

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

Jordana Georjin

**PREPARAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE CASCA DE
AMENDOIM PARA USO COMO ADSORVENTE NA REMOÇÃO DE
POLUENTES ORGÂNICOS EM SOLUÇÕES AQUOSAS**

Santa Maria, RS
2016

Jordana Georgin

**PREPARAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE CASCA DE
AMENDOIM PARA USO COMO ADSORVENTE NA REMOÇÃO DE
POLUENTES ORGÂNICOS EM SOLUÇÕES AQUOSAS**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Ambiental**.

Orientador: Prof. Dr. Edson Luiz Foletto
Coorientador: Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto

Santa Maria, RS

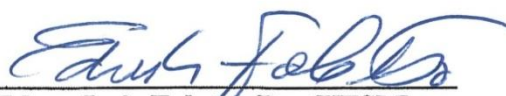
2016

Jordana Georgin

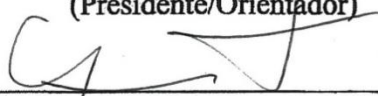
PREPARAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE CASCA DE AMENDOIM PARA USO COMO ADSORVENTE NA REMOÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS EM SOLUÇÕES AQUOSAS

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Ambiental**

Aprovado em 03 de março de 2016:



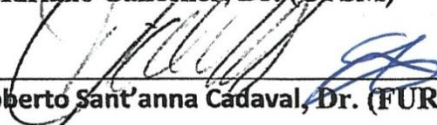
Edson Luiz Foletto, Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientador)



Guilherme Luiz Dotto, Dr. (UFSM)
(Coorientador)



Adriano Cancelier, Dr. (UFSM)



Tito Roberto Sant'anna Cadaval, Dr. (FURG)

Santa Maria, RS
2016

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por me iluminar nas escolhas dos melhores caminhos e pela proteção.

A minha família em especial meus pais, Marta e Ivo, e a minha irmã Mariana, pelo amor incondicional, pelo apoio e incentivo para que eu continuasse em busca de meus objetivos.

As amigas Gislayne e Ana que sempre me fizeram companhia e estiveram ao meu lado em Santa Maria, amizades que ganhei com o mestrado e espero levar para sempre comigo.

A querida Chayene a qual com muita paciência me ajudou nos experimentos, uma amiga que contribuiu muito para a concretização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Edson Luiz Foletto pela oportunidade de desenvolvimento deste trabalho, pela orientação, confiança e paciência nas correções do trabalho e em responder a todos os e-mails.

Ao Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto pela coorientação, ajudando na pesquisa e pelo auxílio com relação à infraestrutura e elaboração do artigo.

À CEME – SUL/FURG, Centro de microscopia eletrônica da Universidade Federal do Rio Grande, pelas imagens de MEV.

Às alunas de iniciação científica Cristina Serpa, Heloisa Madalosso e Renata Sulkovski pela ajuda.

Ao Programa de pós-graduação em Engenharia Ambiental da UFSM e aos demais professores e funcionários que contribuíram direta e indiretamente para minha pós-graduação.

À CAPES pelo incentivo financeiro.

*"É melhor tentar e falhar, que
preocupar-se e ver a vida passar.*

*É melhor tentar ainda em vão, que
sentar-se fazendo nada até o final.*

*Eu prefiro na chuva caminhar, que em
dias tristes em casa me esconder.*

*Prefiro ser feliz, embora louco, que em
conformidade, viver!"*

Martin Luther King

RESUMO

PREPARAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE CASCA DE AMENDOIM PARA USO COMO ADSORVENTE NA REMOÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS EM SOLUÇÕES AQUOSAS

AUTORA: Jordana Georgin
ORIENTADOR: Edson Luiz Foletto
COORIENTADOR: Guilherme Luiz Dotto

A atividade industrial tem contribuído muito para um aumento significativo nas concentrações de corantes em águas, representando uma importante fonte de contaminação dos corpos aquáticos, principalmente quando consideramos que tais íons podem ser disseminados via cadeia alimentar. Devido a estas implicações ambientais, novos processos de remoção e/ou degradação destes compostos em efluentes têxteis têm sido testados, dentre eles a adsorção. O processo de adsorção é uma alternativa potencialmente versátil, acessível e econômica para o tratamento de diversos tipos de efluentes, inclusive os das indústrias têxteis. Objetivou-se neste trabalho desenvolver materiais adsorventes a partir de resíduos agroindustriais para a remoção de poluentes em meio aquoso. Neste estudo foram utilizadas cascas de amendoim como adsorvente e como precursor para a obtenção de carvões, para remoção de poluentes hídricos utilizando soluções de corantes DB38 (Direct Black 38) e RR141(Reactive Red 141) como sistema modelo de contaminante. A partir do estudo adsorptivo, verificou-se que o material submetido à irradiação de microondas seguido de pirólise (MW-P), obteve maior capacidade de adsorção de ambos os corantes, principalmente a um pH ácido de 2,5, do que o submetido à pirólise convencional (P). A adsorção dos corantes DB38 e RR141 pela amostra MW-P pode ser representado pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem e o modelo de isoterma de Sips. O adsorvente é possível ser reutilizado mantendo a mesma capacidade de adsorção. Com isso, pode-se concluir que a casa de amendoim pode originar um bom material adsorptivo na remoção de corantes a partir de soluções aquosas.

Palavras-chave: Adsorção. Remoção de contaminantes. Efluentes têxteis.

ABSTRACT

The contamination of water bodies by dye containing effluents is harmful for the environment and human health. In this way, several techniques have been used to remove dyes from colored effluents. Adsorption stands out, due its low-cost, low energy requirements, use of low-cost adsorbents, ease of implementation and operation and high efficiency. In this work, peanut shells were used as adsorbents and as precursors to obtain activated carbon. These materials were characterized and used to remove DB38 (Direct Black 38) and RR141 (Reactive Red 141) dyes from aqueous media. It was found that the best adsorbents to remove both dyes were in the following order: microwave/pyrolyzed activated carbon from peanut shells>pyrolyzed activated carbon from peanut shells>peanut shells. This result demonstrated that the microwave irradiation followed by pyrolysis is an alternative way to produce a material with good adsorbent characteristics. The adsorption was favored at pH of 2.5. For both dyes, the kinetic was successfully represented by the pseudo second order model and the equilibrium, represented by the Langmuir model. Desorption and reuse was possible maintaining the same adsorption capacity. In brief, these results revealed that peanut shells are a good precursor to obtain a suitable adsorbent material able to remove dyes from aqueous media.

Keywords: Adsorption. Dye removal. Microwave. Peanut shell.

SUMÁRIO

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| CAPÍTULO 1..... | 8 |
| 1. INTRODUÇÃO | 8 |
| 1.1 OBJETIVOS..... | 10 |
| 1.1.1 OBJETIVO GERAL | 10 |
| 1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 10 |
| CAPÍTULO 2..... | 1 |
| 2.1 ADSORÇÃO | 11 |
| 2.1.1 Teoria de adsorção | 11 |
| 2.1.2 Isotermas de adsorção | 12 |
| 2.1.3 Influência da natureza do adsorvente | 15 |
| 2.1.4. Influência da natureza do adsorbato..... | 16 |
| 2.1.5 Influência das condições operacionais e dos parâmetros da solução | 16 |
| 2.1.6 Cinética de adsorção..... | 17 |
| 2.1.7 Cinética de adsorção..... | 18 |
| 2.2 REAPROVEITAMENTO SUSTENTÁVEL DOS RESÍDUOS AGRÍCOLAS | 20 |
| 2.2.1 Amendoim..... | 21 |
| 2.2.2 Propriedades do carvão ativado..... | 22 |
| 2.2.3 Características adsorptivas do carvão ativado..... | 25 |
| 2.3 CORANTES | 27 |
| REFERÊNCIAS | 32 |
| CAPÍTULO 3..... | 38 |
| RESULTADOS..... | 38 |
| 3.1 Artigo: Preparation of activated carbon from peanut shell by conventional pyrolysis and microwave irradiation–pyrolysis to remove organic dyes from aqueous solutions... | 39 |
| CAPÍTULO 4..... | 68 |
| CONCLUSÕES..... | 68 |

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

Os corantes são utilizados em diferentes indústrias, como têxteis, de plásticos, borrachas, couro, cosmético, papel, dentre outros, resultando numa intensa produção de efluentes com componentes altamente tóxicos e de sério impacto ambiental. Devido à maioria dos corantes ser de origem sintética, apresentar em sua estrutura anéis aromáticos e grupamentos azo, ser pouco susceptível ao catabolismo oxidativo e não ser biodegradável são necessárias técnicas para remoção desses componentes dos efluentes industriais (SRINIVASAN, 2010; CHATTERJEE, 2007).

