

## ADSORÇÃO DO CORANTE TURQUESA REMAZOL POR CASCA DE MANDIOCA (*Manihot esculenta* Crantz)\*

ADSORPTION OF TURQUOISE DYE BY CASSAVA PEEL  
(*Manihot esculenta* Crantz)

ADSORCIÓN DEL COLORANTE TURQUESA REMAZOL POR LA CORTEZA DE YUCA  
(*Manihot esculenta* Crantz)

Jubenir Chidiack de Oliveira Neto  
Carlos Alexandre Holanda  
Sirlane Aparecida Abreu Santana  
Cícero Wellington Brito Bezerra  
Hildo Antonio dos Santos Silva

**Resumo:** Neste trabalho a casca de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) foi empregada como adsorvente para a remoção do corante têxtil turquesa remazol a partir de efluentes aquosos. O adsorvente foi caracterizado por espectroscopia vibracional na região do infravermelho e pH no ponto zero de carga ( $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ ). Os grupamentos superficiais do adsorvente foram compatíveis com os de demais materiais lignocelulósicos e o valor estimado para o  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  foi 6,0. Foram determinados o tempo de contato (240 min) e o efeito do pH na adsorção, sugerindo um mecanismo eletrostático predominante para remoção do corante, já que pH ácidos favoreceram à adsorção. Os dados cinéticos foram modelados segundo Lagergren, Ho e Avrami, sendo que este último explicou melhor os dados experimentais. A quantidade máxima adsorvida encontrada para as condições otimizadas de adsorção (pH 2,0,  $t_e = 240$  min e  $T = 25$  °C) foi  $30 \text{ mg.g}^{-1}$ . Os resultados experimentais foram modelados pelas equações de Freundlich, Langmuir, Sips e Tóth. Os parâmetros: coeficiente de determinação e qui-quadrado mostraram que modelos de Langmuir, Sips e Tóth são os que melhor explicam os resultados. Os dados experimentais indicam que a casca de mandioca pode perfeitamente ser utilizada como adsorvente para a remoção de corantes têxteis em efluentes industriais.

**Palavras-chave:** Casca de mandioca. Material bioadsorvente. Adsorção de corante têxtil.

**Abstract:** In this work cassava peel (*Manihot esculenta* Crantz) was employed as adsorbent by removal of the textile dye remazol turquoise. The adsorbent was characterized by vibrational infrared spectroscopy and pH at zero point of charge ( $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ ). The surface functional groups were consistent with those of other lignocellulosic materials and the estimated  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  value was 6.0. The contact time (240 min) and the effect of the pH on the adsorption were determinate, and both suggest an electrostatic predominant mechanism to remove the dye, due the adsorption has been favored by acidic pH. The kinetic data were modeled according to Lagergren, Ho and Avrami, and among them, the latter was the best fitted with the experimental data. The maximum adsorbed amount found under optimized conditions (pH 2.0,  $t_e = 240$  min and  $T = 25$  °C) was  $30 \text{ mg g}^{-1}$ . The experimental results were modeled by Freundlich, Langmuir, Sips and Tóth equations. The determination coefficient and chi-square parameters showed that the the best models that fitted to the experimental data were Langmuir, Sips and Tóth. Experimental data show that the peel cassava can perfectly be used as adsorbent for removal of textile dyes from industrial effluents

**Keywords:** Cassava peel. Bioadsorbent Material. Adsorption of textile dyestuff.

**Resumen:** En este trabajo la corteza de la yuca (*Manihot esculenta* Crantz) fue utilizada como adsorbente para la eliminación del colorante textil turquesa remazol de efluentes acuosos. El adsorbente fue caracterizado por espectroscopia vibracional en la región infra-rojo y pH en el punto de carga cero ( $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ ). Los grupos de la superficie del adsorbente fueron consistentes con los de otros materiales lignocelulósicos y el valor estimado para la  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  fue 6,0. Fueron determinados el tiempo de contacto (240 min) y el efecto del pH en la adsorción, sugiriendo un mecanismo electrostático predominante para la eliminación del colorante, ya que pH ácidos favorecieron la adsorción. Los datos cinéticos fueron modelados según Lagergren, Ho y Avrami, apesar de que este último explica mejor los datos experimentales. La cantidad máxima adsorbida encontrada para la condiciones optimizadas de la adsorción (pH 2,0,  $t_e = 240$  min y  $T = 25$  °C) fue de  $30 \text{ mg.g}^{-1}$ . Los resultados experimentales fueron modelados por las ecuaciones de Freundlich, Langmuir, Sips y Tóth. Los parámetros: coeficiente de determinación y qui-cuadrado mostraron que los modelos de Langmuir, Sips y Tóth son los que mejor explican los resultados. Los datos experimentales indican que la corteza de la yuca puede ser utilizada perfectamente como adsorbente para la eliminación de colorantes textiles en efluentes industriales.

**Palabras clave:** Corteza de yuca. Material bioadsorbente. Adsorción del colorante textil.

Trabalho premiado durante o XXIV Encontro do SEMIC, realizado na UFMA entre os dias 05 a 08 de novembro de 2012.

