



ESTUDO DE REMOÇÃO DO CORANTE VIOLETA DE METILA DE SOLUÇÃO AQUOSA UTILIZANDO CAROÇO DE AZEITONA COMO BIOSORVENTE

Camille Biron – mille.biron@hotmail.com

Universidade Federal do Pampa
Avenida Maria Anunciação Gomes de Godoy, nº 1650
96413-172 – Bagé – RS

Flávio André Pavan – flavio.pavan@unipampa.edu.br

Universidade Federal do Pampa

Gabriele Elena Scheffler – sgabrieleelena@hotmail.com

Universidade Federal do Pampa

Resumo: A adsorção tem sido aplicada na remoção de moléculas de corantes de águas, visando à diminuição do impacto ambiental gerado pela presença desses contaminantes em água e solos. Materiais alternativos, como os biossorventes, têm se apresentado como alternativa viável economicamente, por serem abundantes e requererem baixo custo para aquisição. Assim, no presente estudo científico é avaliado a eficiência de remoção do corante violeta de metila 10B (VM 10B) utilizando caroço de azeitona (CA) in natura como biossorvente. O biossorvente foi caracterizado por análise granulométrica, porosimetria e pH do ponto de carga zero, e, posteriormente utilizado no processo de adsorção. Para determinar a capacidade de adsorção do biossorvente foram estudados parâmetros como a quantidade de massa, pH da solução, velocidade de agitação, concentração inicial de corante e tempo de contato, considerando as concentrações de 20 mg L^{-1} e 40 mg L^{-1} , assim como a temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Obteve-se como condições ideais de adsorção de VM 10B a partir de CA in natura: 500 mg de biossorvente, agitação de 100 rpm, pH 8,0 e o tempo de contato que permitiu a obtenção do equilíbrio em 45 min. O modelo de equilíbrio de adsorção adotado para os dados experimentais obtidos foi Sips, com coeficiente de determinação, R^2 de 0,9942.

Palavras-chave: Biossorção, Caroço de azeitona, Violeta de metila.

MTHYL VIOLET STUDY REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTION USING OLIVE STONES AS BIOSORBENT

Abstract: Adsorption have been applied in the removal of water from dye molecules aimed at reducing the environmental impact caused by the presence of these contaminants in water and soil. Alternative materials such as biosorbents, have been presented as economically viable alternative, because they are abundant and require inexpensive to purchase. Thus, the present scientific study evaluates the removal efficiency methyl violet dye 10B (10B VM) using olive stones (CA) in natura as biosorbent. The biosorbent was characterized by particle size analysis porosimetry and the pH of zero charge point, and subsequently used in the adsorption process. To determine the biosorbent adsorption capacity were studied parameters such as the amount of mass, solution pH, stirring speed, initial concentration of dye and contact time, whereas the concentration of 20 mg L^{-1} and 40 mg L^{-1} as well as $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Obtained as ideal conditions adsorption VM 10B from CA in nature: 500 mg biosorbent, stirring 100 rpm, pH 8.0 and the contact time enabling achieving equilibrium at 45 min. The



adsorption equilibrium model adopted for the experimental data was Sips, with a coefficient of determination, R^2 of 0.9942.

Keywords: Biosorption, Olive stones, Methyl violet.

1. INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, a atividade industrial tem se intensificado e com isso produzido maior número de efluentes, com diferentes tipos de contaminantes que proporcionam riscos ambientais, uma vez que essas substâncias podem apresentar resistência à degradação química, fotoquímica ou biológica (MÂCEDO SANTOS *et al.*, 2012).

A disposição de efluentes líquidos de diversas indústrias tais como têxteis, papéis, plásticos, couro, alimentos e cosméticos, recebe atenção especial por ambientalistas, pois esses efluentes contêm inúmeros contaminantes, como os corantes, que além de possuírem efeitos prejudiciais, é esteticamente desagradável (BANAT *et al.*, 2006).

Isto é, a remoção de corantes torna-se ambientalmente necessária, uma vez que são altamente tóxicos para a biota aquática, pois afeta processos simbióticos, reduz a quantidade de oxigênio dissolvido em água, dificulta a passagem de luz solar e, ainda, reduz a atividade fotossintética (MÂCEDO SANTOS *et al.*, 2012). Além disso, a fraca degradabilidade a agentes oxidantes inviabiliza o uso de técnicas tradicionais como a digestão aeróbica e anaeróbica (LIU *et al.*, 2015).

Devido à importância comercial, impacto e toxicidade associada ao uso de corantes, este vem sendo estudado a fim de minimizar riscos e danos à saúde humana, como ao modo de exposição, ingestão oral, sensibilização e das vias respiratórias, assim como os danos causados ao meio ambiente (GUSMÃO, 2011).

De acordo com Mori & Cassella (2009), os corantes catiônicos têm ampla aplicação em processo de tingimento de couros, papel e fibras acrílicas, pois esses materiais possuem grupos com características aniônicas.

Corantes básicos ou catiônicos ligam-se através de ligação iônica, com carga oposta às fibras. São corantes hidrossolúveis, tal como o azul de metileno e o corante violeta de metila 10B (BAZZO, 2015). O violeta de metila 10B, por exemplo, é nocivo por inalação, contato com a pele e pode causar câncer (GUSMÃO, 2011).

Inúmeras técnicas vêm sendo estudadas a fim de realizar a remoção de corantes de meios aquosos, como a técnica de precipitação-coagulação (NIETO *et al.*, 2011), tratamento por Fenton (SEVERO *et al.*, 2016), nanofiltração (YAO *et al.*, 2015), oxidação fotocatalítica (ALTIN & SÖKMEN, 2014), adsorção (BRETANHA *et al.*, 2016).

A adsorção, por exemplo, vem se destacando por ser simples e efetiva para a remoção de inúmeros poluentes (LIU *et al.*, 2015). As vantagens do processo de adsorção são o baixo custo e a não formação de lodo (GUSMÃO, 2011).

O Brasil possui potencial agrícola elevado que por sua vez acarreta em geração de resíduos, que em sua grande maioria, são descartados de maneira inadequada ocasionando desequilíbrio ambiental (ROYER, 2008).