Diferentes métodos químicos, físicos, físico-químicos e biológicos foram desenvolvidos com o intuito de remover corantes e pigmentos de resíduos industriais. Dentre estes métodos, um dos mais populares é a adsorção, também conhecida como extração em fase sólida. Vários adsorventes têm sido desenvolvidos para essa aplicação.

A tabela a seguir traz a capacidade adsortiva de alguns adsorventes utilizados, visando à remoção de corantes industriais.

Tabela 01 – Capacidade de remoção de poluentes orgânicos.

| Adsorvente | Corante | q_e (mg/g ⁻¹) |
|---------------------------------------------|---------|-------------------------------|
| Carvão ativado a partir da erva mate | DB38 | 244,5 (LINHARES et al., 2014) |
| Sementes de mamão | RR141 | 73,3 (FOLETTTO et al., 2013) |
| Casca de arroz | RR141 | 20,4 (FOLETTTO et al., 2013) |
| Quitina modificada | RR141 | 167 (DOLPHEN et al., 2007) |
| Carvão ativado a partir de bagaço | DB38 | 94,9 (FOLETTTO et al., 2013) |
| Adsorvente ecológico | RR141 | 78,74 (VASQUES et al., 2009) |

Os métodos para tratamento de efluentes industriais mais utilizados envolvem processos físicos ou químicos, como oxidação, troca iônica, adsorção por carvão ativado, separação por membrana, processos biológicos, eletroquímicos, fotoquímicos, neutralização/precipitação química, etc. (POLPRASERT, 2005; MOHAN, 2008). Os procedimentos baseados na adsorção têm a vantagem de serem versáteis e acessíveis, entretanto, o material adsorvente pode encarecer o processo. Além disso, muitos adsorventes não podem ser reutilizados e acabam se tornando outra forma de resíduo. No sentido de reduzir gastos e ampliar a utilização destes processos pela indústria, fontes alternativas de

sorção têm sido investigadas, como os denominados biossorventes, os quais são adsorventes eficientes e de baixo custo (TARLEY, 2008; GUNDOGDU, 2009).

Os biossorventes de origem vegetal são constituídos basicamente por macromoléculas como substâncias húmicas, lignina, celulose, hemicelulose e proteínas, as quais possuem sítios adsorptivos, tais como grupos carbonilas, carboxilas, aminas e hidroxilas, capazes de adsorverem as espécies metálicas por processos de troca iônica ou de complexação (NGAH, 2008).

A adsorção é um fenômeno físico-químico onde o componente em uma fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados adsorvatos, enquanto que a fase sólida que retém o adsorvato é chamada adsorvente. A remoção das moléculas a partir da superfície é chamada dessorção (MASEL, 1996). A migração destes componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentrações entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente. Usualmente o adsorvente é composto de partículas que são empacotadas em um leito fixo por onde passa a fase fluida continuamente até que não haja mais transferência de massa. Como o adsorbato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (BORBA, 2006).

Mediante a grande preocupação, do ponto de vista ambiental e econômico, em se utilizar os resíduos agrícolas gerados a partir dos processos produtivos e do consumo populacional para gerar novos produtos com agregação de valores, a proposta do presente trabalho foi utilizar cascas de amendoim (*Arachishypogaea* L.), submetidas a tratamento químico através da irradiação por microondas, visando verificar a eficiência das amostras na remoção dos corantes DB38 e RR141. Diante disto duas rotas a partir de cascas de amendoim foram desenvolvidas, uma por pirólise convencional e, uma segunda por tratamento químico através de irradiação de microondas seguido por pirólise. As amostras foram caracterizadas por meio de técnicas diferentes e testadas na remoção dos corantes DB38 e RR141. Modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem foram utilizados para estudos de cinética de adsorção, já o equilíbrio de adsorção foi avaliado por meio de modelos de isotermas.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 OBJETIVO GERAL

Produzir adsorventes a partir da casca de amendoim oriundo de resíduo da agroindústria para remoção de corantes orgânicos em meio aquoso.

1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir e caracterizar biossorventes a partir da casca de amendoim;
- Produzir e caracterizar carvões ativados a partir da casca de amendoim, comparando a eficiência de adsorção dos materiais formados, utilizando os corantes DB38 (Direct Black 38) e RR141 (Reactive Red 141);
- Determinar o equilíbrio de adsorção por meio dos seguintes modelos de isoterma: Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson e Sips;
- Contribuir com novas informações sobre as características e aplicações de novos materiais produzidos a partir de resíduos agroindustriais.

1.2 Estrutura da Dissertação

Esta dissertação apresenta-se dividida em quatro capítulos. O primeiro capítulo descreve a relevância do assunto tratado na dissertação, os objetivos gerais e específicos e ainda a estrutura em que se apresenta. No segundo capítulo está apresentada a revisão bibliográfica onde está descrito a teoria e o mecanismo da adsorção, as isoterma e a cinética de adsorção, a termodinâmica de adsorção, a influência da natureza do adsorvente e do adsorbato, a influência das condições operacionais e dos parâmetros da solução, e o adsorvente estudado, bem como as propriedades do mesmo. O terceiro capítulo apresenta os resultados abordados neste trabalho no formato de um artigo já publicado. E por fim, o último capítulo trata das conclusões obtidas no decorrer dos experimentos.

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo serão abordados temas pertinentes para uma boa compreensão e entendimento do texto como um todo. Serão vistos assuntos como a teoria e as demais características da adsorção, além do material estudado, a casca de amendoim, e as características do carvão ativado visando á remoção de corantes industriais. Conceitos estes necessários para o embasamento teórico das atividades que foram desenvolvidas no mesmo.

2.1 ADSORÇÃO

2.1.1 Teoria de adsorção

Adsorção é o termo utilizado para descrever o fenômeno no qual moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gasoso, concentram-se espontaneamente sobre uma superfície sólida. Geralmente, a adsorção parece ocorrer como um resultado de forças não balanceadas na superfície do sólido e que atraem as moléculas de um fluido em contato por um tempo finito (RUTHVEN, 1984). A adsorção é considerada um fenômeno complexo e é dependente da superfície e natureza do adsorvente, adsorbato, suas interações e condições da solução (SUZUKI, 1990).

Classificam-se os fenômenos adsorptivos quanto às forças responsáveis, em dois tipos: adsorção química e adsorção física. A adsorção química, ou quimissorção, é assim denominada porque neste processo ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, ocasionando as seguintes características: formação de uma única camada sobre a superfície sólida, irreversibilidade e liberação de uma quantidade de energia considerável (da ordem de uma reação química). A adsorção física é um fenômeno reversível onde se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente. As forças atuantes na adsorção física são idênticas às forças de coesão, as forças de Van der Waals, que operam em estados líquido, sólido e gasoso. As energias liberadas são relativamente baixas e atingem rapidamente o equilíbrio (RUTHVEN, 1984; SUZUKI, 1990; RUTHVEN, 1997). A entalpia de adsorção para os processos que envolvem quimissorção estão na ordem de -40 a -800 kJ mol^{-1} , enquanto que para a adsorção física estes valores são na grandeza de unidades (CRINI E BADOT, 2008).

Em relação à remoção de corantes, a adsorção figura como um método alternativo, devido a sua facilidade de operação e eficiência em relação aos métodos convencionais, que são de alto custo ou tecnicamente complicados (DEMIRBAS, 2009). Além disso, é um método versátil que possui ampla faixa de aplicação e rentabilidade, principalmente quando são utilizados adsorventes de baixo custo. Geralmente, os processos de adsorção em sistemas descontínuos são estudados no que diz respeito a suas condições de equilíbrio, cinética, termodinâmica e mecanismos envolvidos, além da verificação dos fatores que afetam o processo (CRINI E BADOT, 2008).

Para o correto dimensionamento e compreensão de um sistema de adsorção, estudos devem ser realizados a fim de determinar os fatores que afetam o processo, os parâmetros de capacidade, velocidade, natureza e mecanismos da adsorção (KAVITHA E NAMASIVAYAN, 2007). Neste contexto, autores vêm desenvolvendo trabalhos para a adsorção de corantes específicos através de planejamentos experimentais fatoriais (DOTTO E PINTO, 2010), modelos de isothermas (PICCIN et al., 2009), modelos cinéticos (UZUN, 2006), modelos termodinâmicos (CESTARI et al., 2004) e mecanísticos (McKAY, 1986), buscando explicações mais detalhadas sobre o processo adsorptivo.