\*Artigo recebido em dezembro 2012

Aprovado em fevereiro 2013

## 1 INTRODUÇÃO

O setor têxtil é um dos responsáveis pela poluição do meio hídrico, pois utiliza enorme quantidade de água e produtos químicos, gerando grande quantidade de efluentes contaminados com corante (GUPTA; SUHAS, 2009). Na atualidade, existem mais de 10 mil tipos de corantes, sendo que mais de 700 mil toneladas são produzidas anualmente no mundo em escala industrial. Com relação ao Brasil, estima-se que mais de 20 mil toneladas destes produtos são anualmente consumidas pelas indústrias do setor têxtil (DALLAGO; SMANIOTTO; OLIVEIRA, 2005). Estes corantes podem afetar de forma direta a saúde do homem e de seres aquáticos, pois são bioacumulativos, tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos, especialmente os corantes que contêm metais pesados, tais como cobre e cromo (LIMA et al., 2007).

Várias metodologias são utilizadas com o intuito de minimizar danos aos recursos hídricos causados pelas águas residuárias do setor, dentre elas estão: ozonização (SANTOS et al., 2011), degradação fotoeletroquímica (BRUNELLI et al., 2009), fluxo subcrítico (HOSSEINI; ASGHARI; YOSHIDA, 2010) e adsorção (EL-KHAIARY et al., 2009). A adsorção apresenta vantagens em relação às demais técnicas em função da praticidade, da possibilidade de recuperação do contaminante adsorvido e reutilização do material adsorvente, além de ser economicamente viável (FÁVERE; RIELLA; ROSA, 2010).

Existe grande interesse em adsorventes alternativos de baixo custo para remoção de corantes em efluentes, tendo em vista que, o principal adsorvente (carvão ativado) tem elevado custo de produção. Devido a isto, têm sido realizados diversos estudos para avaliar a capacidade de adsorção de materiais como o bagaço de cana (BHATNAGAR; SILLANPAA, 2010), quitosana (CHAVES et al., 2008), pseudocaulo de bananeira (SILVA et al., 2010), pecíolo de buriti (SILVA et al., 2012), casca de arroz (COSTA et al., 2009) e outros resíduos lignocelulósicos (CRINI, 2006). O uso de resíduos lignocelulósicos reduz o impacto ambiental de duas maneiras: a utilização da biomassa residual diminui os transtornos causados pela degradação anaeróbia do material e minimiza a contaminação de recursos hídricos por efluentes não tratados (BONIOLO; YAMAURA; MONTEIRO, 2010).

A mandioca é amplamente difundida por todo território nacional. Porém, é utilizada apenas no consumo culinário e na indústria no processo de produção de farinha e extração de fécula. Os subprodutos gerados no processo industrial da mandioca causam sérios problemas ambientais, por gerar quantidade significativa de resíduos. Estes são fontes de agressão ao meio ambiente e constituem um desperdício de rendimento para o produtor (CEREDA, 1994).

Neste sentido, este trabalho objetiva contribuir para um melhor aproveitamento do resíduo da casca de mandioca ao verificar a viabilidade de utilizá-lo como adsorvente para a remoção do corante turquesa remazol, a partir de efluente aquoso.

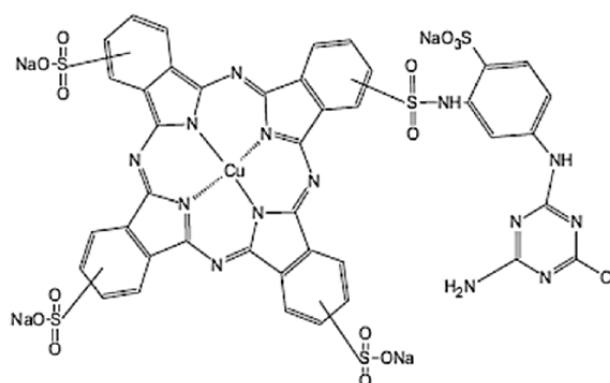
## 2 PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 Materiais

A casca de mandioca foi obtida junto aos produtores de farinha do município de Santa Rita - MA. A casca de mandioca foi lavada para retirar o excesso de amido e resíduos orgânicos e inorgânicos (pedaços de talo e terra) e, em seguida, seca em estufa a 50 °C. Posteriormente o material foi triturado e lavado com água destilada em abundância, até condutividade constante. Após secagem em estufa (50° C, 48 h), a casca de mandioca foi tamisada com peneiras a uma faixa granulométrica de 88 - 177 µm.

O corante turquesa remazol (Figura 1) empregado neste estudo foi cedido pela indústria Toalhas São Carlos, localizada na cidade de São Carlos, no Estado de São Paulo e foi utilizado sem purificação prévia. As soluções do corante foram preparadas em meio salino, KCl 0,10 mol.L<sup>-1</sup>, para manter a força iônica constante durante os experimentos.

Figura 1 - Fórmula estrutural do corante turquesa remazol



Fonte: Osugi et al. (2006)

### 2.2 Métodos

Todos os procedimentos de adsorção foram realizados em triplicata. Os gráficos dos experimentos de adsorção foram plotados mediante a média e desvio padrão dos pontos experimentais.

#### 2.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho

O espectro vibracional do adsorvente na região do infravermelho foi obtido através do

espectrofotômetro Shimadzu, modelo IRPrestige-21, com transformada de Fourier. Pastilhas de KBr contendo o adsorvente na proporção de 1% foram preparadas, e a leitura compreendeu a faixa espectral 400 - 4000 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>.

