

Materiais adsorventes produzidos a partir do resíduo da erva-mate para a adsorção de azul de metileno

Amanda Maciel Costa, Andreyra Ferreira Gamba, Bianca Celestino, Giovanna Pisetta, João Vitor Mezomo*, Maria Eduarda Bonatti e Pâmela Adrielle Meyer

Discentes do Curso Técnico em Química (Modalidade Integrado). Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina – Câmpus Jaraguá do Sul Centro.

*E-mail: joaovitormezomo@gmail.com

Elder Correa Leopoldino

Docente das Unidades Curriculares de Química Orgânica, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina – Câmpus Jaraguá do Sul Centro.

E-mail: elder.leopoldino@ifsc.edu.br

RESUMO - *A contaminação das águas por corantes relacionados à indústria têxtil é um agravante da poluição nos rios, assim como a baixa efetividade do tratamento dos seus efluentes. Todavia, estudos atuais relacionam a viabilidade da produção de materiais adsorventes a partir de resíduos agrícolas, para a adsorção destes corantes, destacando-lhes por seu melhor custo-benefício. A vista disso, relacionou-se o resíduo da erva-mate como potencial precursor de dois materiais adsorventes, carvão vegetal e celulose, propondo o reaproveitamento do resíduo gerado pela indústria brasileira, a qual produz 270 mil toneladas de erva-mate anualmente. Para isso, a metodologia consistiu na queima do resíduo da erva-mate para a obtenção do carvão e a extração da celulose pelo método Kraft, obtendo rendimentos de 16% e 8,2%, respectivamente, confirmados por espectros de IV com suas bandas características. Realizou-se ensaios de adsorção para a celulose com o corante azul de metileno utilizando UV-Vis, e as variáveis envolvidas foram a concentração, a massa e o tempo. Foram feitas regressões não lineares das isotermas de Langmuir e Freundlich, com a primeira obteve-se q_{max} de 5,667 e R_L entre 0,526-0,912, indicando que a adsorção é favorável. Já a segunda isoterma alcançou um n de 1,307, referente a heterogeneidade da superfície, e um K_F de 0,526. Para fins comparativos, foram feitos estudos de 24 h para celulose e carvão, atingindo 90% e 96% de eficiência, respectivamente, demonstrando maior eficiência do carvão.*

Palavras-chave: *Erva-mate (Ilex paraquariensis). Adsorção. Carvão. Celulose. Azul de metileno.*

ABSTRACT- *The contamination of the waters by dyes related to the textile industry is an aggravating factor of pollution in rivers, as well as the low effectiveness of treatment of its effluents. However, current studies relate to the viability of the production of adsorbent materials from agricultural waste, for the adsorption of these dyes, highlighting them by their better cost-benefit ratio. In view of this, the residue of yerba mate was related as a potential precursor of two adsorbent materials, charcoal and cellulose, a proposal for reuse of waste generated by the Brazilian industry, which produces 270 thousand tons of yerba mate*

annually. Therefore, the methodology consisted of burning the residue of the yerba mate in order to produce coal and the extraction of cellulose by the Kraft method, produce 16% and 8.2% of each, respectively, which was confirmed by IR spectra, showing their characteristic bands. Adsorption tests were conducted for cellulose with methylene blue dye using UV-Vis, and the variables involved were concentration, mass and time. Non-linear regressions were made from the Langmuir and Freundlich isotherms, in the first it was obtained a q_{max} of 5.667 and R_L between 0,526-0,912, indicating that the adsorption is favorable. The second isotherm reached an n of 1.307, referring to the heterogeneity of the surface, and a K_F of 0.526. For comparative purposes, 24 h studies were carried out for cellulose and charcoal, reaching 90% and 96% of efficiency, respectively, which demonstrates a higher efficiency by the coal.

Keywords: Yerba mate (*Ilex paraguariensis*). Adsorption. Charcoal. Cellulose. Methylene blue.

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, os problemas ambientais relacionados ao desenvolvimento industrial têm se agravado. Dentre eles, um dos principais problemas é a contaminação da água, ocasionada pelo descarte inadequado de rejeitos domésticos e industriais. A indústria têxtil é considerada um dos maiores agravantes da poluição das águas, uma vez que gera efluentes com altas taxas de corantes tóxicos e dificilmente degradáveis (TONIOLLO; ZANCA; WÜST, 2015).

Com o intuito de tratar estes efluentes são empregadas técnicas físicas, químicas e biológicas, como coagulação, floculação, precipitação química, decomposição biológica aeróbica e anaeróbica, processos oxidativos, entre outros. Entretanto, pesquisadores apontam que estes tratamentos são caros e não se mostram tão eficientes (FREIRE, 2000; RODRIGUES, 2004; VAZ, 2010).

Em alguns casos, até 80% dos corantes permanecem na água após o tratamento, podendo ocasionar uma série de perturbações no ecossistema aquático, como redução da ação fotossintética e eutrofização do meio, provocando distúrbios à saúde dos seres vivos, por serem cancerígenos e teratogênicos (SILVA, 2012; HE, 2013). Deste modo, buscam-se outras alternativas para a remoção de corantes dos efluentes, visando uma maior eficácia e custo-benefício, sendo a adsorção apontada por Peixoto *et al.* (2013) um método promissor.

Pesquisas na área de adsorção, como as feitas por Matos e Tarley (2003), propõem a utilização de resíduos agrícolas para a produção de materiais adsorventes, pois são matérias-primas baratas, facilmente obtidos em grandes quantidades. Estes resíduos abrangem partes de alimentos ou produtos de origem vegetal descartados, tal como Costa (2009) que produziu materiais adsorventes a partir da casca do arroz, enquanto Rocha *et al.* (2012) produziu a partir da fibra de coco.

Diversos estudos já foram realizadas utilizando o carvão ativado provindo de qualquer resíduo orgânico, porém para produzi-lo deve-se queimar o resíduo em atmosfera inerte e após isso a realização da ativação através de uma série de tratamentos químicos ou físicos, os quais agregam um maior valor ao material, tornando-o mais caro. Por conseguinte, uma alternativa é o uso do carvão vegetal para a adsorção, já que este não exige nenhum tratamento de ativação e possui uma elevada área superficial, além disso existem poucas pesquisas que estudam o seu potencial adsorptivo (DOS SANTOS *et al.*, 2017; PAZ, 2017, PRESTES; RODRIGUES; ROSSETO, 2016).

Não obstante, Oliveira *et al.* (2014) indicam que no Brasil 78% do carvão vegetal é produzido a partir de madeira nativa, o que acarreta em um enorme prejuízo ambiental, resultando no desmatamento de importantes áreas vegetais contidas no território nacional. Tendo isso em vista, a produção de materiais adsorventes utilizando rejeitos, como resíduos agrícolas, torna-se uma alternativa mais vantajosa, visto que com o reaproveitamento há a diminuição de problemáticas ambientais.

Segundo Pasinato (2003), dentre os resíduos agrícolas, a erva-mate mostra-se interessante, pois é um material barato e facilmente encontrado. Outrossim, essa matéria-prima é abundantemente consumida, gerando quantidades significativas de rejeito por ano, podendo ser utilizado para produção de materiais adsorventes, reaproveitando-o ao invés de descartá-lo, como para produção de carvão vegetal.

