

## AVALIAÇÃO DO PROCESSO ADSORTIVO UTILIZANDO MESOCARPO DE COCO VERDE PARA REMOÇÃO DO CORANTE CINZA REATIVO BF-2R

Otidene Rossiter Sá da Rocha, Grazielle Elisandra do Nascimento, Natália Ferreira Campos, Valdinete Lins da Silva e Marta Maria Menezes Bezerra Duarte\*

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-420 Recife – PE, Brasil

Recebido em 30/9/11; aceito em 2/3/12; publicado na web em 15/6/12

EVALUATION OF ADSORPTION PROCESS USING GREEN COCONUT MESOCARP FOR REMOVAL OF REACTIVE GRAY BF-2R DYE. This work used green coconut mesocarp as a bioadsorbent to remove Reactive Gray BF-2R dye. A 2<sup>3</sup> factorial design was used to evaluate the influence of the variables adsorbent mass, particle size and stirring speed on the adsorptive process. Kinetic and adsorption equilibrium studies were performed. Results showed that the kinetic equilibrium was reached after 150 min. Using the Langmuir model, a  $q_{max}$  of 21.9 mg g<sup>-1</sup> and  $k$  of 0.30 L g<sup>-1</sup> was obtained. The mesocarp of coconut, a residue of agribusiness, proved to be an effective alternative technique for the removal of dye in this study.

Keywords: adsorption; bioadsorbent; dye.

### INTRODUÇÃO

Problemas ambientais têm se tornando cada vez mais frequentes, principalmente devido ao crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial, que contribui para a poluição do ar, do solo e das águas superficiais e subterrâneas. Atualmente existe, em todo o mundo, uma grande preocupação com a água, não só por causa de sua escassez em algumas regiões, mas também por causa de processos constantes de poluição.<sup>1</sup> As principais fontes de poluição dos recursos hídricos são efluentes domésticos e industriais, dispostos sem o devido tratamento.<sup>2,3</sup>

As atividades da indústria têxtil geralmente consomem muita água no seu processo, gerando um elevado volume de efluentes e, conseqüentemente, contribuindo para o aumento dos níveis de contaminantes em águas naturais. Alguns destes contaminantes apresentam toxicidade a baixas concentrações, além de serem prejudiciais à saúde, dentre estes, os corantes.<sup>4,5</sup>

Muitos corantes têm origem sintética e complexas estruturas moleculares aromáticas que os fazem mais estáveis, pois são projetados para serem resistentes ao desbotamento por produtos químicos, luz, altas temperaturas e degradação enzimática resultante da lavagem com detergente, portanto, isso os tornam mais difíceis de biodegradar.<sup>6</sup>

Entre os corantes, os corantes reativos são compostos que contêm um ou dois grupos químicos capazes de formar ligações covalentes entre um carbono ou fósforo de sua estrutura e um oxigênio, nitrogênio ou enxofre de uma hidroxila, amina ou mercaptana, respectivamente, do substrato. São conhecidos no ramo têxtil devido às suas excelentes propriedades de brilho e solidez e dominam o mercado de corantes para o tingimento e a estamparia do algodão.<sup>7</sup>

Os corantes com a função azo incluem os principais tipos de corantes reativos que se caracterizam pelo grupo -N=N- ligado a sistemas aromáticos, sendo 60% destes utilizados em indústrias têxteis.<sup>8</sup>

A cor é o primeiro contaminante a ser reconhecido nas águas residuais e a presença de quantidades muito pequenas de corantes em água é altamente visível e indesejável.<sup>9,10</sup>

O descarte de águas residuais contendo corantes provenientes de indústrias em corpos receptores tem causado muitos problemas, tais como o aumento da toxicidade e da demanda química de oxigênio

e, também, a redução da penetração da luz, que tem um efeito direto sobre fenômenos de fotossíntese.<sup>11</sup>

Devido ao caráter carcinogênico e/ou mutagênico de alguns corantes, aos efeitos nocivos da coloração nas águas receptoras e à resistência habitual dos efluentes à degradação biológica ou qualquer combinação tradicional de processos biológicos, físicos e químicos, verificou-se a necessidade de estudar novas alternativas de tratamento para esses efluentes.<sup>12</sup>

Dentre as muitas técnicas promissoras para a remediação de efluentes industriais com corantes, os processos adsorptivos vêm se apresentando como uma alternativa, devido a sua eficiência.<sup>2,13</sup>

A adsorção depende principalmente das propriedades do corante e da estrutura e química da superfície do adsorvente. Para qualquer processo, os principais parâmetros a serem considerados são concentração do corante, pH, tamanho da partícula, tempo de contato e velocidade de agitação. Devido a isso, faz-se necessário investigar as relações entre a eficiência de adsorção e os parâmetros que a afetam.<sup>14</sup>

Vários materiais adsorventes estão sendo utilizados para a remoção de contaminantes dos efluentes têxteis.<sup>10</sup> O carvão ativo tem sido um dos mais empregados, principalmente por apresentar grande capacidade adsorptiva, contudo, possui um elevado custo industrial. A fim de reduzir o alto custo dos processos de adsorção, a bioadsorção vem se destacando como método alternativo, uma vez que utiliza algumas biomassas de baixo custo na remoção de contaminantes orgânicos, como sabugo de milho, serragem de madeira, bagaço de cana-de-açúcar e mesocarpo de coco.<sup>2,15</sup>

A demanda crescente por estudos empregando resíduos de coco se dá em razão do interesse por produtos ecologicamente corretos, por ser proveniente de fonte renovável, biodegradável e de baixo custo e por suas características oferecerem diversas possibilidades de utilização.<sup>16</sup>

Mediante o exposto, o objetivo deste trabalho foi investigar o potencial do mesocarpo de coco verde, um resíduo agroindustrial, como adsorvente na remoção do corante Cinza Reativo BF-2R a partir de soluções aquosas.

