



Valorização dos resíduos do processamento da Noz pecã (*Carya illinoensis*) como adsorvente dos corantes azul de metileno e violeta cristal Valorization of pecã nutshell (*Carya illinoensis*) wastes as alternative adsorbent of methylene blue and crystal violet dyes

Jordana Georjin¹

Bianca Silva Marques²

Daniel Gustavo Allasia Picilli³

Guilherme Luiz Dotto⁴

Resumo: Neste trabalho a casca de noz pecã foi utilizada como adsorvente alternativo dos corantes azul de metileno (AM) e violeta cristal (VC), como uma forma de valorizar os resíduos do processamento de noz. O adsorvente foi preparado a partir da casca de noz e caracterizado. Foram estudados os efeitos da dosagem de adsorvente e do pH na adsorção dos corantes. Além disso, foram realizados estudos cinéticos e de equilíbrio de adsorção. Por fim, nas melhores condições, o adsorvente foi aplicado no tratamento de um efluente têxtil simulado idêntico ao real. Os melhores resultados foram obtidos com dosagem de adsorvente de 0,5 g L⁻¹ (VC) ou 2,0 g L⁻¹ (AM) e pH 2. O modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi o mais apropriado para representar os dados experimentais, sendo o equilíbrio atingido em cerca de 20 min. O equilíbrio foi representado adequadamente pelo modelo de Sips. Os testes em efluente real revelaram um percentual de remoção de 65% dos corantes. Estes resultados indicam que o uso das cascas de noz pecã como adsorvente pode ser uma alternativa para valorizar estes resíduos.

Palavras-chave: Adsorção; adsorvente; corantes; efluente têxtil.

¹ UFSM – Universidade Federal de Santa Maria

² UFSM – Universidade Federal de Santa Maria

³ UFSM – Universidade Federal de Santa Maria

⁴ UFSM – Universidade Federal de Santa Maria

Abstract: In this work, pecã nutshell was used as an alternative adsorbent for the removal methylene blue and crystal violet dyes from aqueous media, aiming to valorize these wastes. The powdered adsorbent was prepared from pecã nutshell and characterized. The effects of adsorbent dosage and pH were evaluated. Furthermore, kinetic and equilibrium studies were performed. Finally, the adsorbent was applied to treat a simulated textile effluent. The best results were found with adsorbent dosage of 0.5 g L^{-1} (CV) or 2.0 g L^{-1} (MB) and pH 2. Pseudo-first order model was adequate to represent the kinetic data, being the equilibrium attained within 20 min. The equilibrium was well represented by the Sips model. A removal percentage of 65% was obtained when the simulate effluent was treated. These results indicated that the use of pecã nutshell as adsorbent can be an alternative to valorize these wastes.

Keywords: Adsorption; adsorbent; dyes; textile effluents.

1. Introdução

A contaminação dos recursos hídricos tem sido um dos grandes problemas da sociedade moderna. Tal problema é decorrente principalmente do elevado crescimento populacional e das atividades industriais (Silva, 2012). Dentre os principais poluentes encontrados, os corantes dissolvidos em água figuram como extremamente nocivos ao ambiente, sendo uma das grandes preocupações dos órgãos de proteção ambiental. Os corantes são substâncias com elevado potencial de aplicação nas mais diversas áreas, utilizados para colorir os produtos finais de indústrias têxteis, de pedras preciosas, couro, papéis, plásticos e alimentos. Estima-se que são mais de 100.000 corantes sintéticos no mercado, com uma produção anual de mais de 700.000 toneladas em todo o mundo (Al-Fawwaz e Abdullah, 2016).

Os métodos para tratamento de efluentes industriais mais utilizados envolvem processos físicos e/ou químicos, como oxidação, troca iônica, adsorção por carvão ativado, separação por membrana, processos biológicos, eletroquímicos, fotoquímicos, neutralização/precipitação química, etc. (Koprivanac e Kusic, 2008). Os procedimentos baseados na adsorção têm a vantagem de serem versáteis e acessíveis, entretanto o material adsorvente pode elevar o custo do processo. Além disso, muitos adsorventes não podem ser reutilizados e acabam se tornando outra forma de resíduo. No sentido de reduzir gastos e ampliar a utilização destes processos pela indústria, materiais alternativos têm sido investigados (Rouquerol *et al.*, 2014).

O emprego de adsorventes alternativos torna-se ainda mais relevante quando estes são derivados de resíduos agroindustriais, os quais dependendo do volume produzido se tornam um problema ambiental. Um exemplo é a casca de noz pecã (*Carya illinoensis*). Segundo a Emater, no Rio Grande do Sul, a área plantada de noz pecã praticamente dobrou em três anos, passando de 1,77 mil hectares em 2011 para 3,4 mil hectares em 2014. A média é de 700 novos hectares ao ano. A parte aproveitável do fruto representa algo em torno de 40 e 60 % e a casca é um subproduto de cor avermelhada intensa e de difícil degradação (Divinut, 2017). Dessa forma, torna-se necessário encontrar uma utilidade para esse subproduto.

Dessa forma, neste trabalho foi utilizada a casca da Noz, visando verificar a eficiência deste material na remoção dos corantes catiônicos azul de metileno e violeta cristal. A amostra foi preparada e caracterizada por meio de difração de raios X (DRX), infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich foram utilizados para estudos de cinética. O equilíbrio foi avaliado por meio dos modelos de isothermas de Freundlich, Langmuir e Sips. Nas melhores condições, um efluente real foi simulado, para testar a eficiência do material em condições reais de processo.

2. Materiais e métodos

2.1. Preparação e caracterização do adsorvente

As cascas da noz pecã foram coletadas em uma propriedade localizada na zona rural de Cachoeira do Sul (RS). Após a coleta, os resíduos foram lavados com água destilada e, secos em uma estufa durante 12 h a 60 °C. Em seguida as amostras foram trituradas em um moinho de facas e depois peneiradas separando as partículas menores que 0,2 mm.

O adsorvente em pó foi caracterizado mediante os seguintes métodos: microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Jeol, JSM-6060, Japão), análise de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (Shimadzu, Prestige 21, Japão) e difração de raio-X (Rigaku, Miniflex 300, Japão).