2.1.2 Isothermas de adsorção

As isothermas de adsorção descrevem como os poluentes interagem com o material adsorvente e, portanto, são críticos para aperfeiçoar o uso de adsorventes. Além disso, através do estudo das isothermas de equilíbrio, é possível determinar a quantidade máxima de poluente que um determinado adsorvente pode remover em uma condição específica. A fim de melhorar o projeto de um sistema de adsorção para remover corantes de soluções, é importante estabelecer a correlação mais adequada para a curva equilíbrio. Existem vários modelos disponíveis de isothermas para analisar os dados experimentais e para descrever o equilíbrio de adsorção, incluindo, Langmuir, Freundlich, BET, Toth, Temkin, Redlich-Peterson, SIPs, Frumkin, Harkins-Jura, Halsey, Henderson e Dubinin-Radushkevich. Estas equações de isothermas de equilíbrio são usadas para descrever dados experimentais de adsorção (CRINI E BADOT, 2008).

O modelo de isoterma de Langmuir foi proposto em 1918 para a adsorção de gases em superfícies metálicas. Este modelo assume que um adsorvente possui sítios específicos, homogêneos e energeticamente idênticos de adsorção, e prevê o recobrimento da

monocamada na superfície externa do adsorvente. Dessa forma, quando uma molécula atinge determinado sítio nenhuma adsorção adicional pode ocorrer naquele local. Tendo o adsorvente uma capacidade finita de adsorver determinada substância, a saturação da monocamada (com $C_e \rightarrow \infty$) pode ser representada pela Equação 1 (ZHANG et al., 2010).

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

onde q_m é a máxima capacidade de adsorção na monocamada (mg g^{-1}), k_L é a constante de Langmuir (L mg^{-1}), e q_e e C_e são a capacidade de adsorção (mg g^{-1}) e a concentração de equilíbrio (mg L^{-1}), respectivamente.

Outra característica essencial do modelo de isoterma de Langmuir pode ser expressa pelo fator de separação ou fator de equilíbrio (R_L) de acordo com Equação 2.

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_e} \quad (2)$$

Valores de $R_L > 1$ indicam que o processo é desfavorável, $R_L = 1$ indicam uma isoterma linear, $0 < R_L < 1$ indicam que o processo é favorável e, R_L tendendo a 0 indica que o processo é irreversível (ANNADURAI et al., 2008).

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica utilizada para sistemas heterogêneos, onde a heterogeneidade é caracterizada pelo fator $1/n$ (Equação 3) (ZHANG et al., 2010).

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

onde k_F é a constante de Freundlich $((\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n})$ e $1/n$ o fator de heterogeneidade.

O modelo Redlich-Peterson (Equação 4) incorpora três parâmetros em uma isoterma empírica. Este modelo combina elementos do modelo de Langmuir e de Freundlich, e o mecanismo de adsorção é um híbrido e não segue adsorção de monocamada ideal (CHEUNG et al., 2009).

$$q_e = \frac{k_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta} \quad (4)$$

onde k_R e a_R são as constantes de Redlich-Peterson, (L mg^{-1}) e $(\text{L mg}^{-1})^\beta$, respectivamente) e β é o coeficiente de heterogeneidade, que varia entre 0 e 1.

O modelo de isoterma de Temkin assume que o calor de adsorção de todas as moléculas diminui linearmente com o aumento em cobertura da superfície do adsorvente, e a adsorção é caracterizada por uma distribuição de energia uniforme, até um valor máximo (LIANG et al., 2010). A curva do modelo de Temkin pode ser descrita como a Equação 5.

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(k_T C_e) \quad (5)$$

onde k_T é a constante de equilíbrio (L mg^{-1}) correspondente a máxima energia de ligação, b é relativo ao calor de adsorção, R é a constante universal dos gases $(8,31 \times 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ e T é a temperatura (K).

O modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R) considera que o tamanho da molécula de adsorbato é comparável ao tamanho dos microporos do adsorvente, e que a relação de equilíbrio de adsorção para uma determinada combinação de adsorbato-adsorvente pode ser expressa independentemente da temperatura, usando o potencial de adsorção (ϵ) (Equação 6) (LIANG et al., 2010).

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (6)$$

O modelo de D-R assume uma distribuição Gaussiana para a curva e pode ser descrito de acordo com a Equação 7.

$$q_e = q_s \exp(-B\varepsilon^2) \quad (7)$$

onde q_s é a constante de D-R (mg g^{-1}) e B é relativo à energia livre de adsorção E (kJ mol^{-1}) por molécula de adsorbato no momento da transferência da fase líquida para a superfície do sólido, que pode ser determinado pela Equação 8 (LIANG et al., 2010).

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B}} \quad (8)$$

2.1.3 Influência da natureza do adsorvente

A adsorção de um adsorbato sobre um adsorvente pode ser afetado pelo tipo de adsorvente, pelo seu modo de preparação e ativação (química ou física), que condiciona os tipos de grupos funcionais presentes em sua superfície (László et al., 2005).

Lillo Ródenas et.al. estudaram a adsorção de benzeno e tolueno sobre carvão ativado, o qual foi preparado a partir de diferentes materiais precursores e diferentes modos de ativação. Os estudos verificaram uma variação na adsorção dos compostos sobre os diferentes carvões ativados, e que os adsorventes ativados quimicamente eram mais eficientes na

adsorção de benzeno e tolueno, pois, de acordo com os autores, estes carvões ativados quimicamente possuem um volume maior de microporos (Lillo Ródenas et al., 2006).

Roostaei e Tezel estudaram a adsorção de fenol em diferentes adsorventes, sendo eles: carvão ativado, Hisiv 1000 (zeólita) e F – 400 (carvão ativado), e observaram que a quantidade adsorvida de fenol varia de um adsorvente para outro, sendo o carvão ativado o sólido com mais adsorção, pois a quantidade adsorvida depende da natureza do sólido (Haghseresht et al., 2002).

2.1.4. Influência da natureza do adsorbato

O tamanho e a massa molecular, polaridade e hidrofobicidade, solubilidade do adsorbato no solvente utilizado, além da acidez ou basicidade, que é determinado pelo grupo funcional da molécula, podem afetar a capacidade de adsorção de um adsorbato sobre um adsorvente (László et al., 2005).

Nuray Yiuldiuz et. al. estudaram a adsorção de hidroquinona e ácido benzóico sobre bentonita e verificaram que o ácido benzóico é mais adsorvido que a hidroquinona. Os autores atribuíram este fato à menor solubilidade do ácido benzóico em água. Além disso, a hidroquinona se oxida para 1,4 benzoquinona, e esse fato pode diminuir ou mascarar sua adsorção (Solomons et al., 2001).

2.1.5 Influência das condições operacionais e dos parâmetros da solução

Os principais fatores que podem influenciar na adsorção são: a temperatura, polaridade do solvente, velocidade da agitação, relação sólido – líquido, tamanho das partículas do sólido, concentração inicial do adsorbato, pH da solução, outras espécies competitivas e impurezas na superfície do adsorvente (Haghseresht et al., 2002).

Dursun e Kalayci estudaram o efeito do pH da solução na adsorção de fenol sobre onto chin e, observaram que a adsorção é favorecida em pH's menores ($\text{pH} < 7$), pois a superfície deste adsorvente é básica, e em altos valores de pH's ocorre a dissociação do fenol ($\text{pH} < 8$), logo a adsorção é prejudicada.