### 2.2.2 O pH no ponto zero de carga

Para determinar o valor de pH onde a carga superficial líquida do adsorvente é nula, pH<sub>ZPC</sub>, foram utilizadas medidas diretas de pH com soluções padronizadas de HCl/KCl e NaOH/KCl (pH<sub>Inicial</sub> entre 1 - 12). Foram adicionados 25,0 mL das soluções em doze erlenmeyer com 100,0 mg do adsorvente e colocados sob agitação constante (120 rpm) à temperatura de 25°C, por 48 h, em uma mesa agitadora da marca OXYLAB, modelo OXY-305. Após o tempo de contato, filtraram-se as misturas e mediram-se os valores de pH<sub>Final</sub>. O valor do pH<sub>ZPC</sub> foi obtido graficamente através da variação de pH (pH<sub>Inicial</sub> - pH<sub>Final</sub>) em função do pH<sub>Inicial</sub>. (VIEIRA et al., 2010).

### 2.2.3 Estudo do pH

Para verificar o efeito do pH na adsorção do corante, foram misturados 100,0 mg do adsorvente com 25,0 mL de solução 200,0 mg L<sup>-1</sup> do turquesa remazol em valores de pH variando entre 1,0 e 8,0. As misturas foram agitadas a 120 rpm, por um período de 24 horas e a 25 °C. Ao final desse tempo, foram centrifugadas e determinadas as concentrações finais por espectrofotometria na região do UV-VIS, em comprimento de onda correspondente ao máximo do corante para cada pH. A quantidade adsorvida do corante (Γ, mg g<sup>-1</sup>) pelo adsorvente foi determinada conforme a Equação 1:

Equação 1

$$\Gamma = \frac{(c_i - c_f)V}{m}$$

Onde C<sub>i</sub> (mg L<sup>-1</sup>) e C<sub>f</sub> (mg L<sup>-1</sup>) são as concentrações inicial e final (no equilíbrio), respectivamente, m (g) é a massa do adsorvente e V (L) é o volume de solução do corante.

### 2.2.4 Ensaios de adsorção

A quantidade adsorvida em função do tempo de contato bem como, da concentração de equilíbrio do turquesa remazol foi obtida mediante experimentos realizados em batelada. Os ensaios cinéticos e isotérmicos foram feitos com 100,0 mg do adsorvente e 25,0 mL de soluções do corante sob agitação e temperatura constantes (120 rpm e 25 °C), e pH de melhor adsorção determinado a partir do estudo do pH. Os tempos utilizados nos ensaios cinéticos foram 1, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240 e 360 minutos para duas concentra-

ções (100,0 e 500,0 mg.L<sup>-1</sup>). Os dados cinéticos experimentais do processo de adsorção foram analisados usando-se os modelos cinéticos de Lagergren (pseudo-primeira ordem), Ho (pseudo-segunda ordem) e Avrami (ordem fracionária), representados, respectivamente, pelas Equações 2 - 4 (LOPES et al., 2003).

Equação 2

$$\Gamma = \Gamma_m [1 - e^{(-k_1 t)}]$$

Equação 3

$$\Gamma = [(\Gamma_m)^2 k_2 t] / (1 + \Gamma_m k_2 t)$$

Equação 4

$$\Gamma = \Gamma_m [1 - e^{(-k_A t)^m}]$$

Onde Γ (mg g<sup>-1</sup>) e Γ<sub>m</sub> (mg g<sup>-1</sup>) são as quantidades adsorvidas a cada intervalo de tempo e no equilíbrio (máximo adsorvido), respectivamente; k<sub>1</sub> (min<sup>-1</sup>), k<sub>2</sub> (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) e k<sub>A</sub> (min<sup>-1</sup>) são as constantes de velocidade de adsorção de Lagergren, Ho e Avrami, respectivamente; e m é ordem fracionária da adsorção (média) associada a mudanças na interação adsorvente-adsorvato.

Para obter a capacidade máxima de adsorção do corante, foram realizados ensaios isotérmicos nas concentrações de 100 - 1000 mg L<sup>-1</sup> e tempo de contato determinado nos ensaios cinéticos. Os modelos de Freundlich (Equação 5), Langmuir (Equação 6), Sips (Equação 7) e Tóth (Equação 8) foram utilizados para modelagem dos dados experimentais (CALVETE et al, 2010; TÓTH, 2000).

Equação 5

$$\Gamma = K_F C_{eq}^{1/n}$$

Equação 6

$$\Gamma = \frac{\Gamma_m C_{eq} K_L}{1 + K_L C_{eq}}$$

Equação 7

$$\Gamma = \frac{\Gamma_m C_{eq}^{1/n_S}}{1 + K_S C_{eq}^{1/n_S}}$$

Equação 8

$$\Gamma = \frac{\Gamma_m C_{eq}}{\left(\frac{1}{K_T} + C_{eq}^{nT}\right)^{1/nT}}$$

Onde Γ (mg g<sup>-1</sup>) e Γ<sub>m</sub> (mg g<sup>-1</sup>) são as quantidades adsorvidas no equilíbrio e a capacidade máxima adsorvida, respectivamente; C<sub>eq</sub> (mg L<sup>-1</sup>) é a concentração de equilíbrio do adsorvato; K<sub>F</sub> (L mg<sup>n-1</sup> g<sup>-n</sup>)<sup>1/n</sup>, K<sub>L</sub> (L mg<sup>-1</sup>), K<sub>S</sub> (L<sup>-1</sup> mg)<sup>1/n<sub>S</sub></sup>

