572606	0,9986	3,05679 x 10 ¹²	0,964227	0,905693
	0,005528046	0,9926	5,19448 x 10 ¹¹	1,62496	1,57975
	0,008055069	0,9921	4,14479 x 10 ¹¹	2,05191	2,01578
	0,010233165	0,9908	5,85739 x 10 ¹¹	2,10908	2,00564

Analisando a tab. 4, pode-se verificar que o (Q_e) calculado a 25 °C é muito próximo do encontrado experimentalmente para as quatro primeiras concentrações, sendo que na última, apresenta uma grande variação. Também se pode perceber que a reação não segue uma sequência lógica de velocidade com o aumento da concentração inicial, conforme indicam os valores de K₂.

Diferentemente do ocorrido nos experimentos a 25 °C, para a temperatura de 45 °C os valores de (Q_e) experimental e (Q_e) calculado pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem não ficaram próximos em sua maioria. Já a constante de velocidade K₂ diminuiu com o aumento da concentração inicial. Na temperatura de 65 °C, os valores de (Q_e) experimental e calculado tiveram valores aproximados e as constantes de velocidade diminuíram com o aumento da concentração inicial de corante.

3.4 Parâmetros Termodinâmicos

A descrição do equilíbrio termodinâmico do processo de adsorção do corante azul de metileno no caule do chuchuzeiro se deu através da isoterma de Langmuir. Os parâmetros termodinâmicos: ΔH°_{ads} , ΔS°_{ads} e ΔG°_{ads} , foram calculados a partir da constante de equilíbrio (K_L) que foi obtida nas três temperaturas estudadas, uma vez que os dados obtidos nos

experimentos seguiram o modelo de Langmuir. A Figura 11 apresenta o gráfico de $\ln K_L$ versus $1/T$ de acordo com a Eq. 7 para o cálculo dos parâmetros termodinâmicos.

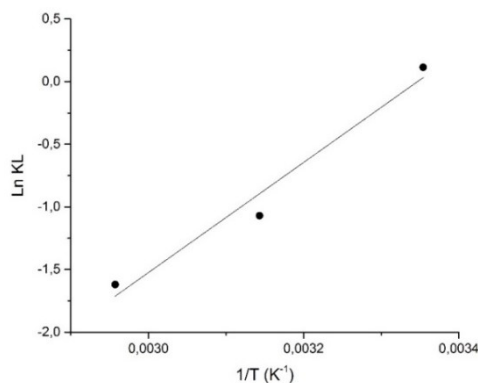


Figura 11 - Interpretação dos resultados de adsorção segundo a equação de Van't Hoff ($R^2 = 0,9704$).

Dispondo do coeficiente angular da reta, obteve-se o valor da entalpia de adsorção ($\Delta H^{\circ}_{\text{ads}} = -36,557 \text{ kJ.mol}^{-1}$). A entropia de adsorção ($\Delta S^{\circ}_{\text{ads}} = -122,35 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$). Utilizando os valores de $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ e $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$ dispostos na Eq. 8, calculou-se o valor da energia livre de adsorção ($\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$) para cada temperatura: $-79,19 \text{ J.mol}^{-1}$ para $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $2,368 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para $45 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $4,815 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para $65 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Como o valor de $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ encontrado foi negativo e menos do que 40 kJ.mol^{-1} , o processo de adsorção do corante azul de metileno no caule de chuchuzeiro tem natureza física e exotérmica.

O valor negativo para $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$ indica que a entropia diminuiu durante o processo de adsorção, indicando um processo com maior organização, diminuindo a aleatoriedade na interface sólido/solução.

O valor negativo para $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ na temperatura de $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ indica uma interação espontânea e favorável entre o caule do chuchuzeiro e o adsorbato e ocorre sem precisar de elevadas energias de ativação (DAI, 1998). Porém os valores positivos para as temperaturas $45 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $65 \text{ }^{\circ}\text{C}$ indicam que as interações entre adsorvente/adsorbato não ocorrem de maneira espontânea com o aumento da temperatura.

3.5 Comparação com Demais Adsorventes

Com os dados obtidos dos valores máximos de adsorção do azul de metileno com o biossorvente de caule de chuchuzeiro, pode-se compará-los com demais adsorventes encontrados em literatura. A Tabela 10 apresenta os valores de adsorção máxima (Q_e) de diversos adsorventes.

Tabela 10 – Comparação da capacidade de adsorção de alguns adsorventes.