2.2. Experimentos de adsorção

Dois corantes orgânicos catiônicos foram utilizados. As características das respectivas moléculas dos corantes são descritas a seguir: violeta cristal (407,9 g mol⁻¹; número CAS 548-62-9; fórmula empírica C₂₅H₃₀N₃Cl) é um corante usado como indicador de pH, para a coloração de Gram, como agente bactericida, como desinfetante de pele de animais e seres humanos, para a identificação das impressões digitais e para tingimento de algodão e seda; azul de metileno (319,50 g mol⁻¹; número CAS 1317-70-0; fórmula empírica C₁₆H₁₈ClN₃S) é um corante amplamente utilizado na indústria têxtil.

As soluções de azul de metileno e violeta cristal foram obtidas a partir da diluição de uma solução estoque (1,0 g L⁻¹) com água deionizada, tendo como finalidade a obtenção de diversas soluções com concentrações distintas a partir de uma mesma solução estoque. Os valores das concentrações foram determinados de modo a manter a faixa linear da relação entre a absorbância e a concentração dos corantes. Para tal, foi utilizado um espectrofotômetro (UV/Vis) (Biospectro, Brazil), nos comprimentos de onda de 620 nm para o azul de metileno e 593 nm para o violeta cristal. Todos os experimentos de adsorção foram realizados em um agitador com controle de temperatura (Marconi, MA 093, Brazil) a 200 rpm.

O efeito da dosagem de adsorvente foi verificado com dosagens de 0,5; 0,8; 1; 1,5 e 2,0 g L⁻¹, na temperatura ambiente (25°C) e no pH próprio da solução. O adsorvente foi colocado em contato com 100 mL de uma solução 100 mg L⁻¹ de cada corante, e as soluções foram mantidas sob agitação por 4 h. O efeito do pH foi verificado em 2; 4; 6,5; 8 e 10, na temperatura ambiente (25°C), concentração inicial dos corantes de 100 mg L⁻¹ e tempo de contato de 1 h, objetivando garantir o equilíbrio entre as duas fases. As curvas cinéticas foram obtidas nas mesmas condições, porém na massa já determinada para cada corante e no melhor pH, variando o tempo nos seguintes intervalos: 2, 6, 10, 15, 20, 40, 60, 90 e 120 min. Também foram

utilizadas soluções de 100, 200 e 300 mg L⁻¹ de ambos os corantes. As isotermas foram obtidas nas mesmas condições que as curvas cinéticas, porém nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C, e concentrações iniciais de 50; 100; 150; 200; 300 e 500 mg L⁻¹, para ambos os corantes.

A capacidade de adsorção no tempo (q_t , mg g⁻¹) e no equilíbrio (q_e , mg g⁻¹) foram calculadas pelas Equações 1 e 2 respectivamente:

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

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \quad (2)$$

onde, C_0 , C_e , e C_t (mg L⁻¹) são, respectivamente, as concentrações de corante na fase líquida no início, no equilíbrio e no tempo, m (g) é a massa de adsorvente e V (L) é o volume de solução.

2.3. Modelos cinéticos

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Lagergren, 1898), pseudo-segunda ordem (Ho e McKay, 1998) e Elovich (Wu *et al.*, 2009) foram utilizados para ajustar os dados experimentais, como mostram as Equações 3, 4 e 5, respectivamente:

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (3)$$

$$q_t = \frac{t}{\left(\frac{t}{q_2} + \frac{1}{(k_2 q_2^2)} \right)} \quad (4)$$

$$qt = \frac{1}{b} \ln(1 + abt) \quad (5)$$

sendo, q_1 e q_2 (mg g⁻¹), as capacidades de adsorção estimadas pelos modelos, k_1 (min⁻¹) e k_2 (g mg⁻¹ min⁻¹) as constantes da taxa de adsorção, t (min) o tempo, a a taxa inicial devido (dq/dt)= a , quando $q_t=0$ (mg g⁻¹ min⁻¹) e b a constante de dessorção do modelo de Elovich (g mg⁻¹) (Wu *et al.*, 2009).

2.4. Modelos de equilíbrio

Os modelos de isotermas de Freundlich (Freundlich, 1906), Langmuir (Langmuir, 1918) e Sips (Sips, 1948) foram ajustados aos dados experimentais de equilíbrio, como mostram as Equações 6, 7 e 8, respectivamente:

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

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (7)$$

$$q_e = \frac{q_S K_S C_e^m}{1 + K_S C_e^m} \quad (8)$$

sendo, k_F ((mg g⁻¹)(mg L⁻¹)^{-1/nF}) a constante de Freundlich, $1/n$ o fator de heterogeneidade, q_m e q_S (mg g⁻¹) as capacidades máximas de adsorção de cada modelo, k_L (L mg⁻¹) a constante de Langmuir, K_S (L mg⁻¹) a constante de Sips e m o expoente do modelo de Sips.

2.5 Avaliação dos ajustes

Os parâmetros dos modelos cinéticos de equilíbrio foram determinados por regressão não linear, através da minimização da função mínimos quadrados, com auxílio do software *Statistic 8.0* (Statsoft, EUA). A qualidade dos ajustes foi avaliada mediante ao coeficiente de determinação (R^2) e o erro médio relativo (*EMR*) (Dotto *et al.*, 2013).

2.6 Simulação de efluente têxtil

Para testar a capacidade do adsorvente mediante um efluente real, foi preparada uma solução sintética com base nos efluentes têxteis industriais da fase de tingimento (Alencar *et al.*, 2012). A composição e as características da solução são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Composição química do efluente sintético.