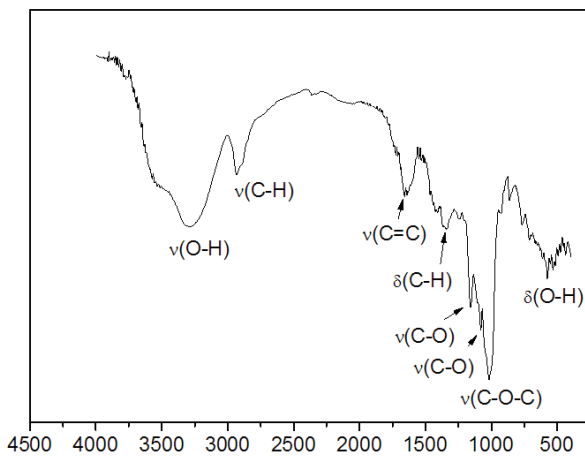
e  $K_T$  ( $L\ mg^{-1}$ )<sup>n<sub>T</sub></sup> são as constantes de adsorção de Freundlich, Langmuir, Sips e Tóth, respectivamente; e  $n$ ,  $n_s$  e  $n_T$  são parâmetros correlacionados à energia dos sítios ativos em conformidade com os modelos de Freundlich, Sips e Tóth.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A figura 2 ilustra as principais atribuições referentes ao espectro vibracional da casca da mandioca. O espectro apresenta bandas/picos bem característicos de materiais lignocelulósicos (HAMEED; MAHMOUD; AHMAD, 2008).

Figura 2 – Espectro vibracional do adsorvente casca de mandioca



Fonte: Elaborada pelos autores

A presença de grupos OH na superfície da casa de mandioca é confirmada pela banda entre 3600-3200  $cm^{-1}$ , que envolve diversos modos vibracionais do grupamento (O-H) e o pico em torno de 670-600  $cm^{-1}$ , que representa a flexão de grupos OH fora do plano, em biomateriais (SHIN; KARTHIKEYAN; TSHABALALA, 2007; SOUZA, 2009). A banda que aparece na faixa entre 3000-2840  $cm^{-1}$  refere-se ao estiramento (C-H) de grupos metílicos e metilênicos, comuns em estruturas lignocelulósicas (HAMEED; MAHMOUD; AHMAD, 2008). O estiramento em 1655-1555  $cm^{-1}$  refere-se às vibrações (C=C) em aromáticos (SHIN; KARTHIKEYAN; TSHABALALA, 2007). As vibrações em 1374  $cm^{-1}$  são atribuídas à deformação (C-H). As respectivas "frequências" em 1257  $cm^{-1}$  e 1105  $cm^{-1}$  são referentes ao estiramento (C-O) do anel pirano e o estiramento (C-O-C) do éter alifático em 1059  $cm^{-1}$  (SOUZA, 2009; MELO, 2007).

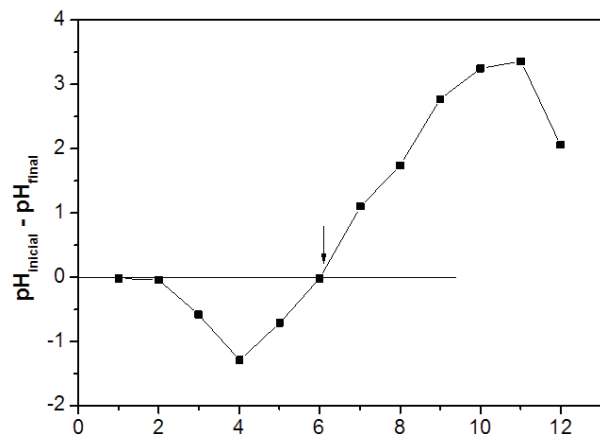
#### 3.2 pH<sub>ZPC</sub> e estudo do pH

Compreender o comportamento eletrostático da superfície do adsorvente em função do pH é de grande importância para o entendimento do mecanismo de adsorção, visto que o pH pode

influenciar a interação adsorvente-adsorvato, por afetar as cargas superficiais do adsorvente, bem como a estrutura do adsorvato (SILVA et al., 2010).

A figura 3 mostra um valor estimado do pH<sub>ZPC</sub> para o adsorvente em torno de 6,0. A interpretação para este valor é que a superfície do adsorvente se encontrará protonada, isto é, carregada positivamente em valores de pH inferiores a 6,0 e negativamente carregada em valores superiores a este pH. Isto indica que substâncias iônicas poderão ser preferencialmente adsorvidas em determinados valores de pH.