Adsorvente	Q _{máx} (mg.g ⁻¹)	Referência
Carvão ativado comercial	232,6	SILVA, 2008
Pseudocaule da bananeira	105,00	MACHADO e VOGEL, 2013
<i>Caule de chuchuzeiro</i>	79,27	-
Castanha de caju	68,72	OLIVEIRA e SILVA, 2012
Casca de arroz	40,58	OLIVEIRA e SILVA, 2012
Papel apergaminhado (sulfite)	30,70	SCHOENBERGER, 2014
Bainha foliar da palmeira Real	27,50	DOMINGOS, 2013
Casca de banana	20,80	OLIVEIRA e SILVA, 2012
Borra de café	18,73	OLIVEIRA e SILVA, 2012
Casca de laranja	18,60	OLIVEIRA e SILVA, 2012
Casca de avelã	8,82	OLIVEIRA e SILVA, 2012
Caroço de damasco	4,11	OLIVEIRA e SILVA, 2012

Observa-se que o biossorvente de caule de chuchuzeiro obteve um resultado positivo em comparação aos demais adsorventes da literatura, tendo menor rendimento apenas em relação ao pseudocaule da bananeira e o carvão ativado. Porém, deve-se levar em consideração o custo do material e sua disponibilidade, a fim de determinar o custo-benefício da utilização do adsorvente em processos de tratamento de efluente.

4 Considerações Finais

A partir dos experimentos realizados, foi possível confirmar que o caule de chuchuzeiro apresenta propriedades adsorventes relevantes se comparado à adsorventes alternativos, porém não obteve resultados aproximados ao do carvão ativado comercial.

Como apresentado no presente estudo, pode-se observar que aumentando a concentração inicial do corante, aumenta-se também a capacidade de adsorção máxima (Q_e), porém tal aumento possui um limite, ou seja, depois de certa concentração inicial o (Q_e) não varia.

A cinética de adsorção que o adsorvente segue é a de pseudo-segunda ordem, baseado na comparação dos coeficientes de correlação R² dos dois modelos cinéticos.

A partir dos dados obtidos nos estudos em diferentes temperaturas, não se pode afirmar que o aumento da temperatura necessariamente diminui a capacidade máxima de adsorção, uma vez que para o (Q_e) encontrado para a temperatura de 65 °C foi superior ao encontrado na temperatura de 45 °C e inferior ao obtido nos experimentos a 25 °C.

Analisando as isotermas construídas, verifica-se que a quantidade máxima de corante adsorvida a 25 °C foi de 79,27 mg.g⁻¹, para os experimentos a 45 °C foi 72,91 mg.g⁻¹ e na temperatura de 65 °C 75,53 mg.g⁻¹.

Com os resultados do presente estudo pode-se concluir que para o caule do chuchuzeiro como adsorvente do azul de metileno, a melhor temperatura para se realizar a adsorção é a de 25°C, sendo 8×10^{-3} a concentração ótima para utilização como concentração inicial, e 30 minutos é o tempo médio para se alcançar o equilíbrio de adsorção. Contudo deve-se realizar outros estudos a fim de verificar viabilidade econômica da utilização do caule do chuchuzeiro como adsorvente alternativo.

5 Referências

BALDISSARELLI, Vanessa Zanon. **Estudo da adsorção do corante reativo preto 5 sobre carvão ativado: caracterização do adsorvente e determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos**. Dissertação de mestrado em química. Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2006.

BRUM, Sarah Silva et al. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 31, n. 5, 2008.

CAMARGO, Bruna et al. **Extração Da Clorofila E Adsorção Em Carvão Ativado**. Relatório apresentado à disciplina de Físico-Química Experimental I do curso de Engenharia Química. Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2012.

Catalogo 10, EQUISUL. Disponível em: <http://www.equisul.com/gerente/catalogos/10_.pdf>. Acesso em 06 nov. 2014.

CHAKRABORTY, Sourja et al. **Adsorption Study for the Removal of a Basic Dye Experimental and Modeling**. *Chemosphere*, v. 58, p. 1079-1086, 2005.

CONAMA (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE). **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento**. Resolução n. 357, de 17 de março de 2005.

DAI, Minguang. **Mechanism of Adsorption for Dyes on Activated Carbon**. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 198, p. 6-10, 1998.

DOMINGOS, Carol Maciel et al. **Remoção do corante azul de metileno de efluentes sintéticos utilizando como material bioadsorvente a bainha foliar da palmeira Real (*Archontophoenix alexandrae*)**. Artigo de Pesquisa, Conectando Saberes. Jaraguá do Sul, 2013.