Para aliar a necessidade de redução de custos com adsorventes comerciais e o impacto ambiental gerado por esses resíduos, a utilização desses como biossorventes surge como alternativa para a remoção de corantes de efluentes líquidos industriais (ROYER, 2008).

Segundo a Secretaria da Agricultura do Rio Grande do Sul (2013), a cultura da oliveira tem ganhado espaço no estado, principalmente com a implantação do projeto Olivais do Pampa que abrange 10 cidades da metade Sul do Rio Grande do Sul. Com a expansão dos Olivais, grandes

quantidades de bagaço, caroço e semente serão geradas como subproduto da atividade de extração do azeite de oliva.

A utilização desses subprodutos no processo de adsorção de corantes têxteis ainda é pouco fomentada, e considera-se necessário e útil, haja vista a implicação ambiental que esse estudo poderia proporcionar.

Assim, este estudo científico teve por objetivo a obtenção de um dos resíduos da azeitona, o caroço, seu preparo e caracterização, seguida de aplicação em testes de adsorção do corante têxtil violeta de metila 10B, em batelada, a fim de comprovar a eficácia desse subproduto como bioissorvente e minimizar os impactos ambientais que esse resíduo, assim como o corante poderia gerar ao meio ambiente.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Reagentes

O corante catiônico, violeta de metila 10B (hexamethylpararosaniline chloride; violeta básico 10 VB 10; fórmula molecular: $C_{25}H_{30}N_3Cl$; peso molecular: $407,99 \text{ g mol}^{-1}$) foi fornecido pela Synth (Brasil), com alto grau de pureza. O hidróxido de sódio (NaOH) e o ácido clorídrico (HCl) utilizados foram provenientes da Merck Ltda., Brasil. Uma solução estoque de 500 ppm foi preparada dissolvendo o corante em 1,0 L de água destilada. O pH foi ajustado com soluções 0,1 M de NaOH e HCl utilizando o pHmetro (Digimed, DM20, Brasil) para a medição.

2.2. Obtenção e preparo da matéria prima

A matéria prima, azeitona, foi obtida em estabelecimento comercial situado na cidade de Bagé, RS e encaminhadas ao Laboratório de Química da UNIPAMPA para posterior preparo.

O procedimento de preparo seguiu metodologias adaptadas de Blázquez *et al.* (2004) e Nieto *et al.* (2010) conforme ilustrado na Figura 1.

Figura 1 – Metodologia de preparo do caroço de azeitona.



Como apresenta a Figura 1, os caroços de azeitona foram submetidos à remoção manual da polpa, e os caroços obtidos foram secos a temperatura ambiente para posterior moagem em moinho analítico, até a obtenção de um pó uniforme. Em seguida, o pó de caroço de azeitona foi lavado por



três vezes, com água destilada à temperatura ambiente, e filtrado com papel filtro por gravidade. Por fim, a massa foi posta à secagem em estufa a 60°C por 24 h.

2.3. Caracterização do biossorvente

O biossorvente CA *in natura* foi caracterizado através de teor de cinzas (%), umidade, pH, análise granulométrica, porosimetria e pH do ponto de carga zero.

Teor de cinzas

O teste do teor de cinzas seguir a norma ASTM: teor de cinzas de materiais orgânicos, que consiste em pesar de 1,5 a 2,5 g de material em cadinho de porcelana, e em seguida, introduzir em mufla a 760±20°C por 1h30min. Posteriormente, remover e adicionar a um dessecador até que a amostra esteja resfriada para então pesá-la novamente. A quantidade de cinzas é dada pela Equação (1).

$$\%cinzas = \frac{P_f}{P_i} \times 100 \quad (1)$$

em que %cinzas é o teor de cinzas, P_f é o peso final e P_i o peso inicial.

Teor de umidade

Este método permite determinar o teor de umidade contido em uma matéria onde a redução de massa por secagem é devida à perda de água. A análise de umidade seguiu a norma ASTM D2216, em que se adicionou 1g de biossorvente a um cadinho de alumínio, em triplicata, e a secagem em estufa ocorreu a 110±5°C por 24 h. Para quantificar o percentual de umidade, utilizou-se a Equação (2).

$$w = \frac{(M_{cms} - M_{cds})}{(M_{cds} - M_c)} \times 100 \quad (2)$$

em que w é o percentual de água contida (%), M_{cms} é a massa do recipiente com a amostra úmida (g), M_{cds} é a massa do recipiente com a amostra seca (g) e M_c é a massa do recipiente.

Teste de pH

Em seguida, foi realizado o teste de pH, na qual partiu-se da pesagem de 1 g de amostra em um béquer e em seguida foram adicionados 50 mL de água destilada. A mistura permaneceu em contato por 1 h e, posteriormente, o pH foi verificado com auxílio de pHmetro, devidamente calibrado.

Análise granulométrica

A análise ou distribuição granulométrica baseia-se na passagem de material através de peneiras progressivas menores ou *tylers* crescentes (diâmetros de malhas). Assim, para este estudo, o caroço de azeitona devidamente moído, lavado e seco foi submetido ao processo de peneiramento com utilização dos *tylers* 20, 35, 60, 80, 100 e 150, por 10 min e avaliada a peneira com maior retenção de partículas em termos de massa. Valores de tamanho de partícula foram determinados através do diâmetro médio, descrito pela Equação (3).

(3)



$$D = \frac{D_i + D_{i-1}}{2}$$

em que D corresponde ao diâmetro médio de partículas, D_i o diâmetro da peneira i e D_{i-1} o diâmetro da peneira anterior à peneira i.

Área superficial e porosimetria

Inicialmente, o adsorvente (CA) *in natura* foi submetido a análises para a determinação da área superficial específica e porosidade. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Superfície Sólida, do Instituto de Química da UFRGS, utilizando um analisador volumétrico de adsorção, Analisador de Superfície (*Micrometrics Instrument Tristar II Kr 3020 USA*), à temperatura de $-196,0\text{ }^\circ\text{C}$. As amostras foram pré-aquecidas a $120,0 \pm 1,0\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h, sob atmosfera de nitrogênio para eliminar a umidade presente no material. Em seguida, as amostras foram submetidas a $100,0 \pm 1,0\text{ }^\circ\text{C}$ sob vácuo. Os resultados de área superficial, volume de poros e diâmetro médio de poros foram obtidos através dos modelos matemáticos de B.E.T (*Brunauer, Emmet e Teller*) e B.J.H (*Barret, Joyner e Halenda*), respectivamente. Para maior confiabilidade nos resultados, as análises foram realizadas em triplicata.

