

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA AGROALIMENTAR
UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA AMBIENTAL
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

HÉVILA SILVA DOS SANTOS GOMES

**POTENCIAL ADSORTIVO DO NIM (*Azadirachta indica* A. JUSS.) NA
REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO**

POMBAL –PB

2019

HÉVILA SILVA DOS SANTOS GOMES

**POTENCIAL ADSORTIVO DO NIM (*Azadirachta indica* A. JUSS.)
NA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO**

Trabalho de Conclusão de curso apresentado a disciplina TCC do Curso de Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Campina Grande – *Campus* Pombal - PB, como requisito para a obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Ambiental pela referida instituição.

Orientadora: Prof. Dr^a. Andréa Maria Brandão Mendes de Oliveira

POMBAL-PB

2019

G633p Gomes, Hévila Silva dos Santos.
Potencial adsorptivo do NIN (Azadirachta indica A. Juss.) na remoção
de azul de metileno / Hévila Silva dos Santos Gomes. – Pombal, 2019.
45 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia
Ambiental) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de
Ciências e Tecnologia Agroalimentar, 2019.
“Orientação: Profa. Dra. Andréa Maria Brandão Mendes de Oliveira”.
Referências.

1. Tratamento de efluente. 2. Química ambiental. 3. Corante. I.
Oliveira, Andréa Maria Brandão Mendes de. II. Título.

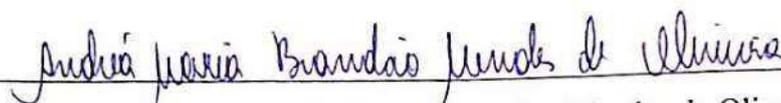
CDU 628.3(043)

HÉVILA SILVA DOS SANTOS GOMES

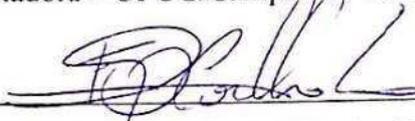
POTENCIAL ADSORTIVO DO NIM (*AZADIRACHTA INDICA A. JUSS.*) NA
REMOÇÃO DO AZUL DE METILENO

Aprovado em 28 / 11 / 2019

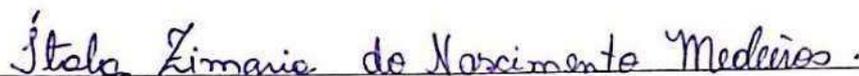
BANCA EXAMINADORA



Prof.ª. Dra. Andréa Maria Brandão Mendes de Oliveira
Orientadora – UFCG/Campus de Pombal – PB



Msc. Luiz Fernando de Oliveira Coelho
Examinadora Interna – UFCG/Campus de Pombal - PB



Ítala Zimaria do Nascimento Medeiros
Examinadora Externa – Colégio Menino Jesus

Pombal – PB

Novembro 2019

“O tempo nos faz esquecer o que nos trouxe até aqui. Mas eu lembro muito bem como se fosse amanhã”.

(Armas químicas e poemas – Engenheiros do Hawaii)

RESUMO

Os corantes encontrados em efluentes têxteis são de difícil degradação e muitas vezes não podem ser removidos pelos tratamentos convencionais. Existe uma extensa variedade de métodos para tratar esses compostos, dentre estes, a adsorção que tem se destacado pela alta eficiência na sua remoção. Neste intuito, o objetivo do trabalho foi avaliar a eficiência da remoção do corante azul de metileno por meio da adsorção em carvão de *Azadirachta indica* A. JUSS, o Nim. Para isto o carvão passou por dois tipos de tratamento: químico e um físico e químico. Foi feita a caracterização do material por meio de análises instrumental tais como de Microscopia Eletrônica de Varredura e Difratomia de Raios-X. Os resultados da ativação através da combinação dos tratamentos físico e químico mostraram-se mais favoráveis ao processo adsorptivo em relação a ativação química, com rendimento superior variando de 17% a 46,7%. Por fim o carvão ativado produzido a partir da *Azadirachta indica* A. JUSS demonstrou potencial para remoção de azul de metileno.

Palavras chave: Tratamento de efluentes. Química ambiental. Corante.

ABSTRACT

Dyes found in textile effluents are difficult to degrade and often cannot be removed by conventional treatments. There is a wide variety of methods to treat these compounds, among them, the adsorption that has been highlighted by the high efficiency in their removal. To this end, the objective of this work was to evaluate the efficiency of removal of methylene blue dye by adsorption on *Azadirachta indica* A. JUSS, Nim. For this, coal has undergone two types of treatment: chemical and a physical and chemical. The characterization of the material had been made by instrumental analysis such as Scanning Electron Microscopy and X-ray Diffractometry. The results of activation through the combination of physical and chemical treatments were more favorable to the adsorptive process in relation to chemical activation, with superior yield ranging from 17% to 46.7%. Finally, activated charcoal produced from *Azadirachta indica* A. JUSS has shown potential for removal of methylene blue.

Keywords: Effluent treatment. Environmental chemistry. Dye.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura molecular do azul de metileno	16
Figura 2. As quatro etapas da adsorção.....	19
Figura 3. Tipos de Isotermas de adsorção	21
Figura 4. Esquema demonstrativo de diferentes tipos de poros: aberto (A), fechado (F), gaiola (G) e poro de transporte (T).....	25
Figura 5. Amostras pirolisadas, maceradas e peneiradas.....	30
Figura 6. Lixiviação e secagem das amostras.....	31
Figura 7. Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura do carvão de Nim in natura (a) e após ativação química (b), com ampliação de 500 x	33
Figura 8. Análise de Difratometria de Raios – X (DRX) para (a) Nim não ativado, (b) Nim ativado quimicamente, respectivamente	34
Figura 9. Espectros da Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) para (a) nim não ativado, (b) nim ativado quimicamente	34
Figura 10. Curva de calibração.....	Error! Bookmark not defined.
Figura 11. Isoterma de equilíbrio.....	35
Figura 12. Amostra de azul de metileno ao fim do teste de adsorção, (a) CAQF e (b) CAQ.	36
Figura 13. Influência da temperatura.....	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais diferenças entre a adsorção física e adsorção química.....	18
Tabela 2. Tipos de poros	25
Tabela 3. Alguns usos medicinais do Nim	27

3.8.1.5. Inseticida.....	29
4. METODOLOGIA.....	30
4.1. Preparo do biossorvente - carvão vegetal	30
4.2. Ativação do carvão vegetal	30
4.3. Caracterização do adsorvente	31
4.4. Curva de calibração do azul de metileno	32
4.5. Isoterma de equilíbrio	32
4.6. Influência da temperatura.....	32
4.7. Influência do pH	32
4.8. pHPCZ	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1. Caracterização do adsorvente	33
5.2. Ensaio de adsorção	35
5.2.1. Isoterma de equilíbrio	35
5.2.2. Influência da temperatura	36
5.2.3. Análise de pHPCZ e influência do pH.....	37
6. REFERÊNCIAS	40

1. INTRODUÇÃO

Ao curso de toda a história da humanidade, o seu desenvolvimento ocorreu aos arredores de corpos hídricos, por este motivo, a água é considerada um dos reguladores sociais naturais mais importantes. O acesso à água de boa qualidade sempre desenvolveu desigualdades para as comunidades, levando-se muito tempo para apresentar uma preocupação efetiva com a forma potável deste recurso. Disposto na natureza como um recurso natural finito, a água doce é acatada como veículo principal na propagação de doenças. O aumento populacional e a falta de políticas públicas contribuem de forma considerável para o decréscimo de sua qualidade, assim como o despejo de efluentes domésticos e industriais, comprometendo a sua utilização para o abastecimento da população (SILVA; PINEDA; BERGAMASCO, 2014).

Os processos industriais têxteis são grandes consumidores de água, sendo, em média, o volume de 100 m³ de água para cada tonelada de tecido processado, gerando grande DQO (demanda química de oxigênio). A cor forte destes resíduos é facilmente evidenciada devido à utilização de corantes, especialmente os solúveis em água, que são absorvidos em quantidades insignificantes pelas fibras, sendo grande parte do corante residual conduzida às estações de tratamento (SOUSA; ROSADO, 2009).

O tratamento de resíduos industriais contendo corantes é de extrema importância para a preservação do meio ambiente. Indústrias de tecidos, couro, papel, plástico, entre outras usam corantes na obtenção de seus produtos e consomem em seus processos um volume elevado de água, gerando, conseqüentemente, um volume considerável de efluente colorido.

Têm se desenvolvido pesquisas sobre diversificados métodos que coadunam em técnicas para o tratamento de efluentes. Dentre estes se destacam: a adsorção, a coagulação, oxidação avançada, filtração e separação por membrana. A adsorção no meio deles, se apresenta como o processo mais eficaz para o tratamento avançado das águas residuais. A adsorção é um processo físico-químico onde certos componentes de uma fase fluida são transferidos, ou adsorvidos, para a superfície sólida. Os fatores principais que contribuem para a influência desse processo são: a temperatura, a polaridade do solvente, A velocidade de agitação, relação sólido-líquido, tamanho das partículas do sólido, concentração inicial do

adsorvato, pH da solução, outras espécies competitivas e impurezas na superfície do adsorvente, firmando-se numa técnica de tratamento bastante atrativa (ANASTOPOULOS; KYZAS, 2015).