### PARTE EXPERIMENTAL

Os experimentos de adsorção foram realizados em banho finito utilizando uma mesa agitadora, marca IKA modelo KS130; ao final

\*e-mail: mmmmbduarte@gmail.com

de cada ensaio as amostras foram filtradas. Os teores do corante foram quantificados antes e após a execução dos experimentos de biossorção através de espectrômetro UV-Visível, marca Thermo Scientific modelo Genesis 10S, no comprimento de onda de máxima absorvância do corante Cinza Reativo BF-2R (596 nm). O limite de detecção do método foi de 0,09 mg L<sup>-1</sup> e o de quantificação foi de 0,29 mg L<sup>-1</sup>. Realizaram-se ensaios em branco, seguindo-se o mesmo procedimento das amostras.

A quantidade de corante adsorvida por massa de adsorvente no equilíbrio (capacidade adsorviva  $q_e$ ) foi calculada utilizando a Equação 1:

$$q = \frac{(C_0 - C)V_L}{m_{ads}} \quad (1)$$

sendo:  $q_e$  = quantidade de corante adsorvida, dada em mg de adsorvato g<sup>-1</sup> de adsorvente;  $C_0$  = concentração inicial de corante (mg L<sup>-1</sup>);  $C_e$  = concentração de corante no equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>);  $V_L$  = volume da solução (L) e  $m_{ads}$  = massa de adsorvente (g).

### Preparação do material adsorvente

O coco verde foi cortado em pedaços, separando-se o mesocarpo do endocarpo; em seguida, o mesocarpo foi seco em estufa a 80 °C por 24 h, triturado em moinho de facas Tecnal, classificado numa série de peneiras de Tyler, lavado exaustivamente com água destilada e seco novamente a 80 °C por 24 h.

### Estudo de pH

O efeito do pH foi investigado através da realização dos experimentos de adsorção em soluções do corante Cinza Reativo BF-2R em diferentes níveis de pH (2 a 10) ajustando com soluções de HCl (0,1 mol L<sup>-1</sup>) ou NaOH (0,1 mol L<sup>-1</sup>) medidos em pHmetro (marca Radelkis). As misturas com 0,2 g de adsorvente em 100 mL do corante permaneceram em agitação a 400 rpm por 30 min; essas condições foram definidas com base em experimentos preliminares. Esse estudo serviu para definir o pH da solução do corante a ser utilizado nos experimentos de adsorção realizados neste trabalho.

### Caracterização do adsorvente

Inicialmente, 0,15 g do adsorvente foram pré-tratados, para remoção de umidade da superfície do sólido, a 60 °C sob vácuo (Degass) por 3 h. Em seguida, foram caracterizados para determinação da área superficial específica e do volume dos poros do adsorvente por adsorção/dessorção de nitrogênio (77 ± 5 K) através do método de BET, em um equipamento Quantachrome Surface Área & Pore Size Analyzer Nova 1000e. A caracterização foi realizada para o adsorvente após contato com água no pH definido no estudo do pH e após contato com a solução do corante no mesmo pH.

### Planejamento fatorial

O planejamento fatorial foi realizado para avaliar a influência das variáveis massa de adsorvente (M), 0,1; 0,2 e 0,3 g, granulometria do adsorvente (G), <0,419; 0,419-0,592 e 0,592-0,837 mm e velocidade de agitação (VA), 300, 400 e 500 rpm, sobre o processo adsorvivo, a fim de determinar as melhores condições de trabalho. Os ensaios foram realizados em ordem aleatória. O planejamento fatorial utilizado foi do tipo 2<sup>3</sup> com ponto central em triplicata, de forma a garantir a reprodutibilidade dos dados experimentais, resultando em 11 experimentos. A resposta utilizada para determinar a eficiência

do processo foi a capacidade adsorviva ( $q$  em mg g<sup>-1</sup>).

Para realização dos ensaios foram utilizados frascos erlenmeyer de 250 mL, contendo 100 mL da solução do corante na concentração de 50 mg L<sup>-1</sup> utilizando-se HCl (0,1 mol L<sup>-1</sup>) para ajuste do pH (pHmetro Radelkis). Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente do laboratório (27 ± 2 °C), com auxílio da mesa agitadora (Ika, KS 130 Control).

Os cálculos dos efeitos dos fatores e as interações entre eles com os seus respectivos erros padrão foram realizados segundo Barros Neto *et al.*,<sup>17</sup> com auxílio do programa Statistica 6.0.

### Estudo cinético

A melhor condição obtida no planejamento fatorial foi utilizada para realização do estudo cinético. Os tempos avaliados foram de 0, 1, 2, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 240 min.

Vários modelos cinéticos são utilizados para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção, tais como, reação química, controle da difusão e transferência de massa. Contudo, os modelos empregados com maior frequência são os de pseudoprimeira ordem e de pseudossegunda ordem.<sup>18</sup> O mecanismo do processo de adsorção definitivo pode não ser obtido pelos modelos cinéticos descritos acima e, portanto, o modelo da difusão intrapartícula pode ser empregado, tais como o modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris e o modelo cinético de Boyd.