Roostaei e Tezel estudaram a adsorção de fenol em diferentes tamanhos de partículas de adsorvente (Hisiv 1000) e em diferentes temperaturas da solução (25, 40 e 55°C), verificando que diminuindo o tamanho das partículas a adsorção é favorecida, devido à

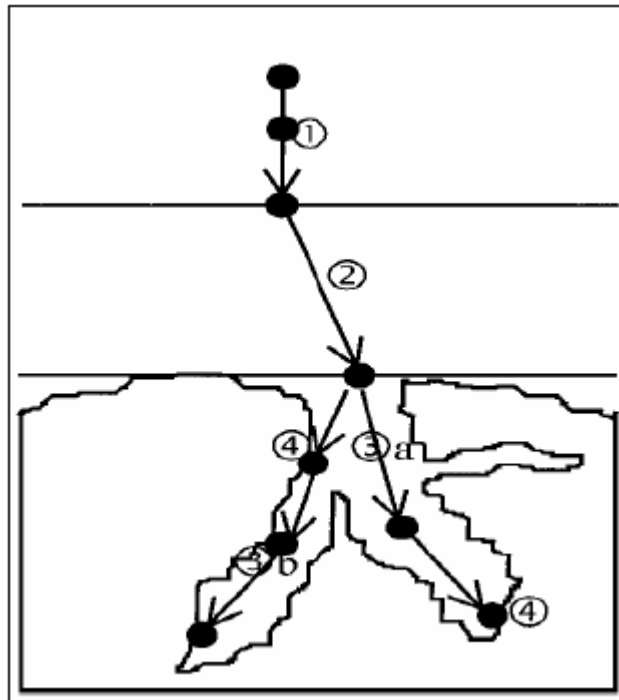
facilitação à difusão das moléculas de fenol e o aumento da área de contato. Em relação às diferentes temperaturas da solução, os autores observaram que aumentando a temperatura, a quantidade de fenol adsorvido diminui, o que indica que a adsorção de fenol sobre HiSiv 1000 é um processo exotérmico.

2.1.6 Cinética de adsorção

A cinética do processo de adsorção depende da velocidade (ou taxa) relativa entre as seguintes quatro etapas sucessivas, (Figura 1): Transporte no seio da solução envolve o movimento do material (substância) a ser adsorvido (adsorvato) através do seio da solução líquida para a camada-limite ou filme fixo de líquido existente ao redor da partícula sólida do adsorvente; Transporte por difusão através da camada limite corresponde ao transporte do adsorvato por difusão através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente (difusão externa); Transporte através dos poros envolve o transporte do adsorvato através dos poros da partícula por uma combinação de difusão molecular através do líquido contido no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente (difusão interna); Adsorção, ligação do adsorvato em um sítio disponível do adsorvente, envolvendo vários mecanismos, tais como: adsorção física, adsorção química, troca iônica, precipitação, complexação.

A dessorção ocorre no sentido inverso destas quatro etapas.

Figura 1 - Os quatro passos da adsorção. Adaptado de WEBER E SMITH, 1987; BAUP, 2000.



A cinética da adsorção é importante já que controla a eficiência do processo. Segundo Gupta (2006), existem diferentes modelos nos quais se pode ajustar a dados do processo de adsorção com relação ao tempo. Entre os principais e mais usados temos modelo de pseudo-primeira ordem e de pseudosegunda ordem.

2.1.7 Cinética de adsorção

A partir de uma perspectiva para interpretar os dados experimentais, a previsão da etapa limitante é fator importante a ser considerado no processo de adsorção (SARKAR et al.,2003). Embora estudos de cinética e equilíbrio ajudem a identificar o processo de adsorção, é necessário prever os mecanismos de adsorção.

Geralmente, usa-se modelos cinéticos diferenciais, como pseudo-primeira e segunda ordem para prever o mecanismo que envolve o processo de adsorção, embora diversos modelos cinéticos possam ser utilizados para descrever a adsorção de um adsorbato sobre um adsorvente.

Para um processo de adsorção sólido-líquido, a transferência de soluto é normalmente caracterizada por uma transferência de massa externa (difusão na camada limite) ou difusão

intrapartícula ou ambos. A dinâmica de adsorção pode ser descrita por três etapas consecutivas, que são as seguintes (CHOONG et al., 2006): transporte de soluto da solução através do filme líquido para a superfície externa do adsorvente, difusão do soluto no poro do adsorvente e adsorção de soluto sobre a superfície no interior dos poros do adsorvente.

A seguir, os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem:

- Pseudo-primeira ordem:

Atualmente, o modelo de pseudo-primeira ordem, equação (11), tem sido amplamente utilizado para sistemas de adsorção, pois permite a representação dos dados experimentais para grande parte dos sistemas adsorvente/adsorbato (VALDIVELAN E KUMAR, 2005).

$$\frac{dq}{dt} = k_1(qe - q) \quad (11)$$

Onde, k_1 é a constante que representava a capacidade de adsorção (min^{-1}), q é a quantidade de corante adsorvido (mg/g) variando com o tempo t e qe é a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio (mg/g). Resolvendo a equação (11) por variáveis separáveis com os limites $0 < t < t$ e $0 < q < qe$, temos a equação (12):

$$q = qe(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (12)$$

- Pseudo-segunda ordem:

Os dados cinéticos para o processo de adsorção podem ser representados pela equação que descreve o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, equação (13), embora este modelo não tenha um significado físico, se ajusta a vários sistemas. A equação que descreve o modelo segue (VALDIVELAN E KUMAR, 2005; GÓMES et al., 2007).

$$\frac{dq}{dt} = k_2(qe - q)^2 \quad (13)$$

Onde, k_2 representa a constante da velocidade de adsorção (mg/g.min), q é a quantidade de corante adsorvido (mg/g) em um tempo t e qe é a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio (mg/g).

Integrando a equação (13) e aplicando as condições iniciais $t=0$ e $q=0$, $t=t$ e $qe=q$, tem-se a equação (14):

$$q = \frac{qe^2 k_2 t}{1 + qe k_2 t} \quad (14)$$

A constante k_2 é utilizada para calcular a taxa inicial de adsorção (h), onde h é expresso em (mg/g.min) em tempo tendendo a zero (FERNANDEZ et al., 1995):

$$h = k_2 q e^2 \quad (15)$$

2.2 REAPROVEITAMENTO SUSTENTÁVEL DOS RESÍDUOS AGRÍCOLAS

Existe uma grande preocupação do ponto de vista ambiental, econômica e social em reaproveitar os grandes volumes de resíduos agrícolas que são gerados diariamente a partir dos processos produtivos e do consumo populacional. Tais resíduos, se não aproveitados, podem aumentar o potencial poluidor associado à disposição inadequada que, além da poluição de solos e de corpos hídricos, acarreta também problemas de saúde pública (ROSA, 2011).

No Brasil, mesmo com os avanços nos estudos de reaproveitamento dos resíduos agroindustriais, a biomassa residual de atividades agrícolas ainda é pouco aproveitada, sendo muitas vezes descartada para decomposição natural, gerando alguns passivos ambientais como a geração de gás carbônico e metano. Dentre as culturas que mais geram resíduos na agricultura brasileira está o amendoim, cuja estimativa para o ano de 2010 foi de 78.437 toneladas de cascas (DIAS et al., 2012).

Nesse contexto, a produção de diferentes carvões ativados, utilizando-se resíduos (cascas de amendoim), consiste numa alternativa interessante para obter materiais com elevada área superficial para serem usados em diversas aplicações (SANTIAGO et al., 2005).

2.2.1 Amendoim

O amendoim (*Arachis hypogaea* L.) Figura 2, é uma leguminosa com processo especial de frutificação, denominado geocarpia, em que a flor aérea, após ser fecundada, produz um fruto subterrâneo. Suas flores são amarelas, agrupadas em número variável ao longo do ramo principal ou também dos ramos secundários, conforme a variedade ou o tipo vegetativo. Todas são potencialmente férteis e hermafroditas, autógamas, com baixa porcentagem de cruzamentos naturais (GONÇALVES et al., 2004).

Figura 1 - Amendoim (*Arachis hypogaea* L.), planta com a flor do amendoim e a vagem contendo o fruto.



Fonte: Tudo sobre plantas; Portal do amendoim (2013).

O maior produtor do Brasil é o estado de São Paulo que concentra 80% da área de produção do País (IEA, 2011). O mesmo centraliza a produção nacional de amendoim com a produção média de 215.032 toneladas/ano no período 2009-2011. O Rio Grande do sul está em sétimo lugar entre os estados com produção média de 6.440 toneladas/ano. A cultura está mais presente na porção sul, centro e noroeste do Estado. Os municípios maiores produtores são: Augusto Pestana com 432 toneladas/ano, Santa Clara do Sul com 200 toneladas/ano, Canguçu e Paraíso do Sul com 120 toneladas/ano cada (IBGE, 2011).

Dentre os subprodutos do processamento industrial do amendoim, pode-se destacar a casca, por ser um material fibroso e disponível em grande quantidade (AZZINI et al., 1983). Esse material se caracteriza quimicamente pelo seu alto teor de compostos lignocelulósicos que são os mais abundantes complexos orgânicos de carbono presentes na natureza os quais

são constituídas, principalmente de três componentes: celulose, hemicelulose e lignina, (OLIVEIRA et al., 2010).