Estudo do pH no ponto de carga zero (pH_{pcz})

Para a determinação do pH do ponto de carga zero (pH_{pcz}) foram preparadas inicialmente soluções de NaCl $0,05\text{ mol L}^{-1}$, NaOH $0,1\text{ mol L}^{-1}$ e HCl $0,1\text{ mol L}^{-1}$. Posteriormente, foi adicionado a 9 erlenmeyers a quantidade de 100 mg de biossorvente (CA) e 50 mL de solução de NaCl $0,05\text{ mol L}^{-1}$, e, utilizando as soluções de NaOH e HCl, ajustou-se cada frasco para um pH distinto, na faixa de 2 a 10 (pH_i). Em seguida, os erlenmeyers permaneceram sob agitação, em mesa agitadora (marca, modelo) a 100 rpm, 298 K e por 48 h, até que o equilíbrio pudesse ser atingido.

Após, amostras dos 9 erlenmeyers foram centrifugadas a 3000 rpm por 20 min, utilizando centrífuga (Quimis, Q225M), e aferidos os valores de pH finais (pH_f).

2.4. Estudos de biossorção

Os estudos de biossorção compreendem os parâmetros que influenciam na capacidade de adsorção, tais como efeito da quantidade de massa de biossorvente, pH da solução, velocidade de agitação, concentração inicial de corante e tempo de contato.

Efeito da quantidade de biossorvente

A fim de determinar a quantidade ideal de adsorvente a ser utilizada na remoção do corante violeta de metila 10B realizou-se o ensaio de massa no qual foram utilizadas quantidades de 50 a 1000 mg de biossorvente e solução de 50 mL de corante (VM) 40 mg L^{-1} , em pH natural (proveniente da mistura corante e biossorvente). Após 1 h de agitação e a temperatura de 298 K, foi retirado o sobrenadante e centrifugado a 3000 rpm por 10 min e, posteriormente, analisado em Espectrômetro UV-visível (Varian, Cary).

Efeito do pH da solução

A influência do pH no processo de adsorção foi determinada através da utilização de 500 mg de adsorvente e 50 mL de solução de VM 40 mg L^{-1} , e ajustes de pH foram realizados na faixa de 2 a 10, com posterior agitação (1 h) e seguida de centrifugação e análise em Espectrômetro UV-visível.

Efeito da velocidade de agitação



Para o estudo do efeito da velocidade de agitação utilizou-se 500 mg de CA, 50 mL de solução de VM (40 mg L^{-1}), com ajuste de pH 8,0 e submetido a agitação por 45 min e temperatura de 298 K. As velocidades de agitação testadas foram de 0, 30, 50, 80, 100, 150 e 200 rpm.

Efeito da concentração inicial de corante e tempo de contato

O tempo de agitação é uma variável importante no processo de adsorção, haja vista que o tempo ideal de agitação consiste no tempo mínimo necessário para que se estabeleça o equilíbrio na interface sólido-líquido. Uma vez que o tempo de agitação for insuficiente para estabelecer o equilíbrio, a eficiência de adsorção diminui, em contrapartida, se o tempo for além do necessário, pode ocorrer a degradabilidade do adsorvente além de tornar o processo moroso.

Para realizarmos o estudo de tempo de contato, as condições ótimas, determinadas nos testes anteriores, foram utilizadas, isto é, pH 8,0 e 500 mg de adsorvente. Também foram estudadas as concentrações de 40 mg L^{-1} e 20 mg L^{-1} , na temperatura de 298 K. O tempo de agitação utilizado foi a faixa de 5 a 240 min.

2.5. Estudo de equilíbrio

O estudo da isoterma de adsorção partiu de uma solução estoque de 500 mg L^{-1} de corante violeta de metila 10B, do qual foram preparadas soluções diluídas de 400 mg L^{-1} a 5 mg L^{-1} . Em seguida, 50 mL de solução de VM (com suas respectivas concentrações) foram adicionados a 500 mg de CA e ajustado o pH da mistura para 8,0, para que posteriormente fosse submetido a agitação de 100 rpm por um tempo de contato de 45 min.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Obtenção e preparo

Seguindo o procedimento apresentado anteriormente em 2.2., obteve-se um pó de coloração bege (Figura 2) que foi denominado caroço de azeitona *in natura*, o qual foi utilizado como biossorvente na remoção do corante violeta de metila 10B.

Figura 2 – Amostra resultante da obtenção e preparo do caroço de azeitona *in natura*. Em (a) caroços brutos e em (b) caroços de azeitona moídos, lavados e secos.



3.2. Teste de cinzas, umidade e pH

Os testes de caracterização do bioissorvente CA *in natura*, como teor de cinzas e umidade e pH foram determinados conforme metodologias apresentadas em 2.3.1, 2.3.2 e 2.3.3, e a Tabela 1 apresenta os valores obtidos.

Tabela 1 – Caracterização do bioissorvente: cinzas, umidade e pH.