Os carvões com microporos apresentam empregabilidade em uma larga escala e estão classificados como uma classe de materiais extremamente importantes, destacados como carvão ativado. De acordo com Antero (2014) sua utilização é amplamente requisitada como adsorvente catalisador em processos químicos, pois, apresentam características indispensáveis para o tratamento de efluentes e no processo de adsorção em fase líquida. No tratamento da água para consumo humano, o carvão ativado possui a propriedade de eliminar o sabor e o odor da água, como também eliminar contaminantes como metais pesados, gases tóxicos e pesticidas, favorecendo assim a sua potabilidade.

As principais fontes de obtenção do carvão ativado produzido em escala comercial são as madeiras do pinus e o eucalipto, no entanto, a principal utilização destas madeiras é a produção de papel e celulose. O que no atual panorama nacional configura escassez de matéria-prima para a produção de carvão ativado. Embora este insumo venha desempenhando um papel de grande importância, ele possui uma produção inferior à sua crescente demanda (ANTERO, 2014). Com efeito, tem-se visto que há possibilidade de se utilizar outras fontes para tal produção, destacando-se a madeira do *Azadirachta indica* A. Juss que é popularmente conhecida como Nim, é uma árvore nativa da Índia, na qual tem por essência a boa adaptação ao clima tropical. Atualmente, pode ser encontrada em todas as regiões do País. Os grandes atrativos do Nim são seus diversificados fins de uso, pois, para além do reflorestamento para produção de madeira para fabricação de móveis, há a extração de óleo, que vem demonstrando grande eficácia no combate a diversas pragas e doenças que atacam plantas e animais (pesticidas naturais) e a produção do carvão ativado (BRASIL, 2013).

Na busca de contribuir para a solução de problemas ambientais ocasionados pelo despejo de efluentes industriais em corpos hídricos provocando sua contaminação, tenta-se encontrar alternativas de tratamento adequadas utilizando materiais de baixo custo e que atendam aos requisitos de eficiência. Uma alternativa para este tipo de tratamento é a utilização da Nim como espécie vegetal para a produção de carvão ativado.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Avaliar a eficiência de remoção de azul de metileno por meio de adsorção em carvão ativado de Nim.

2.2. Objetivos específicos

- Preparar e caracterizar o adsorvente;
- Testar técnicas química e física de modificação do adsorvente de forma a ampliar sua capacidade adsortiva;
- Relacionar as características morfológicas do material adsorvente com a taxa de retenção do azul de metileno.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Poluição hídrica

A falta de tratamento de esgoto e o lançamento ilegal de efluentes domésticos e industriais são as principais fontes de contaminação e poluição dos recursos hídricos. O último destes, ao ser lançados nos mananciais provoca um sério desequilíbrio no ecossistema devido às altas cargas poluentes presentes nesse tipo de efluente.

Apesar de ser lançado em menor quantidade ao se comparar ao efluente doméstico, de acordo com uma pesquisa realizada pelo grupo de Economia e Infraestrutura & soluções ambientais, os resíduos industriais são 6,6 vezes mais poluentes que o esgoto doméstico, sendo seu descarte ilegal estimado em torno de 2,72 a 3,10 m³/s. O efeito poluidor de 2,72 m³/s é equivalente ao esgoto doméstico de uma cidade de 19,1 mil habitantes.

Os perigos da falta de tratamento destes efluentes são graves e inúmeros. Além dos diversos danos ao meio ambiente, à saúde da população é colocada em risco. Esses efluentes podem apresentar propriedades inflamáveis, corrosivas, reativas e tóxicas, a depender do tipo da atividade industrial (ARCHELA, 2003).

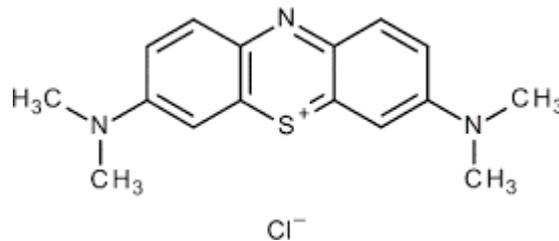
Segundo a PNMA, a indústria têxtil apresenta potencial poluidor médio. Os efluentes gerados por esse segmento apresentam composição extremamente heterogênea com uma grande quantidade de material tóxico e recalcitrante. Dentre os diversos processos industriais, estão a fabricação e acabamento de fios e tecidos; tingimento, estampania e outros. Esses processos agregam forte cor e alta DQO (Demanda Química de Oxigênio) ao efluente devido à utilização de corantes solúveis em água. Essa cor indesejada exige um maior trabalho nas estações de tratamento de esgoto, portanto, é essencial que haja um tratamento específico antes de voltarem aos mananciais (NAGEL-HASSEMER; CORAL; LAPOLLI, 2012).

Devido à sua forte adsorção em suportes sólidos, o azul de metileno serve como um composto modelo para a remoção de corantes e de contaminantes orgânicos a partir de soluções aquosas.

3.2. Azul de metileno

O azul de metileno é um composto aromático heterocíclico com fórmula molecular $C_{16}H_{18}ClN_3S$ (Figura 1) e massa molar $319,85 \text{ g.mol}^{-1}$. Encontra-se na forma sólida em coloração verde, bastante solúvel em água e etanol, sendo que em solução apresenta-se na cor azul (SALLEH et al., 2011).

Figura 1. Estrutura molecular do azul de metileno.



Fonte: Cardoso, 2010.

O corante manifesta caráter catiônico, liga-se através de ligação iônica com grupos de cargas opostas presentes nas fibras. É utilizado como corante bacteriológico e como indicador químico, e tem muitas aplicações nos mais variados campos como a biologia e a química. Além do seu uso na coloração de papeis, tintura temporária de cabelo e tingimento de algodões e lãs.

3.3. Legislação Ambiental

A legislação ambiental é muito complexa, mesmo aquela somente aplicada à indústria, e é a primeira condicionante para um projeto de uma estação de tratamento de efluentes industriais, sendo importante ressaltar que as diferenças das legislações muitas vezes inviabilizam a cópia de uma estação de tratamento que apresente sucesso em um Estado para outro (GIORDANO, ND).

Segundo a resolução do 375/2005 do CONAMA, não é permitida a presença de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais. E é ainda completada pela resolução 430/2011 que veda o lançamento dos Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) nos efluentes.

Portanto, é imprescindível o tratamento prévio dos efluentes industriais. E para isto, existem diversas tecnologias que atendem a necessidade do tratamento desses efluentes. A adsorção tem sido estudada para esse caso por se tratar de uma tecnologia economicamente eficiente.

3.4. Adsorção

A adsorção consiste na aderência de moléculas de um componente líquido ou gasoso a uma superfície sólida sem fazer parte de seu volume. As substâncias que ficam retidas à superfície sólida são chamadas adsorvatos, enquanto a superfície que promove a retenção do adsorvato é o adsorvente (QIAN, 2019).

O processo de adsorção pode ser classificado em dois tipos a depender da natureza das forças envolvidas em seu processo: fisissorção (adsorção física) e quimissorção (adsorção química). Em certas ocasiões, podem ocorrer os dois tipos no mesmo processo. A adsorção física ocorre devido a uma diferença de energia ou forças de atração, chamadas forças de Van der Waals, nesse caso, não há nenhum tipo de alteração molecular nas substâncias envolvidas no processo. Diferentemente da adsorção química, que consiste em uma troca de elétrons entre as moléculas, resultando em uma reação química (COELHO et al., 2014). Na tabela 1 estão expostas as principais diferenças entre a quimissorção e fisissorção.

Tabela 1 – Principais diferenças entre a adsorção física e adsorção química.

Adsorção física	Adsorção química
Causada por forças de Van der Waals	Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes
Não há transferência de elétrons	Há transferência de elétrons
Calor de adsorção = 2 – 6 Kcal/mol	Calor de adsorção = 10 – 200 Kcal/mol
Fenômeno geral para qualquer espécie.	Fenômeno específico e seletivo.
A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção.	A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima da de adsorção.
Formação de multicamada abaixo da temperatura crítica.	Somente há formação de monocamadas.
Acontece somente abaixo da temperatura crítica.	Acontece também a altas temperaturas.
Lenta ou rápida.	Instantânea
Adsorvente quase não é afetado.	Adsorvente altamente modificado na superfície.

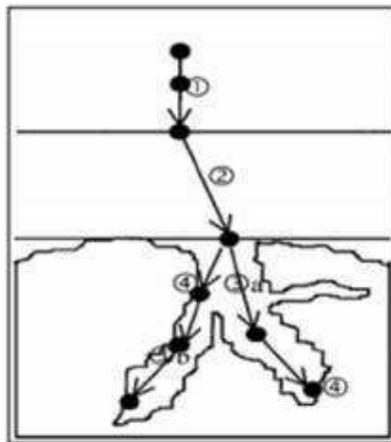
Fonte: Yunes, 1998.

3.5. Cinética de adsorção

Cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente, os quais deverão migrar através dos macroporos até as regiões mais interiores desta partícula. Esta pode ser conduzida através de diferentes processos, como transferência de massa, controle da difusão e reação química. Entretanto, os modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem são os mais frequentemente utilizados (ROCHA *et al.*, 2012; VIDAL *et al.*, 2014).

A cinética do processo de adsorção ocorre em quatro etapas distintas. As duas primeiras etapas consistem no transporte do seio da solução até a camada limite do sólido, seguido pelo transporte através desta camada limite. A terceira etapa equivale ao transporte do adsorvato através dos poros do adsorvente. Por último ocorre a adsorção propriamente dita, onde há a ligação do adsorvato a um sítio ativo disponível (VALENCIA, 2007).

Figura 2 – As quatro etapas da adsorção



Fonte: Kehl, 2015.