Relatos da literatura destacam que alguns estudos foram realizados com a finalidade de aproveitar as cascas de amendoim na produção de papel, mas tais estudos mostraram que, por possuírem fibras muito curtas, esse material não é indicado para produzir papel com boas propriedades físico-mecânicas, a não ser em mistura com outras fibras longas (AZZINI et al., 1983). Entretanto, uma alternativa para evitar o descarte desses resíduos seria sua utilização na produção de material com elevada área superficial, tendo em vista que estudos mostram que a superfície da casca do amendoim apresenta-se com cargas positivas ou negativas, dependendo do pH que se encontra, sendo o ponto isoelétrico em pH próximo a 4 (PERCINOTO, 2012).

2.2.2 Propriedades do carvão ativado

Os carvões microporosos pertencem a uma classe de materiais importantes, conhecidos como carvão ativado (C.A) sendo de larga aplicação através de sua reconhecida produção mundial de aproximadamente 400.000 ton/ano (RODRÍGUEZ-REINOSO e SABIO-MOLINA, 1998). O carvão ativado é utilizado como adsorvente, catalisador ou suporte de catalisador. Na área de tratamento de efluentes é usado na adsorção em fase líquida, por exemplo, na adsorção de moléculas orgânicas que causam sabor, odor e toxicidade (LETTERMAN, 1999).

Os carvões ativados são materiais carbonosos porosos que apresentam uma forma microcristalina, não grafítica, que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna. Uma vez ativado, o carvão apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente. Esta porosidade diferenciada é classificada segundo o tamanho em macro, meso e microporosidades. A característica incomparável do carvão é a larga superfície interna localizada dentro da rede de poros estreitos, onde a maior parte do processo de adsorção tomará lugar e cujo tamanho e forma dos poros também influenciam na seletividade da adsorção através do efeito de peneira molecular (RODRIGUEZREINOSO e SABIO-MOLINA, 1998).

A princípio, qualquer material com alto teor de carbono, denominado de agente precursor (A.P) pode ser transformado em C.A, por exemplo, cascas de coco, carvões minerais (antracita, betuminosos, linhito), turfas, madeiras, resíduos de petróleo. Atualmente

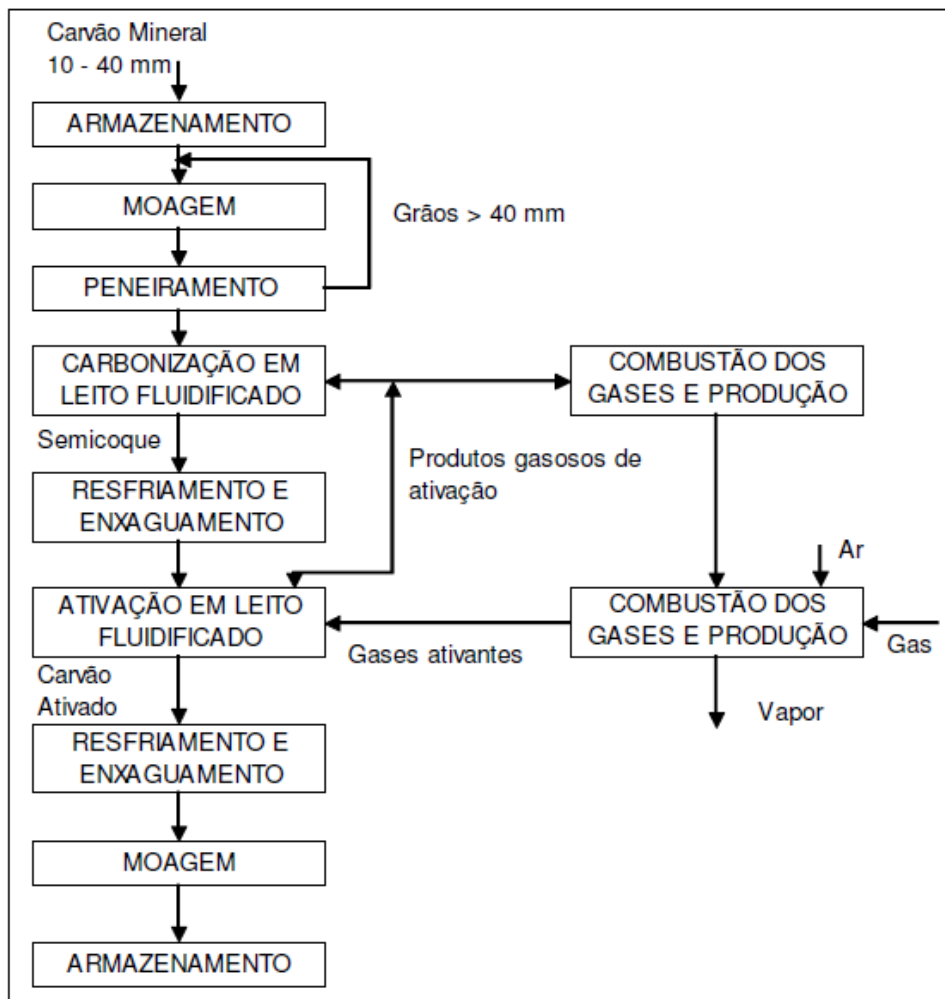
são utilizados como agentes precursores os caroços e cascas de oliva, cereja, damasco, pêssego, azeitonas e ossos de animais. Em torno de 1/3 da produção mundial de C.A. é de origem vegetal, sendo esta proporção muito maior nos Estados Unidos da América e na Europa (CLAUDINO, 2003).

No Brasil, predominantemente, empregam-se madeira, carvão betuminoso e sub-betuminoso, osso e casca de coco. Uma vez preparada a granulometria desejada, a produção envolve, basicamente, a carbonização e ativação (ou oxidação) para desenvolvimento dos vazios internos. A carbonização ou pirólise é usualmente feita na ausência de ar, em temperaturas compreendidas entre 500 – 800 °C, enquanto a ativação é realizada com gases oxidantes em temperaturas de 800 a 900 °C (DI BERNARDO, 2005).

Os carvões ativados podem ser preparados, ou manufaturados por uma variedade de métodos. Estes poderiam ou não envolver ácidos sintéticos, bases e outras substâncias num fluxo de gases ativantes tais como vapor (H_2O), nitrogênio (N_2) ou dióxido de carbono (CO_2). Seu rendimento e qualidade podem ser melhorados pela remoção da umidade. Microondas podem ser usadas para a pirolise da fonte de carvão. Por exemplo, o lignito e turfa são processados através de uma carbonização a baixas temperaturas, seguida do tratamento com vapor ou hidróxido de potássio. O carvão pode ser convertido em resinas de troca catiônicas por sulfonação, ou por nitratação e redução. Alguns processos tratam materiais carbonosos com ácido fosfórico e/ou cloreto de zinco, resultando numa mistura carbonácea a elevada temperatura, seguida pela remoção dos agentes ativantes através da lavagem com água (ORMI-ORGANIC MATERIALS REVIEW INSTITUTE, 2006).

Na Figura 3 é mostrado o diagrama contendo as etapas do processo de ativação do carvão.