Corantes e compostos inorgânicos	Concentração (mg L ⁻¹)
Verde malaquita	50
Violeta cristal	50
Azul de metileno	10
Cloreto de Sódio	100
Bicarbonato de Sódio	100
pH	2,0

3. Resultados e discussões

3.1. Características do adsorvente

A primeira técnica utilizada para caracterizar o adsorvente foi o DRX. Os padrões de DRX mostram que a casca de noz pecã (Figura 1) apresentou uma estrutura amorfa. A Figura 3 apresenta os espectros vibracionais FT-IR do adsorvente. A banda pronunciada na região de 3700-3500 cm⁻¹ pode ser atribuída ao estiramento OH da água adsorvida na amostra e também grupos OH presentes na estrutura da biomassa. As bandas na região espectral localizada entre

2800-3000 cm^{-1} estão relacionados ao estiramento C-H em compostos alifáticos e grupos aldeídos. A banda localizada na região 1600 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento C=O de ácidos carboxílicos, ésteres, aldeídos e cetonas. Já a banda em 1400 cm^{-1} pode estar relacionada ao grupo fenil. As diversas bandas entre 1100-1300 cm^{-1} são frequentemente atribuídas às ligações C-O características de carboidratos ou compostos fenólicos. Também foi realizada uma análise morfológica da amostra (MEV) (Figura 3), onde se pôde visualizar partículas não porosas e formas irregulares, além de tamanhos variados. Em suma, As Figuras 1, 2 e 3 apontam que a casca de noz pecã pode ter potencial adsorvente em relação a corantes, uma vez que contém grupos funcionais variados e uma estrutura amorfa que pode facilitar a adsorção.

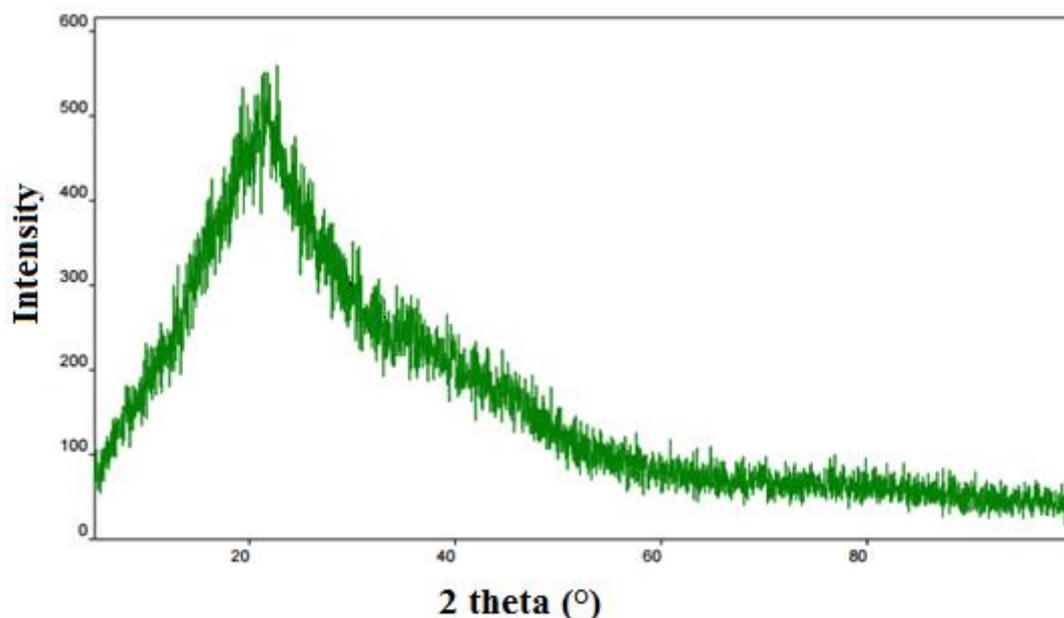


Figura 1: DRX da casca de Noz pecã.

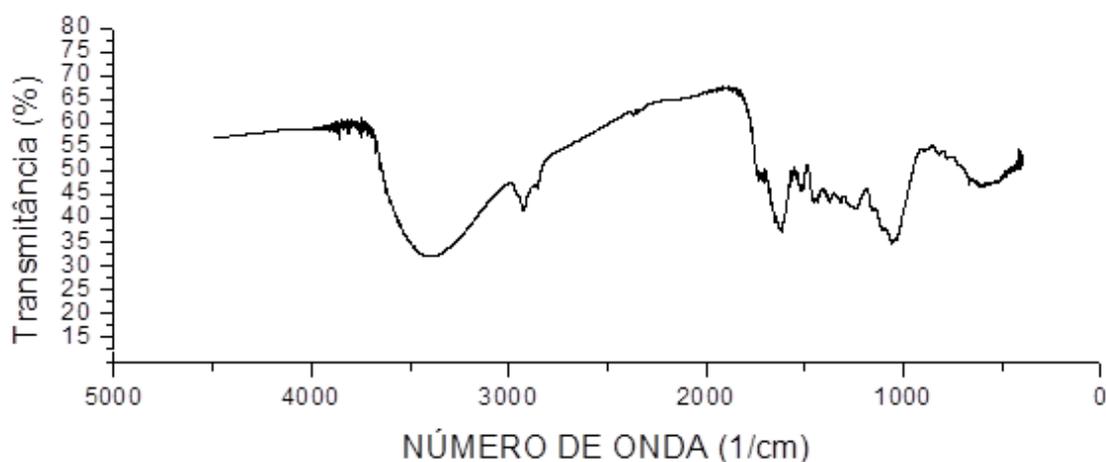


Figura 2: Espectro FTIR das amostras de casca de nozes.