3.5.1. Cinética de pseudo-primeira ordem

A cinética de pseudo-primeira ordem é amplamente utilizada em processos de adsorção do soluto de uma solução líquida e tem embasamento na capacidade de adsorção do sólido (KEHL, 2015). Uma das equações mais utilizadas para avaliar a adsorção de solutos em soluções líquidas é equação de Lagergren que é dada pela equação 1.

Eq. (1)

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

Onde:

k_1 = constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1});

q_e e q_t = são as capacidades de adsorção em equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg.g^{-1}) (VIDAL, 2014).

O valor de k_1 pode ser determinados através do gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t (ROCHA *et al*, 2012).

Ao se usar a equação de Lagergren deve-se considerar que em alguns casos, pelo fato de o processo ser extremamente lento, o q_e é desconhecido. Nestes casos,

deve-se exceder os dados experimentais para tempo infinito para obtenção do q_e (KEHL, 2015).

3.5.2. Cinética de pseudo-segunda ordem

O modelo da cinética de pseudo-segunda ordem poder ser expressa pela equação 2:

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

Onde,

k_2 = constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

A velocidade inicial da adsorção é obtida quando q_t/t é aproximadamente zero, demonstrado na equação 3.

$$\text{Eq. (3)} \quad h_0 = k \cdot q_e^2$$

Onde,

h_0 = velocidade inicial ($\text{g.mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) (VALENCIA, 2007).

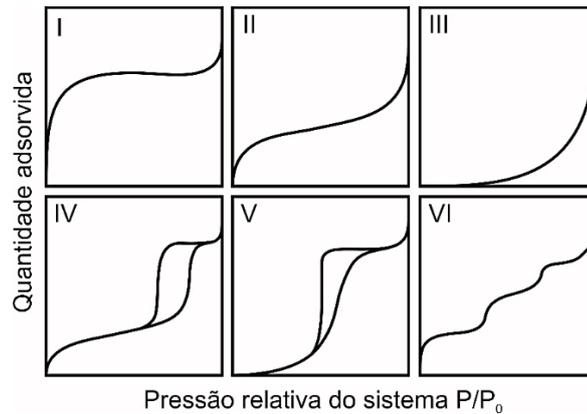
3.6. Isotermas de adsorção

O estudo de um processo de adsorção requer conhecer os dados de equilíbrio e a velocidade com que esta se alcança. As isotermas de adsorção configuram o resultado da interação entre o adsorvente e o adsorvato até o ponto de equilíbrio das fases. Expressam a relação entre a quantidade que é adsorvida por unidade de massa do biossorvente e a concentração em solução no equilíbrio a uma determinada temperatura constante, podendo produzir, então, seus gráficos (FERNANDES, 2005; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Este equilíbrio depende de diversos fatores acerca da natureza do adsorvente e adsorvato e das condições operacionais. Algumas características desses fatores incluem: grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente, tamanho dos poros, densidade, solubilidade do adsorvato, temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A depender do tipo de porosidade no material, ou da sua ausência, as isotermas possuirão diferentes geometrias, como se pode observar na figura 3 (MEILLE, 2011).

Figura 3 – Tipos de Isotermas de adsorção.



Fonte: Adaptado de Shcml (2013).

As isotermas do tipo I são típicas de sólidos microporosos onde a adsorção se produz a pressões relativamente baixas. As isotermas do tipo II e IV são típicas de sólidos não porosos e de sólidos com poros no intervalo de mesoporos ou macroporos, respectivamente. As isotermas do tipo III e V são características de sistemas onde as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. A isoterma do tipo VI representa um caso raro entre os materiais mais comuns, uma vez que é obtida através da adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme (WEBB, 1997).

Ao se analisar as isotermas de adsorção se pode obter informações extremamente importantes sobre o processo de adsorção. Existem muitos modelos matemáticos que procuram descrever a relação entre a quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente e a concentração de adsorvato na água. Os mais utilizados são os modelos de monocamadas de Langmuir e multicamadas de Freundlich (ALLEONI, 1998).

3.6.1. Isoterma de Langmuir

A equação de Langmuir é uma das mais utilizadas para representação de processos de adsorção. Que por sua vez apresenta alguns pressupostos:

- I. Os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras.
- II. A adsorção ocorre em uma monocamada.
- III. Cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida (COELHO *et al.*, 2014).

O modelo de Langmuir calcula a capacidade de adsorção do material (q_m) e a afinidade adsorvente-adsorvato relacionada com a energia livre de adsorção (b), que pode ser expressa pela equação 4.

Eq. (4)
$$q = \frac{q_m b C}{1 + b C}$$

Onde,

q = quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg/g);

q_m = constante que representa o número total de sítios disponíveis no material biossorvente;

C = concentração de equilíbrio do soluto no volume de solução (mg/L);

b = constante que representa a razão entre as taxas de sorção e dessorção, sendo que valores elevados do parâmetro b indicam afinidade do íon pelos sítios do material adsorvente (ALLEONI, 1998).

Neste modelo, quando o equilíbrio é atingido as moléculas adsorvidas não mais interagem entre si nem com o meio, visto que se considera que o adsorvente possui número limitado de posições na superfície, onde as moléculas são adsorvidas até todos os sítios superficiais serem ocupados (SODRÉ, 2001).

3.3.2. Isoterma de Freundlich

Outra equação muito utilizada para representar os fenômenos de adsorção é a de Freundlich, que descreve um processo reversível. Há possibilidade de adsorção em camadas múltiplas, nas quais existe uma distribuição não uniforme do calor de adsorção e da afinidade sobre a superfície heterogênea (SILVA NETO, 2018).

A equação de Freundlich é uma formulação empírica e está expressa na equação 5.

Eq. (5).
$$q = K_{ad} C_e^{1/n}$$

Sendo,

q = quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg/g);

C_e = concentração do soluto de equilíbrio (mg/L);

K_{ad} = constante experimental que indica a capacidade do adsorvente;

n = constante experimental que indica o efeito da concentração na capacidade da adsorção e representa a intensidade da adsorção, considerando $n < 1$ para uma quimiossorção, e valores de $n > 1$ uma fisissorção (ANDIA, 2009).

3.7. Carvão ativado

Carvão ativado é um material com alto teor de carbono que apresenta uma estrutura porosa bastante desenvolvida e elevada área superficial específica, que, conseqüentemente, lhe conferem uma eficiente capacidade de adsorver moléculas (GORGULHO et al., 2008).

Diversos tipos de materiais podem ser utilizados para produção do carvão ativado, como diferentes tipos de madeiras, sementes, folhas e restos de cortiça. As características do carvão dependem da sua estrutura porosa e dos grupos funcionais presentes na superfície.

Dentre as muitas vantagens da utilização do carvão ativado é necessário salientar a sua superfície interna grande e acessível, sua estrutura porosa bem desenvolvida, além do calor de adsorção ser geralmente menor que outros adsorventes e ser desnecessário a remoção da umidade. Por conseqüência, a regeneração do carvão ativado requer menor energia (YANG; LUA, 2003).

3.7.1. Produção do carvão

O processo de produção do carvão ativado geralmente envolve duas etapas: a carbonização e, posteriormente, a ativação do produto carbonizado, etapas que irão desenvolver a porosidade do material e garantir sua capacidade adsorviva (KARAM, 2011).

Existem dois processos de carbonização utilizados para obtenção de carvão: destilação seca e os processos convencionais. No primeiro, o processo de obtenção de carvão é realizado na ausência completa de oxigênio, e há a recuperação de todos os produtos da carbonização. Enquanto nos processos convencionais existe a presença controlada de ar, causando a pirólise (queima) de uma parte da madeira a ser carbonizada. O calor gerado por essa queima é o responsável pela transformação do restante da madeira em carvão (GOMES, OLIVEIRA, 2000).

A carbonização pode ser realizada em fornos convencionais ou em fornos de micro-ondas que utilizam ondas eletromagnéticas para transferência do calor. O último tem maior economia de energia, uma vez que gera menores perdas de energia para o ambiente (YAGMUR *et al.*, 2008).

Durante o processo de carbonização ocorrem muitas reações químicas e modificações físicas que estão diretamente relacionadas com a temperatura em que a madeira é submetida, sendo necessária o controle da mesma. Dentre esses

fatores estão o teor de lignina e holocelulose, fissuração, densidade relativa e modificações no tamanho e distribuição de poros. (GOMES, OLIVEIRA, 1980).

Após a carbonização do material é realizada sua ativação, que consiste na submissão do material carbonizado a reações químicas visando o aumento da área superficial. Neste processo há um aumento na porosidade do carvão. Essa ativação tanto pode ser física quanto química (HEYLMANN, 2015).

A ativação física geralmente é realizada com vapor ou gases que contêm oxigênio. Nesse processo o material carbonizado sofre reação com o gás oxidante a uma temperatura entre 800 e 1000°C. A ativação física pode ser menos prejudicial ao ambiente, em comparação com a química, visto que se utiliza de gases como CO₂ e CO em baixas quantidades. (BOUCHELTA *et al.*, 2008; HU; SRINIVASAN; YAMING, 2001).

Na ativação química o carvão é impregnado com agentes químicos desidratante ou oxidante, tendo em vista que esses agentes influenciam na decomposição por pirólise, inibindo a formação de betuminosos no interior dos poros (BANSAL; DONNET, 1988; MANOCHA, 2003). Os agentes químicos mais utilizados para ativação são bases alcalinas e alcalino-terrosas, ácidos e sais como KOH, NaOH, K, Na, AlCl₃, ZnCl₂, MgCl₂, H₃PO₄ entre outros. A ativação química ocorre em temperaturas mais baixas do que a ativação física (YAGMUR *et al.*, 2008).