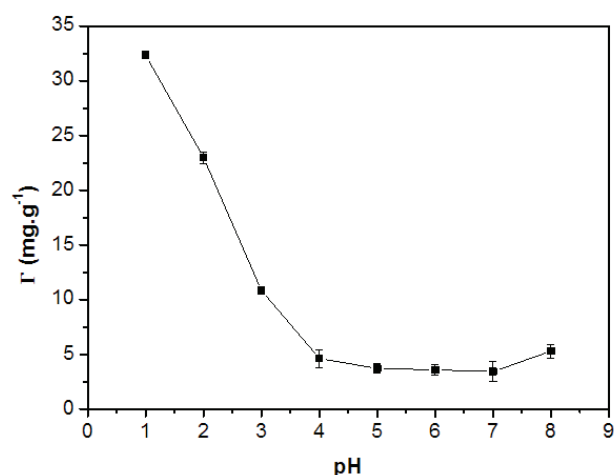
Figura 3 – pH<sub>ZPC</sub> para a casca da mandioca



Fonte: Elaborada pelos autores

O valor do pH<sub>ZPC</sub> para a casca de mandioca está em conformidade com valores encontrados para outros lignocelulósicos como, por exemplo, o caule de *Eichhornia crassipes*, 6,7 (HOLANDA, 2010), e pseudocaule de bananeira, 5,7 (SILVA et al., 2010).

Figura 4 – Quantidade adsorvida em função do pH

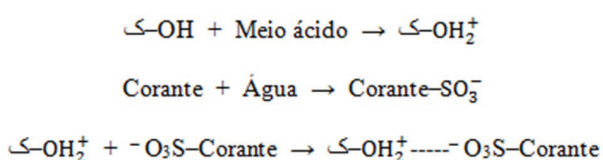


Fonte: Elaborada pelos autores

A figura 4 ilustra o perfil do processo de adsorção do corante turquesa remazol em função do pH. Observa-se que a quantidade adsorvida cresce com a diminuição do pH, tornando-se aproximadamente constante a

partir do pH 4,0. Este fato mostra a dependência do processo de adsorção em função do pH e indica que mecanismo de adsorção entre pH 1-4 é governado principalmente por interações eletrostáticas. Para esta faixa de pH, alguns dos grupamentos da superfície do adsorvente estarão protonados e a interação adsorvente-adsorvato poderá ocorrer via grupos sulfônicos do corante (MAHMOODI et al., 2011). A Figura 5 representa o esquema eletrostático simplificado para esta interação. Pode-se observar que os grupos hidroxilas (Figura 2), banda (O-H)) do adsorvente são protonados pelos íons hidrônios e moléculas do corante são dissociadas pela água, ficando o adsorvente e o adsorvato com cargas opostas. Alternativamente, Alencar et al. (2012) propõem que o mecanismo eletrostático de adsorção das moléculas de corantes por materiais lignocelulósicos ocorra via moléculas de água, através de ligação de hidrogênios (pontes de hidrogênios).

Figura 5 – Esquema de interação dos grupos ativos do adsorvente com as moléculas do corante turquesa remazol

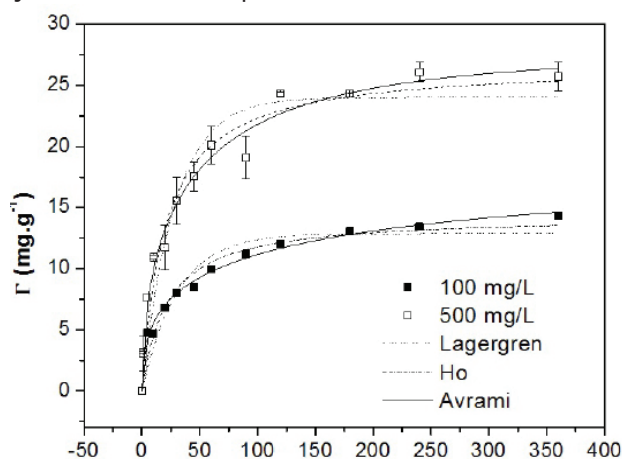


### 3.3 Cinética de adsorção

Os dados cinéticos para as concentrações 100,0 e 500,0 mg.L<sup>-1</sup> do turquesa remazol, bem como os modelos cinéticos aplicados às duas

concentrações, estão representados na figura 6. Observa-se que o tempo necessário para o sistema alcançar o equilíbrio é de aproximadamente 180 min para menor concentração e em torno de 240 min para a maior concentração. Resultados semelhantes foram observados por Silva et al. (2012). Ressalta-se que para ambas as concentrações de corantes em relação à quantidade máxima adsorvida neste intervalo de tempo (180 e 240 min, respectivamente), aproximadamente, 80% da quantidade são removidas em 60 min de contato.

Figura 6 – Influência do tempo de contato na adsorção do corante turquesa remazol



Fonte: Elaborada pelos autores

Os dados referentes aos modelos cinéticos estão apresentados na Tabela 1. Para avaliar a modelagem cinética, foram empregados o coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) e o qui-quá-

Tabela 1 - Dados cinéticos dos modelos Lagergren, Ho e Avrami frente à adsorção do corante turquesa remazol pela casca de mandioca