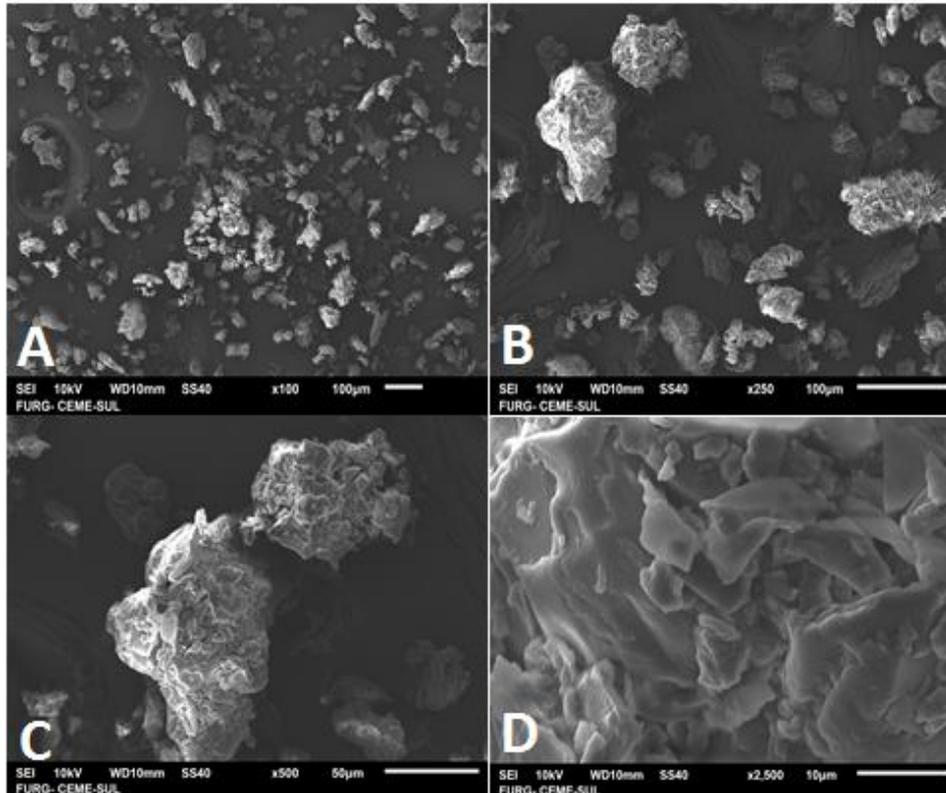


Figura 3: MEV casca de Noz pecã.

3.2. Efeito da dosagem de adsorvente

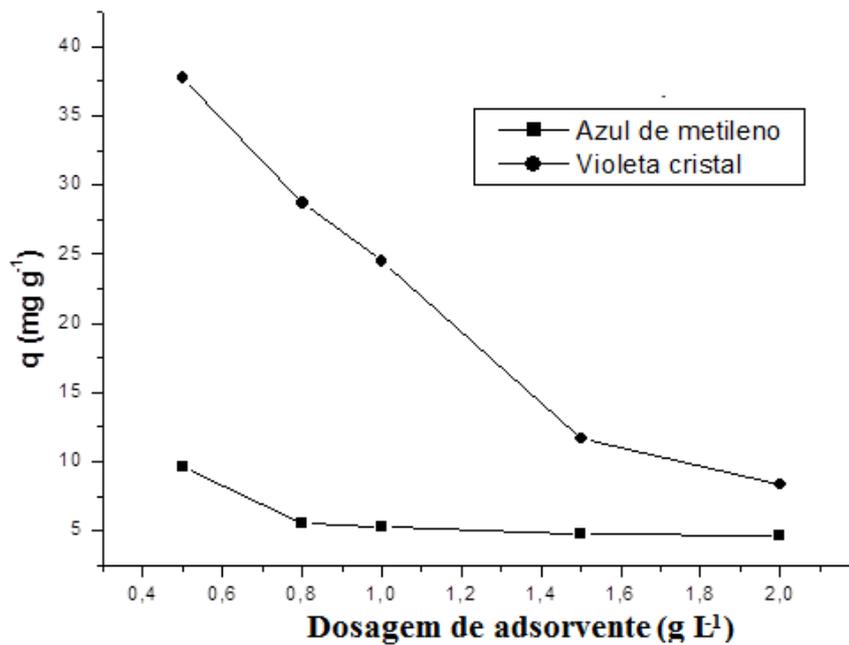


Figura 4: Efeito dosagem de adsorvente. Condições experimentais: concentração inicial do corante = 100 mg L⁻¹; temperatura = 25°C; volume de solução = 100 mL.

A Figura 4 apresenta o efeito da dosagem de adsorvente na adsorção dos corantes AM e VC pela casca de noz. Pode-se observar que a capacidade de adsorção aumentou quando a dosagem de adsorvente diminuiu. Esse comportamento está de acordo com a Equação 1, onde a massa de adsorvente aparece no denominador. Isso ocorre, pois, utilizando maiores massas de adsorvente, os sítios de adsorção podem se sobrepor. No caso do corante VC, o percentual de remoção foi elevado (maior que 90%) em todas as condições, logo, optou-se por escolher a dosagem de $0,5 \text{ g L}^{-1}$, pois esta forneceu uma maior capacidade de adsorção. Já no caso do corante AM, altos percentuais de remoção só foram obtidos utilizando-se 2 g L^{-1} de adsorvente, assim esta dosagem foi a selecionada.

3.3. Efeito do pH

O pH é um dos fatores mais importantes relacionados com a operação de adsorção, uma vez que pode afetar a carga de superfície do adsorvente e, também, o grau de ionização do adsorbato (Dotto, 2012). A Figura 5 apresenta a relação entre o pH e a capacidade de adsorção para os dois corantes estudados.

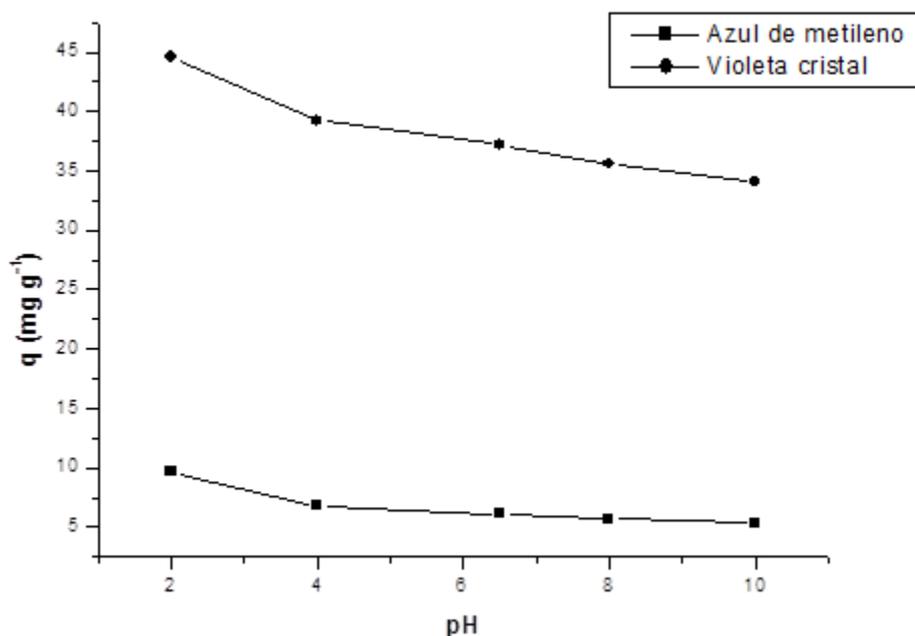


Figura 5: Efeito do pH na adsorção dos corantes violeta cristal e azul de metileno. Condições experimentais: concentração inicial do corante = 100 mg L^{-1} ; temperatura = 25°C ; dosagem de adsorvente = $0,5 \text{ g L}^{-1}$ (VC) e 2 g L^{-1} (AM); volume de solução = 100 mL .