3.7.2. Porosidade

A porosidade de um sólido está associada ao volume não ocupado por sólidos (volume de vazios (V_v)), e pode ser obtida pela equação 6.

Eq. (6)
$$P = \frac{V_v}{V_v + V_s}$$

Onde,

V_s = volume ocupado pelos sólidos;

V_v + V_s = representa o volume total incluindo os poros (CHINN, 2002).

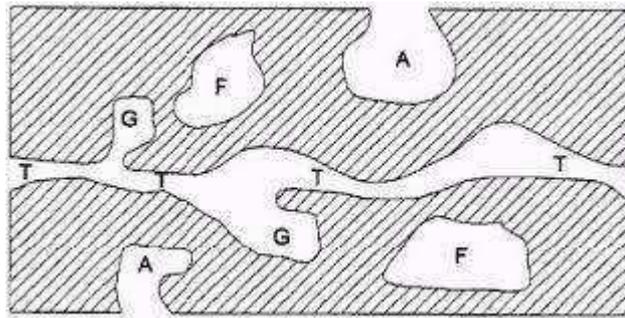
A porosidade é um dos aspectos mais importantes para a avaliação do desempenho dos adsorventes. A tabela 2 e a imagem A mostram alguns tipos de poros existentes segundo Mocelin (2007).

Tabela 2 – Tipos de poros

Aberto	Orifícios que se comunicam com a superfície externa.
Fechado	Orifício isolado.
Poro de transporte	Poro aberto que permite o fluxo de fluido.
Gaiola	Braço presente no poro de transporte, mas que não contribuem para o fenômeno de transporte.

Fonte: Mocelin (2007).

Figura 4 – Esquema demonstrativo de diferentes tipos de poros: aberto (A), fechado (F), gaiola (G) e poro de transporte (T).



Fonte: Mocelin (2007).

A porosidade do material é classificada segundo o seu diâmetro em microporos ($\phi < 2$ nm), mesoporos ($2 < \phi < 50$ nm) e macroporos ($\phi > 50$ nm). Estudos demonstram que a capacidade de retenção do carvão ativado ocorre nos microporos, os quais constituem aproximadamente 95% da área superficial específica do adsorvente. Os mesoporos e macroporos (5% restantes), possibilitam o transporte de moléculas no interior do material onde se encontram as moléculas de adsorbato, desempenhando uma importante função de acessibilidade no carvão (BANSAL; GOYAL, 2005; MEILLE, 2011).

3.7.3. Densidade

A densidade é uma grandeza que relaciona a massa dos materiais e o volume que eles ocupam, como descrito na equação 7.

Eq. (7)

$$\rho_B = \frac{\text{Massa da Amostra}}{\text{Volume Total}}$$

A densidade descreve o grau de compactação de uma substância, ou seja, pode-se observar quão próximos estão os átomos de um elemento ou molécula de um composto. Quanto mais próximas estiverem as partículas individuais de uma substância, mais densa a substância é. As medições de densidades são um instrumento útil para identificação de substâncias, uma vez que estas têm diferentes densidades (SCHMIDT, 2011).

3.8. *Azadirachta indica* A. JUSS (Nim)

A *Azadirachta indica* A. JUSS., conhecida popularmente como Nim, Neem ou Margosa é uma espécie originária da Índia que pertence à família Meliaceae. É cultivado em vários países Asiáticos, na Austrália, América do Sul e Central e em todos os países da África. Existem relatos sobre a existência da espécie no Brasil com aproximadamente 30 anos de idade. Entretanto, foi inserida oficialmente com fins experimentais pela Fundação Instituto Agrônômico do Pará (IAPAR) em 1986 (SOARES *et al.*, ND; NEVES; CARPANEZZI, 2008).

O nim é uma espécie de grande porte, muito resistente e de crescimento rápido, podendo chegar a 20 m de altura. Geralmente apresenta tronco reto que varia de 30 a 80 cm de diâmetro, com casca grossa e amarrotada. Sua raiz tem penetração profunda podendo atingir 15 m de profundidade e seu sistema radicular composto por uma raiz pivotante que possibilita a retirada de água e nutrientes de maiores profundidades (SCHMUTTERER, 1990; NEVES; OLIVEIRA; NOGUEIRA, 2003).

Seus galhos formam uma copa que pode variar de 8 a 12 m, podendo chegar a 15 m em boas condições. Apresenta grande abundância de folhas que apresentam coloração verde escura. Dispõe de pequenas flores hermafroditas na cor branca, com aroma semelhante ao mel, o que atrai abelhas que são as principais responsáveis por sua polinização (MARTINEZ, 2002; AMEDE *et al.*, 2012).

Possui frutos ovalados com tamanho de 1,5 a 2 cm de comprimento que possui casca branca e polpa amarelada quando maduros. Algumas sementes apresentam um óleo marrom em seu interior. Demora de três a cinco anos para que o nim comece a produzir sementes, tornando-se completamente produtivo em dez anos e continuando assim por até 200 anos (NEVES; CARPANEZZI, 2008).

O nim apresenta bom desenvolvimento em locais de clima tropical e subtropical com precipitação anual entre 400 a 800 mm, temperaturas de 21 a 32°C

e em solos profundos e bem drenados. Entretanto, é capaz de florescer em locais áridos, resistindo a longos períodos de seca e altas temperaturas. Por outro lado, temperaturas muito baixas podem interromper seu crescimento. Do mesmo modo, a planta não suporta solos encharcados e salinos. O pH ideal para seu crescimento deve estar entre 6,5 e 7,5 (MARTINEZ *et al.*, 1998; NEVES; OLIVEIRA; NOGUEIRA, 2003).

A espécie se reproduz facilmente, podendo ser plantada por meio de sementes, brotos, mudas, árvores novas ou tecido de cultura. No Brasil, é comum a prática da decepa apical, geralmente entre o segundo ou terceiro ano de vida, favorecendo a produção dos frutos enquanto há perda na produção da madeira (SANTOS, 2009).

O nim possui alto valor econômico, uma vez que todas as suas partes são aproveitadas. Tem utilização nas mais diversas áreas, desde na agricultura até para fins medicinais e Veterinários (NEVES; OLIVEIRA; NOGUEIRA, 2003).

3.9. Usos dos *Azadirachta indica* A. JUSS (Nim)

3.9.1.1. Uso medicinal

Segundo BISWAS *et al.* (2002) o nim é utilizado na medicina indiana há centenas de anos. O princípio ativo presente em seus frutos, sementes, folhas, cascas do caule e raízes apresenta grande efeitos antibacteriano, anti-helmíntico, antiemético, antifúngico, anti-inflamatório, antisséptico, antivirótico, hipoglicêmico, imunostimulante, espermicida e vermífugo. A Tabela 3 apresenta alguns desses usos.

Tabela 3 – Alguns usos medicinais do Nim.

Parte da planta	Uso medicinal
Folha	Hanseníase, problemas de visão, sangramento nasal, vermes intestinais, anorexia, problemas na bÍlis, úlcera de pele.
Casca	Analgésico alternativo e curativo de febre.
Flor	Supressão da bÍlis, eliminação de vermes intestinais e secreções.
Fruto	Controla hemorroidas, vermes intestinais, infecção urinária, sangramento nasal, secreções, problemas de visão, diabetes e hanseníase.
Galho	Alivia asma, tosse, hemorroidas, vermes intestinais, espermatorrÉia, incontinência urinária, diabetes.
Resina	Doenças de pele como escabiose, feridas de pele.
Polpa da semente	Hanseníase e vermes intestinais
Óleo	Hanseníase e vermes intestinais
Raiz, casca, folha, flor e fruta juntas	Morbidade sanguínea, afecções biliares, coceira, úlcera cutânea, sensação de queimação e hanseníase.

Fonte: BISWAS *et al.* (2002)

Além disso, estão sendo realizados estudos em torno da eficiência de soluções de nim na prevenção e tratamento da AIDS e, ainda, seu efeito sobre o cancro, diabetes e doenças cardíacas (SOARES *et al.*, ND).

3.9.1.2. Veterinário

Por não apresentar riscos para vertebrados, o nim pode ser usado para controle de carrapatos e moscas do chifre presentes em pastos de gados. Pode-se

misturar folhas do nim a ração do animal ou aplicar extratos foliares sobre seu dorso. O uso do produto do nim evita a perda de peso, estresse do animal, pulverização de produtos tóxicos e mão de obra (BIOGLOBAL). Existem, ainda, diversos produtos voltados a limpeza de animais domésticos, responsáveis por afugentar pulgas e carrapatos e tratar verminoses, além de melhorar a qualidade do pelo e pele do animal.

3.9.1.3. Cosmeotológicos

Existem diversos cosméticos no mercado fabricados a partir do óleo de nim, como produtos para cabelo, sabonete, pasta dental e filtro solar (NEVES e NOGUEIRA, 1996; NEVES, OLIVEIRA e NOGUEIRA, 2003).

O óleo de nim é rico em vitamina E, contém altos níveis de antioxidantes e carotenoides que ajuda a proteger a pele contra os radicais livres. Elimina espinhas, e por possuir elevado teor de ácidos graxos essenciais, previne e trata cicatrizes de acne e manchas na pele. Possui propriedades hidratantes que ajudam a restaurar o brilho à pele seca e danificada. Além disso, trata caspa, seborreia e irritações no couro cabeludo (MOSSINI; KEMMELMEIER, 2005).