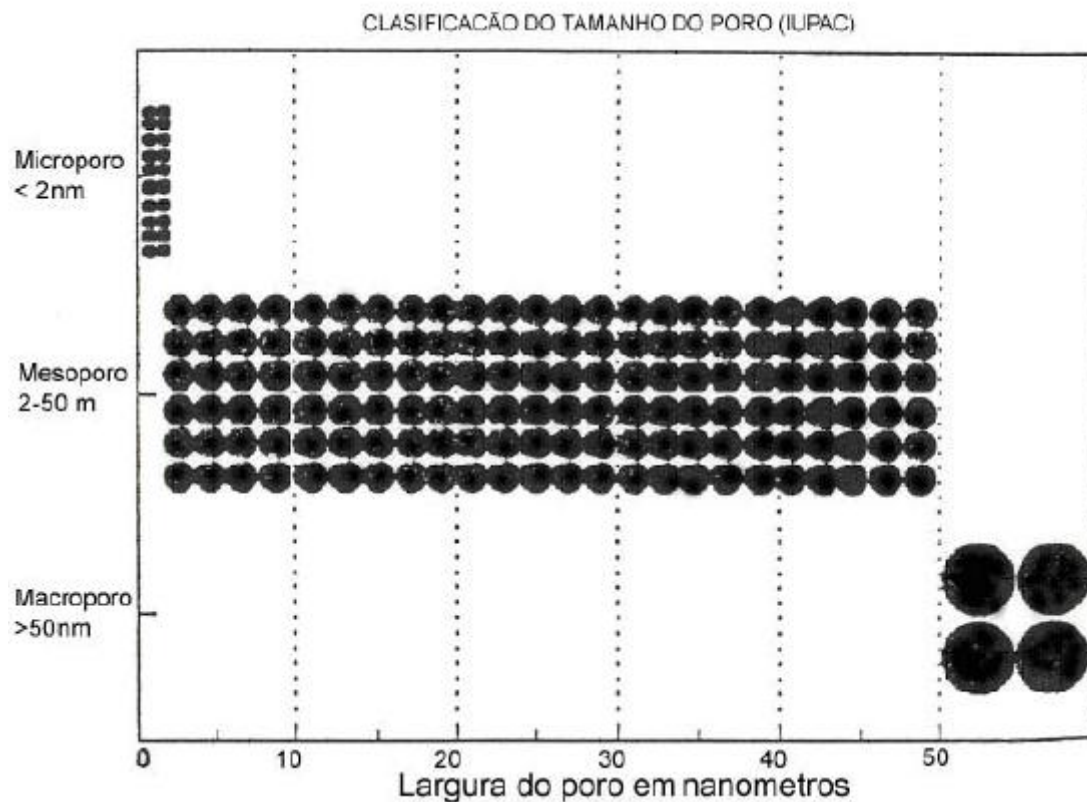
Figura 3 - Fluxograma do processo de fabricação de Carvão ativado a partir de carvão mineral. Modificado de DI BERNARDO, 2005.



O carvão ativado pode ser adquirido em pó ou granulado. Com o uso do carvão em pó (CAP) é necessário preparar adequadamente uma suspensão, que é adicionada, geralmente, na água bruta ou pré-oxidada, enquanto no uso do carvão ativado granular (CAG), têm-se colunas (filtros), após a filtração em ETAs (Estação de Tratamento de Afluentes) que tratam água superficial. O CAG é caracterizado por pequenos poros e grande superfície interna, enquanto o CAP está associado a grandes poros e menor superfície interna (DI BERNARDO, 2005).

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC (1982), os poros podem ser classificados em função do diâmetro como (Figura 4): Macroporos: maior que 50 nm; Mesoporos: entre 2 e 50 nm; Microporos secundários: entre 0,8 e 2 nm; Microporos primários: menor que 0,8 nm.

Figura 2 - Classificação do tamanho do poro segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC, 1982.



2.2.3 Características adsorptivas do carvão ativado

A aplicação industrial dos materiais carbonosos porosos se baseia principalmente em suas propriedades texturais e em sua natureza química, portanto, sua caracterização destes materiais é de grande importância (RODRIGUEZ-REINOSO e MOLINA-SABIO, 1998).

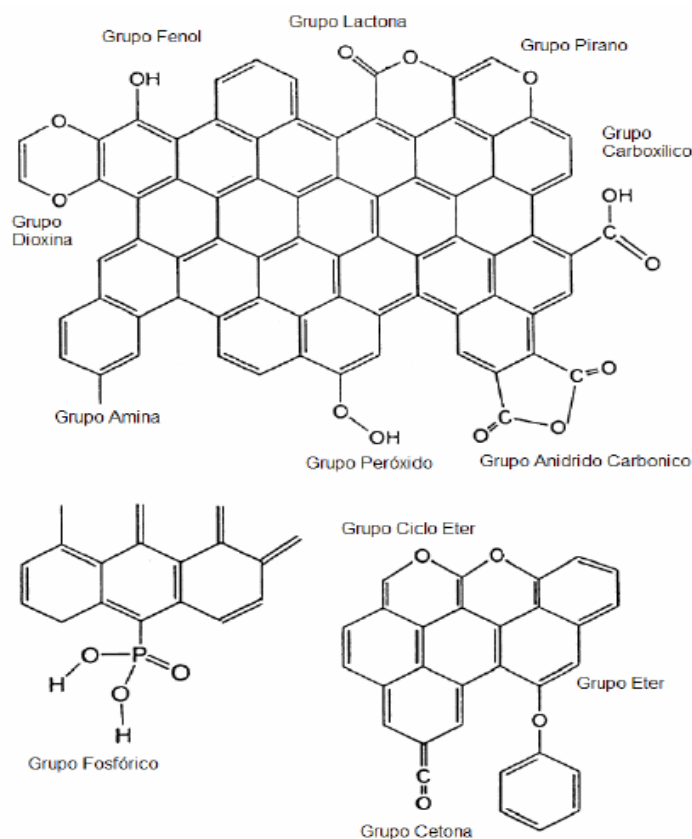
As propriedades texturais dos carvões ativados se fundamentam em duas características importantes que são: tamanho de poro e a área superficial. Uma metodologia para determinar a área superficial é a descrita por Brunauer- Emmett-Teller (BET), determinada pela medida da isoterma de adsorção por moléculas de gás de Nitrogênio (IUPAC, 1982; LETTERMAN, 1999).

A interação adsorvato/adsorvente na adsorção física é uma função da polaridade da superfície do sólido e da adsorptividade. O caráter não polar da superfície no carvão ativado é fator preponderante na adsorção de moléculas não polares por um mecanismo não específico, podendo ser incrementada pela adequada modificação da natureza química da superfície do

carvão (por exemplo: oxidação), desde que este produza um incremento na interação superfície-adsorvato (YANG et al., 2005).

O oxigênio reage com o carbono para formar um complexo físico-químico, C_xO_y , de composição variável. A decomposição deste complexo origina uma mistura de CO e CO_2 . De acordo com a temperatura na qual o carvão é exposto ao oxigênio, são formadas superfícies ácidas e básicas (BRENNAN, 2001). A superfície ácida é formada quando uma solução oxidante é colocada em contato com o carvão em temperaturas em torno de 300 a 400°C; esta superfície caracteriza o carvão-L. As superfícies ácidas são caracterizadas pela presença de grupos funcionais como: grupos carboxílicos, grupo fenol, grupo carbonilo, grupo anidrido carboxílico, grupo ciclo peróxido. Por outro lado, a superfície básica é formada em atmosfera inerte em temperaturas acima de 700°C; esta superfície caracteriza o carvão-H. A superfície básica é caracterizada pela presença de um grupo funcional denominado Pirano, conforme o ilustrado na Figura 5.

Figura 3 - Principais grupos químicos na superfície do carvão ativado (BRENNAN, 2001).



O carvão ativado é considerado um trocador iônico natural (HELFFRICH, 1962), sendo esta propriedade enriquecida pela ativação química. A superfície de carvão tem tanto cargas negativas (aniônicas) como cargas positivas (catiônicas) para atrair íons livres em solução ou suspensão. O tratamento de carvão com uma base incrementará a capacidade do carvão para a troca com anions, e a acidificação das superfícies dá ao carvão um poder de trocador catiônico. A oxidação da superfície envolve a quimiosorção da atmosfera de oxigênio do carvão e uma ampla reação das superfícies oxidadas que reagem quimicamente com outras substâncias que são oxidadas.

Segundo Chingombe et al. (2005) o comportamento eletrocinético do carvão ativado em solução é uma das propriedades mais importantes na caracterização deste material. Partindo-se do princípio de que os carvões ativados têm caráter anfótero devido aos vários grupos funcionais na sua superfície, é sempre importante avaliar seu ponto isoelétrico (PIE). O ponto isoelétrico pode ser estabelecido através do Potencial Zeta. Esta medida determina o caráter global da superfície para diferentes valores de pH.

O ponto isoelétrico indica as características catiônicas ou aniônicas da superfície do carvão e define-se como o logaritmo negativo da atividade dos íons para o qual a carga líquida no plano de cisalhamento é nula. É obtido pela medida do potencial Zeta na presença de um eletrólito indiferente. Considerando um sistema em que íons H^+ e OH^- sejam os íons determinantes do potencial, o ponto isoelétrico é aquele para o qual o potencial zeta é zero (MENENDEZ, 1995).

Tsai et al. (2005) que trabalharam com diatomita, encontraram o ponto isoelétrico para pH igual a 1,5 e para valores maiores que 1,5 apresentam cargas negativas. Eles acreditam que esse comportamento é devido à presença de grupos hidroxilas em sua superfície.