Ademais, outro material adsorvente que pode ser produzido a partir da erva-mate, e que se mostra eficiente na remoção de poluentes por ter uma boa adsorção, é a celulose, um polissacarídeo estrutural abundante na natureza. É de fácil obtenção e possui numerosas aplicações como agente dispersante, gelificante, emulsificador e utilizada principalmente na produção de papel. Segundo Madivoli *et al.* (2016), a celulose apresenta características consideráveis para adsorção, dentre elas estão a baixa densidade, alta resistência e grande biodegradabilidade, possuindo também estrutura fibrosa, grupos carboxila e abundância de grupos hidroxila que interagem com grupos funcionais para que a adsorção ocorra.

Por tudo que se precede, a pesquisa propõe a produção, estudo e comparação da capacidade dos materiais adsorventes, celulose e carvão vegetal, obtidos a partir do resíduo da erva-mate, para a adsorção do corante azul de metileno, visando a diminuição das problemáticas ambientais acarretadas por este.

2. METODOLOGIA

A metodologia da presente pesquisa está dividida em quatro etapas: pré-tratamento do resíduo vegetal (erva-mate), obtenção dos materiais adsorventes (carvão vegetal e celulose), caracterização desses materiais e ensaios de adsorção utilizando o corante azul de metileno como adsorbato. Para quantificação foi construída uma curva de calibração utilizando um espectrofotômetro de UV na região do visível com o comprimento de onda de 665 nm, no qual se tem a absorção máxima do azul de metileno. Através da curva (anexo 1),

obteve-se um R² de 0,998 e a Equação 1, a qual foi usada a partir do aplicativo OriginPro 8[®] para as conversões durante as análises.

$$C = \frac{abs - 0,0373}{179,404}$$

Equação 1

2.1 Pré-tratamento

Na etapa de pré-tratamento, 170 g de borra de erva-mate (resíduo doméstico) foram secos a 105 °C em estufa por 12 horas em um recipiente de alumínio, posteriormente esse material foi acondicionado em local e recipientes adequados .

2.2 Carvão vegetal

Optou-se pela produção de carvão sem ativação química e sem atmosfera inerte. Para a obtenção do carvão vegetal, 61,44 g de borra da erva-mate foram levados à mufla em cadinhos de porcelana com temperatura inicial de 150 °C, em uma rampa de aquecimento de 5 °C/min, até a temperatura de 500 °C. Foram retiradas amostras de erva-mate anterior e posterior a queima, visando verificar a eficiência da transformação do material com a espectroscopia na região do infravermelho.

2.3 Celulose

Para a obtenção da celulose, adaptou-se a metodologia proposta por Bica *et al.* (2009), a qual se inicia com três extrações por Soxhlet, utilizando-se solventes diferentes em cada, com 10 g de erva-mate e 150 mL de solvente: hexano, etanol e água, sequencialmente, resultando em 6 ciclos cada. O extrato sólido foi encaminhado à autoclave em uma solução aquosa de hidróxido de sódio 5% (m/v), com o volume suficiente para cobrir a amostra, onde manteve-se o processo a 1,3 atm e 121 °C, por 15 minutos.

Em seguida, a amostra foi filtrada, lavada com água deionizada e iniciou-se a etapa de purificação, adicionando 40 mL de peróxido de hidrogênio 30% (v/v), mantendo sob agitação por 30 minutos, repetindo o processo três vezes.

Após a remoção do peróxido de hidrogênio foram adicionados, concomitantemente, 20 mL de ácido acético 80% (v/v) e 20 mL de ácido nítrico 65% (v/v), repetindo o processo por três vezes, efetuando filtrações e lavagens com água deionizada ao fim de cada repetição. Por fim, realizou-se o branqueamento com 40 mL de peróxido de hidrogênio concentrado e 40 mL de hidróxido de sódio concentrado, repetindo-as de três a quatro vezes (conforme necessário), com filtragem e lavagem com água deionizada, levando para a secagem a 50 °C em estufa por 4 horas, ao término foi reservado uma pequena amostra para caracterização.

2.4 Análise dos materiais adsorventes

Os materiais adsorventes, carvão vegetal e celulose, foram caracterizados antes e após suas produções, bem como antes e após os ensaios de adsorção, utilizando a

espectroscopia na região do infravermelho ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier e reflectância total atenuada (FTIR - ATR), modelo Perkin Elmer Spectrum Two.

2.5 Ensaios cinéticos e de concentração

Utilizando uma solução padrão de $0,01 \text{ g.L}^{-1}$ de azul de metileno para os ensaios, realizaram-se ensaios cinéticos de adsorção para celulose, envolvendo massas de 25, 50, 100, 200 e 300 mg, mantendo volume fixo de 20 mL da solução sob agitação constante. As soluções foram analisadas em diferentes intervalos de tempo (1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 135, 150 e 180 min). Para quantificação, levou-se uma alíquota de cada amostra, em microtubos, à centrífuga por 2 min à uma rotação de 2500 rpm e o sobrenadante foi analisado em cubetas de vidro, utilizando um espectrofotômetro de UV-Vis, da marca Biospectro e modelo SP-22. Vale ressaltar que todos os ensaios foram feitos em triplicata.

Com os resultados do ensaio anterior, variou-se as concentrações em 1, 3, 5 e 10 mg.L^{-1} , mantendo a massa de adsorvente fixa de 200 mg para 20 mL de solução do corante. As amostras foram analisadas, repetindo o processo de quantificação do primeiro ensaio, em intervalos de 30 min até alcançar o tempo de equilíbrio destas.

Paralelamente, manteve-se, sob agitação constante, carvão vegetal e celulose em tubos distintos, com variações de massa entre 25, 50, 100, 200 e 300 mg em 20 mL de solução $0,01 \text{ g.L}^{-1}$ de azul de metileno para cada material. Dessa forma, realizaram-se leituras nos tempos de 24, 48, 72 e 96 h para cada massa de ambos os materiais. Por fim, os resíduos gerados na pesquisa foram descartados de acordo com as normas do laboratório do IFSC - Campus Jaraguá do Sul.

Os dados obtidos foram adaptados aos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich, utilizando o OriginPro 8 mas, para isso, adotou-se dois métodos estatísticos: o método linear ajustado pelos mínimos quadrados e o não linear. Com esses resultados, foi possível verificar qual método ajustava-se melhor aos dados obtidos e auxiliaria nos cálculos posteriores.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os rendimentos para a obtenção dos materiais adsorventes apesar de baixos, sendo 16% para o carvão vegetal e 8,2% para a celulose, apresentaram um aspecto visual condizente com o esperado. Para confirmar o produto, realizou-se análises por espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

3.1 Caracterização dos materiais adsorventes

Para caracterização dos materiais adsorventes, foram realizadas análises espectroscópicas na região do infravermelho. A análise da celulose foi empregada para verificar sua pureza, já para o carvão, as análises foram aplicadas com intuito de verificar a

conversão de matéria orgânica em carvão vegetal. Na Figura 1 pode-se visualizar o espectro da borra erva-mate seca, da celulose e do carvão vegetal, que foram sobrepostos com o intuito de verificar a eficácia dos métodos empregados para a obtenção dos materiais adsorventes.