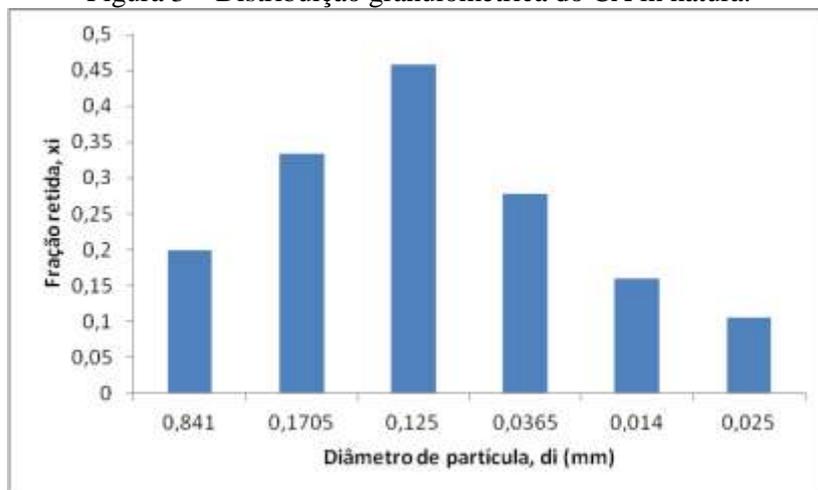
Parâmetro	
Umidade (%)	7,40 ± 0,36
Cinzas (%)	0,92 ± 0,12
pH	3,86 ± 0,05

A partir da Tabela 1 pode-se verificar que mesmo após o processo de moagem, lavagem e secagem em estufa a 60°C, o CA *in natura* apresenta um percentual de umidade de 7,40 em massa. Também possui 0,92% de cinzas, valor também encontrado por Ferreira (2015) para o mesmo bioissorvente, que foi <1%. O valor de pH obtido classificou-se como ácido, o que era esperado, inicialmente, uma vez que a amostra estava sob conserva em ácido acético quando da aquisição da matéria prima.

3.3. Análise Granulométrica

O teste de distribuição granulométrica foi realizado a fim de obter a faixa de granulometria de trabalho para este estudo. A Figura 3 apresenta a distribuição obtida.

Figura 3 – Distribuição granulométrica do CA *in natura*.



Com base na Figura 3, observa-se que a peneira que reteve a maior quantidade de partículas, em massa, foi 60 *mesh*, com diâmetro médio de partículas de 0,125 mm. Entretanto, as peneiras subsequentes, *tylers* 80,100 e 150#, apresentaram quantidades significativas de massa, e sabe-se que quanto menor o tamanho de partícula, maior a área superficial, as partículas retidas nesses *tylers* também foram utilizadas neste estudo, partindo-se assim, de diâmetros de partículas ≤ 0,125 mm.

3.4. Área superficial e porosimetria

Para a determinação da área superficial específica, utilizou-se o método de BET, e para a obtenção de dados de porosimetria, utilizou-se o modelo de BJH. A Figura 4 apresenta a distribuição de poros.

A partir da Figura 4 é possível verificar que o diâmetro médio de poros encontra-se na faixa de 2 a 50 nm, caracterizando o diâmetro dos poros contidos no caroço de azeitona *in natura*. Complementar à Figura 4, a Tabela 2 apresenta dados relativos a área superficial específica do bioissorvente e demais dados de porosidade.

Figura 4 - Distribuição de tamanho de poro, utilizando o método BJH.

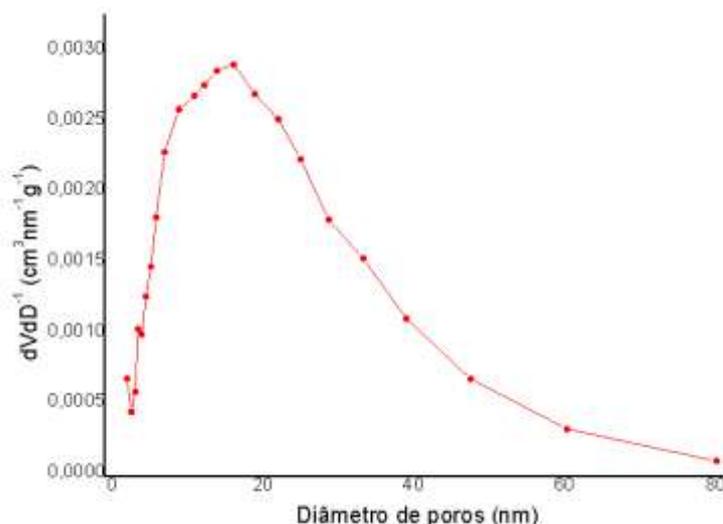


Tabela 2 – Caracterização do bioissorvente por BET e BJH.

Área superficial específica	0,3335 m ² g ⁻¹
Volume do poro	5,42x10 ⁻⁴ cm ³ g ⁻¹
Diâmetro de poro (4v/A)	10,0073 nm
Tamanho de poro	2,11-50 nm

De acordo com o Tabela 2, pode-se verificar uma baixa área superficial específica, entretanto, condizente com Blázquez *et al.* (2013) que encontraram área superficial específica para o CA *in natura* de 0,16 m² g⁻¹ e volume de poros de 1,84x10⁻³ cm³ g⁻¹. Todavia, o tamanho de partícula utilizado foi ≤1 mm, enquanto nesse estudo foi ≤0,125 mm. Em relação ao diâmetro de poros, a faixa encontrada para este trabalho é similar a Bazzo (2015), e, que, segundo a classificação da IUPAC, diâmetro de poros compreendidos na faixa de 2 a 50 nm enquadram-se como mesoporos e estes auxiliam na adsorção de grandes moléculas, como corantes.

3.5. Estudo do pH do ponto de carga zero

O teste de potencial de carga zero ou pH no ponto de carga zero permite identificar o valor de pH no qual a adsorção será favorecida, a partir das características do material bioissorvente. Basicamente, tem-se que em valores de pH menores que o pH_{pcz} a superfície do bioissorvente possui carga líquida positiva, enquanto que em valores de pH maiores que o pH_{pcz} a carga líquida é negativa, propiciando a adsorção para corantes catiônicos, de carga positiva, como ocorre com o violeta de metila 10B (Bazzo, 2015).