Na Figura 5 pode ser verificado, para os dois corantes, que a capacidade de adsorção foi favorecida pela diminuição do pH, sendo os melhores resultados obtidos em pH de 2,0. Este

comportamento não é usual para corantes catiônicos, pois estes competem com os íons H^+ pelos sítios de adsorção, o que geralmente prejudica a adsorção em meio ácido. Assim para buscar explicações destes resultados, o material adsorvente foi colocado separadamente em soluções ácidas (1g de adsorvente em 100 mL de HCl $0,1\ mol\ L^{-1}$) e básicas (1g de adsorvente em 100 mL de $NaOH$ $0,1\ mol\ L^{-1}$), e agitados durante 1 h. Após, procedeu-se a filtração e a secagem até massa constante. A Figura 6 apresenta o adsorvente decantando em meio ácido (A), e diluindo-se em meio básico. Verificou-se que grande parte da casca de noz pecã diluiu-se em meio básico, uma vez que a massa diminuiu em 90%. Por outro lado, a massa de adsorvente em meio ácido não foi alterada. Isto sugere que o tecido fibroso da casca de noz, composto por celulose, lignina e hemicelulose foi atacado pelo $NaOH$, e, portanto, os sítios adsorvidos foram danificados. Isso explica a baixa capacidade de adsorção em meio básico. Desta forma, o pH 2,0 foi selecionado para a sequência do estudo.

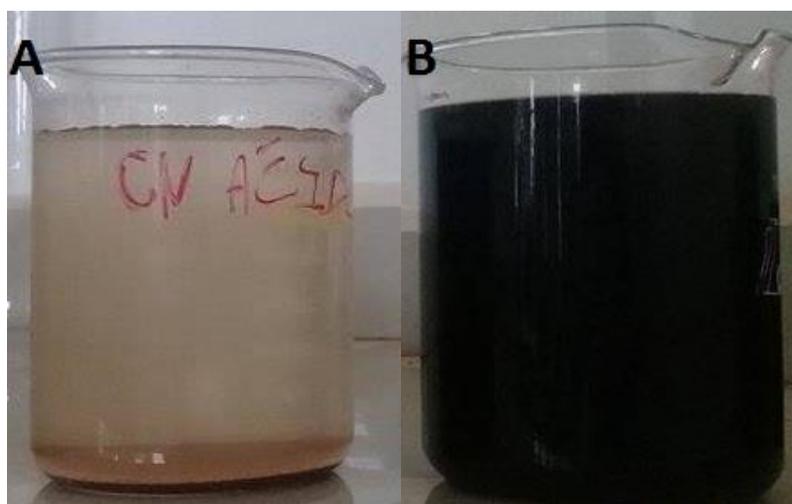


Figura 6: Adsorvente decantando em meio ácido (A), e diluindo-se em meio básico (B).

3.4. Curvas cinéticas

As curvas cinéticas de adsorção dos corantes azul de metileno e violeta cristal utilizando cascas de noz pecã, estão apresentadas respectivamente nas Figuras 7 e 8.

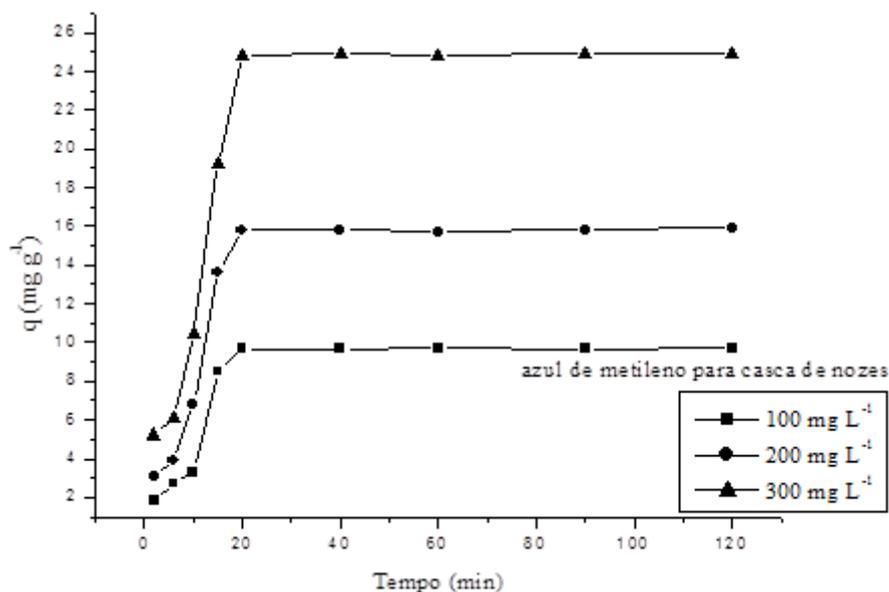


Figura 7: Curvas cinéticas para a adsorção do corante azul de metileno. Condições experimentais: pH = 2,0; temperatura = 25 °C; dosagem de adsorvente = 2 g L⁻¹; volume = 100 mL; concentração inicial do corante = 100, 200 e 300 mg L⁻¹.