3.9.1.4. Madeireiros

A madeira do nim apresenta características semelhantes às do mogno: é de cor avermelhada, moderadamente pesada, dura e com boa resistência mecânica. Tem ótima qualidade, resistente a cupins, e muito utilizada na construção civil e rural, construção de embarcações e para mobiliário em geral.

3.9.1.5. Inseticida

Desde muitos anos o nim é utilizado contra pragas caseiras, na cultura do arroz e cana-de-açúcar. Esta espécie tem sido cada vez mais estudada para utilização contra insetos. (SOARES, *et al.*, ND).

O nim e seus derivados chegam a afetar mais de 400 espécies de insetos pertencentes às ordens Coleoptera, Deoptera, Heteroptera, Homoptera, Hymenoptera, Lepidoptera, Orthoptera, Thysanoptera, Neuroptera e alguns fungos (NEVES; OLIVEIRA; NOGUEIRA, 2003).

A azadirachtina, seu principal princípio ativo, tem sido aplicada no combate a pragas agrícolas, uma vez que afeta o desenvolvimento dos insetos de diferentes

maneiras. Não causa a morte imediatamente, porém, possuem ação repelente, anti-alimentar, reguladora de crescimento e inseticida, além de acaricida, fungicida e nematicida. Tem maior ação por ingestão e, por esse motivo, os insetos mastigadores são os mais facilmente afetados (SOARES, *et al.*, ND).

O nim é usado, ainda, como fertilizante, na produção de biomassa, e em reflorestamento. Além disso, tem sido bastante estudado para produção de carvão ativado vegetal, uma vez que foi constatado em sua composição um percentual médio de 23,52% para a lignina e 68,01% para holocelulose, duas características básicas para materiais formadores de carvão vegetal. Outrossim, sua madeira apresenta poder calorífico de 4.088.5 Kcal/Kg, rendimento em carvão de 38,20% e teor de cinzas de 2,11% (ARAÚJO; RODRIGUEZ; PAES, 2000).

4. METODOLOGIA

O trabalho foi realizado no Laboratório de Análises de Água (LAAg), localizado no Centro de Ciências e Tecnologia Agroalimentar (CCTA) da Universidade Federal de Capina Grande (UFCG).

4.1. Preparo do biossorvente - carvão vegetal de *Azadirachta indica* A. JUSS

As amostras foram colocadas em estufa onde permaneceram por 24h para reduzir o teor de umidade a 30%. Posteriormente foi realizada a pirólise em mufla durante 4h a uma temperatura de 417°C. Em seguida, as amostras foram maceradas e depois peneiradas, coletando-se a fração de material com diâmetro de 250 µm.

Figura 5 – Amostras pirolisadas, maceradas e peneiradas.



Fonte: autoria Própria (2019).

4.2. Ativação do carvão vegetal

Foram separadas duas amostras de 100g de carvão para submissão de diferentes tratamentos afim de comparação de resultados.

A primeira amostra foi submetida a um tratamento químico de ativação (CAQ), enquanto a segunda amostra além da ativação química foi submetida a ativação física (CAQF).

O processo de ativação química, comum as duas amostras, foi baseada na metodologia proposta por Schettino Jr. (2004), que utilizou o NaOH em concentração $7,5 \text{ mol.L}^{-1}$ como ativante, aplicando uma proporção mássica de 1:3 (carvão:NaOH). As amostras foram submetidas a um agitador térmico tipo SHAKER durante 2h a uma temperatura de 50°C e rotação de 140 rpm, sendo, posteriormente, postas em estufa durante 18h à 180°C para secagem.

O tratamento térmico de ativação foi realizado em uma mufla, onde a amostra CAQF permaneceu durante 4h, utilizando temperatura inicial de 50°C com intervalos crescentes de $50^{\circ}\text{C}/30\text{min}$ até atingir a temperatura máxima de 400°C .

Posteriormente foi realizado o processo de lixiviação por filtração a vácuo, onde ambas as amostras foram misturadas com água deionizada numa proporção 15 g/L, levadas ao agitador térmico durante 20 min com temperatura ambiente e rotação de 120 rpm, e filtradas à vácuo utilizando filtros de papel quantitativos. Por fim, as amostras foram secas em estufa a temperatura de 105°C durante 4h.

Figura 6 – Filtração e secagem das amostras.



Fonte: autoria própria (2019).

4.3. Caracterização do adsorvente

As análises para caracterização do adsorvente foram executadas em laboratórios especializados a partir das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difractometria de Raios-X (DRX) e Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). As análises foram realizadas no carvão *in natura* e após sua ativação química.

4.4. Curva de calibração do azul de metileno

Inicialmente foi preparada uma solução estoque de azul de metileno de 1000 mg.L⁻¹, e a partir desta foi preparada uma solução de trabalho de 200 mg.L⁻¹, a qual foi utilizada para obtenção das demais diluições (1, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 mg.L⁻¹). As leituras foram realizadas em espectrofotômetro nova 1800UV no comprimento de onda 624 nm.

4.5. Isoterma de equilíbrio

Para a configuração da isoterma do tempo, foram utilizados vários erlenmeyers contendo 0,5 g do adsorvente nos quais foram adicionados 20 mL de solução de azul de metileno de 20 mg.L⁻¹ e levados a um agitador térmico tipo SHAKER por tempos variados (2, 4, 6, 8, 10, 20, 40, 60, 120, 180, 720 e 1440 min), com temperatura de 30 °C e agitação de 120 rpm. As amostras foram filtradas imediatamente após a retirada do agitador, cessando assim, o tempo de contato com o adsorvente. A solução foi medida em espectrofotômetro onde se obteve a concentração restante de azul na solução, nos diferentes tempos, a partir da equação obtida a partir da curva de calibração. A partir daí foi determinado o tempo de equilíbrio.

4.6. Influência da temperatura

Em um erlenmeyer contendo 20 mL de azul de metileno de 20 mg.L⁻¹ foram adicionados 0,5 g do adsorvente. A amostra foi levada a um agitador térmico sob agitação de 100 rpm, durante o tempo que foi determinado a partir da isoterma do tempo. As análises foram realizadas em três diferentes temperaturas (30, 40 e 50 °C) para obtenção da temperatura ideal. Ao final, as amostras foram filtradas e medidas em espectrofotômetro em comprimento de onda 624 nm.

As análises foram realizadas em triplicatas.

4.7. Influência do pH

Para analisar a influência do pH foram pesados 0,5 g do adsorvente e adicionados a diversos erlenmeyer contendo 20 mL de azul de metileno de 20 mg.L⁻¹, dos quais manipulou-se diferentes pH (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 9) com adição de HCl ou NaOH 0,01 e 0,1 mol.L⁻¹. As amostras foram levadas a um agitador térmico, sob agitação de 100 rpm com temperatura determinada anteriormente, durante o tempo determinado na isoterma de equilíbrio. As amostras foram filtradas e medidas em espectrofotômetro no comprimento de onda de 624 nm.

As análises foram realizadas em duplicatas.

4.8. pHPCZ

Para análise do pHPCZ foram pesadas 20 mg do adsorvente e adicionadas a erlenmeyers contendo 20 ml de solução aquosa de NaCl 0,1 mol.l-1, sob 12 diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), ajustados com soluções de HCl ou NaOH 0,01 e 0,1 mol.L⁻¹. As amostras foram levadas a um agitador térmico a temperatura constante e agitação de 100 rpm onde permaneceram por 24 horas, sendo, posteriormente, filtradas e medido o pH das solução.

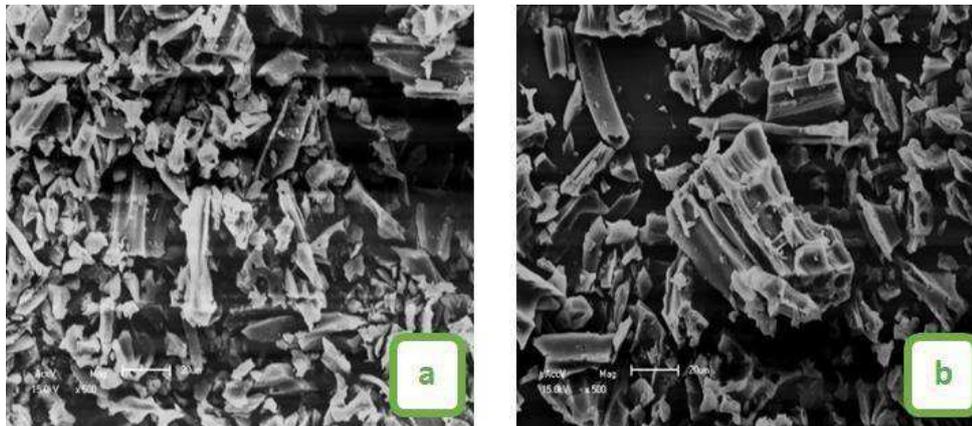
As análises foram realizadas em duplicatas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização do adsorvente

A morfologia do carvão de *Azadirachta indica* A. JUSS (Nim) estudada por MEV. Conforme mostrado na Figura 7, a análise por MEV do precursor mostrou um material com estrutura de grãos fibrosos e tubulares. Após o processo de ativação do carvão, observa-se uma modificação em sua estrutura, com formações de mais sítios ativos disponíveis para a adsorção, com uma estrutura porosa mais organizada.