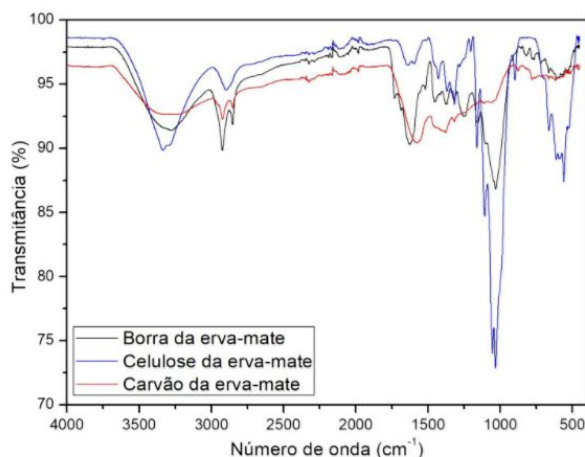


Figura 1. Espectro da erva-mate, celulose e carvão vegetal.

É possível identificar os grupos funcionais característicos da celulose. Com bandas de estiramento -OH na região de 3280 cm^{-1} , deformações angulares de -C-O de álcoois primários em 1005 cm^{-1} , estiramento assimétrico das ligações -C-O-C devido às vibrações de piranose em 1150 cm^{-1} , deformação angular de -CH em 1300 cm^{-1} . Além disso, há a presença de ligações β -glicosídicas entre unidades de glicose na região de 900 cm^{-1} , sendo essa banda marcadamente característica da celulose. Outrossim, estudos realizados por Andrade (s/d) para caracterização da celulose obtida do bagaço de cana de açúcar, apresentam as mesmas bandas identificadas, como os grupos hidroxílicos e as ligações β -glicosídicas.

No que concerne ao espectro do carvão vegetal, verifica-se a presença de matéria orgânica, resultado da não queima total da erva-mate. Com o aumento da temperatura, os grupos funcionais presentes na erva-mate degradam, porém esse processo ocorreu parcialmente, pois muitos grupos funcionais ainda estão presentes, como o grupo -OH na região de 3600 cm^{-1} e -CH em 2900 cm^{-1} . Concluindo assim que nem toda a matéria orgânica converteu-se em carvão vegetal (COSTA, 2017).

3.2 Materiais adsorventes

3.2.1 Carvão

Quando utiliza-se o carvão como material adsorvente é feita sua ativação, química ou física, com o objetivo de aumentar sua porosidade, geralmente o processo é realizado em atmosfera inerte e em altas temperaturas (FOO; HAMEED, 2011 *apud* RODRIGUEZ *et al*, 2013). Porém, nesta pesquisa a queima do resíduo da erva-mate foi feita sem sua ativação e, por isso, elevou-se a temperatura gradativamente, uma vez que aumentar a temperatura de forma brusca acarretaria a formação de cinzas e, conseqüentemente, perda do material. Em relação ao rendimento do carvão vegetal, obteve-se 16%, sendo este

considerado um valor baixo se comparado ao rendimento da queima de madeira da tese de Cardoso (2015), que seria 34,3% para a madeira úmida e 38,7% para a madeira seca.

Após a obtenção do material, foram realizados os ensaios de adsorção, baseando-se na interação entre o material adsorvente e o adsorbato, ou seja, carvão vegetal e azul de metileno. A interação ocorre por meio de uma adsorção física, fisissorção, que se estabelece através de interações hidrofóbicas (entre os grupos $-N(CH_3)_2$ e as paredes dos microporos), ligações de hidrogênio e interações $\pi-\pi$ (interações não covalentes entre anéis aromáticos) (HE *et al.*, 2013).

Além da interação entre carvão vegetal e o corante, durante os ensaios de adsorção foi possível observar que a solução de azul de metileno ($0,01 \text{ g.L}^{-1}$), inicialmente azul, apresentava uma coloração esverdeada após a adsorção. Esse fenômeno pode ser explicado pela interação do azul de metileno com a matéria orgânica ainda presente no material e que fora confirmado através das análises do espectro de infravermelho.

3.2.2 Celulose

Optou-se por extrair a celulose presente no resíduo da erva-mate a partir da técnica de Soxhlet, a qual consiste na interação entre os solventes e o extrato. Primeiramente, utilizou-se o hexano, pois este é um solvente apolar que tem maior interação com componentes apolares da amostra, por exemplo os lipídeos. Em seguida o etanol, pois apresenta um caráter polar, permitindo a extração de compostos com caráter similar, por exemplo os ácidos fenólicos e compostos aromáticos que estão presentes na estrutura da erva-mate (GUARISE; ZANDONÁ FILHO, 2016). Por fim, também adotou-se a água, pois é um solvente muito polar e tem afinidade com substâncias também muito polares, como as citadas anteriormente.

Após o estágio da autoclave, a amostra sólida apresentava uma coloração marrom, enquanto o líquido tornou-se preto, isso se deve a extração de compostos, como lignina e silicatos. O branqueamento foi realizado para impedir que possíveis impurezas influenciassem na adsorção. Este processo consiste em vários estágios, primeiramente, adota-se o uso do hidróxido de sódio para manter o meio alcalino e permitir que ocorra a etapa seguinte, na qual o peróxido de hidrogênio libera o ânion peridroxila e permite o branqueamento da celulose sem causar danos em sua estrutura (FILHO; SIQUEIRA, s/d).

Em seguida, é feita a lavagem ácida para retirar os possíveis íons metálicos presentes, como ferro (II) e manganês, pois estes podem danificar a estrutura da celulose. Por fim, é adicionado o peróxido de hidrogênio que, por sua vez, atua oxidando a estrutura dos componentes remanescentes, como cromóforos (extrativos da madeira) e lignina (FILHO; SIQUEIRA, s/d).

O rendimento com o processo foi de 8,2% de celulose, também considerado um rendimento baixo se comparado com o artigo de Bica *et al.* (2009), do qual o método foi adaptado, que obteve um rendimento de 80%, onde as diferenças estão somente no material utilizado, no caso a testa, chamada também de casca, de soja.

Com a obtenção do material adsorvente, foram realizados os ensaios de adsorção com a celulose e a solução de azul de metileno. A interação íon-dipolo entre o azul de metileno e a celulose é principalmente de natureza eletrostática, já que o corante é catiônico (Figura 2A) e a celulose (Figura 2B) possui grupos -OH. Também ocorrem ligações de hidrogênio entre os grupos -OH da celulose e os grupos $-N(CH_3)_2$ do corante (MOULIK; PALIT, 1999).

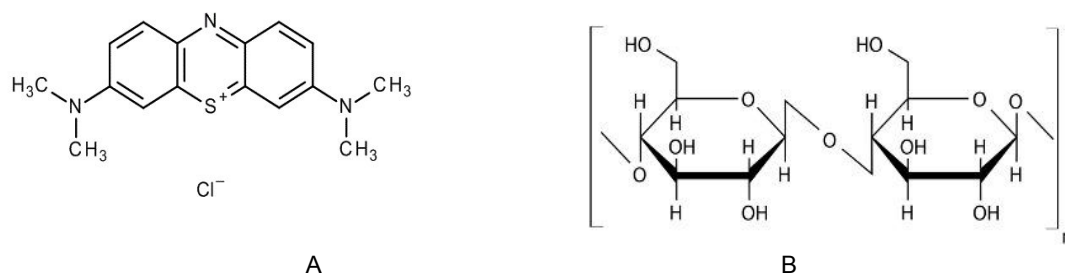


Figura 2. Estrutura química do corante azul de metileno (A) e estrutura química da celulose (B).
Fonte: Dominguini (2014) e Santos (s/d), respectivamente.