Equação	Parâmetros	Concentração corante turquesa remazol	
		100 mg.L <sup>-1</sup>	500 mg.L <sup>-1</sup>
Lagergren	Γ <sub>m</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	12,87	24,00
	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	3,25x10 <sup>-2</sup>	3,58x10 <sup>-2</sup>
	R <sup>2</sup>	0,897	0,933
	χ <sup>2</sup>	2,19	5,44
Ho	Γ <sub>m</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	14,34	26,74
	k <sub>2</sub> (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	3,22x10 <sup>-3</sup>	1,88x10 <sup>-3</sup>
	R <sup>2</sup>	0,942	0,969
	χ <sup>2</sup>	1,23	2,55
Avrami	Γ <sub>m</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	18,58	27,56
	k <sub>A</sub> (min <sup>-1</sup> )	8,11x10 <sup>-3</sup>	2,29x10 <sup>-2</sup>
	M	0,41	0,54
	R <sup>2</sup>	0,990	0,986
	χ <sup>2</sup>	0,23	1,26

Fonte: Elaborada pelos autores

drado ( $\chi^2$ ). Ambos os parâmetros mensuram o quanto os resultados teóricos estão próximos dos dados experimentais. Para  $R^2$  próximo da unidade, o modelo cinético está em concordância com os dados experimentais, já o  $\chi^2$  determina o grau de dispersão dos valores teóricos com os experimentais: quanto menor o valor do qui-quadrado, mais adequado é o modelo (HO; WANG, 2008). Os valores de  $R^2$  e  $\chi^2$ , apresentados na Tabela 1, mostraram que o modelo de Avrami foi o mais adequado para duas concentrações ( $R^2 > 0,98$  e  $\chi^2 < 1,30$ ). A figura 6 ilustra o ajuste dos modelos às concentrações experimentais.

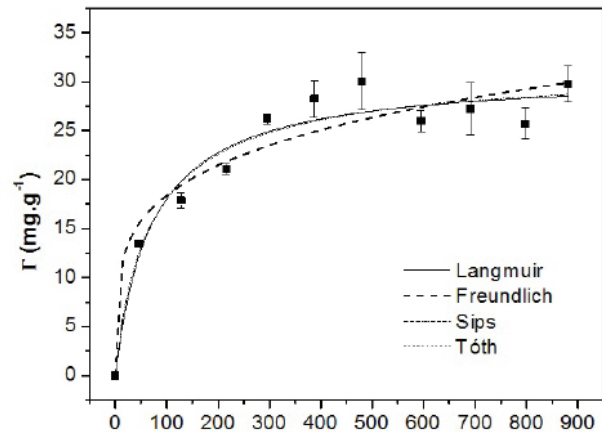
Segundo Cestari et al. (2004), o modelo de Avrami pressupõe que a ordem de reação dos sítios ativos com as moléculas do corante varia com o transcorrer do tempo, ou seja, o mecanismo de adsorção não é dependente apenas dos sítios ativos e das moléculas do corante, e mudando durante o processo de adsorção. Diferentemente, o modelo de Lagergren propõe que o processo de adsorção depende apenas de um dos componentes do sistema (adsorvente ou adsorvato). Em geral, esse modelo é bem definido em baixas concentrações, pois a quantidade de sítios ativos está em excesso em relação às moléculas do corante. Já o modelo de Ho diz que o processo de adsorção ocorre da interação simultânea dos sítios ativos com as moléculas do corante através de um mecanismo de segunda ordem.

### 3.4 Isoterma de adsorção

Um fator relevante a ser analisado no processo de adsorção é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente. A figura 7 mostra o perfil da isoterma de adsorção, que é a quan-

tidade adsorvida em função da concentração de equilíbrio. A capacidade máxima estimada experimentalmente na isoterma foi de aproximadamente  $30 \text{ mg g}^{-1}$  (ver figura 7). Para as condições do sistema, essa é quantidade de saturação da superfície da casca de mandioca.

Figura 7 – Isoterma de adsorção do corante turquesa remazol em pH 2, tempo de contato 240 minutos e temperatura  $25^\circ\text{C}$



Fonte: Elaborada pelos autores

A Tabela 2 mostra as máximas quantidades adsorvidas para o corante turquesa remazol por lignocelulósicos. Comparando a casca de mandioca com os outros lignocelulósicos da Tabela 2, podemos inferir que a capacidade de adsorção da casca de mandioca é superior ao epicarpo e mesocarpo de coco babaçu, aproximadamente equivalente à casca de arroz, pseudocaule de bananeira, aguapé e mesocarpo de coco verde, e inferior à raiz, caule e folha do aguapé tratado. Isso evidencia a casca de

Tabela 2 – Quantidades máximas adsorvidas do corante turquesa remazol por materiais lignocelulósicos

Adsorvente	$\Gamma_{\text{max}}$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	pH	Referência
Casca de arroz <i>in natura</i>	58	2	Ribeiro (2012)
Casca de arroz tratado ( $\text{HNO}_3$ )	64		
Pseudocaule da banana <i>in natura</i>	54	2	Rodrigues (2011)
Pseudocaule da banana tratado ( $\text{H}_3\text{COH/HCl}$ )	63		
Aguapé <i>in natura</i>	54	2	Nascimento (2011)
Aguapé tratado ( $\text{H}_3\text{COH/HCl}$ )	63		
Raiz do aguapé tratado ( $\text{HNO}_3$ )	95	2	Holanda (2010)
Caule do aguapé tratado ( $\text{HNO}_3$ )	82		
Folha do aguapé tratado ( $\text{HNO}_3$ )	94		
Mesocarpo coco verde	14	2	Santos (2008)
Mesocarpo de coco babaçu	1	6	Vieira (2011)
Epicarpo de coco babaçu	2		
Casca da mandioca	30	2	Olievira Neto <i>et al.</i> (2013)*

Fonte: Elaborada pelos autores

\*Referência relativa a este trabalho

mandioca como bom adsorvente na remoção do corante turquesa remazol.