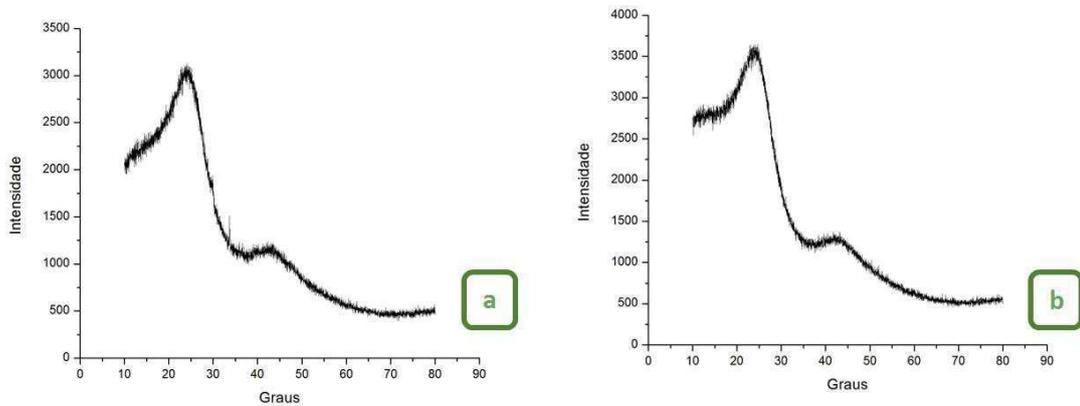
Figura 7 – Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura do carvão de Nim in natura (a) e após ativação química (b), com ampliação de 500 x.



Fonte: autoria própria (2019).

Através da disposição dos picos encontrados nos difratogramas de raios-x, na Figura 8, da amostra de *Azadirachta indica* A. Juss (Nim) não ativado e ativado, respectivamente, é possível identificar os compostos formados em decorrência das reações químicas ocorridas no processo de ativação.

Figura 8 – Análise de Difratometria de Raios – X (DRX) para (a) Nim não ativado, (b) Nim ativado quimicamente, respectivamente.

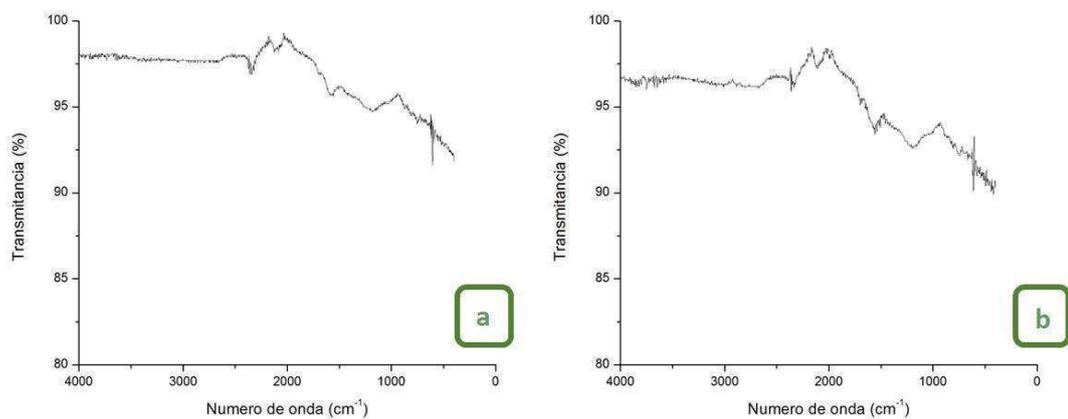


Fonte: autoria própria (2019).

Os difratogramas de raios – x apresentam-se semelhantes com picos na região entre 15 a 35 graus, apresentando um largo pico aos 26 graus característico de materiais que contém quartzo em sua composição, e outros picos menos intensos que indicam certa cristalinidade do material. A análise da DRX está de acordo com o fato dos carvões possivelmente apresentarem maior teor de cinzas.

A técnica da Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), na Figura 9, permitiu confirmar os espectros característicos de material orgânico.

Figura 9 – Espectros da Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) para (a) nim não ativado, (b) nim ativado quimicamente.



Fonte: autoria própria (2019).

As principais bandas que caracterizam o Nim são as que se encontram nas regiões de 1636 cm^{-1} e 1340 cm^{-1} que correspondem à deformação do OH, e ainda na região de 1410 cm^{-1} que corresponde à deformação do CH_2 .

A ativação térmica do carvão só foi pensada ao desenrolar do trabalho, momento em que as análises de caracterização do adsorvente já haviam sido concluídas. Sendo assim, para o CAQF não houve caracterização.

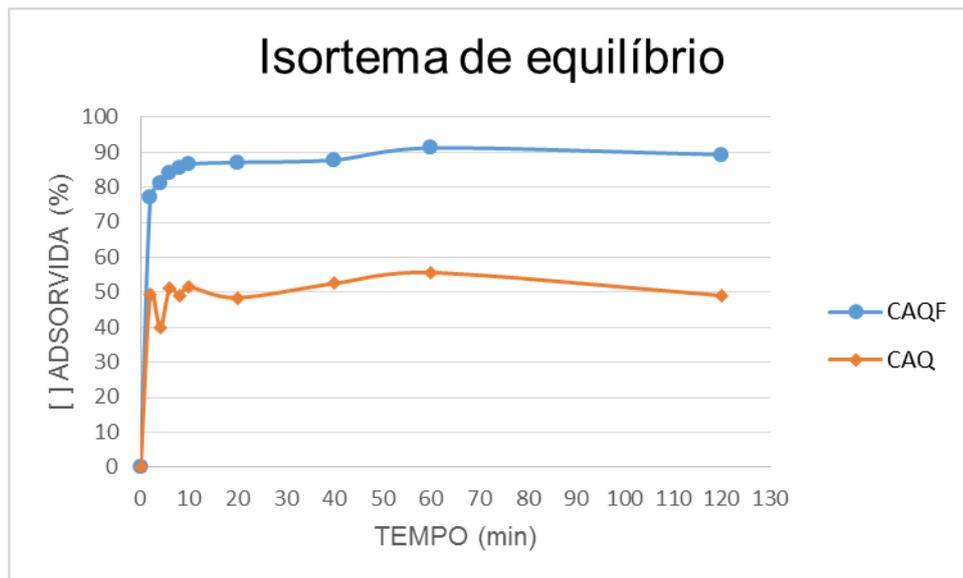
5.2. Ensaio de adsorção

Para avaliar a eficiência da remoção de corante foi utilizada a curva de calibração do corante azul de metileno para o comprimento de onda de 624 nm. Na

5.2.1. Isoterma de equilíbrio

A maior taxa de remoção do corante aconteceu nos primeiros 10 minutos. Os resultados mostram remoções entre 77 e 86,6% para o CAQF e entre 39,8 e 51,5% para o CAQ apenas nesse período de contato. O processo é rápido inicialmente e o biossorvente continua removendo o corante no decorrer do tempo, entretanto, numa proporção de aumento bem inferior, ocasionada pela baixa disponibilidade de sítios de adsorção já ocupados. Assim, tem-se uma remoção inicial rápida e a necessidade de um tempo de contato maior para que a adsorção ocorra com valores de retenção superiores aos mencionados. Sendo assim, o tempo de equilíbrio encontrado em termos de custo-benefício é 10 minutos, tempo usado para realização das análises da influência da temperatura e do pH.

Figura 10 – Isoterma de equilíbrio.

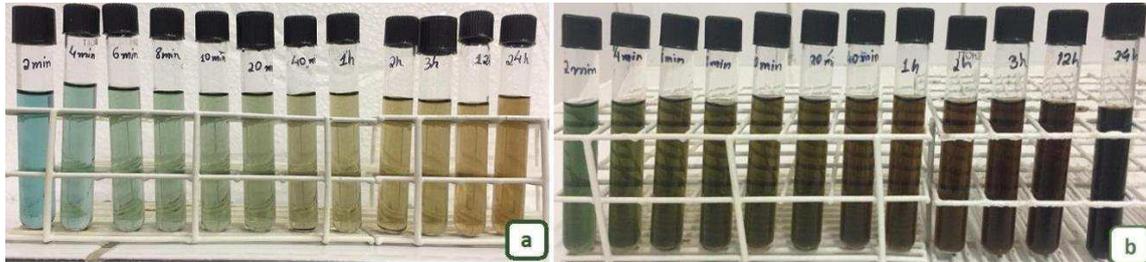


Fonte: autoria própria (2019).

É possível observar ainda que o CAQF apresentou maior constância e maior poder adsorptivo. Acredita-se que o tratamento térmico tenha tornado a estrutura do

biossorvente mais estável, possibilitando maiores sítios ativos e conseqüentemente maior eficiência na remoção. Isso pode ser visualizado através da Figura 12 que manifesta a degradação da coloração na remoção do azul de metileno.

Figura 11 – Amostra de azul de metileno ao fim do teste de adsorção, (a) CAQF e (b) CAQ.

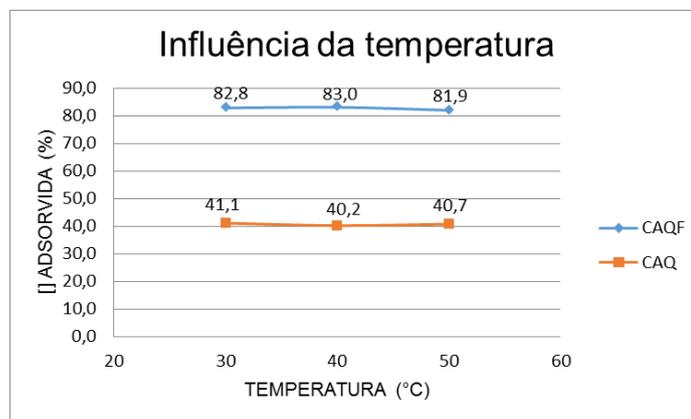


Fonte: autoria própria (2019).