3.3 CINÉTICA

A cinética de adsorção é a taxa de remoção do adsorbato da fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa. Existem diversos fatores que influenciam na adsorção e em sua velocidade, e nesta pesquisa optou-se por estudar a concentração, o tempo e a massa do adsorbato (LIMA *et al.*, 2014). Pode-se visualizar na Figura 3 a cinética de adsorção da celulose com seu respectivo desvio padrão, levando em consideração as diferentes massas dos materiais adsorventes adotadas (25, 50, 100, 200 e 300 mg) pela variação do tempo.

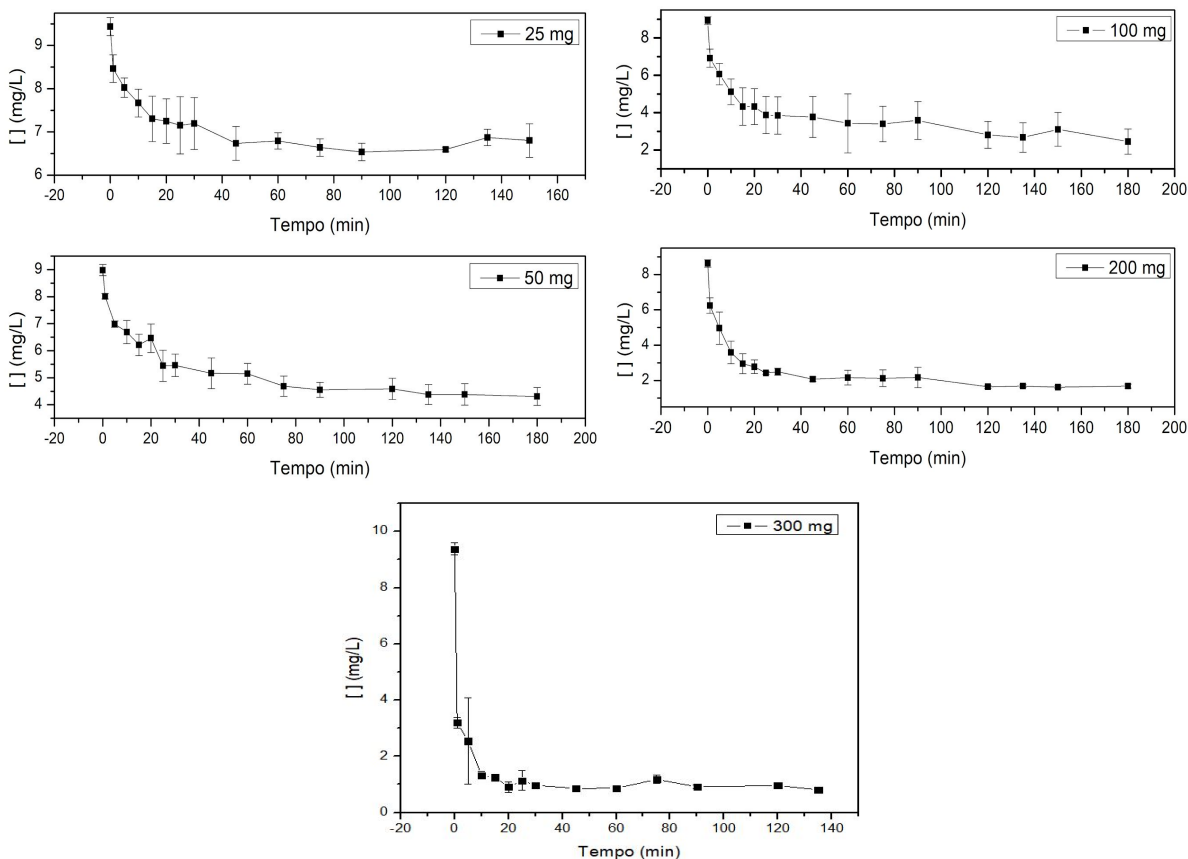


Figura 3. Cinética de adsorção do corante azul de metileno utilizando 25, 50, 100, 200 e 300 mg de celulose obtida da erva-mate, respectivamente.

Observando os gráficos, nota-se que conforme a massa do adsorvente aumenta, menor é o desvio padrão. Estatisticamente, isso é justificável, pois existe uma série de erros sistemáticos que estão associados a amostra. Em estudos, Burin *et al.* (2008) relaciona erros que são influenciados pela massa, entre eles estão a incerteza na calibração da balança analítica, repetitividade da pesagem e estabilidade da amostra no tempo indicado. Dessa forma, quanto menor a massa, maior é o efeito do erro.

A partir dos dados das cinéticas, determinou-se o tempo de equilíbrio de adsorção. Observa-se que a solução atingiu o equilíbrio quando não há mais variações significativas na concentração do corante ou variações dentro do desvio padrão. Isso significa que o adsorbato ocupou todos os sítios ativos do adsorvente e não há mais capacidade de adsorção. Quando isso ocorre, a velocidade de adsorção se torna igual a velocidade de dessorção (LIMA *et al.*, 2014).

Na Tabela 1 estão apresentados o tempo de equilíbrio e a concentração de equilíbrio, obtidos através da análise gráfica e, com eles, foi possível determinar a quantidade de corante adsorvido por unidade de massa de adsorvente.

Tabela 1. Massa utilizada da celulose obtida da erva-mate com a quantidade de material adsorvente e seus respectivos tempo e concentração de equilíbrio.

m (mg)	t_e (min)	C_e (mg.L⁻¹)	q_e (mg/g)
25	45	6,71	2,184
50	90	4,442	1,815
100	45	3,066	1,174
200	120	1,655	0,697
300	20	0,957	0,561

A fim da obtenção de dados complementares a análises da celulose, procedeu-se com duas amostragens variando a concentração do corante (1 mg.L⁻¹ e 5 mg.L⁻¹) e mantendo a massa de celulose fixa (200 mg), analisando ao atingir o equilíbrio do sistema, sendo assim possível determinar os fatores C_e e q_{max} (Tabela 2).

Tabela 2. C_e e q_e obtidos a partir dos testes complementares.

Concentração (mg.L⁻¹)	C_e (mg.L⁻¹)	q_e (mg/g)
1	0,209	0,082
5	0,639	0,396

A partir dos resultados da concentração de equilíbrio (C_e) e da massa de corante adsorvida pelo adsorvente (q_e), os dados foram ajustados em isotermas de acordo com os modelos de Langmuir e Freundlich.

Para Langmuir, supõe-se que a adsorção ocorre em monocamadas, a energia envolvida é a mesma para todos os sítios ativos e a velocidade depende apenas da interação entre o sítio ativo e o adsorbato, esse modelo segue a Equação 2A (LANGMUIR, 1916). Já para Freundlich a superfície de adsorção não limita a velocidade de reação e pressupõe-se que a adsorção ocorre em multicamadas, permitindo que ocorra a variação na energia dos sítios ativos, conforme a Equação 2B (FEBRIANTO *et al.*, 2009).