A Tabela 3 apresenta os dados teóricos dos modelos de Freundlich, Langmuir, Sips e Tóth. Segundo os valores de  $R^2$  e  $\chi^2$ , utilizados para avaliar o ajuste, os modelos de Langmuir, Sips e Tóth foram os mais adequados ( $R^2 > 0,95$  e  $\chi^2 < 4,8$ ). Os modelos de Sips e Tóth podem prever energia superficial (sítios ativos) homogênea ( $n_S = n_T = 1$ , equivale ao modelo de Langmuir), mas geralmente são utilizados para superfícies heterogêneas ( $0 < n_S < 1$ ;  $0 < n_T < 1$ ). A equação de Tóth ( $n_T = 1$ , ver Tabela 3) reduziu-se a Langmuir, Sips indica que a superfície da casca da mandioca é heterogênea, como mostra o espectro na região do infravermelho, contudo o valor de  $n_S$  é próximo da unidade. Isto sugere que os sítios ativos possuem aproximadamente energias iguais, ou seja, não há uma preferência das moléculas do corante por um determinado sítio ativo,

pois todos sítios têm a mesma probabilidade de interagir com o corante.

#### 4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A análise do espectro vibracional na região do infravermelho sugere diversos sítios ativos hidroxilados, presentes na casca da mandioca. O  $pH_{ZPC}$  e estudo do pH mostram que a adsorção é máxima em valores de pH mais ácido, conseqüentemente, a interação eletrostática aumenta com o aumento da acidez. O tempo de equilíbrio para as concentrações de 100,0 e 500,0 mg.L<sup>-1</sup> foram 180 e 240 min, respectivamente, e modelagem cinética mostrou o modelo de Avrami como o mais adequado. Os modelos de Langmuir, Sips e Tóth justificaram os dados isotérmicos, todavia Tóth reduziu-se a Langmuir, prevendo energia superficial dos sítios ativos homogêneos e Sips evidenciou sítios com energias heterogêneas, contudo próximos da

Tabela 3 – Dados isotérmicos obtidos segundo as equações de Langmuir, Freundlich, Sips e Tóth para o processo de adsorção do corante turquesa remazol por casca da mandioca

Equação	Parâmetros	Valores
Freundlich	$K_f$ (L.g <sup>-1</sup> )	6,57
	$n_F$	4,47
	$R^2$	0,930
	$\chi^2$	6,31
Langmuir	$\Gamma_m$ (mg.g <sup>-1</sup> )	30,86
	$K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	1,41x10 <sup>-2</sup>
	$R^2$	0,953
	$\chi^2$	2,19
Sips	$\Gamma_m$ (mg.g <sup>-1</sup> )	31,67
	$K_S$ (mg.L <sup>-1</sup> )	1,98x10 <sup>-2</sup>
	$n_S$	1,10
	$R^2$	0,953
Tóth	$\Gamma_m$ (mg.g <sup>-1</sup> )	30,86
	$K_T$ (L.g <sup>-1</sup> )	1,41x10 <sup>-2</sup>
	$n_T$	1,00
	$R^2$	0,953
	$\chi^2$	4,75

Fonte: Elaborada pelos autores

homogeneidade. A quantidade máxima obtida na isoterma foi em torno de 30 mg g<sup>-1</sup>. A comparação das quantidades máximas adsorvidas por outros lignocelulósicos mostrou que a casca de mandioca pode ser usada perfeitamente como adsorvente para os corantes têxteis.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e à FAPEMA pelo apoio financeiro e à Indústria de Toalha São Carlos pela doação da amostra do corante.

#### REFERÊNCIAS

- ALENCAR, W. S. et al. Application of *Mangifera indica* (mango) seeds as a biosorbent for removal of victazol orange 3R dye from aqueous solution and study of the biosorption mechanism. *Chemical Engineering Journal*, v. 209, p. 577 – 588, 2012.
- BHATNAGAR, A; SILLANPAA, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials
- Cad. Pesq., São Luís, v. 20, n. especial, julho 2013.