#### Modelo de pseudoprimeira ordem

Uma análise simples da cinética de adsorção realizada pela Equação de Lagergren (1898), de pseudoprimeira ordem, baseada na capacidade dos sólidos é dada pela Equação 2:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

em que,  $k_1$  é a constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min<sup>-1</sup>), e  $q_e$  e  $q_t$  são as quantidade adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente (mg g<sup>-1</sup>). Após a integração da Equação 2 e aplicando-se condições de contorno:  $q_t = 0$ ,  $t = 0$ ; quando  $q_t = q_t$ ,  $t = t$  obtém-se a Equação 3.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

O valor de  $k_1$  pode ser determinados através do gráfico de  $\ln(q_e - q_t)$  versus  $t$ .

#### Modelo de pseudossegunda ordem

O modelo de pseudossegunda ordem pode ser expresso de acordo com a Equação 4:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

em que,  $k_2$  é a constante da taxa de adsorção de pseudossegunda ordem (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>). Integrando a Equação 4, similarmente, à Equação 2 obtém-se a Equação 5.

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e^2} + k_2 t \quad (5)$$

Linearizando a Equação 5, tem-se a Equação 6:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

Os valores de  $q_e$  e  $k_2$  podem ser obtidos através do intercepto e da inclinação da curva apresentada no gráfico  $(t/qt)$  versus  $t$ . Se o modelo cinético de pseudosegunda ordem for aplicável, a plotagem de  $(t/qt)$  versus  $t$  deve apresentar uma relação linear próxima a 1.

#### Modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris

De acordo com Weber e Morris,<sup>19</sup> se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo. Assim, o coeficiente de difusão intrapartícula ( $k_{diff}$ ) pode ser definido pela Equação 7.

$$q_t = k_{diff} t^{1/2} + C \quad (7)$$

sendo,  $q_t$  a quantidade de corante adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $t$  o tempo de agitação (min) e  $C$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) uma constante relacionada com a resistência à difusão.

O valor de  $k_{diff}$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ) pode ser obtido da inclinação e o valor de  $C$  da intersecção da curva do gráfico  $q_t$  versus  $t^{1/2}$ . Os valores de  $C$  dão uma ideia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de  $C$  maior será o efeito da camada limite.<sup>19</sup>

#### Modelo cinético de Boyd

A expressão cinética de Boyd prediz a atual etapa limitante envolvida no processo de adsorção para diferentes sistemas adsorvato/adsorvente, dada pela Equação 8, e a fração de soluto adsorvida em um tempo  $t$  ( $F$ ) é obtida pela Equação 9.<sup>20</sup>

$$F = 1 - (6\pi^2) \exp^{-Bt} \quad (8)$$

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad (9)$$

sendo,  $q_e$  a quantidade de corante adsorvido em um tempo infinito ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_t$  a quantidade de corante adsorvida em um tempo  $t$  e  $Bt$  é uma função matemática de  $F$ .

Substituindo a Equação 9 na Equação 8 e simplificando a Equação 8, resulta:

$$Bt = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad (10)$$

Os valores de  $Bt$  para diferentes tempos de contato são calculados usando a Equação 10 e podem ser plotados em função do tempo. O gráfico  $Bt$  versus  $t$  é utilizado para identificar quem limita a adsorção - se é a difusão no filme ou a difusão no poro. Se os dados apresentarem linearidade e passarem através da origem, o processo de adsorção é controlado pela difusão intrapartícula. Se os dados têm comportamento linear e o ajuste dos pontos não passar pela origem, confirma que o transporte externo governa o processo adsorptivo.<sup>21</sup>

#### Equilíbrio de adsorção

O estudo de equilíbrio foi realizado visando à determinação da capacidade máxima de sorção do adsorvente utilizado. Os ensaios de equilíbrio de adsorção foram realizados a partir de 8 soluções do corante nas concentrações de 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 70  $\text{mg L}^{-1}$  na melhor condição obtida no planejamento fatorial. As soluções heterogêneas resultantes foram mantidas sob agitação constante (300 rpm) durante 180 min determinado pela cinética de reação. Após esse período as amostras foram filtradas e quantificadas.

Têm sido propostos vários modelos para avaliar as isotermas de adsorção de solutos em uma fase líquida sobre uma superfície sólida. Os modelos de Langmuir e Freundlich são os mais utilizados, devido a sua simplicidade e o seu bom ajuste aos dados experimentais.<sup>18</sup>

Para o cálculo da capacidade máxima adsorptiva foi utilizado o modelo para isotermas de equilíbrio de Langmuir. Para tanto, se considera que a adsorção se dê mediante formação de uma monocamada na superfície do adsorvente, podendo as moléculas do adsorvato serem adsorvidas até o completo preenchimento dos sítios adsorptivos disponíveis no adsorvente.<sup>5,22</sup>

O modelo da Isoterma de Langmuir é representado pelas Equações 11 e 12:

$$\text{Equação de Langmuir: } q_e = \frac{q_{max} K C_e}{m_{ads}} \quad (11)$$

$$\text{Forma linearizada: } \frac{C_e}{q_e} = C_e \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{K q_{max}} \quad (12)$$

sendo que:  $q_{max}$  = parâmetro de Langmuir que representa a capacidade máxima adsorptiva do adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $K$  = constante de adsorção de equilíbrio, que expressa a afinidade entre o adsorvente e adsorvato ( $\text{L g}^{-1}$ ).