Langmuir	Freundlich	
$qe = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$ (A)	$Q = K \cdot C^{1/n}$ (B)	Equação 2

Essas equações são frequentemente linearizadas para facilitar a construção de gráficos, os quais permitem a determinação de ¹ K_L e ² 1/n através da inclinação da reta e o ³ K_F e o ⁴ q_{max} através da interceptação desta. Geralmente, essa reta produzida é ajustada pelo método dos mínimos quadrados, entretanto, diversos autores, como Ho (2006) apontam que o uso das equações linearizadas retira a característica intrínseca do material e altera a distribuição de erro, tendo em vista que seu comportamento pode, ou não, ser linear.

A vista disso, comparativos entre as regressões lineares e não lineares são comuns em estudos de adsorção, como ditos por Melo *et al.* (2013). Assim, foi feita a regressão linear ajustada pelo método dos mínimos quadrados e a regressão não linear, sendo a segunda a que melhor adaptou-se aos resultados obtidos, conforme pode-se visualizar na Figura 4.

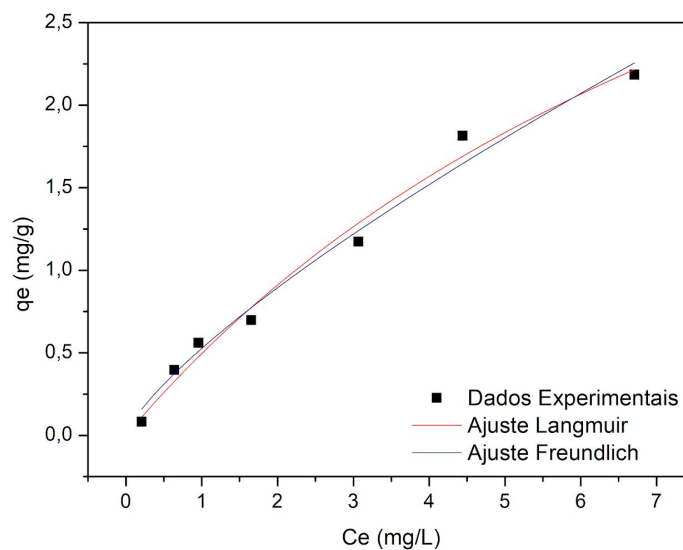


Figura 4. Regressão não linear das isotermas de Langmuir e Freundlich.

Desta forma, através da regressão não linear tem-se os parâmetros relativos às isotermas de Langmuir e Freundlich, dispostas no Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros obtidos pela linearização das isotermas de Langmuir e Freundlich.

¹ Constante de interação adsorbato/adsorvente;
² Constante relacionada à heterogeneidade da superfície;
³ Constante de capacidade de adsorção de Freundlich;
⁴ Capacidade máxima de adsorção.

Isoterma de Langmuir		Isoterma de Freundlich	
K_L	0,096	K_F	0,526
q_{max}	5,667	n	1,307
R^2	0,984	R^2	0,982

De acordo com Langmuir, tendo os resultados de q_{max} e K_L é possível identificar o grau de desenvolvimento do processo de adsorção, encontrando o fator de separação (R_L), conforme a Equação 3.

$$RL = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad \text{Equação 3}$$

Para que a adsorção seja considerada favorável o R_L deve estar entre 0 e 1, assim, para obtê-lo considerou-se a concentração inicial de cada uma das amostras e obteve-se um R_L entre 0,526 - 0,912, indicando que a adsorção é favorável (PINHEIRO *et al.*, 2013).

Comparando os dados obtidos com outros materiais utilizados como adsorventes na literatura, percebe-se que há variação entre as constantes. Por exemplo, a casca da laranja e da banana, que também possuem celulose em sua composição, quando seus resíduos utilizados como materiais adsorventes para o azul de metileno apresentam valores de K_F 1,75 e 1,34, enquanto os valores de $1/n$ são de 0,17 e 0,26, respectivamente (ANNADURAI; JUANG; LEE, 2002).

Os estudos de Moulik e Palit (1999) indicam que a celulose para adsorver azul de metileno a 30 °C e 40 °C, apresenta um valor de $1/n$ de 0,39 e 0,2, respectivamente. Essas variações podem ser justificadas devido aos parâmetros terem sido diferentes, uma vez que nesta pesquisa a temperatura manteve-se constante (25 °C). Como os valores de K_L tem grande variação, não foi feita uma comparação levando em consideração este parâmetro.

Em revisão bibliográfica conduzida por Rafatullah *et al.* (2010), materiais residuais de algodão, com alto teor de celulose, apresentaram capacidades adsorptivas (q_{max}) entre 5 e 49 vezes maiores em relação a celulose produzida a partir da erva-mate, para o mesmo corante.

Entretanto, valores de q_{max} para o carvão de turfa da fibra do coco (KAVITHA, 2007) e para argila (GÜRSES, 2004) na adsorção de azul de metileno, apresentaram valores para q_{max} de 5,87 e 6,3 mg.L⁻¹ respectivamente, assim como na bioadsorção utilizando *Caulerpa racemosa var. cylindracea* (CENGIZ, 2008) e fibras de *Posidonia oceanica* (NCIBI, 2009) relataram desempenhos de 5,23 e 5,56 mg/g para cada um dos casos, tais quais apresentaram eficiências semelhantes à celulose de erva-mate.

3.4 Comparação entre os materiais adsorventes

Os ensaios cinéticos foram realizados individualmente com carvão e celulose utilizando massas de 25, 50, 100, 200 e 300 mg de material variando para cada massa os

tempos de 24, 48, 72 e 96 h. Entretanto, os ensaios variando o tempo de 1 a 180 min foram aplicados apenas para a celulose, impedindo a aplicação desse teste para o carvão, pois as análises das soluções do carvão vegetal tornavam-se dificultosas, haja vista que o carvão vegetal não decantou totalmente após passar pela centrífuga, ficando disperso e impossibilitando a retirada da solução sem o material.

Para os ensaios de 24, 48, 72 e 96 h ambos os materiais adsorventes, carvão vegetal e celulose, apresentaram eficiência na adsorção de azul de metileno. Entretanto, o carvão vegetal se mostrou mais eficaz, como é possível verificar na Figura 5.

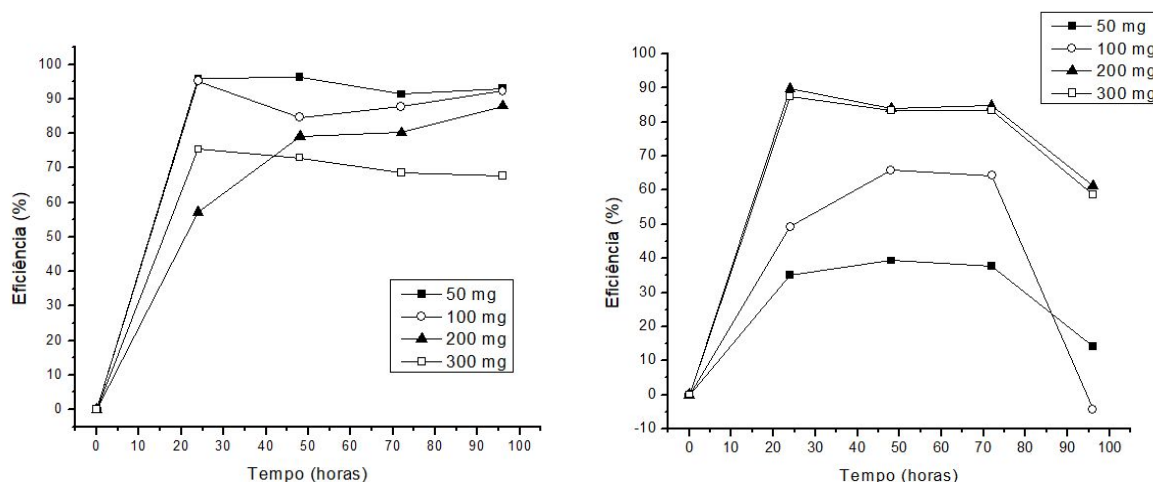


Figura 5. Curvas de eficiência de adsorção para os materiais adsorventes obtidos da erva-mate, sendo (A) carvão vegetal e (B) celulose.