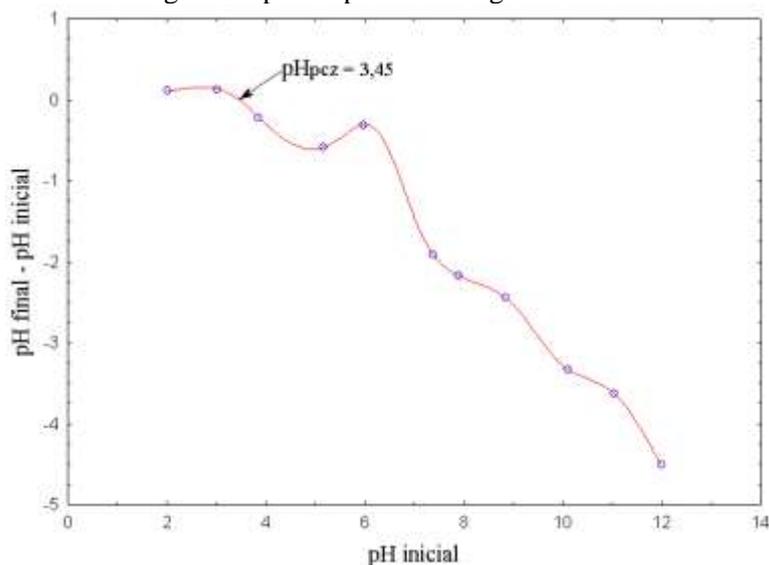
A Figura 5 apresenta o perfil do pH no decorrer do processo de interação da superfície do material bioissorvente com a solução aquosa, e permite identificar o pH no qual há nulidade das cargas, isto é, o pH do ponto de carga zero.



Através da Figura 5 foi possível constatar que o pH no ponto de carga zero corresponde a 3,45 para o bioissorvente caroço de azeitona. Em pH menores que o pH_{pcz} identificado, a adsorção seria desfavorecida, uma vez que haveria a repulsão de cargas eletrostáticas entre corante e a superfície do material. Contrariamente, valores de pH acima de 3,45 favorecem o processo de adsorção.

O valor de pH_{pcz} encontrado nesse estudo são semelhantes a Moubarik e Grimi (2014) que obtiverem 4,2 para o pH no ponto de carga zero para o mesmo bioissorvente.

Figura 5 - pH no ponto de carga zero.



3.6. Estudos de bioissorção

Após a caracterização do material bioissorvente, isto é, entendendo o mecanismo pelo qual ele irá adsorver as moléculas do corante violeta de metila 10B, partiu-se para o estudo de bioissorção, no qual constatou-se a influência do quantidade de massa do adsorvente, pH da solução, velocidade de agitação e tempo de contato até obtenção do equilíbrio.

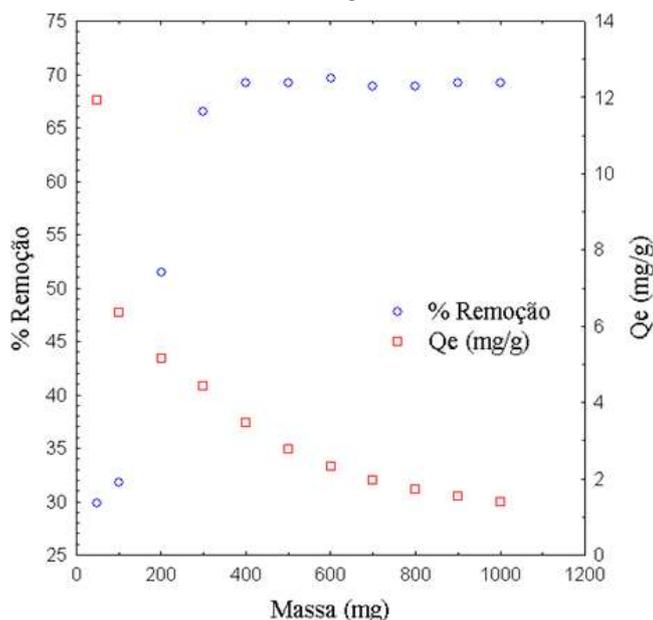
Efeito da quantidade de massa

A quantidade de adsorvente a ser utilizada nos ensaios de adsorção foi determinada a partir do influência desse parâmetro no percentual de remoção e quantidade adsorvida da solução de corante violeta de metila 10B. A Figura 6 apresenta a relação obtida.

Através da Figura 6 pode-se constatar que o aumento da quantidade de massa utilizada proporciona um maior percentual de remoção do corante, entretanto, quanto maior a massa utilizada, menor é a quantidade de corante adsorvida por grama de adsorvente. Isto também foi constatado por Toaldo (2015), que salienta que esta diminuição de Q_e pode estar relacionada à sobreposição ou agregação de sítios disponíveis na adsorção, isto é, há uma diminuição da área superficial total disponível e aumento do percurso para a difusão.

Assim, o valor adotado para os ensaios de adsorção subsequentes foi de 500 mg, uma vez que os valores posteriores apresentam variação percentual de remoção na faixa de 1%, não justificando uso de maiores quantidades. O que também foi constatado por Errais *et al.* (2011) *apud* Carvalho (2013), que explicam que a utilização de maiores quantidades de massa posteriores a valores constantes de remoção apenas geraria um excesso de sítios livres, não auxiliando significativamente no processo de adsorção.

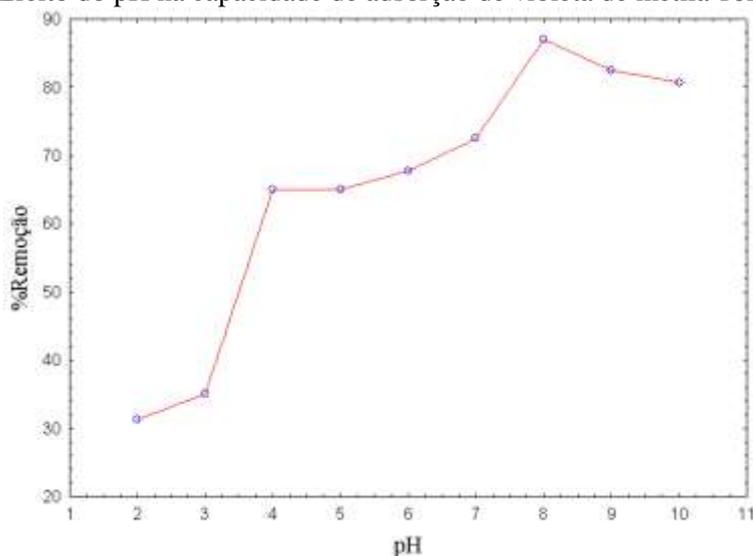
Figura 6 - Influência da quantidade de adsorvente no processo de adsorção de violeta de metila 10B (40 mg/L).