- as potential and municipal waste materials: a review. *Chemical Engineering Journal*, v. 157, p. 277-296, 2010.
- BONIOLO, M. R.; YAMAURA, M.; MONTEIRO, R. A. Biomassa residual para remoção de íons uranila. *Química Nova*, v. 33, p. 547 – 551, 2010.
- BRUNELLI, T. F. T. et al. Degradação fotoeletroquímica de corantes dispersos em efluente têxtil utilizando fotoanodos de Ti/TiO<sub>2</sub>. *Química Nova*, v. 32, p. 67 – 71, 2009.
- CALVETE, T. et al. Application of carbon adsorbents prepared from brazilian-pine fruit shell for the removal of reactive orange 16 from aqueous solutions: kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Management*, v. 91, p. 1695 – 1706, 2010.
- CEREDA, M. P. *Resíduos da industrialização da mandioca no Brasil*. São Paulo: Paulicéia, 1994.
- CESTARI et al. Adsorption of anionic dyes on chitosan beads: the influence of the chemical structures of dyes and temperature on the adsorption kinetics. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 280, p. 380 – 386, 2004.
- CHAVES, J. A. P. et al. Remoção do corante têxtil turquesa G 133% remazol de soluções aquosas por quitosana: cinética, termodinâmica e isoterma. *Revista Inovação*, n. 8, p. 49 – 52, 2008.
- COSTA, E. P. et al. Uso da casca de arroz como adsorvente na remoção do corante têxtil vermelho de remazol 5R. *Cadernos de Pesquisa*, São Luís, v. 16, p. 44 – 50, 2009.
- CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource Technology*, v. 97, p. 1061-1085, 2006.
- DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. *Química Nova*, v. 28, p. 433 – 437, 2005.
- EL-KHAIARY, M. I. et al. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by chemically treated water hyacinth. *Toxicological and Environmental Chemistry*, v. 91, p. 1079 – 1094, 2009.
- FÁVERE, V. T.; RIELLA, H. G.; ROSA, S. Cloreto de N-(2-hidroxil) propil-3-trimetil amônio quitosana como adsorvente de corantes reativos em solução aquosa. *Química Nova*, v. 33, p. 1476 – 1481, 2010.
- GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Journal of Environmental Management*, v. 90, p. 2313 – 2342, 2009.
- HAMEED, B. H.; MAHMOUD, D. K.; AHMAD, A. L. Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: coconut (*Cocos nucifera*) bunch waste. *Journal of Hazardous Materials*, v. 158, p. 65 – 72, 2008.
- HO, Y-S.; WANG, C-C. Sorption equilibrium of mercury onto ground-up tree fern. *Journal of Hazardous Materials*, v. 156, p. 398 – 404, 2008.
- HOLANDA, C. A. *Aguapé (Eichhorniacrassipes) como bioadsorvente do corante turquesa remazol*, 2010. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2010.
- HOSSEINI, S. D.; ASGHARI, F. S.; YOSHIDA, H. Decomposition and decoloration of synthetic dyes using hot/liquid (subcritical) water. *Water Research*, v. 44, p. 1900 – 1908, 2010.
- LIMA, R. O. A. et al. Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source. *Mutation Research*, v. 626, p. 53 – 60, 2007.
- LOPES, E. C. N. et al. An alternative equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 263, p. 542 – 547, 2003.
- MAHMOODI, N. M. et al. Adsorption of textile dyes on Pine Cone from colored wastewater: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Desalination*, v. 268, p. 117 – 125, 2011.
- MELO, J. C. P. *Síntese e caracterização de derivados de celulose modificada com anidridos orgânicos – adsorção e termodinâmica de integração com cátions metálicos*. 2007. Dissertação (Mestrado em química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.
- NASCIMENTO, R. F. *Adsorção dos corantes têxteis violeta brilhante remazol e turquesa remazol por aguapé (Eichhornia crassipes)*. 2011. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2011.
- OSUGI, M. E. et al. Photoelectrocatalytic oxidation of remazol turquoise blue and toxicological assessment of its oxidation products. *Journal of Hazardous Materials*, v. 137B, p. 871 – 877, 2006.
- RIBEIRO, G. A. C. *Remoção dos corantes têxteis violeta brilhante remazol e turquesa remazol por adsorção em casca de arroz*. 2012. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2012.
- RODRIGUES, N. F. M. *Adsorção dos corantes têxteis violeta brilhante remazol e turquesa remazol pelo pseudocaule de bananeira (Musa ssp)*. 2011. Dissertação (Mestrado em



química analítica) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, Maranhão. 2011.

SANTOS, D. O. et al. Remoção de corantes têxteis por mesocarpo de coco verde. *Mens Agitat*, p. 9 – 16, 2008.

SANTOS, P. K. et al. Descoloração e degradação do azo corante vermelho GRLX-220 por ozonização. *Química Nova*, v. 34, p. 1315 – 1322, 2011.

SHIN, E. W.; KARTHIKEYAN, K. G.; TSHABALALA, M. A. Adsorption mechanism of cadmium on juniper bark and wood. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 588 – 594, 2007.

SILVA, D. S. A. et al. Adsorção do corante têxtil azul remazol por pecíolo de buriti (*Mauritia flexuosa* L.f.) *Cadernos de Pesquisa*, São Luís, v. 19, p. 138 – 146, 2012.

SILVA, F. M. et al. Adsorção do corante têxtil azul de remazol R por pseudocaule da bananeira (*Musa sp*). *Cadernos de Pesquisa*, São Luís, v.17, p. 71 – 77, 2010.

SOUZA, J. L. *Mesocarpo do coco verde como adsorvente para os corantes: turquesa remazol e azul remazol*. 2009. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2009.

TÓTH, J. Calculation of the BET-compatible surface area from any type I isotherms measured above the critical temperature. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 225, p. 378 – 383, 2000.

VIEIRA, A. P. et al. Epicarp and mesocarp of babassu (*Orbignya speciosa*): characterization and application in copper phtalocyanine dye removal. *Journal of Brazilian Chemistry Society*, v. 22, p. 21 – 29, 2011.

VIEIRA, A. P. et al. Copper sorption from aqueous solutions and sugar cane spirits by modified babassu coconut (*Orbignya speciosa*) mesocarp. *Chemical Engineering Journal*, v. 161, p. 99 – 105, 2010.