Relacionando os dados obtidos, verifica-se que o carvão vegetal apresentou maior adsorção, cerca de 96% de eficiência, quando comparado à celulose com aproximadamente 90% eficiência. De acordo com Silva (2005), uma possível explicação para a melhor eficiência do carvão seriam suas propriedades, como a porosidade e sua grande área superficial interna, fazendo com que o material tenha quantidades significativas de sítios ativos possibilitando uma maior adsorção quando comparado a celulose, por exemplo.

Além da comparação entre os materiais, é possível averiguar a eficiência de adsorção entre as diferentes massas de carvão vegetal e celulose. Para o carvão vegetal a maior eficiência observada é de 96% correspondente a 50 mg de material e a menor com 67,7% sendo referente a 300 mg de carvão. Quando esses resultados são comparados com a literatura, é possível verificar uma inversão de valores, pois segundo Silva (2005) quanto maior a massa de adsorvente melhor a adsorção, devido a disponibilidade de sítios ativos. Entretanto, a menor quantidade de carvão apresentou maior eficiência e maior massa apresentou menor eficiência, fenômeno que pode ser possivelmente explicado pela não conversão total de erva-mate em carvão, fazendo com que matéria orgânica ainda estivesse presente, interferindo no processo adsorptivo.

Estudos realizados por Hinojosa (2014) para remoção da cor de efluentes utilizando carvão ativado apontam uma eficiência de 95%. Ademais, outras pesquisas feitas por Borba (2012) para remoção do corante amarelo reativo 3R em carvão ativado indicam uma

porcentagem de 82%. Portanto, ao comparar os dados obtidos com a literatura, observa-se um bom desempenho do carvão vegetal produzido, com máxima eficiência de 96%.

Para a celulose, a melhor eficiência obtida nos testes de 24 h foi de 90% com a utilização de 200 mg de material, mostrando-se também eficiente para sua aplicação como adsorvente. Quanto às análises realizadas no infravermelho, para verificação da adsorção de azul de metileno pelo carvão vegetal e celulose, estas não mostraram-se tão relevantes para a pesquisa, pois não houve mudanças significativas nos espectros. Basicamente, a única diferença observada foi a intensidade das bandas, que tornaram-se mais fortes após a adsorção.

Uma possível explicação para não ocorrerem mudanças significativas nas bandas do espectro é o excesso de celulose ou carvão frente a quantidade de azul de metileno, sendo os grupos funcionais do corante não detectados no infravermelho. Os espectros dos materiais adsorventes com o corante podem ser vistos nos anexos. Apesar disso, é fato que a adsorção ocorreu, já que principalmente no caso da celulose, por conta de sua coloração mais clara, notou-se a incorporação de azul de metileno no material.

4. CONCLUSÕES

Considerada como uma opção vantajosa, a produção de materiais adsorventes a partir de resíduos agrícolas vem sendo difundida entre os pesquisadores, já que apresenta um melhor custo-benefício. O uso do resíduo da erva-mate como precursor mostrou-se interessante, uma vez que foi possível produzir dois diferentes materiais adsorventes a partir deste, como o carvão vegetal e a celulose.

Através desta pesquisa foi possível comparar a capacidade adsorptiva do carvão e da celulose para adsorção do azul de metileno e conclui-se que o mais eficiente é o carvão vegetal, o qual apresenta 96% de eficiência. Esse resultado pode ser justificado pela maior área superficial do carvão quando comparado com a celulose, que apresentou 90% de eficiência. Notou-se também que quantidades menores de carvão são mais eficientes para a adsorção, já para a celulose, quantidades maiores de massa são mais favoráveis.

O estudo da cinética de adsorção foi possível apenas para a celulose, em decorrência da falta de equipamentos mais apurados que facilitasse a separação do carvão. Com relação aos dados da cinética da celulose, notou-se que a adsorção é rápida, uma vez que o sistema entrou em equilíbrio rapidamente. Percebe-se também que os desvios padrões são menores de acordo com o aumento da massa, sendo que a massa de 200 mg mostrou eficiência semelhante a massa de 300 mg. Ademais, os dados obtidos com as isotermas de adsorção (K_F , K_L , q_{max} e n) mostraram-se semelhantes com outros materiais celulósicos descritos na literatura, demonstrando a eficácia do material.

Com relação ao custo-benefício de produção, o carvão possui mais vantagens em relação a celulose, pois seu processo é mais simples, não envolve o uso de solventes e apresentou maior rendimento, 16%, enquanto com a celulose obteve-se 8,2%. Embora o carvão vegetal apresenta maiores vantagens em relação a celulose, esta ainda se mostra

interessante para a adsorção, pois os dados obtidos referentes a ela são positivos.

Por isso, as pesquisas relativas à adsorção utilizando celulose e carvão vegetal tendem a aumentar cada vez mais para, possivelmente, estes materiais serem utilizados em larga escala. Contudo, ressalva-se o aprimoramento de técnicas mais simples e eficazes a fim de estudar mais a fundo a capacidade adsorptiva dos materiais.

5. AGRADECIMENTOS

É de imensa gratidão ao fomento concedido pelo IFSC no edital 20 PROPPI/DAE/2017 - Chamada 2017/2018 - PESQUISA COMO PRINCÍPIO EDUCATIVO. Agradecemos ao IFSC - Campus Jaraguá do Sul - Centro por ceder o espaço, apoio e valorização para que o projeto Conectando Saberes fosse executado. A todas as pessoas que de alguma forma ajudaram na elaboração da pesquisa, como os docentes do IFSC, em especial ao professor Mário Camargo (Campus JS Centro) pelo apoio nos tratamentos estatísticos. Ainda, agradecemos ao responsável pelo espectrofotômetro de infravermelho, professor Jean Pimenta (Campus JS Rau) que se dispôs ao uso do equipamento.

REFERÊNCIAS

ALFAYA, Antonio A. S. *et al.* **Avaliação do potencial da erva-mate como bioissorvente.** Sociedade Brasileira de Química, Londrina, Paraná, s/d.

ANNADURAI, Gurusamy; JUANG, Ruey-shin; LEE, Duu-jong. *Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions.* **Journal Of Hazardous Materials.** Taiwan, p. 263-274. jan. 2002.

BICA, C.I.D; NACHTIGALL, S.M.B; REIS, N.G; ROSA, S.M.L. **Extração e purificação da testa de soja.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 49., 2009, Rio de Janeiro. **Iniciação Científica.** Rio de Janeiro: CBQ, 2009. p. 1 - 1.

BORBA, Carlos Eduardo. **Estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção dos corantes azul turquesa e amarelo reativo 3R em carvão ativado.** 2012.