Efeito do pH da solução

O pH está intimamente ligado às propriedades de superfície e ao grau de protonação do adsorvente, modificando o grau de ionização do biossorvente em solução e a carga superficial e dissociação de grupos funcionais, assim como dos sítios atômicos presentes. Em vistas a analisar o efeito do pH no processo adsorptivo, avaliou-se diferentes valores de pH e o percentual de remoção obtido para cada ensaio. A influência do pH na adsorção de corante violeta de metila 10B com a utilização de caroço de azeitona como biossorvente é apresentada na Figura 7.

Figura 7 - Efeito do pH na capacidade de adsorção de violeta de metila 10B utilizando CA.

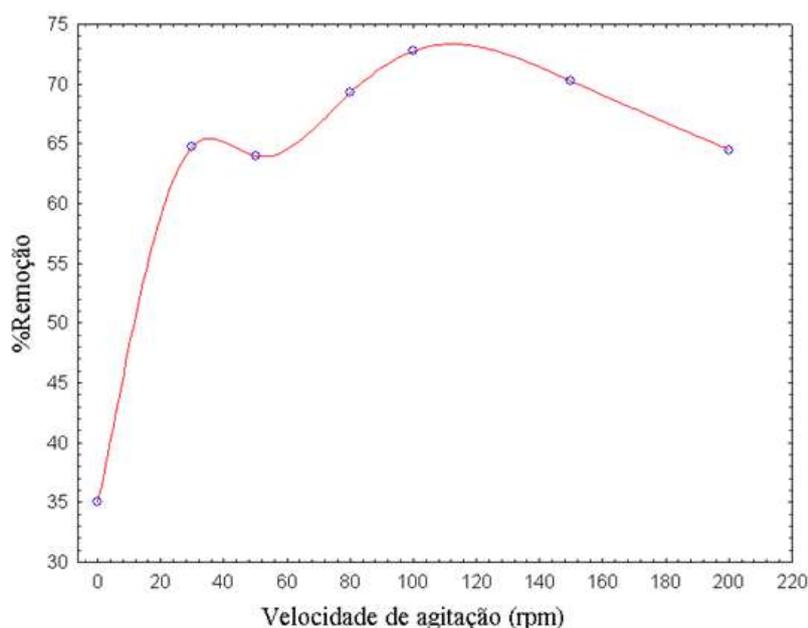


Inicialmente, poderia se prever que a influência do pH na remoção do corante VM 10B se daria a partir de 3,45, que é o pH_{pcz} , o que é reafirmado através da Figura 7, onde observa-se um percentual de remoção da ordem de 35% para o pH 3,0 (baixo percentual de remoção) e aproximadamente 30% para o pH 2,0, isto ocorre devido à competição dos íons H^+ e moléculas do corante VM 10B por sítios ativos. Entretanto, quando a adsorção ocorreu em pH 4,0, há um salto considerável na remoção para 65%, atingindo seu máximo poder de remoção (87%) no pH 8,0 (valor adotado para os estudos de adsorção).

Efeito da velocidade de agitação

A velocidade de agitação pode influenciar no processo de adsorção, uma vez que está ligada a distribuição de soluto na solução e formação de camada limite externa. O aumento do percentual de remoção aumenta com o aumento da velocidade de agitação, pois diminui a resistência à camada limite, aumentando a mobilidade em solução e reduz o processo de transferência de massa externo. Todavia, existem limítrofes à velocidade de agitação, pois no decorrer do processo de adsorção ocorrem interações físicas entre corante e adsorvente, e, altas velocidades de agitação podem dificultar essas interações físicas intermoleculares e reduzir a capacidade adsorptiva (Toaldo, 2015). O comportamento do processo de adsorção sob influência de diferentes velocidades de agitação pode ser visualizado na Figura 8.

Figura 8 – Efeito da velocidade de agitação.



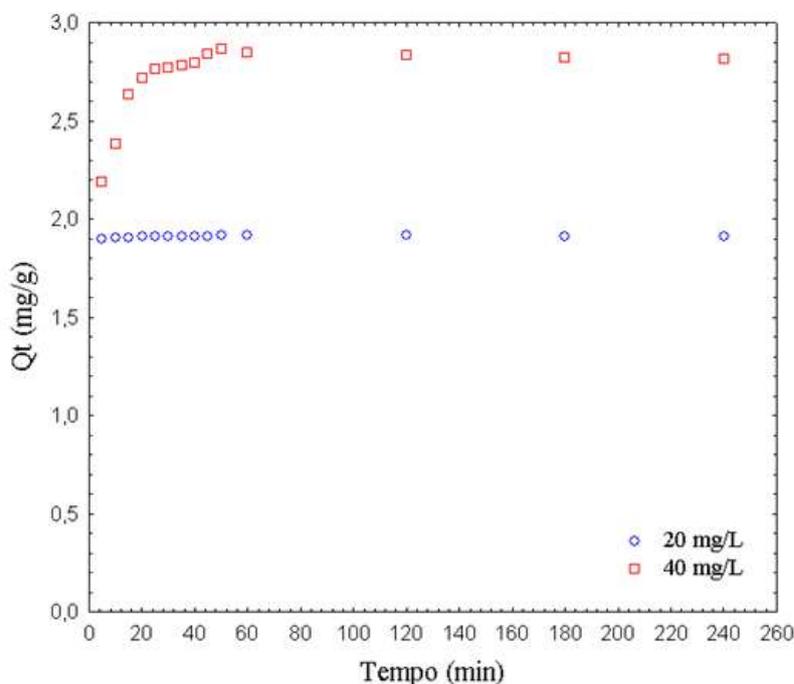
Observa-se a partir da Figura 8 que há um aumento do percentual de remoção do corante violeta de metila 10B em solução até a velocidade de 100 rpm, e posteriormente, ocorre diminuição desse percentual, e isto pode estar ligado à diminuição das interações físicas nas moléculas de corante-adsorvente. Para tanto, foi tomado como velocidade de agitação ideal para a adsorção de VM 10 B, 100 rpm.