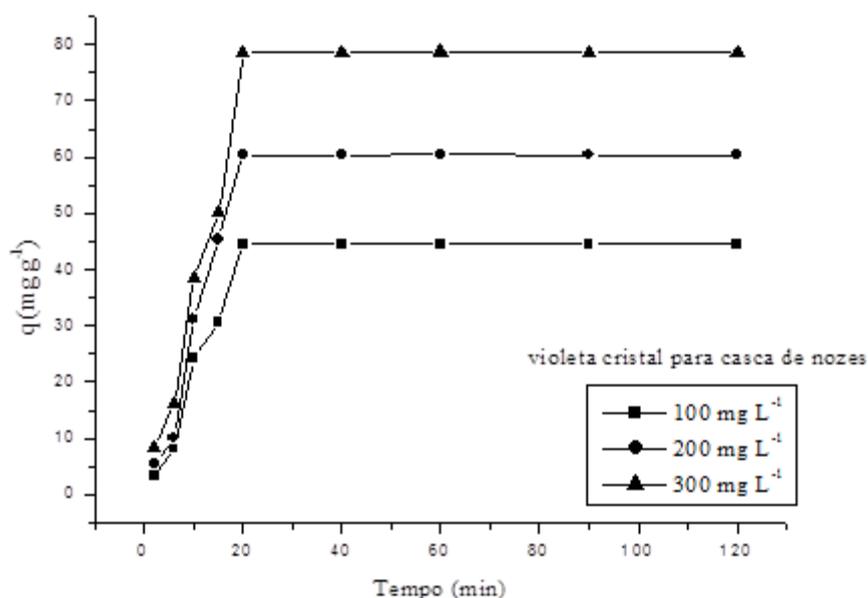


Figura 8: Curvas cinéticas para a adsorção do corante violeta cristal. Condições experimentais: pH = 2,0; temperatura = 25 °C; dosagem de adsorvente = 0,5 g L⁻¹; volume = 100 mL; concentração inicial do corante = 100, 200 e 300 mg L⁻¹.

Para ambos os corantes pode ser verificada uma cinética rápida, sendo o equilíbrio atingido ao redor de 20 min (Figuras 7 e 8). O aumento da concentração de corante levou a um aumento na capacidade de adsorção. De acordo com Dotto, Buriol e Pinto (2014), este comportamento é comum nos processos de adsorção, e pode ser explicado por dois fatores: 1) a valores mais elevados de concentração inicial de adsorbato, o gradiente de concentração entre a

solução e a superfície externa do adsorvente é mais elevado, o que facilita a transferência de massa externa; 2) a maiores valores de concentração inicial do adsorbato, o fluxo de massa na superfície por difusão aumenta.

As curvas cinéticas de adsorção dos corantes azul de metileno e violeta cristal foram ajustadas aos modelos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich. Para garantir a qualidade do ajuste, foi estimado o coeficiente de determinação (R^2) e o erro relativo médio (ARE). Os valores dos parâmetros cinéticos, R^2 e ARE , estão apresentados na Tabela 2 para o azul de metileno e na Tabela 3 para o violeta cristal.

Tabela 2: Parâmetros cinéticos da adsorção do azul de metileno.

C_0 (mg L ⁻¹)	100	200	300
Pseudo-primeira ordem			
q_1 (mg g ⁻¹)	10,0	16,3	25,8
k_1 (min ⁻¹)	0,080	0,082	0,078
R^2	0,9599	0,9569	0,9729
ARE (%)	14,1	14,9	12,5
Pseudo-segunda ordem			
q_2 (mg g ⁻¹)	11,45	18,48	29,08
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,00830	0,00540	0,00338
R^2	0,8847	0,9000	0,9193
ARE (%)	18,9	17,5	17,5
Elovich			
a (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0,421	0,262	0,164
b (g mg ⁻¹)	2,1	3,6	5,3
R^2	0,8344	0,8495	0,8624
ARE (%)	25,0	23,6	21,5

Com base nos elevados valores do coeficiente de determinação (R^2) e nos baixos valores de erro relativo médio (ARE) apresentados nas Tabelas 2 e 3, verifica-se que o modelo de pseudo-primeira ordem foi o mais adequado para representar a adsorção de ambos os corantes catiônicos. Os valores do parâmetro q_1 aumentaram com o aumento da concentração inicial de corante, confirmando que nestas condições a capacidade de adsorção é favorecida. Os valores do parâmetro k_1 , para cada corante, foram similares, independentemente da concentração inicial de corante, mostrando que nesta faixa, a velocidade de adsorção é independente da concentração de corante. Comparando-se os dois corantes, verificou-se que os maiores valores de k_1 foram obtidos para o azul de metileno, mostrando que a adsorção deste corante foi mais rápida. Provavelmente isto ocorreu devido a maior dosagem de adsorvente usada para o AM (2,0 g L⁻¹) em relação ao VC (0,5 g L⁻¹).

Tabela 3: Parâmetros cinéticos da adsorção do violeta cristal.

C_0 (mg L ⁻¹)	100	200	300
Pseudo-primeira ordem			
q_1 (mg g ⁻¹)	46,0	67,7	80,9
k_1 (min ⁻¹)	0,0748	0,071	0,071
R^2	0,9473	0,9707	0,9499
ARE (%)	13,7	14,3	15,2
Pseudo-segunda ordem			
q_2 (mg g ⁻¹)	52,1	78,4	89,7
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,00171	0,00100	0,00110
R^2	0,9129	0,9031	0,9147
ARE (%)	32,2	33,0	22,7
Elovich			
a (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0,084	0,055	0,048
b (g mg ⁻¹)	7,5	9,9	12,7
R^2	0,8616	0,8571	0,8702
ARE (%)	41,2	39,9	28,1

3.5. Isotermas de equilíbrio

As isotermas de adsorção dos corantes azul de metileno e violeta cristal utilizando a casca de Noz pecã como adsorvente estão apresentadas nas Figuras 9 e 10.

No caso do corante azul de metileno, as isotermas apresentaram uma forma côncava, tendendo a um platô. Porém, o platô não foi claramente observado nas condições experimentais estudadas. O aumento da temperatura de 25 °C para 35 °C favoreceu a adsorção. No entanto, aumentos para 45 °C e 55 °C não apresentaram efeito. No caso do corante violeta cristal, as isotermas foram tipicamente favoráveis com um platô mais definido, indicando a máxima capacidade de adsorção. Para este corante, a temperatura não apresentou efeito na adsorção. Em geral estes resultados apontam que o adsorvente possui sítios disponíveis para adsorção dos corantes e que o uso de temperaturas na faixa de 25 °C e 35 °C é adequado.