BURIN, Rafael et al. Validação de uma metodologia analítica para determinação de cálcio em produtos cárneos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, n. 4, p.973-978, dez. 2008.

CARDOSO, Marco Tulio. **Secagem de toras para a produção de carvão vegetal utilizando a queima de gases de carbonização.** 2011. 65 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2015.

CENGIZ, Sevilyay; CAVAS, Levent. **Removal of methylene blue by invasive marine seaweed: *Caulerpa racemosa var. cylindracea*.** *Bioresource Technology*, v. 99, n. 7, p. 2357-2363, 2008.

COLARES, C. J. G.; SANDRI, D. **Eficiência do tratamento de esgoto com tanques sépticos seguidos de leitos cultivados com diferentes meios de suporte.** *Ambi-Agua*, Taubaté, v. 8, n. 1, p. 172-185, 2013.

COSTA, E.P. *et al.* **Uso da casca de arroz como adsorvente na remoção do corante têxtil Vermelho Remazol 5R.** *Cadernos de Pesquisa*, v. 16, n. 2, p. 44-50, 2009.

- COSTA, L. R. **Aplicação da espectroscopia no infravermelho próximo para avaliação do carvão vegetal**. 2017. 61 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2017.
- DOS SANTOS, Michelle Ludmila Guedes *et al.* **Adsorção de azul de metileno usando o carvão da casca do abacaxi e mistura de frutas**. In: FÓRUM INTERNACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS-ANAIS. 2017.
- DOMINGUINI, Lucas *et al.* Utilização de resíduos de materiais cerâmicos na adsorção de corante azul de metileno. **Cerâmica**, v. 60, n. 354, p. 218-222, 2014.
- FEBRIANTO, Jonathan *et al.* **Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies**. *Journal Of Hazardous Materials*, [s.l.], v. 162, n. 2-3, p.616-645, mar. 2009. Elsevier BV.
- FILHO, Luiz Leonardo da Silva; SIQUEIRA, José Luiz Dutra. S/d. **Branqueamento de polpa kraft de eucalipto - o papel do peróxido de hidrogênio**. Disponível em: <www.eucalyptus.com.br/icep01/dutra_siqueira.pdf>. Acesso em 01 out. 2017.
- FREIRE, Renato Sanches *et al.* Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química nova**, 2000.
- GUARISE, Drielen; ZANDONÁ FILHO, Arion. **Extração e caracterização de ácidos fenólicos da erva-mate (*Ilex paraguariensis*)**. 2016. 10 f. TCC (Graduação) - Curso de Tecnologia em Bioprocessos e Biotecnologia, Universidade Tuiuti do Paraná, Curitiba, 2010.
- GÜRSES, A. *et al.* **Determination of adsorptive properties of clay/water system: methylene blue sorption**. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 269, n. 2, p. 310-314, 2004.
- HE, Xiaoyun *et al.* **Adsorption and desorption of methylene blue on porous carbon monoliths and nanocrystalline cellulose**. **ACS applied materials & interfaces**. 2013, v. 5, n. 17. ISSN 8796-8804.
- HINOJOSA, Eduardo Alberto Lazo. **Remoção de matéria orgânica e cor de efluente Kraft por adsorção usando carvão ativado e argila**. 2014.
- HO, Y. **Isotherms for the sorption of lead onto peat: comparison of linear and non-linear methods**. *Polish Journal of Environmental Studies*, v. 15, n. 1, p. 81-86, 2006.
- KAVITHA, D.; NAMASIVAYAM, C. **Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon**. *Bioresource Technology*, v. 98, n. 1, p. 14-21, 2007.
- LANGMUIR, Irving. **The dissociation of hydrogen into atoms. III. The mechanism of the reaction**. *Journal Of The American Chemical Society*, [s.l.], v. 38, n. 6, p.1145-1156, jun. 1916. American Chemical Society (ACS).
- LIMA, Ari Clecius Alves de *et al.* **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza. 2014.
- MADIVOLI, Edwin S. *et al.* **Adsorption of Selected Heavy Metals on Modified Nanocellulose**. **International Research Journal Of Pure & Applied Chemistry**. Kenya, p. 1-9. ISSN 2231-3443. 2016.
- MATOS, Geraldo Domingues; TARLEY, César Ricardo Teixeira. **Materiais naturais empregados como sorventes no tratamento de efluentes: perspectivas e aplicações**. Jaguariúna, SP: VIII Encontro Nacional Sobre Métodos dos Laboratório da Embrapa, 2003. 23 slides, color.

- MELO, D. Q. *et al.* **Adsorption Equilibria of Cu²⁺, Zn²⁺, and Cd²⁺ on EDTA-Functionalized Silica Spheres.** *Journal of Chemical Engineering Data*, n. 58, v. 3, p. 798-806, 1 mar. 2013.
- MOULIK, Satya P.; PALIT, Debashish. *Adsorption of methylene blue on cellulose from its own.* **Indian Journal Of Chemistry.** Calcutta, p. 611-617. 22 mar. 1999.
- NCIBI, M. C. *et al.* **Biosorptive uptake of methylene blue using Mediterranean green alga *Enteromorpha spp.*** *Journal of Hazardous Materials*, v. 170, n. 2, p. 1050-1055, 2009.
- OLIVEIRA, Aylson Costa *et al.* **Viabilidade econômica da produção de carvão vegetal em dois sistemas produtivos.** *Floresta*, Curitiba - PR, v. 44, n. 1, p.143-152, maio 2014.
- PASINATO, Raquel. **Cultura da erva-mate (*Ilex paraguariensis*) no município de Salto do Lontra, Paraná, Brasil.** 2003. 112 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ecologia de Agroecossistemas, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2003.
- PAZ, Elaine da Cunha Silva *et al.* **Estudo do potencial de adsorção de carvão obtido a partir de biomassa da agroindústria do coco.** In: Fórum Internacional de Resíduos Sólidos-Anais. 2017.
- PEIXOTO, Fabia Pinho; MARINHO, Gloria; RODRIGUES, Kelly. **Corantes têxteis: uma revisão.** **HOLOS**, v. 5, p. 98-106, 2013.
- PINHEIRO, Marta Helena Tavares *et al.* **Especiação e quimissorção de pb (II) em rejeito de caulim.** **Quim. Nova**, v. 36, n. 2, p. S1-S2, 2013.
- PRESTES, Ethielle Bordignon; RODRIGUES, Luciana Machado; ROSSETO, Vanessa. **Evolução da adsorção do corante azul de metileno no bagaço de butiá.** **Anais do Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão**, v. 7, n. 2, 2016.
- RAFATULLAH, Mohd *et al.* **Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review.** *Journal of hazardous materials*, v. 177, n. 1, p. 70-80, 2010.
- ROCHA, ORS da *et al.* **Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R.** **Química nova**, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012.
- RODRIGUES, Flávia. **Aplicação da Ozonização e do Reativo de Fenton como Pré-Tratamento de Chorume com os Objetivos de Redução da Toxicidade e do Impacto no Processo Biológico.** Rio de Janeiro, 2004.
- RODRIGUEZ, Adriane Lawisch R. *et al.* **Produção de carvão ativado a partir de resíduos vegetais.** Disponível em: <<https://online.unisc.br/seer/index.php/jovenspesquisadores/article/viewFile/3600/2675>>. Acesso em 20 nov 2017.
- SANTOS, Vanessa Sardinha Dos. **"O que é celulose?"**; *Brasil Escola*. Disponível em <<http://brasilecola.uol.com.br/o-que-e/biologia/o-que-e-celulose.htm>>. Acesso em 20 nov. de 2017.
- SILVA, Maria Cristina; CORREA, Angelita Duarte; TORRES, Juliana Arriel and AMORIM, Maria Teresa Sousa Pessoa. **Descoloração de corantes industriais e efluentes têxteis simulados por peroxidase de nabo (*Brassica campestris*).** *Quím. Nova* [online]. 2012, vol.35, n.5, pp.889-894. ISSN 0100-4042.
- SILVA, Ariane Torquato da. **Influência da temperatura na adsorção do corante azul de metileno utilizando serragem de *Pinus elliottii* como um adsorvente alternativo: um modelo para o tratamento de efluentes têxteis.** 2005.