Efeito do tempo de contato e concentração inicial de corante

A partir da definição da quantidade de massa, pH da solução, velocidade de agitação e tempo ideal de contato para a adsorção do corante VM 10B utilizando o bioadsorvente CA, foi avaliada

a capacidade de remoção do corante nas concentrações de 20 mg L⁻¹ e 40 mg L⁻¹ em função do tempo na temperatura de 25°C. As Figuras 9 e 10 apresentam o comportamento de remoção.

Figura 9 - Influência da concentração inicial de corante VM 10B e do tempo de contato, a 25°C.



A Figura 9 ilustra o perfil obtido no processo de remoção de VM 10B, na qual se pode observar que na concentração de 20 mg L⁻¹ a capacidade de remoção não obteve grandes variações ao longo do tempo, enquanto que para a concentração inicial de 40 mg L⁻¹, o tempo de equilíbrio, onde se obteve maior capacidade de remoção foi em 45 min.

3.7. Estudos de Equilíbrio

O estudo de equilíbrio permite constatar e quantificar a quantidade de adsorvato retida no bioadsorvente, Q_e , em função da concentração de adsorvato remanescente em solução após a obtenção do equilíbrio, C_e , propriamente. A partir dos modelos de equilíbrio, isotermas aplicadas aos dados experimentais, é possível obter parâmetros que informam sobre o mecanismo de adsorção, a afinidade existente entre adsorvato e adsorvente, assim como as propriedades de superfície do adsorvente em contato com o adsorvato. Para avaliar a capacidade de adsorção do VM 10B utilizando o bioadsorvente CA foram utilizados os modelos de *Langmuir*, *Freundlich* e *Sips*. A Figura 10 apresenta os modelos aplicados aos dados experimentais, na temperatura de 25°C e a Tabela 3 mostra os valores obtidos para o ajuste dos dados experimentais aos modelos teóricos.

Figura 10 - Isotermas de adsorção a 25 °C.

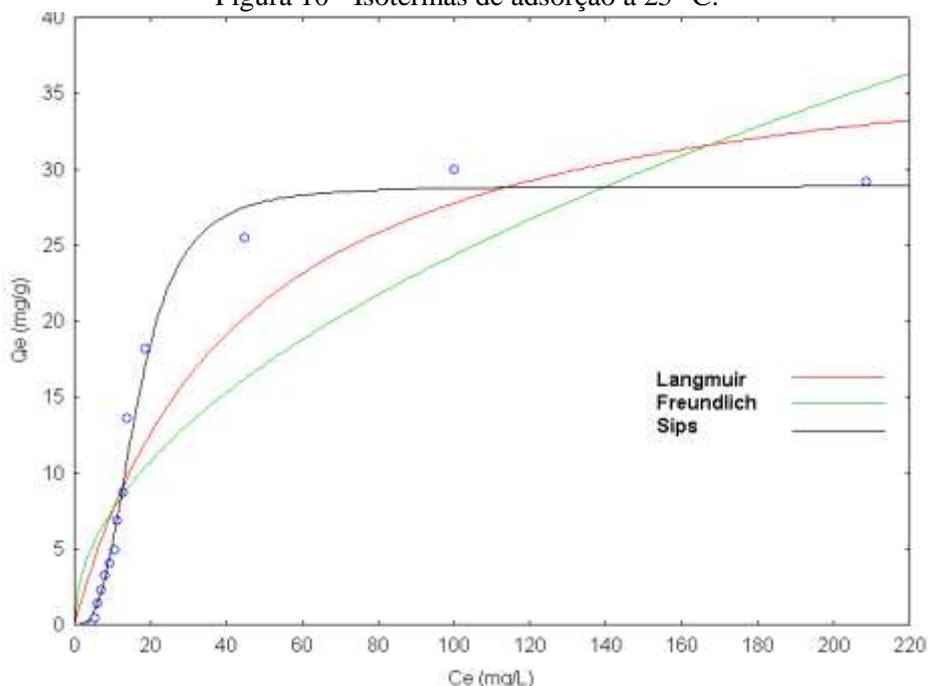


Tabela 3 - Modelos de *Langmuir*, *Freundlich* e *Sips* ajustados aos dados experimentais a 25°C.

Parâmetro	Langmuir	Freundlich	Sips
$Q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹)	39,7716	-	28,80
K	0,02314	2,35	0,00024
N	-	0,5077	0,336
R ²	0,93714	0,8731	0,9942

Através da Tabela 3 é possível identificar que os dados experimentais se adequam melhor ao modelo de *Sips*, uma vez que o R² é maior frente aos demais.

Além disso, com base no valor de n que é inferior a 1,0, aplica-se o conceito de adsorção favorável para toda a faixa de concentração de VM 10B utilizada, indicando também que a adsorção é do tipo heterogênea, em que os sítios de maior energia são ocupados anteriormente aos de baixa energia.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O caroço de azeitona, subproduto abundante dos cultivares da oliveira e da extração do azeite de oliva, foi caracterizado por análise granulométrica, na qual a faixa de diâmetro de partícula utilizada para este estudo foi $\leq 0,125$ mm, apresentou características de porosidade de mesoporos, baixa área específica, $0,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e pH_{pcz} de 3,45.

O estudo da adsorção do corante violeta de metila 10B de meio aquoso utilizando caroço de azeitona *in natura* permitiu determinar as condições ótimas que favorecem o processo adsorptivo,



onde se obteve que o pH ideal para a adsorção foi de 8,0, quantidade de massa de 500 mg, velocidade de agitação de 100 rpm, e considerando as concentrações iniciais de corante de 20 mg L⁻¹ e 40 mg L⁻¹, obteve-se o equilíbrio em 45 min.

Ao aplicar o modelo teóricos de equilíbrio de adsorção, *Langmuir*, *Freundlich* e *Sips*, os dados experimentais mostraram-se ajustados de melhor forma ao modelo de *Sips*, com R² de 0,9942.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Programa de Pós Graduação em Engenharias, PPEng e à UNIPAMPA pelo apoio concedido.