A isoterma de Freundlich baseia-se na sorção sobre uma superfície heterogênea e assume a existência de uma estrutura em multicamadas, prevendo uma distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes.<sup>23</sup>

O modelo da isoterma de Freundlich é um modelo de sorção não linear, conforme observado nas Equações 13 e 14, ilustradas abaixo:

$$\text{Equação de Freundlich: } q_e = K (C_e)^{1/n} \quad (13)$$

$$\text{Forma linearizada: } \log q_e = \log(K) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (14)$$

sendo que,  $K$  e  $n$  são constantes experimentais,  $K$  indica a capacidade da adsorção do adsorvente,  $n$  indica o efeito da concentração na capacidade da adsorção e representa a intensidade da adsorção. O expoente  $n$  também fornece uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável, sendo valores de  $n$  no intervalo de 1 a 10 representativos de condições de adsorção favoráveis.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Estudo de pH

Foram realizados testes variando-se o pH inicial das soluções para verificar o efeito deste parâmetro na adsorção do corante, uma vez que, segundo Mall *et al.*,<sup>24</sup> o pH da solução afeta a carga na superfície dos adsorventes assim como influencia na ionização de diversos solutos.

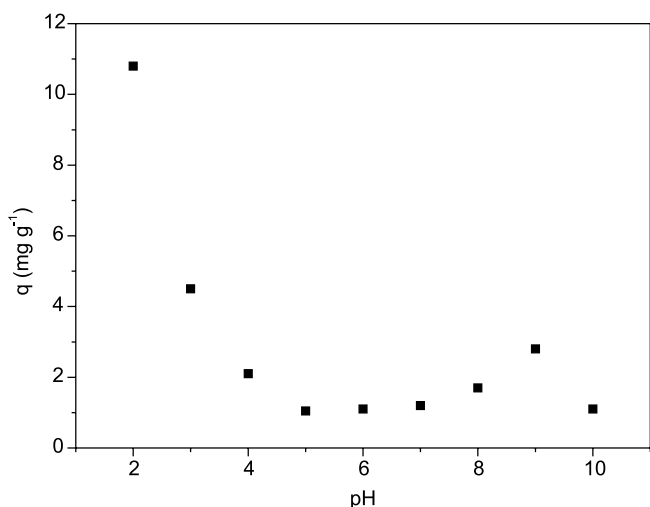
A avaliação do efeito do pH da solução do corante, com concentração de 50  $\text{mg L}^{-1}$ , na capacidade adsorptiva do mesocarpo de coco verde está apresentada na Figura 1.

Os resultados obtidos indicaram que no pH 2 ocorreu a maior capacidade adsorptiva, resultado este que corrobora os obtidos por Schimmel e Al-Degs *et al.*<sup>25</sup> Nesse contexto, as soluções de corante utilizadas nos experimentos posteriores foram preparadas em pH 2.

### Caracterização do adsorvente

Na caracterização do adsorvente por adsorção/dessorção de nitrogênio ( $77 \pm 5 \text{ K}$ ) através do método de BET, obteve-se a área superficial e o volume de poros para o adsorvente após contato com água, no pH definido no estudo do pH, e após contato com a solução do corante no mesmo pH. Esses resultados estão apresentados na Tabela 1.

A faixa de granulometria que apresentou maior área superficial e maior volume de poro foi a  $<0,419 \text{ mm}$ .



**Figura 1.** Avaliação do efeito do pH na capacidade adsorptiva do mesocarpo de coco verde. Concentração inicial do corante de  $52 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 2,0$  a  $10$ ,  $VA = 400 \text{ rpm}$ ,  $G = 0,592-0,837 \text{ mm}$  e  $M = 0,2 \text{ g}$

**Tabela 1.** Características do adsorvente pelo método de BET em contato com água e solução do corante com concentração de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  em  $\text{pH} 2$ , à temperatura de  $27 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$

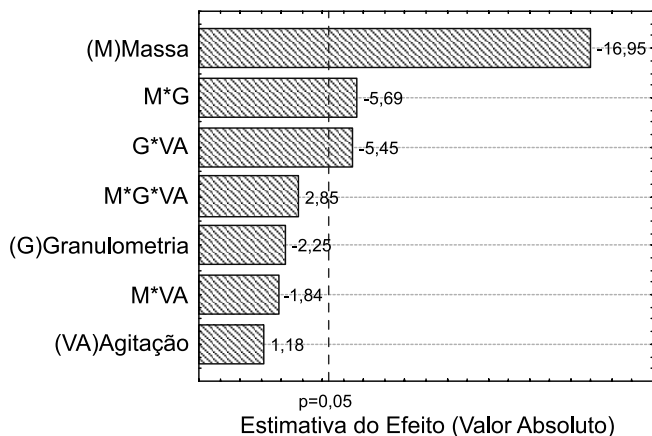
Granulometria (mm)	Antes da adsorção		Após a adsorção	
	$A_S$ ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	$V_p$ ( $\text{cc g}^{-1}$ )	$A_S$ ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	$V_p$ ( $\text{cc g}^{-1}$ )
<0,419	13,3	$2,7 \text{ e}^{-03}$	1,8	$0,3 \text{ e}^{-03}$
0,419-0,592	12,1	$2,2 \text{ e}^{-03}$	5,4	$1,2 \text{ e}^{-03}$
0,592-0,837	11,4	$1,9 \text{ e}^{-03}$	6,6	$1,3 \text{ e}^{-03}$

$A_S$  - Área superficial;  $V_p$  - Volume do poro

### Planejamento fatorial

O estudo das condições de trabalho utilizando o planejamento fatorial  $2^3$  revelou que o mesocarpo de coco verde é capaz de reter o corante Cinza Reativo BF-2R num processo de biointeração.