2.3 CORANTES

Todas as moléculas são capazes de absorver radiação eletromagnética, mas algumas delas têm a capacidade de absorver luz no espectro visível (400-800 nm) e, como resultados, surgem os corantes (Zille, 2005).

Diferentes tipos de corantes são usados em muitas indústrias, tais como, têxteis, curtumes, de tintas, alimentícias, plásticas, de cosméticos, etc. Certa quantidade é perdida durante o processo de fabricação e com frequência causam problemas ambientais (Tanaka et

al., 2000). Na indústria de couro, os corantes são usados para melhorar o aspecto da pele e para aumentar o valor comercial (Cassano et al., 2001).

A quantidade exata de corantes produzidos e de corantes despejados no meio ambiente é desconhecida, mas estima-se uma produção mundial de 10.000 ton/ano, enquanto as perdas são de 1–2% na produção e de 1–10% na aplicação (Forgacs et al., 2004). Uma pequena quantidade de corante (10-50 mg/L) é altamente visível e afeta a estética, transparência e a solubilidade de gases em corpos aquáticos (Sponza & Isik, 2004).

Os corantes compreendem dois componentes principais: o grupo cromóforo, responsável pela cor que absorve luz, e o grupo funcional que permite a fixação nas fibras do tecido (Sauer, 2002). Este grupo funcional é chamado de auxocromo e além de permitir uma maior aderência ao tecido, confere ao corante solubilidade e pode intensificar a cor dos cromóforos. Os mais importantes grupos auxocromos são $-\text{NH}_2$, $-\text{NR}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$ e $-\text{OCH}_3$ (Zille, 2005).

O grupo cromóforo são átomos que controlam a cor do corante e é geralmente um receptor de elétrons. Os mais importantes grupos cromóforos são $-\text{C}=\text{C}-$, $-\text{C}=\text{N}-$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{NO}_2$ e $-\text{NO}$ (Zille, 2005).

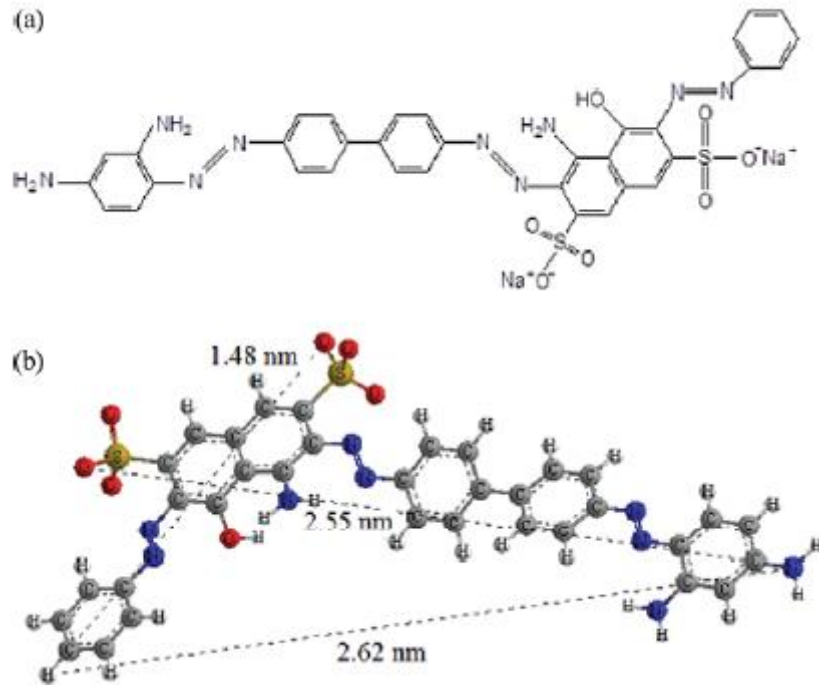
Os corantes mais utilizados em curtumes são os corantes ácidos, básicos, diretos e reativos. Segue uma descrição desses corantes (Machado, 2007; Zille, 2005):

a) Corantes básicos: Também conhecidos como corantes catiônicos, são solúveis em água. Possuem cor brilhante, boa resistência (exceto em fibras naturais) e apresentam elevado número de cores. São empregados basicamente para fibras sintéticas como acrílico, seda e lã, e em menor quantidade para fibras naturais. Contribuem para a alcalinização das estações de tratamento. As estruturas mais comuns são azo, diarilmetano, triarilmetano e antraquinona.

b) Corantes ácidos: São corantes aniônicos e geralmente apresentam um ou mais grupos sulfônicos ou carboxílicos na estrutura molecular. São altamente solúveis em água devido à presença de grupos sulfônicos ácidos, fornecem cores geralmente brilhantes e têm boa resistência. As estruturas mais comuns são azo, antraquinona e triarilmetano.

c) Corantes diretos: Também chamados de corantes substantivos. São corantes aniônicos solúveis em água e diferem dos corantes ácidos e básicos por apresentarem alta afinidade por fibras celulósicas. Apenas 30% de 1600 estruturas ainda estão em produção devido ao corante não se manter aderido durante a etapa de lavagem. As estruturas mais comuns são corantes azos sulfonados. Nesta classe enquadra-se o corante Direct Black 38, trata-se de um corante triazo extensivamente utilizado na indústria de couro. A estrutura química do corante é dada na Figura 6.

Figura 4 - (a) estrutura química do corante azo DB38, e (b) estrutura química tridimensional de DB38, obtido por ChemBio 3D versão Ultra programa 11.0.



Nas últimas décadas as atividades de pesquisa dos fabricantes de corantes diretos têm sido relativamente pequenas quando comparadas à grande comercialização dessa classe de corantes. A grande vantagem desta classe de corantes é o alto grau de exaustão durante a aplicação e consequente diminuição do conteúdo do corante nas águas de rejeito.

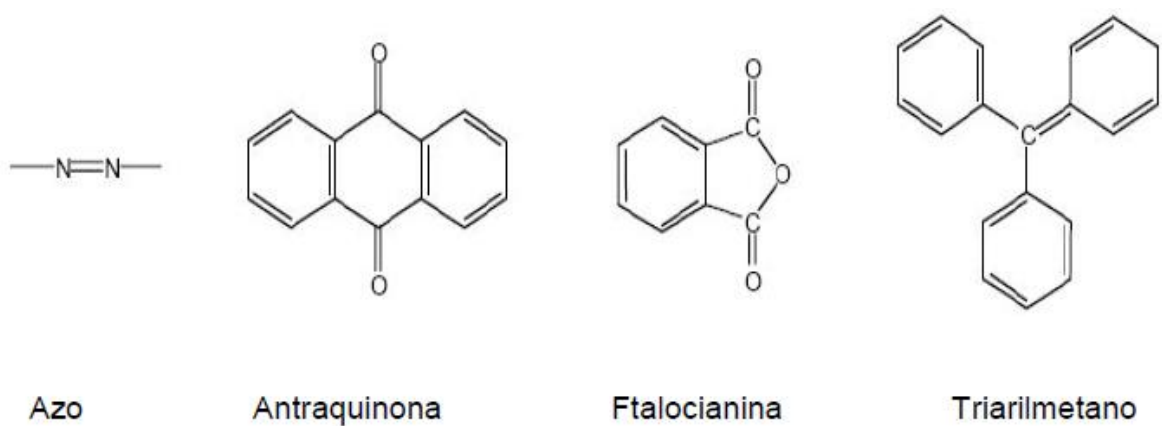
d) Corantes reativos: como é o caso do Vermelho Procion, são corantes contendo um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com grupos amino das poliamidas. Existem numerosos tipos de corantes reativos, porém os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos. Neste tipo de corante, a reação química se processa diretamente através da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose. Um exemplo é aquele do tingimento usando compostos contendo sulfatoetilsulfona, cuja adição do corante à fibra requer apenas a prévia eliminação do grupo sulfato em meio alcalino gerando o composto vinilsulfona.

Este grupo de corantes apresenta como característica uma alta solubilidade em água e o estabelecimento de uma ligação covalente entre o corante e a fibra, cuja ligação confere

maior estabilidade na cor do tecido tingido quando comparado a outros tipos de corante em que o processo de coloração se opera através de ligações de maior intensidade.

As estruturas mais comuns são azo, antraquinona e ftalocianina, Figura 7. Baseado nos grupos cromóforos, cerca de 20 a 30 diferentes grupos podem ser citados, mas entre eles, os grupos mais usados são os triarilmetanos, antraquinonas, ftalocianinas e corantes azos (Lucas & Peres, 2006).