FABRÍCIO, Tailena M. *et al.* **Produção de Biossurfactante e Biodegradação no Cultivo de *Geobacillus stearothermophilus* com Corante Azul de Metileno.** V CONNEPI – Congresso Norte-Nordeste de Pesquisa e Inovação, 2010.

FAYAD, Jamil Abdala; COMIN, Jucinei; BERTOL, Ildegardis. **O cultivo do chuchu.**

Sistema de Plantio Direto de Hortaliças (SPDH). Epagri. Boletim Didático nº 94. 2013

GUARATINI, Cláudia CI; ZANONI, Maria Valnice B. Corantes têxteis. **Química nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

HORTAS. **Como plantar chuchu.** Disponível em: <<http://hortas.info/como-plantar-chuchu>> Acesso em: 15/11/2014.

MACHADO, Clodoaldo; VOGEL, Gustavo. **Avaliação da Utilização do Pseudocaule da Bananeira como Material Adsorvente para a Remoção de Cor de Efluentes.** Pesquisa desenvolvida no IFSC Campus Jaraguá do Sul com recursos do Edital de Pesquisa nº 12/2012, da Pró-Reitoria de Pesquisa, Pós-Graduação e Inovação. Jaraguá do Sul, 2012.

MÓDENES, Aparecido Nivaldo *et al.* Utilização da macrófita egeria densa na biosorção do corante reativo 5G. **ENGEVISTA**, v. 13, n. 3, 2011.

MOREIRA, Cindy Silva. **Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos.** 2004. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz.

NAMANE, A. *et al.* Determination of the Adsorption Capacity of Activated Carbon made from Coffee Grounds by Chemical Activation with ZnCl₂ and H₃PO₄. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 119, p. 189-194, 2005.

OLIVEIRA, S. P.; SILVA, W. L. L. Modificação das características de adsorção do bagaço de cana para remoção de azul de metileno de soluções aquosas. **Scientia Plena**, v. 8, n. 9, p. 6, 2012.

ÖZCAN, A. Safa; ÖZCAN, Adnan. Adsorption of Acid Dyes from Aqueous Solutions Onto Acid-Activated Bentonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, p. 39-46, 2004.

ROBINSON, T.; CHANDRAN, B.; NIGAM, P. Effect of Pretreatments of Three Waste Residues, Wheat Straw, Corncobs and Barley Husks on dye Adsorption. **Bioresource Technology**, v. 85, p. 119-124, 2002-a.

ROSSETTO, Enéderson *et al.* Caracterização de argilas bentonitas e diatomitas e sua aplicação como adsorventes. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 32, n. 8, 2009.

SALGADO, Bruno César Barroso *et al.* **Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H₂O₂)**. Engenharia Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro, v. 14, p. 1-8, 2009.

SILVA, Vanésia Liane da *et al.* Preparação e Caracterização de Carvão Ativado Produzido a Partir de Resíduos do Beneficiamento do Café. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1048-1052, 2008.

SCHOENBERGER, Alexsandra M. R. *et al.* **Estudo da utilização de papel apergaminhado (sulfite) como adsorvente do corante azul de metileno**. Artigo de Pesquisa, Conectando Saberes, IFSC Campus Jaraguá do Sul. Jaraguá do Sul, 2014.

SOUZA, Magali Garcia Martins de. **Estratégias Competitivas no Setor Têxtil de Jaraguá do Sul, SC**. Trabalho de Conclusão. Pontifícia Universidade Católica do Paraná, 2012.

WALKER, G. M.; WEATHERLEY, L. R. Adsorption of Dyes from Aqueous Solution – the Effect of Adsorbent Pore Size Distribution and Dye Aggregation. **Chemical Engineering Journal**, v. 83, p. 201-206, 2001.

6 Agradecimentos

Agradecemos aos professores Clodoaldo Machado, Juliano Maritan e Giovani Pakusezewski, à técnica de laboratório Juciele Flores e aos estagiários Bruno Lützow, Eduarda Bueno, Ian Misael, Gustavo Vogel e Lucas Dal-Ri pela ajuda prestada durante a execução deste trabalho.

7 Responsabilidade de autoria

As informações contidas neste artigo são de inteira responsabilidade de seus autores. As opiniões nele emitidas não representam, necessariamente, pontos de vista da Instituição e/ou do Conselho Editorial do IF-SC.