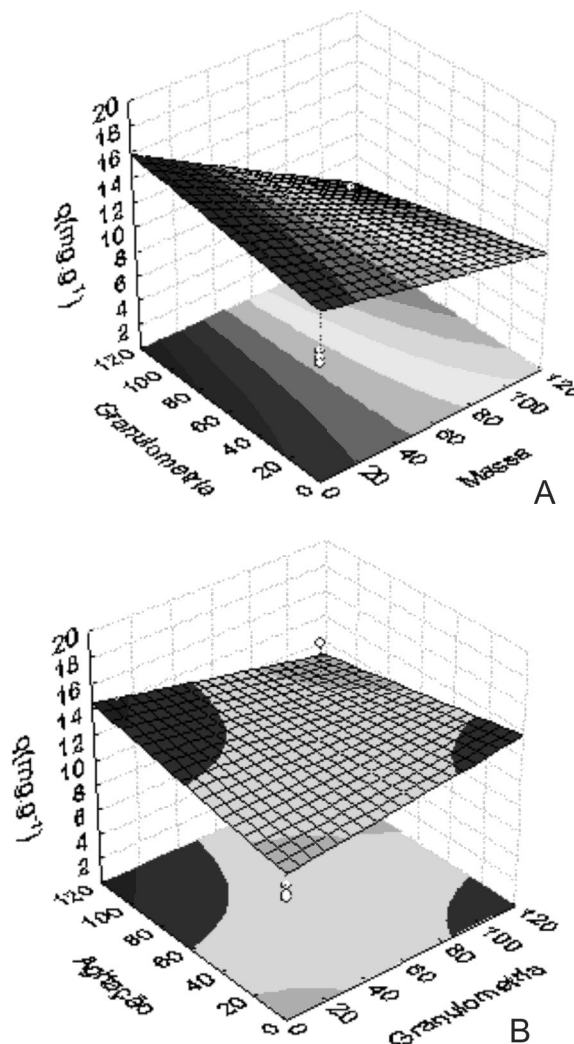
A partir do planejamento experimental foi utilizado o programa Statistica 6.0 para calcular os efeitos dos fatores e suas interações. Os cálculos dos efeitos dos fatores e as interações entre eles demonstraram que apenas o efeito principal massa do adsorvente e os efeitos de interação massa do adsorvente versus granulometria e granulometria versus velocidade de agitação são estatisticamente significativos nos níveis estudados. Esses resultados podem ser melhor visualizados através da Carta de Pareto na Figura 2.



**Figura 2.** Carta de Pareto dos efeitos calculados

O valor do efeito principal massa foi negativo, ou seja, o maior valor da capacidade adsorptiva é obtido para o menor nível de massa. Elevando-se a massa do adsorvente de 0,1 para 0,3 g ocorreu uma diminuição média na capacidade adsorptiva de 45%.

As superfícies de respostas referentes às interações de dois fatores estatisticamente significativos estão apresentadas na Figura 3.



**Figura 3.** Superfície de resposta para a capacidade adsorptiva, usando mesocarpo de coco como adsorvente. A) Massa do adsorvente vs Granulometria e B) Granulometria vs Velocidade de agitação

Como pode ser observado na Figura 3A, a maior capacidade adsorptiva foi obtida para o nível de maior granulometria e menor massa do adsorvente. Na Figura 3B observa-se que os melhores resultados para capacidade adsorptiva podem ser obtidos tanto para o nível de maior velocidade de agitação e menor granulometria quanto para maior granulometria e menor velocidade de agitação.

A maior quantidade de corante adsorvida por massa de adsorvente foi de  $18,7 \text{ mg g}^{-1}$  obtida para o nível 0,1 g do adsorvente, 300 rpm e granulometria de <0,419 mm; esta granulometria confirma os resultados encontrados na caracterização por BET. Essa condição foi utilizada no estudo cinético e de equilíbrio de adsorção.

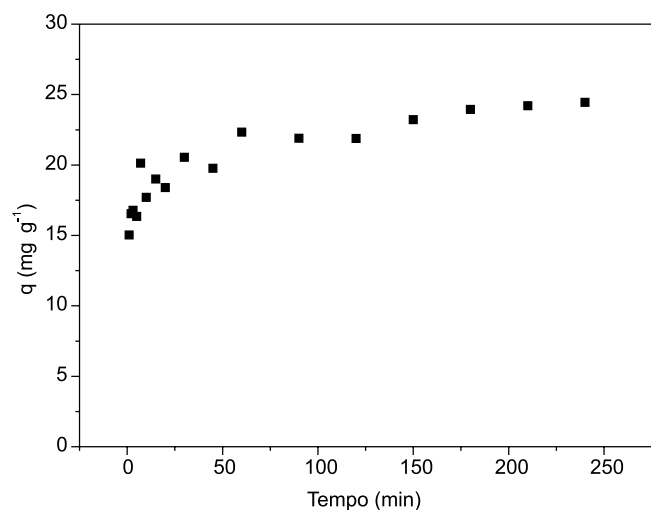
A partir dos dados obtidos com os experimentos e utilizando o programa Statistica for Windows versão 6.0 foi obtido um modelo empírico capaz de prever a capacidade adsorptiva  $q$  do mesocarpo de coco verde para o corante Cinza Reativo BF-2R, dentro do intervalo de estudo (Equação 15).