TONIOLLO, Michele; ZANCAN, Natália Piva; WÜST, Caroline. **Indústria têxtil: sustentabilidade, impactos e minimização.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GESTÃO AMBIENTAL, 6., 2015, Porto Alegre/RS. Sertão/RS: IBEAS, 2015. p. 1 - 5.

VAZ, Luiz Gustavo de Lima *et al.* **Avaliação da eficiência de diferentes agentes coagulantes na remoção de cor e turbidez em efluente de galvanoplastia.** *Eclét. Quím.* [online]. 2010, vol.35, n.4, pp.45-54. ISSN 0100-4670.

ANEXO I

Para a construção da curva de calibração, realizou-se leituras no espectrofotômetro, em uma cubeta de vidro, adicionando-se progressivamente 20 microlitros de solução 0,1g.L⁻¹ de azul de metileno e visualizando a absorbância obtida àquela concentração. Por fim, plotou-se um gráfico de absorbância em função da concentração e linearizando-o através do Software OriginPro 8, assim obtendo a equação que relaciona concentração com absorbância seguindo a lei de Lambert-Beer.

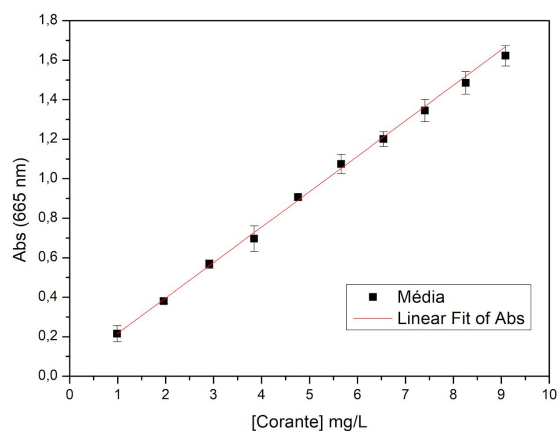


Figura 6. Curva de calibração do corante azul de metileno utilizando espectrofotômetro de UV-Vis.

	A	B	C	D
1	Equation	$y = a + b \cdot x$		
2	Adj. R-Square	0,99791		
3			Value	Standard Error
4	Abs	Intercept	0,03731	0,01678
5	Abs	Slope	179,40396	4,10372

Figura 7. Dados obtidos pela linearização da curva de calibração.

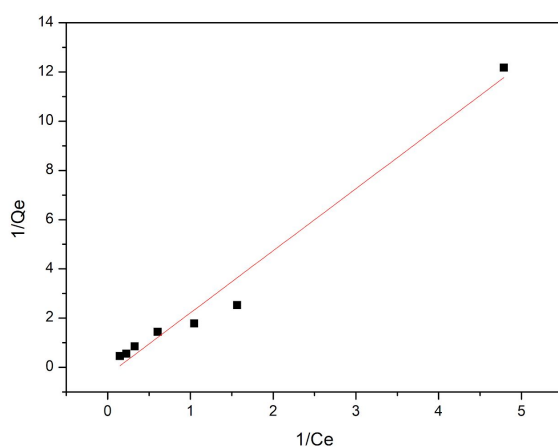


Figura 8. Linearização da isoterma de Langmuir

	A	B	C	D
1	Equation	$y = a + b \cdot x$		
2	Adj. R-Square	0,97602		
3			Value	Standard Error
4	1/Qm	Intercept	-0,31247	0,31668
5	1/Qm.KL	Slope	2,52399	0,16118

Figura 9. Dados obtidos pela linearização da Isoterma de Langmuir.

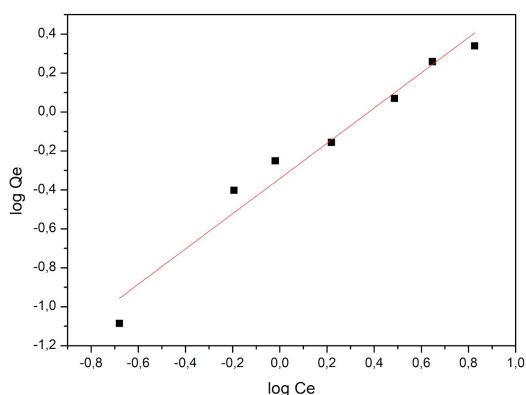


Figura 10. Linearização da isoterma de Freundlich

	A	B	C	D
1	Equation	$y = a + b \cdot x$		
2	Adj. R-Square	0,95946		
3			Value	Standard Error
4	log KF	Intercept	-0,34148	0,0393
5	1/n	Slope	0,90471	0,07566

Figura 11. Dados obtidos pela linearização da Isoterma de Freundlich

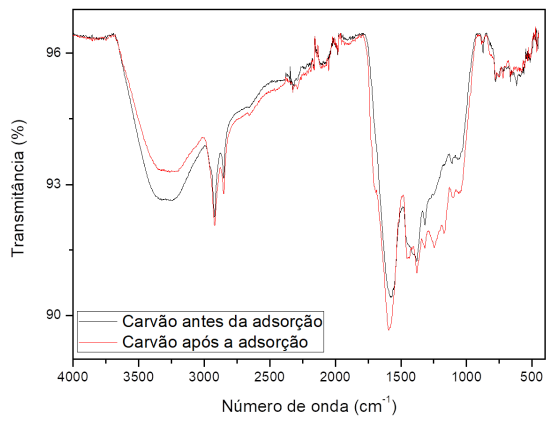


Figura 12. Carvão vegetal antes e após a adsorção.

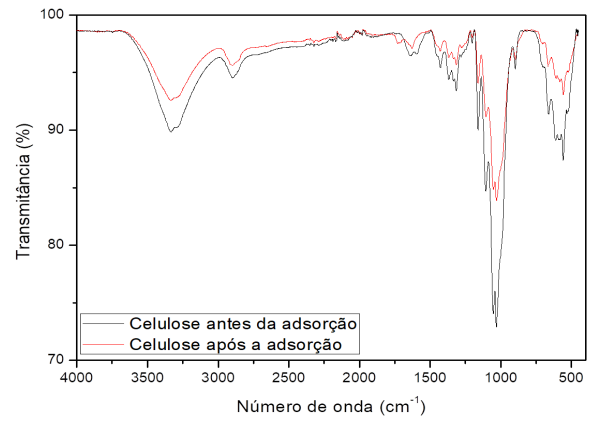


Figura 13. Celulose antes e após a adsorção.