REFERÊNCIAS

ALTIN, I.; SÖKMEN, M. Preparation of TiO₂-polystyrene photocatalyst from waste material and its usability for removal of various pollutants, **Applied Catalysis**, v.144, p. 694-701, 2014.

BANAT, F.; AL-ASHEH, S.; AL-AHMAD, R.; BNI-KHALID, F. Bench-scale and packed bed sorption of methylene blue using treated olive pomace and charcoal. **Bioresource Technology**, v.98, p.3017-3025, jun./dez. 2006.

BAZZO, Alexandre. **Aplicação e caracterização do caroço de abacate (*Persea americana mill*) como adsorvente na remoção de violeta cristal**, Porto Alegre, 83 p., 2015. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

BLÁZQUEZ, G.; CALERO, M.; RONDA, A.; TENORIO, G. MARTÍN-LARA, M. A. Study of kinetics in the biosorption of lead onto native and chemically treated olive stones. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. Granada, v. 20, p. 2754-2760, mar./nov. 2013.

BLÁZQUEZ, G.; HERNÁINZ, F.; CALERO, M.; RUIZ-NÚÑEZ, L. F. Removal of cadmium ions with olive Stones: the effect of some parameters. **Process Biochemistry**, Spain, v.32, n 9592, p. 2649-2654, jun./nov. 2004.

BRETANHA, Marilice S.; ROCHEFORT, Mariene C.; DOTTO, Guilherme L.; LIMA, Eder C.; DIAS, Silvio L. P.; PAVAN, Flávio André. *Punica granatum* husk (PGH), a powdered biowaste material adsorption of methylene blue dye from aqueous solution. **Desalination and Water Treatment**, v.57, p. 3194-3204, 2016.

CARVALHO, Mohana Zorkot. **Aproveitamento do Resíduo Sólido de Mamona proveniente da Cadeia Produtiva do Biodiesel como Adsorvente Alternativo**, Lavras, 90 p., 2013. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Lavras.

ERRAIS, Emna; DUPLAY, Joelle; DARRAGI, Fadila; M'RABET, Inès; AUBERT, Amélie; HUBER, Fabienne; MORVAN, Giles. Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: kinetic study and thermodynamic parameters. **Desalination**, Amsterdam, v. 275, n. 1/3, p. 74-81, 2011.

GUSMÃO, Karla Aparecida Guimarães. **Estudo de Adsorção em Solução Aquoso de Dois Corantes Catiônicos e de uma Eteramina Usando Bagaços de Cana Modificados Quimicamente**, Minas Gerais, 107 p., 2011. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Ouro Preto.



LIU, Yuanyuan; ZENG, Guangming; TANG, Lin; CAI, Ye; PANG, Ya; ZHANG, Yi; YANG, Guide; ZHOU, Yaoyu; HE, Xiaoxiao; HE, Yan. Highly effective adsorption of cationic and anionic dyes on magnetic Fe/Ni nanoparticles doped bimodal mesoporous carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.448, p.451-459, out./fev. 2014/2015.

MACÊDO SANTOS, John Anderson; ALMEIDA, Cláudia Laís Araújo; SANTOS, Cláudia Patrícia F. dos. **Estudo da retenção do corante violeta cristal em quitosana**. Pernambuco, 2012. Universidade Federal de Campina Grande.

MORI, Mariana; CASSELLA, Ricardo J. Estudo da Sorção do Corante Catiônico Violeta Cristal em Meio Aquoso contendo Dodecilsulfato de Sódio. **Química Nova**, vol. 32, n. 8, p. 2039-2045, ago./abr. 2008/2009.

MOUBARIK, Amine; GRIMI, Nabil. Valorization of olive Stone and sugar cane bagasse by-products as biosorbents for the removal of cadmium from aqueous solution. **Food Research International**, v.73, p.169-175, mai./ago. 2014.

NIETO, L.M.; HODAIFA, G.; VIVES, S.R.; CASARES, J.A.; ORCHANDO, J. Degradation of organic matter in olive-oil Mill wastewater through homogeneous Fenton-like reaction. **Journal Chemical Engineering**, v. 173, p.503-510, 2011.

NIETO, Leopoldo Martinez; ALAMI, Saloua Ben Driss; HODAIFA, Gassan; FAUR, Catherine; RODRIGUEZ, Salvador; GIMENEZ, Jose A.; OCHANDO, Javier. Adsorption of iron on crude olive Stones. **Industrial Crops and Products**, v. 32, p. 467-471, mar./jun. 2010.

OLIVEIRA, Adriana Ferla de. **Avaliação de desempenho de fibras lignocelulósicos na sorção de óleo diesel e biodiesel**. Botucatu, 123 p., 2010. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho".

ROYER, Betina. **Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de *Araucaria angustifolia* como biossorvente**, Porto Alegre, 68 p., 2008. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Secretaria da Agricultura, Pecuária e Irrigação do Estado do Rio Grande do Sul. **Plantio da Oliveira**. Disponível em:
<http://www.agricultura.rs.gov.br/conteudo/4934/?Plantio_de_oliveira_expande_produ%C3%A7%C3%A3o_de_azeite_no_Pampa_ga%C3%A7o>. Acesso em 01 jan. 2016.

SEVERO, E. D. C.; ANCHIETA, C.G.; FOLETTO, V.S.; KUHN, R.C.; COLLAZZO, G.C.; MAZUTTI, M.A.; FOLETTO, E.L. Degradation of Amaranth azo dye in water by heterogeneous photo-Fenton process using FeWO₄ catalyst prepared by microwave irradiation, **Water Science and Technology**, London, v. 73, p. 88-94, 2016.

TOALDO, Luciane Torezan. **Microesferas magnéticas de quitosana para remoção do corante violeta de metila 2B em meio aquoso**, Caxias do Sul, 88 p., 2015. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, 2015.

YAO, Tong; GUO, Song; ZENG, Changfeng; WANG, Chongqing; ZHANG, Lixiong. Investigation on efficient adsorption of cationic dyes on porous magnetic polyacrylamide microspheres, **Journal of Hazardous Materials**, v.292, p. 90-97, 2015.