Os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips foram utilizados para representar os dados experimentais de equilíbrio. Os resultados dos ajustes estão apresentados nas Tabelas 4 e 5. Baseado nos valores do coeficiente de determinação e do erro médio relativo, apresentados nas Tabelas 4 e 5, é possível afirmar que o modelo de Sips foi o mais apropriado para representar os dados experimentais de equilíbrio, para os dois corantes estudados. As capacidades máximas de adsorção foram de 108,9 e 147,3 mg g⁻¹ para os corantes azul de metileno e cristal violeta, respectivamente, mostrando que a casca de nós pecã tem potencial adsorvente.

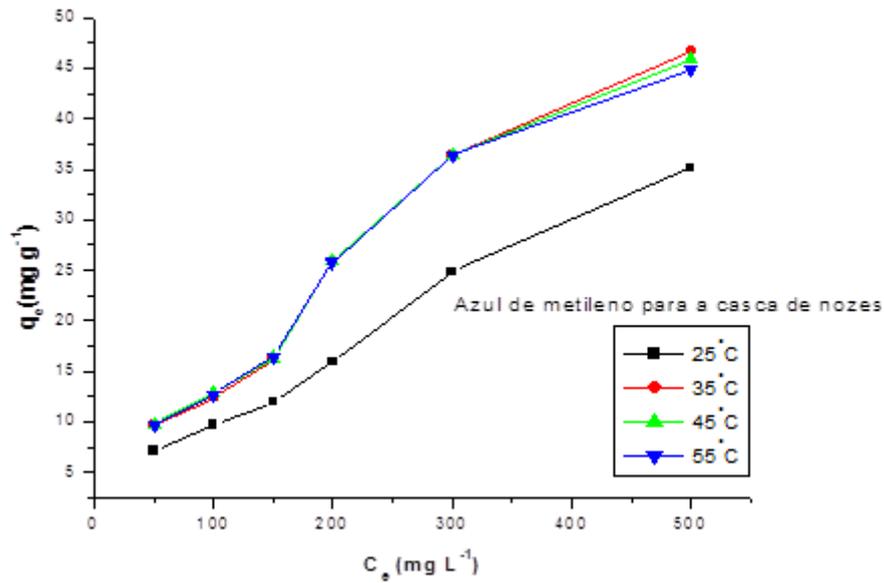


Figura 9: Curvas de equilíbrio para a adsorção do corante azul de metileno. Condições experimentais: pH = 2,0; temperaturas = 25, 35, 45 e 55°C; dosagem de adsorvente = 2 g L⁻¹; volume de solução = 100 mL.

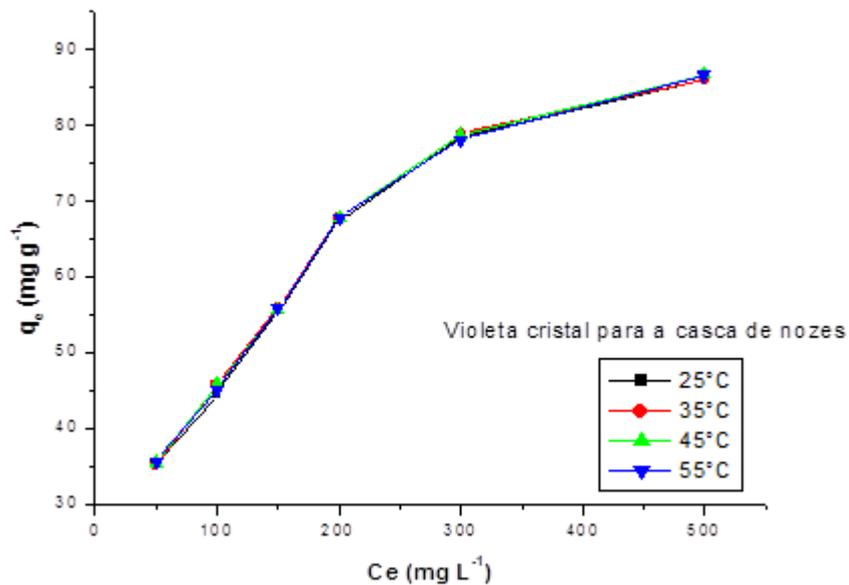


Figura 10: Curvas de equilíbrio para a adsorção do corante violeta cristal. Condições experimentais: pH = 2,0; temperaturas = 25, 35, 45 e 55°C; dosagem de adsorvente = 0,5 g L⁻¹; volume de solução = 100 mL.

Tabela 4: Parâmetros de equilíbrio para a adsorção do azul de metileno na casca de noz pecã.

	25°C	35°C
Langmuir		
q_m (mg g ⁻¹)	112,7	116,8
k_L (L mg ⁻¹)	0,0009	0,0015
R_L	0,68	0,57
R^2	0,9850	0,9790
ARE (%)	9,3	12,3
Freundlich		
k_F ((mg g ⁻¹)(mg L ⁻¹) ^{-1/nF})	0,254	0,505
$1/n$	0,79	0,74
R^2	0,9880	0,9771
ARE (%)	8,5	11,6
Sips		
q_S (mg g ⁻¹)	61,9	108,9
K_S (L mg ⁻¹)	0,0020	0,0016
M	0,872	1,029
R^2	0,9989	0,9997
ARE (%)	7,3	8,3

Tabela 5: Parâmetros de equilíbrio para a adsorção do violeta cristal na casca de noz pecã.