5.2.2. Influência da temperatura

A temperatura não provocou grande influência na taxa de adsorção para as duas ativações, com taxa de remoção variando entre 81,9 e 82,8 % para o CAQF, e entre 40,2 e 41,1 % para o CAQ, o que favorece trabalhar na temperatura ambiente, como expresso na Figura 13.

Figura 12 – Influência da temperatura.



Fonte: autoria própria (2019).

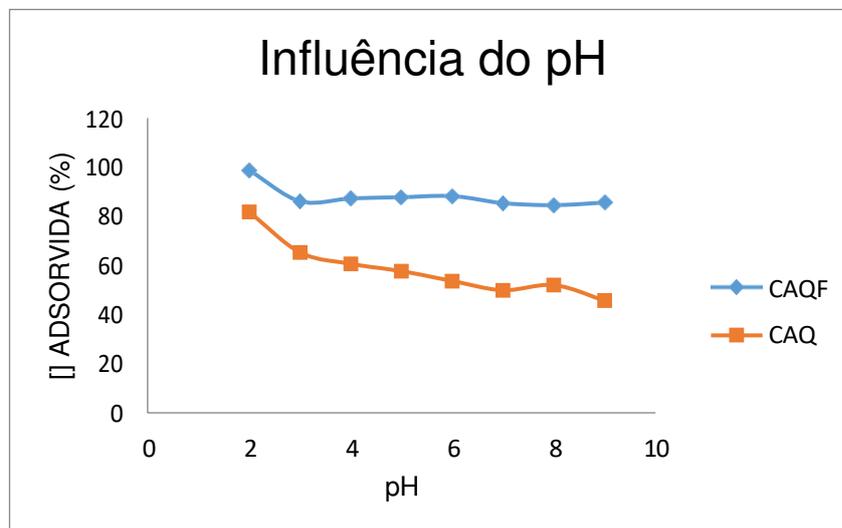
5.2.3. Influência do pH

As alterações no pH podem afetar o processo de adsorção por meio da dissociação de grupos funcionais presentes nos sítios ativos do adsorvente. Dessa forma, é necessário conhecer a influência que este parâmetro exerce sobre o processo de adsorção de corantes.

Para análise da influência de pH foram escolhidas as temperaturas de 40 e 30 °C para o CAQF e CAQ respectivamente, como ilustra a Figura 14, onde é possível observar que a condição mais favorável é na região ácida, por volta de pH 2 tanto para o CAQF quanto para o CAQ.

É possível observar para o CAQF uma maior estabilidade na influência do pH, como se o tratamento térmico realizado anteriormente tivesse provocado um efeito tampão, podendo trabalhar tranquilamente na região ácida e básica. O contrário é observado para o CAQ, que há um decréscimo ao longo da variação do pH.

Figura 13 – Influência da temperatura para o CAQF e CAQ, respectivamente.



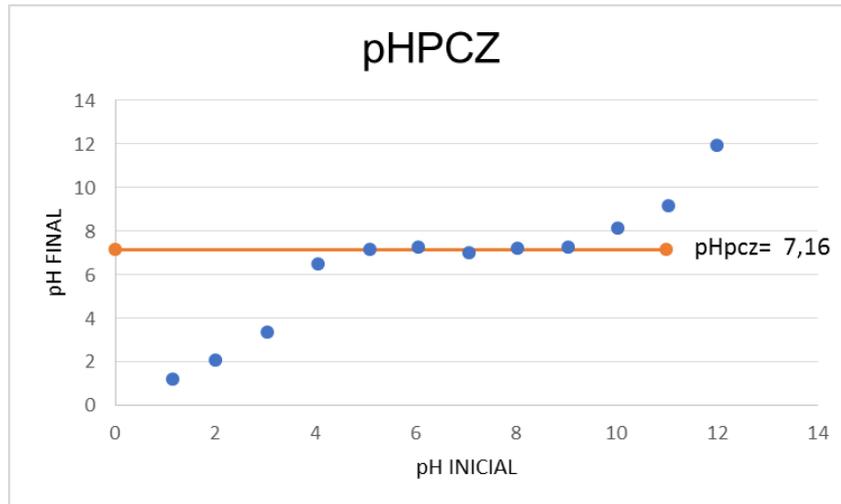
Fonte: autoria própria (2019).

5.2.4. Ponto de carga zero (pHPCZ) e influência do pH.

O pHPCZ do adsorvente corresponde a faixa de pH em que as cargas superficiais líquidas do adsorventes são nulas, ou seja, quando o adsorvente se comporta como tampão.

O valor do pHPCZ do carvão de nim foi obtido a partir da construção do gráfico pH inicial versus pH final da solução de azul de metileno, figura 12. Determinou-se o pHPCZ a partir da média aritmética dos pontos em que o pH final da solução se manteve constante.

Figura 14 – pHPCZ.



Fonte: autoria própria (2019).

Na faixa de pH inicial de 5 a 9 praticamente não houve variação de pH final das soluções (7,16; 7,23; 6,97; 7,18; 7,26). Sendo assim, o ponto de pHPCZ encontrado foi de 7,16.

Segundo TAGLIAFERRO *et al.*, (2011), na faixa de pH maior que o pHPCZ a adsorção de cátions é favorável, uma vez que a carga líquida da superfície do adsorvente, nesse caso, é negativa. Enquanto isso, o pH menor que o pHPCZ favorece a adsorção de ânions, pois a carga líquida do adsorvente, nessa situação, é negativa.

Por ser um corante catiônico, espera-se que a faixa de pH para melhor adsorção do azul de metileno seja $\text{pH} > 7,16$. Entretanto, a melhor taxa de remoção do corante ocorreu no pH 2 para o CAQF e CAQ, com remoção de 98,8% e 81,8%, respectivamente, onde o CAQF apresentou ainda melhor eficiência de remoção entre os dois.

O comportamento apresentado está de acordo com a literatura (PEREIRA *et al.*, 2001; MARIN *et al.*, 2015; SILVA, 2012). O corante utilizado neste estudo possui um grupo sulfonato, responsável por seu caráter aniônico, possuindo, portanto, carga superficial negativa. De acordo com a análise do pH_{PCZ} , tem-se que em meio ácido ($\text{pH} < 5$) a superfície do adsorvente é carregada positivamente, sendo assim, segundo AIDegs *et al.* (2000), como a superfície do adsorvente possui cargas positivas em pH menores que 5, existe uma alta atração eletrostática entre a superfície positivamente carregada do adsorvente e o corante aniônico, o que explica o fato da adsorção do corante ser favorecida em pH inferior a 5. O resultado

obtido condiz com o encontrado por Martins *et al.* (2013), Fiorentin *et al.* (2010) e Fagundes-Klen *et al.* (2012), quando pesquisaram a adsorção do mesmo corante utilizando carvão ativado, bagaço de laranja e a macrófita *Salvinia Sp.*, respectivamente. Por outro lado, no estudo realizado por Borges (2006), que investigou a adsorção do corante Azul Reativo 5G em sistema batelada e em leito fixo utilizando como adsorvente o carvão ativado, os resultados mostraram que o pH 7,25 foi o mais favorável à adsorção. Além disso, na pesquisa realizada por Módenes *et al.* (2011) sobre a utilização da macrófita *Egeria Densa* na biossorção do corante Azul Reativo 5G em processo batelada as melhores condições de operação foram obtidas para pH igual a 1. Dessa forma, pode-se afirmar que a melhor condição de pH da solução, quando analisadas para o mesmo corante, depende do tipo de adsorvente empregado no processo.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho avaliou-se dentre outras coisas o efeito do pH da solução e da temperatura do sistema. Os resultados obtidos demonstram que: o pHPHZ do adsorvente ficou entre 5 e 9; a solução com pH 2 foi a que apresentou a maior quantidade de corante adsorvido nas condições de temperatura estudadas, a quantidade de corante removida pelo adsorvente em relação ao custo benefício para uma indústria foi obtida em 30°C.

Através dos resultados obtidos neste trabalho, conclui-se que o adsorvente carvão de Nim foi eficiente na remoção do corante Azul de Metileno, apresentando boa capacidade de adsorção. Desta forma, sugere-se que tal adsorvente pode ser utilizado com elevada eficiência na remoção do corante Azul de metileno de efluentes têxteis.

Conclui-se também que a combinação dos tratamentos físico e químico proporcionou rendimento na remoção do azul de metileno acima de 90% em relação ao uso isolado do tratamento químico para ativar o carvão.

7. REFERÊNCIAS

Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais / Ronaldo Ferreira do NASCIMENTO... [et al.]. - Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.: il. ; 21 cm. (Estudos da Pós - Graduação).

ALLEONI, L.r.f.; CAMARGO, O.a.; CASAGRANDE, J.c.. Isotermas de langmuir e de freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**, [s.l.], v. 55, n. 3, p.379-387, 1998. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0103-90161998000300005>.

AMEDE, S, C.; RIBEIRO, A. G.; REZENDE, M. H.; FARIA, M. T. Morfo-anatomia e histoquímica foliar de azadirachta indica a. Juss (neem) (meliaceae), cultivadas em goiás. **revista eletrônica de educação da faculdade araguaia**, 7: 65-89, 2015.

ANASTOPOULOS, I; KYZAS, G. Z. **Progress in batch biosorption of heavy metals onto algae**. Journalof Molecular Liquids, v. 209, p. 77-86, 2015.

ANDIA, Javier Paul Montalvo. **Remoção de boro de águas e efluentes de petróleo por adsorção**. 2009. 138 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - Puc-rio, Rio de Janeiro, 2009. Cap. 4.