$$q(\text{mg g}^{-1}) = 11,86742 - 2,85874M - 0,97525MG - 0,92525GV \quad (15)$$

sendo, M = Massa; G = Granulometria; MG = Massa vs Granulometria; GV = Granulometria vs Velocidade de Agitação, codificadas conforme o planejamento.

## ESTUDO CINÉTICO

A evolução cinética de biossorção do corante Cinza Reativo BF-2R para a fase sólida, utilizando como bioadsorvente mesocarpo de coco verde, pode ser visualizada na Figura 4.



**Figura 4.** Cinética da adsorção em fase sólida em sistema de banho finito. Concentração inicial do corante de  $52 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 2,0$ ,  $\text{VA} = 300 \text{ rpm}$ ,  $G = <0,419 \text{ mm}$  e  $M = 2 \text{ g}$  para  $2 \text{ L}$  de solução

Verificou-se que a cinética foi rápida nos primeiros 10 min e após 150 min ocorreu equilíbrio no sistema. O modelo de pseudossegunda ordem foi o que apresentou melhor ajuste com coeficiente de correlação ( $R^2$ ) igual a 0,9975, valor de  $k_2$  de  $0,009 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$  e  $q_e$  calculado de  $24,33 \text{ mg g}^{-1}$ . O valor de  $q_e$  calculado pelo modelo foi semelhante ao experimental, de  $24,45 \text{ mg g}^{-1}$ , como esperado para um modelo bem ajustado.

A seguir são apresentados os resultados obtidos para os dois modelos cinéticos, a fim de se determinar qual etapa limita a adsorção. Os dados cinéticos foram tratados para determinar se a taxa de difusão intrapartícula é limitante e encontrar o parâmetro para difusão intrapartícula  $k_{diff}$ , que foi de  $0,5447 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$ .

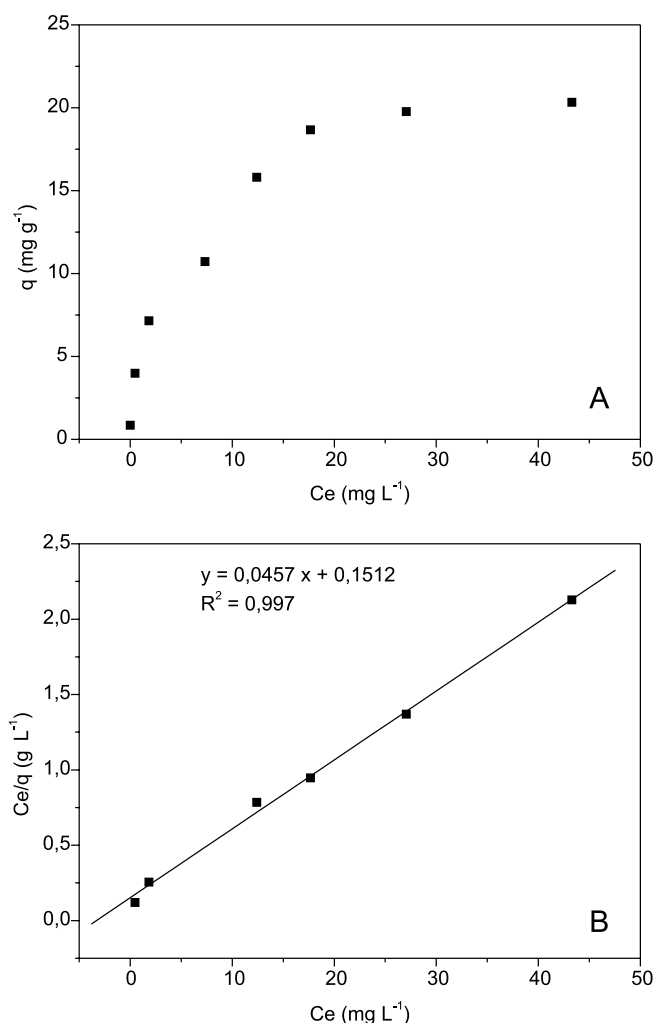
O valor de  $C$  de  $16,52 \text{ mg g}^{-1}$ , diferente de zero, indicou que a reta do gráfico  $q_t$  vs  $t^{1/2}$  não passou pela origem para o sistema em estudo. Portanto, o mecanismo de difusão intrapartícula não é a etapa determinante da velocidade e no processo de transferência de massa outros mecanismos devem atuar simultaneamente no controle do processo de adsorção.

Os dados cinéticos experimentais também foram analisados utilizando a expressão cinética de Boyd e verificou-se que os dados experimentais não se comportam linearmente e não passam pela origem, o que demonstra que o processo de adsorção é controlado por ambos os efeitos de difusão intrapartícula e difusão externa, o que corrobora os resultados obtidos pelo modelo de Weber e Morris.

## EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

O modelo utilizado para representar o comportamento de adsorção deste corante na superfície do mesocarpo do coco verde foi o de

Langmuir. A isoterma de adsorção do corante Cinza Reativo BF-2R está apresentada na Figura 5A.



**Figura 5.** A) Isoterma de adsorção do corante Cinza Reativo BF- 2R sobre o mesocarpo do coco verde. Para o  $\text{pH} = 2,0$ ,  $\text{VA} = 300 \text{ rpm}$ ,  $G = <0,419 \text{ mm}$  e  $M = 0,1 \text{ g}$  para  $100 \text{ mL}$  de solução. B) Linearização do modelo de adsorção de Langmuir

Linearizando o modelo de adsorção de Langmuir, apresentado na Figura 5B, pôde-se estimar a capacidade máxima de adsorção  $q_{max}$  igual a  $21,9 \text{ mg g}^{-1}$ , a constante de equilíbrio de Langmuir,  $k$ , como sendo igual a  $0,30 \text{ L mg}^{-1}$  e  $R^2$  de 0,997.

A partir dos dados experimentais aplicados para o modelo de Freundlich, obteve-se valor de  $n$  igual a 2,7, porém o  $R^2$  foi de 0,943, ratificando que o modelo de Langmuir se ajustou melhor aos dados experimentais deste trabalho.

A comparação dos resultados obtidos neste trabalho com os da literatura está apresentada na Tabela 2.

A partir da Tabela 2 observa-se que o coco tem sido estudado como bioadsorvente, assim como partes dele e da sua árvore (por exemplo, fibra de coco, casca, entre outros). Quando se compara o mesocarpo de coco verde utilizado neste trabalho com os adsorventes citados na Tabela 2, observa-se que o carvão da flor da árvore do coco se destaca, apresentando uma maior capacidade adsorptiva, porém este não se encontra tão facilmente. Com relação aos outros bioadsorventes, o mesocarpo de coco verde apresenta um bom resultado -  $21,9 \text{ mg g}^{-1}$ .

Os principais fatores que tornam este material uma alternativa

**Tabela 2.** Resultados encontrados na literatura da capacidade adsorptiva máxima  $q$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) para adsorção de corantes por adsorventes preparados a partir de resíduos do coco

Adsorvente	Corante	$q_{\text{max}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	Ref.
Resíduos de coco	Azul de metileno	70,92	15
Mesocarpo do coco de babaçu	Rubi 52G	1,69	18
Mesocarpo do coco de babaçu	Remazol violeta	0,86	18
Pó de coco	Azul de metileno	14,36	26
Carvão da flor da árvore do coco	Corante vermelho reativo	181,9	27
Palha de coco	Laranja	2,6	28
Palha de coco termoativada	Ácido azul brilhante	15,24	29
Carvão ativado de coco	Azul de metileno	20,62	30
Coco termoativado	Azul de metileno	15,59	30
Mesocarpo do coco verde tratado com albumina	Remazol black B	2,93	31
Mesocarpo do coco verde	Cinza Reativo BF-2R	21,9	Este trabalho

economicamente viável para o tratamento de efluentes contendo corantes são a sua disponibilidade em abundância, sua capacidade de biossorção alta em relação custo-benefício e ser renovável.

## CONCLUSÕES

No estudo do pH os resultados obtidos indicam que no pH 2 ocorreu a maior capacidade adsorptiva e esse pH foi o utilizado nos demais estudos. Os resultados de caracterização por BET evidenciam que a granulometria  $<0,419$  mm foi a que apresentou maior área superficial e volume de poros. Para o planejamento fatorial o maior valor de  $q$  foi de  $18,7 \text{ mg g}^{-1}$  obtido para o nível 0,1 g do adsorvente, granulometria de  $<0,419$  mm e 300 rpm; essa condição foi utilizada no estudo cinético e de equilíbrio. Verificou-se que a cinética foi rápida nos primeiros 10 min e após 150 min ocorreu equilíbrio no sistema. Os resultados experimentais indicaram comportamento favorável quando foi aplicado o modelo de Langmuir, obtendo-se  $q_{\text{max}}$  de  $21,9 \text{ mg g}^{-1}$  e  $k$  de  $0,30 \text{ L g}^{-1}$ .

Por se tratar de material de baixo custo, considerado como resíduo da agroindústria, o mesocarpo de coco verde apresenta-se como uma alternativa viável para remoção do corante Cinza Reativo BF- 2R.

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro, ao PIBIC – UFPE e à Texpal pelo fornecimento do corante.