	25°C	35°C
Langmuir		
q_m (mg g ⁻¹)	101,2	101,1
k_L (L mg ⁻¹)	0,0120	0,0123
R_L	0,14	0,14
R^2	0,9841	0,9842
ARE (%)	6,1	6,2
Freundlich		
k_F ((mg g ⁻¹)(mg L ⁻¹) ^{-1/nF})	10,795	10,795
$1/n$	0,345	0,346
R^2	0,9867	0,9870
ARE (%)	5,95	5,91
Sips		
q_S (mg g ⁻¹)	147,3	147,1
K_S (L mg ⁻¹)	0,0041	0,0043
M	0,6225	0,6227
R^2	0,9909	0,9907
ARE (%)	4,32	4,31

3.6. Efluente simulado

Foi realizada a simulação de um efluente têxtil, o qual foi utilizado para avaliar a capacidade de remoção da casca de noz pecã em condições reais de processo (Tabela 1). Os espectros dos efluentes bruto e tratado via adsorção com casca de noz (gerados no

1463

espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 300 a 800 nm), são mostrados na Figura 11. O percentual de remoção do efluente simulado foi calculado a partir da razão entre as áreas abaixo das curvas, por meio do software Origin 2015 (Alencar *et al.*, 2012). A percentagem removida foi de 64 %. Comparando-se com os resultados obtidos na literatura por meio de testes de simulação de efluentes têxteis com adsorventes, pode-se concluir que a casca de noz pecã é um promissor adsorvente natural, diminuindo a quantidade de corantes existentes no efluente.

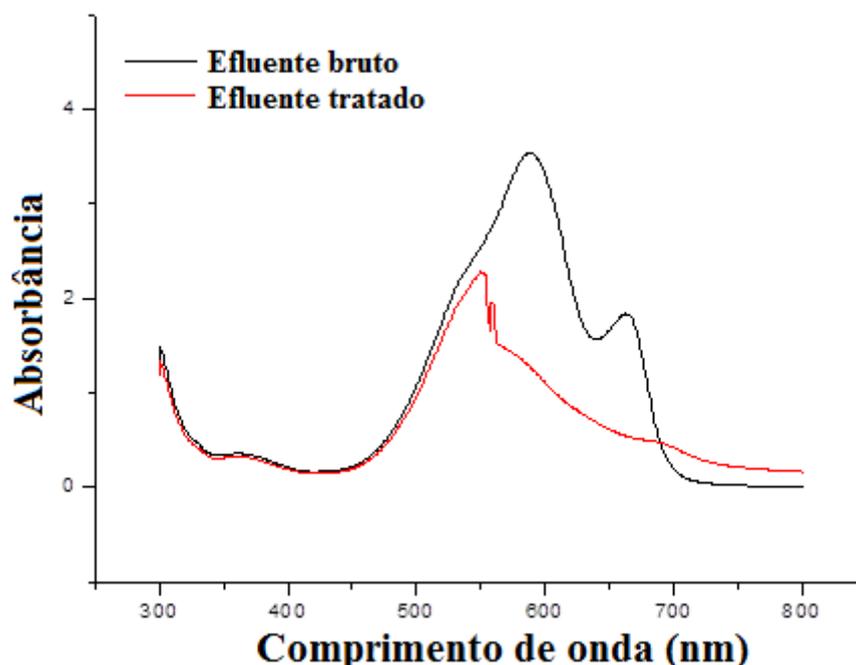


Figura 11: Espectros UV-Vis do efluente simulado antes e após o tratamento com o adsorvente, nas seguintes condições: 2 g de casca de noz pecã, temperatura ambiente (25 °C) e agitação por 1 h.

4. Conclusão

Neste trabalho foi verificado o potencial da casca de noz pecã na remoção de corantes sintéticos, a fim de agregar valor a este resíduo. Os resultados mostraram que o pH 2,0 foi o mais adequado para a adsorção dos corantes azul de metileno e violeta cristal. As dosagens de adsorvente mais adequadas foram de 0,5 g L⁻¹ (VC) e 2,0 g L⁻¹ (AM). O modelo de pseudo-primeira ordem foi adequado para representar os dados cinéticos, sendo o equilíbrio atingido em 20 min. O modelo de Sips representou satisfatoriamente as isotermas de equilíbrio. As capacidades máximas de adsorção foram de 108,9 e 147,3 mg g⁻¹ para os corantes azul de metileno e cristal violeta, respectivamente, mostrando que a casca de nós pecã tem potencial

adsorvente. A casca de noz pecã apresentou um bom desempenho no tratamento de efluente têxtil, removendo 64 % dos corantes presentes no efluente simulado.

5. Referências

ALENCAR, W. S., LIMA, E. C. & ROYER, B. 2012. Application of açai stalks as biosorbents for the removal of the dye procion blue MX-R from aqueous solution. *Separation Science and Technology*, 47, 513-526.

AL-FAWWAZ, A. T. & ABDULLAH, M. 2016. Decolorization of Methylene Blue and Malachite Green by Immobilized *Desmodesmus* sp. Isolated from North Jordan. *International Journal of Environmental Science and Development*, 7, 95-99.

DIVINUT. Disponível em: <<https://www.divinut.com.br>>. Acesso em: 22 fev. 2017.

DOTTO, G. L. 2012. *Biossorção de corantes alimentícios utilizando nanopartículas de Spirulina platensis*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande.

DOTTO, G. L., BURIOL, C. & PINTO, L.A.A.2014. Diffusional mass transfer model for the adsorption of food dyes on chitosan films. *Chemical Engineering Research and Design*, 92, 2324-2332.

DOTTO, G. L., COSTA, J. A. V. & PINTO, L. A. A. J. 2013. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 1137-1143.

FREUNDLICH, H. M. F.1906. Über die adsorption in lösungen. *Journal Physical Chemistry*, 57, 385-470.

HO, Y. S. & MCKAY, G. 1998. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process Safety Environmental Protection*, 76, 183-191.

KOPRIVANAC, N. & KUSIC, H. 2008. *Hazardous Organic Pollutants in Colored Wastewaters*, New York, New Science Publishers.

LAGERGREN, S. 1898. *Kung. Svenska Vetenskap.*, v.24, 1-39.

LANGMUIR, I. 1918 .The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361-1403.

ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J. & SING, K. S. W. 2014. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Amsterdam, Elsevier.

SILVA, R. P. 2012. *Tratamento de corantes reativos em solução aquosa utilizando lodo de esgoto sanitário como bioadsorvente em reatores contínuos*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba.

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. 1948. *Journal of Chemical Physics*, 16, 490-495.

WU, F. C., TSENG, R. L. & JUANG, R. S. 2009. Characteristics of Elovich Equation Used for the Analysis of Adsorption Kinetics in Dye Chitosan Systems. *Chemical Engineering Journal*, 150, 366-373.