ANTERO, R. V. P. **Obtenção de carvão ativado nanoporoso de alta performance a partir de resíduos poliméricos via carbonização hidrotermal**. Dissertação (Mestrado) – Mestrado em Tecnologia de Processos Sustentáveis, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, 2014. Disponível em: https://www.ifg.edu.br/attachments/article/5213/Disserta%C3%A7%C3%A3o_Procesos%20Sustent%C3%A1veis_Romario%20Victor%20Pacheco%20Antero.pdf Acesso em: 22 de fev. 2019.

ARAÚJO, L. V. C.; RODRIGUEZ, L. C. E.; PAES, J. B. Características físico-químicas e energéticas da madeira de nim indiano. **SCIENTIA FORESTALIS** n. 57, p. 153-159, jun. 2000.

ARCHELA, E. et al. Considerações sobre a geração de efluentes líquidos em centros urbanos. **Geografia**, Londrina, v. 12, n. 1, p.517-525, jan. 2003.

BANSAL, R. C.; DONNET, J. B.; STOECKLI, F.. **Active carbon**. New York: Marcel Decker, 1988.

BANSAL, R.C.; GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption**. Meenakshi, 2005.

BISWAS, K. et al. Biological activities and medicinal properties of neem (*Azadirachta indica*). **Current Science**. Kolkata, p. 1336-1345. 10 jun. 2002.

BOUCHELTA, C. et al., Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam. **Journal of Analytical Applied Perolysis**, v. 82, p. 70-77, 2008.

BRASIL, R. B. Aspectos botânicos, usos tradicionais e potencialidades de *Azadirachta indica* (NEEM). **Enciclopédia Biosfera**, Centro Científico Conhecer - Goiânia, v.9, n.17; p. 2013 3267. Disponível em: <http://www.conhecer.org.br/enciclop/2013b/MULTIDISCIPLINAR/Aspectos.pdf>
Acesso em: 22 de fev. 2019.

BRASIL. **Lei 6.938** de 1981. Dispõe sobre a política nacional do meio ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e da outras providências. Brasília, DF.

BRASIL. **Resolução CONAMA 357** de 17 de março de 2005. Brasília, DF, 2005.

BRASIL. **Resolução CONAMA 430** de 13 de maio de 2011. Brasília, DF, 2011.

CARDOSO, Natali F., **remoção do corante azul de metileno de efluente aquosos utilizando casca de pinhão in natura e carbonizada como adsorvente**. 2010, 54f. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós Graduação em Química. Universidade Federal do Rio grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

COELHO, G. F. et al.. Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas, **Journal of Agronomic Sciences**, Umuarama, v.3, n. especial, p.291-317, 2014.

FERNANDES, R. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa**. 2005. 78 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

GIORDANO, G. **Tratamento e controle de efluentes industriais**. Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente – UERJ

GOMES, P. A.; OLIVEIRA, J. B. de. **Teoria da carbonização da madeira**. In: PENEDO, Waldir Resende. *Uso da madeira para fins energéticos*. Belo Horizonte: Cetec, 1980. p. 28-41.

GORGULHO, H. F. *et al.* **Characterization of the surface chemistry of the carbon materials by potentiometric titrations and temperature-programmed desorption**. *Carbon*, v. 46, p. 1544-1555, 2008.

HEYLMANN, K. K. A.. **Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de caroço de pêsego no tratamento de efluente têxtil**. 2015. 74 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, Centro de Engenharias, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2015.

HU, Z.; SRINIVASAN, M. P.; YAMING NI, (2001) - **Novel Activation Process for Preparing Highly Microporous and Mesoporous Activated Carbons**, *Carbon*, v. 39, p. 877-886.

KARAM, B. C. D.. **Produção e caracterização de carvões ativados de biomassa amilácea pirolisados em forno de microondas**. 2011. 48 f. TCC (Graduação) - Curso Superior de Tecnologia em Processos Ambientais, Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

KEHL, C. C. P. L.. **Remoção de nitrogênio amoniacal por adsorção em carvão ativado**. 2015. 43 f. Monografia (Especialização) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

MANOCHA, S. **Porous Carbons**. *Sadhana*, v. 28, Parts 1 & 2, p. 335-348, 2003.

Martinez, S.S. *O Nim - Azadirachta indica Natureza, Usos Múltiplos*, Produção. Publicado pelo IAPAR Ed. 2002 - Londrina.

MARTINEZ, S. S.; LIMA, J.; BOIÇA Jr, A.L. **Avaliação agrônômica e fitoquímica de neem, Azadirachta indica de diferentes procedências em vários locais das regiões Sul e Sudeste do Brasil**. XVII Congresso Brasileiro de Entomologia. Sociedade Entomológica do Brasil, resumos, p.831, 1998.

MEILLE, S. V. et al. **Definitions of terms relating to crystalline polymers** (IUPAC Recommendations 2011). Pure Appl. Chem., v. 83, n. 10, p. 1831-1871, 2011.

MOSSINI, S. A. G.; KEMMELMEIER, C. **A árvore Nim (Azadirachta indica A. Juss): Múltiplos Usos**. Acta Farm. Bonaerense 24 (1): 139-48 (2005).

NAGEL-HASSEMER, M. E.; CORAL, L. A.; LAPOLLI, F. R.. **PROCESSO UV/H2O2 COMO PÓS-TRATAMENTO PARA REMOÇÃO DE COR E POLIMENTO FINAL EM EFLUENTES TÊXTEIS**. *Química Nova*, Santa Catarina, v. 35, n. 5, p.900-904, jan. 2012.

NEVES, E. J. M.; CARPANEZZI, A. A. **O Cultivo do Nim para Produção de Frutos no Brasil**. EMBRAPA. Colombo, PR Dezembro, 2008.

NEVES, B. P.; OLIVEIRA, I. P.; NOGUEIRA, J. C. M. **Cultivo e Utilização do Nim Indiano**. EMBRAPA. Santo Antônio de Goiás, GO Dezembro, 2003.

PEREIRA, M. F. R., ÓRFÃO, J. J. M., FIGUEIREDO, J. L. 2001. Remoção da cor em efluentes da indústria têxtil por adsorção em carvões ativados modificados. **Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales**. Editora Cytel. Madri.

QIAN, Y.. **EXPLORE ADSORPTION COMPRESSION USING COMPUTATIONAL AND EXPERIMENTAL METHODS**. 2019. 57 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia, Johns Hopkins University, Baltimore, Maryland, 2019.

ROCHA, O. R. S. et al. Avaliação do processo adsortivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. *Química Nova*, São Paulo, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012.

SALLEH, M. A. M.; MAHMOUD, D. K.; KARIM, Wan A. W. A.; AZNI, Idris. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review. *Desalination*, v. 280, p. 1-13, 2011.

SCHMIDT, C. G.. **Desenvolvimento de filtros de carvão ativado para remoção do cloro da água potável**. 2011. 90 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

SILVA, M. F.; PINEDA, E. A. G.; BERGAMASCO, R. Aplicação de óxidos de ferro nanoestruturados como adsorventes e fotocatalisadores na remoção de poluentes de águas residuais. **Química Nova**. v. 38, n. 3, p. 393-398. 2015. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422015000300393>. Acesso em: 22 de fev. 2019.

SILVA NETO, H. A. da et al. Adsorção em coluna de leito fixo aplicada para a pré-concentração de cádmio em amostras de água. **Scientia Plena**, [s.l.], v. 14, n. 6, p.1-10, 23 jul. 2018. Associação Sergipana de Ciência. <http://dx.doi.org/10.14808/sci.plena.2018.064208>.

SILVA, R. P. da. **Tratamento de corantes reativos em solução aquosa utilizando lodo de esgoto sanitário como biossorvente em reatores contínuos**. 2012. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2012.

SOARES, F. P., et al. **CULTIVO E USOS DO NIM 5 (Azadirachta indica A. Juss)** Boletim Agropecuário - Universidade Federal de Lavras. Ed. UFLA, 14 p.

SODRÉ, F.F., LENZI, E., COSTA, A.C. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do Comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**. v.24, n.3, p.324- 330, 2001.

SOUZA, A. F.; ROSADO, F. R.. Utilização de fungos basidiomicetes em biodegradação de efluentes têxteis. **Revista em Agronegócios e Meio Ambiente**, As, v. 2, n. 1, p.121-139, jan. 2009.

TAGLIAFERRO, G.V; PEREDIRA, P. H. F.; RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P. 2011. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**. Vol. 34, p. 101-105.

VALENCIA, C. A. V.. **Aplicação da Adsorção em Carvão Ativado e outros Materiais Carbonosos no Tratamento de Águas Contaminadas por Pesticidas de Uso Agrícola**. 2007. 116 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

VIDAL, C. B. *et al.* CINÉTICA DE ADSORÇÃO. *In*: NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Ufc, 2014. Cap. 3. p. 51-65.

WEBB, P. A.; ORR, C.; **Analytical Methods in Fine Particle Technology; Micromeritics Instruments Corp.**; Norcross, 1997; p 24.

YAGMUR, E.; OZMAK, M.; AKTAS, Z. **A Novel Method for Production of Activated Carbon from Waste Tea by Chemical Activation with Microwave Energy.** Fuel, v. 87, n. 15-16, p. 3278-3285, nov. 2008.

YANG, T.; LUA, A. C., **Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by physical activation,** J. Colloid Interface Sci., 263: 533, 2003.

YUNES, S.; **Explanation and Application of the Physisorption and the Chemisorption Techniques in the Characterization of Solids in General and Catalysts in Particular; Micromeritics Instruments Corp.**; Norcross, 1998; p 5.