## REFERÊNCIAS

- Ghadouani, A.; Coggins, L.; *Physics and Chemistry of the Earth*. **2011**, *36*, 335.
- dos Santos, E. G.; de Alsina, O. L. S.; Silva, F. L. H.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 327.
- Azizullah, A.; Khattak, M. N. K.; Richter, P.; Häder, D-P.; *Environ. Int.* **2011**, *37*, 479.
- Kolpin, D. W.; Furlong, E. T.; Meyer, M. T.; Thurman, E. M.; Zaugg, S. D.; Barber, L. B.; Buxton, H. T.; *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 1202.
- Silva, G. L.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2005.
- Aksu, Z.; Tezer, S.; *Process Biochem.* **2005**, *40*, 1347.
- Koroishi, E. T.; Bonan, A. A.; Andrade, C. B.; Silva, A. F.; Santos, W. L. F.; Silva C. F.; *Acta Scientiarum* **2000**, *22*, 1185.
- Catanho, M.; Malpass, G. R. P.; Motheo, A. J.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 983.
- Robinson, T.; McMullan, G.; Marchant R.; Nigam, P.; *Bioresour. Technol.* **2001**, *77*, 247; Crini, G.; Badot, P.-M.; *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 399.
- Gupta, V. K.; Suhas; *J. Environ. Management* **2009**, *90*, 2313.
- Hameed, B. H.; Ahmad, A. A.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, *164*, 870.
- Matheickal, J. T.; Yu, Q.; *Water Sci. Technol.* **1996**, *34*, 1; Lee, M. B.; Kim, S. H.; Han, S. H.; Kang, S. W.; Koh, K. N.; *Dyes Pigm.* **1999**, *44*, 55; Gouvêa, A. K.; Wypych, F.; Moraes, S. G.; Durán, N.; Nagata, N.; Zamora P. P.; *Chemosphere* **2000**, *40*, 433; Doi, A. M.; Irwin, R. D.; Bucher, J. R.; *J. Toxicol. Environ. Health, Part B* **2005**, *8*, 109; Inoue, K.; Yoshida, M.; Takahashi, M.; Fujimoto, H.; Ohnishi, K.; Nakashima, K.; Shibutani, M.; Hirise, M.; Nishikawa, A.; *Food Chem. Toxicol.* **2009**, *47*, 752; Deshpande, P. A.; Madras G.; *Chem. Eng. J.* **2010**, *158*, 571.
- Hameed, B. H.; Ahmad, A. A.; Aziz, N.; *Chem. Eng. J.* **2007**, *133*, 195; Kaushik, C. P.; Tuteja, R.; Kaushik, N.; Sharma, J. K.; *Chem. Eng. J.* **2009**, *155*, 234; Fiorentin, L. D.; Trigueros, D. E. G.; Módenes, A. N.; Espinoza-Quñones, F. R.; Pereira, N. C.; Barros, S. T. D.; Santos, O. A. A.; *Chem. Eng. J.* **2010**, *163*, 68; Kyzas, G. Z.; Kostoglou, M.; Vassiliou, A. A.; Lazaridis N. K.; *Chem. Eng. J.* **2011**, *168*, 577.
- Annadurai, G.; Ling, L. Y.; Lee, J.; *J. Hazard. Mater.* **2008**, *152*, 337; Machado, F. M.; Bergmann, C. P.; Fernandes, T. H. M.; Lima, E. C.; Royer, B.; Calvete, T.; Fagan, S. B.; *J. Hazard. Mater.* **2011**, *192*, 1122.
- Hameed, B. H.; Mahmoud D. K.; Ahmad, A. L.; *J. Hazard. Mater.* **2008**, *158*, 65.
- Corradini, E.; Morais, L. C.; Rosa, M. F.; Mazzetto, S. E.; Mattoso, L. H.; Agnelli, J. A. M.; *Macromol. Symp.* **2006**, *245-246*, 558.
- Barros Neto, B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E.; *Como Fazer Experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*, 3ª ed., Ed. da Unicamp: Campinas, 2007.
- Vieira, A. P.; Santana, S. A. A.; Bezerra, C. W. B.; Silva, H. A. S.; Chaves, J. A. P.; Melo, J. C. P.; Silva Filho, E. C.; Airoidi, C.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, *166*, 1272.
- Weber, W. J.; Morris, J. C.; *J. Sanitary Engineering* **1963**, *89*, 31.
- Vadivelan, V.; Kumar, K. V.; *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *286*, 96.
- Sarkar, M.; Acharya, P. K.; Battacharya, B.; *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *266*, 28.
- Duarte, M. M. M. B.; Silva, J. E.; Passavante, J. Z. O.; Pimentel, M. F.; Barros Neto, B.; Silva, V. L.; *J. Braz. Chem. Sci.* **2001**, *12*, 499.
- Kleinübing, S. J.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2006.
- Mall, I. D.; Srivastava, V. C.; Agarwal, N. K.; *Dyes Pigm.* **2006**, *69*, 210.
- Schimmel, D.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Brasil, 2008; Al-Degs, Y. S.; El-Barghouthi, M. I.; El-Sheikh, A. H.; Walker, G. M.; *Dyes Pigm.* **2008**, *77*, 16.
- Macedo, J. S.; Júnior, N. B. C.; Almeida, L. E.; Vieira, E. F. S.; Cestari, A. R.; Gimenez, I. F.; Carreño, N. L. V.; Barreto, L. S.; *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *298*, 515.
- Senthilkumaar, S.; Kalaamani, P.; Porkodi, K.; Varadarajan, P. R.; Subburaam, C. V.; *Bioresour. Technol.* **2006**, *97*, 1618.
- Kavitha, D.; Namasivayam, C.; *Dyes Pigm.* **2007**, *74*, 237.
- Kavitha D.; Namasivayam, C.; *Chem. Eng. J.* **2008**, *139*, 453.
- Sharma, Y. C.; Uma; Upadhyay, S. N.; *Energy Fuels* **2009**, *23*, 2983.
- Leal, C. C. A.; Rocha, O. R. S.; Duarte, M. M. M. B.; Dantas, R. F.; da Motta, M.; Lima Filho, N. M.; Silva, V. L.; *Afinidad* **2010**, *546*, 136.