Figura 5 - Estrutura química dos grupos cromóforos mais importantes. Fonte: Zille, 2005.



Mais de 50% dos corantes disponíveis comercialmente são do tipo azo e são caracterizados pela dupla ligação entre as moléculas de nitrogênio (-N=N-) presente na estrutura molecular do corante. Esta dupla ligação é o grupo cromóforo responsável pela cor do corante azo (Tang & An, 1995).

Os corantes azos podem ser aplicados em fibras celulósicas, seda, viscosa e poliamida. São compostos de difícil biodegradabilidade, gerando dessa forma aumento na toxicidade dos efluentes liberados no final do processo. Devido à produção de grande escala e a um extenso consumo, estes corantes podem gerar um grande impacto ambiental e são considerados sérios fatores de risco à saúde (Forgacs et al., 2004). O despejo destes corantes é indesejável, uma vez que tem sido provado que corantes azos e seus constituintes são tóxicos à vida aquática (Sponza & Isik, 2004). Portanto, tornam-se necessárias medidas eficazes de tratamento e para tal fim, o processo de lodos ativados geralmente é ineficiente. Normalmente a adsorção em carvão ativado e a coagulação por um agente químico são aplicadas para tais efluentes. Contudo, esses métodos simplesmente transferem o corante da água para o sólido, e assim, um tratamento futuro é necessário para a solução do problema (Tanaka et al., 2000).

A degradação do corante é altamente dependente da sua estrutura química. Tanaka et al., (2000) observaram que para as mesmas condições de fotocatalise, corantes diazos demonstraram ser mais estáveis ao tratamento que os monoazos.

REFERÊNCIAS

- ANNADURAI, G.; LING, L.Y.; LEE, J. F. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**. 286: 36-42: 2008.
- A.R. VASQUES, S.M.G.U. SOUZA, J.A.B. VALLE, A.A.U. SOUZA, Application of ecological adsorbent in the removal of reactive dyes from textile effluents, **J. Chem. Technol. Biotechnol.** 84 (2009) 1146–1155.
- AZZINI, A.; GODOY; I. J.; GERIN, M. A.N. Dimensões das fibras da casca do amendoim. **Revista científica do instituto Agronômico campinas**. Vol. 42, p. 267-270. 1983.
- BAUP, S.; JAFFRE C.; WOLBERT, D. and LANPLANCHE, A. – Adsorption of Pesticides onto Activated Carbon: Determination of Surface Diffusivities Using Simple Batch Experiments – Adsorption 6,219-228, 2000.
- B. LINHARES, C.T. WEBER, E.L. FOLETTI, D.S. PAZ, M.A. MAZUTTI, G.C. COLLAZZO, Activated carbon prepared from yerba mate used as a novel adsorbent for removal of tannery dye from aqueous solution, **Environ. Technol.** 34 (2014) 2401–2406.
- BORBA, C. E. Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo. Dissertação de mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, 2006.
- BRENNAN, J.K.; BANDOSZ, T.J.; THOMSOM, K.T.; GUBBINS, K.E. Water in porous carbons. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 187-188, p. 538-568, 2001.
- CASSANO, A.; MOLINARI, R.; ROMANO, M. and DRIOLI, E. (2001) Treatment of aqueous effluents of the leather industry by membrane processes. **Journal of Membrane Science** 181, pp. 111-126.
- CESTARI, A.R.; VIEIRA, E.F.S.; SANTOS, A.G.P.; MOTA, J.A.; ALMEIDA, V.P. Adsorption of anionic dyes on chitosan beads. 1. The influence of the chemical structures of dyes and temperature on the adsorption kinetics. **Journal of Colloid and Interface Science**. 280: 380–386: 2004.
- CHATTERJEE, S.; CHATTERJEE, S.; CHATTERJEE, B. P.; GUHA, A. K.; **Colloids Surf., A** 2007, 299, 146.
- CHEUNG, W.H.; SZETO, Y.S.; MCKAY, G. Enhancing the adsorption capacities of acid dyes by chitosan nano particles. **Bioresource Technology**. 100: 1143–1148: 2009.
- CHINGOMBE, P.; et al. Surface modification and characterization of a coalbased activated carbon. **Carbon**, v. 43, p. 3132-3143, 2005.

CHOONG, S.Y.T; WONG, T.N.; CHUAH, T.G.; IDRIS, A. Filme-pore-concentration-dependent surface diffusion model for the adsorption of dye onto palm kernel shell activated carbon. **Journal of Colloid and interface Science**, V. 301, p. 436-440, 2006.

CLAUDINO, A. Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. FL. 2003.

CRINI, G.; BADOT, P.M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science**. 33(4): 399-447: 2008.

DEMIRBAS, A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. **Journal of Hazardous Materials**. 167: 1–9: 2009.

DIAS, J. M. C.; SOUZA, D. T.; BRAGA, M.; ONOYAMA, M. M.; MIRANDA, C. H. B.; BARBOSA, J. D. R.; DIAS, P. F. Produção de briquetes e péletes a partir de resíduos agrícolas, agroindustriais e florestais.: **Embrapa Agroenergia**, Brasília, DF, 2012.

DI BERNARDO, L. Métodos e técnicas de tratamento de água. 2. ed. **ABES**, 2005.

DURUN, A. Y.; KALAYCI, C. S. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto chin. **Journal of Hazardous Materials B123**, p.151 – 157, Abril 2005.

DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of food dyes onto chitosan: Optimization process and kinetic. *Carbohydrate Polymers* (2010). doi:10.1016/j.carbpol.2010.11.028.

FOLETTI, E.L. C.T. WEBER, D.A. BERTUOL, M.A. MAZUTTI, Application of Papaya Seeds as a Macro/Mesoporous Biosorbent for the Removal of Large Pollutant Molecule from Aqueous Solution: Equilibrium, Kinetic, and Mechanism Studies, *Sep. Sci. Technol.* 48 (2013) 2817–2824.

FOLETTI, E.L. C.T. WEBER, D.S. PAZ, M.A. MAZUTTI, L. MEILI, M.M. ASSACO, G.C. COLLAZZO, Adsorption of leather dye onto activated carbon prepared from bottle gourd: equilibrium, kinetic and mechanism studies. **Water Sci. Technol.** 67 (2013) 201–209.

FOLETTI, E.L. D.S. PAZ, A. CANCELIER, G.C. COLLAZZO, M.A. MAZUTTI, S.L. JAHN, Use of rice hull as a biomass sorbent for organic pollutant removal: adsorption isotherms and thermodynamic, **Latin Am. Appl. Res.** 43 (2013) 1–5.

ELWAKEEL, K.Z. Removal of Reactive Black 5 from aqueous solutions using magnetic chitosan resins. **Journal of Hazardous Materials**. 167: 383–392: 2009.

FERNADEZ, N. A.; CHANCIN, E.; GUTIERREZ, E.; ALASTRE, N.; LLAMOZA, B.; FORSTER, C.F. Adsorption of lauryl benzyl sulphonate on algae. **Bioresource Technology**, v. 54, p. 111-115, 1995.

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T; OROS, G. (2004) Removal of synthetic dyes from wastewater : a review. **Environment International**, vol 30, p. 953–971.

GÓMEZ, V.; LARRECHI, M.S.; CALLAO, M.P. Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon. **Chemosphere**, v. 69, p. 1151-1158, 2007.

GONÇAVES, J. A.; PEIXOTO, C. P.; LEDO, C. A. S. Componentes de produção de amendoim em diferentes arranjos espaciais no Recôncavo Baiano. **Revista Brasileira de Oleaginosas e Fibrosas**, Campina Grande, v.8, n. 2/3, p. 801-812, 2004.

GUNDOGDU, A.; OZDES, D.; DURAN, C.; BULUT, V. N.; SOYLAK, M.; SENTURK, H. B.; *Chem. Eng. J.* **2009**, 153, 62.

GUPTA, K.; JABRIAL, F. Effects of degree of deacetylation and cross-linking on physical characteristics, swelling and release behavior of chitosan microspheres. **Carbohydr. Polym.**, v. 66, p. 43-54, 2006.

HAGHSERESHT, F.; NOURI, S.; FINNERTY, J.J.; LU, G.Q. Effects of surfaces chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon. **J. Phys. Chem.** B106 p.10935 – 10943, Junho 2002.

HELFFRICH, F. Ion Exchange, Mc Graw **Hill Book co.**, New York, 1962.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. **Banco de dados:** Produção Agrícola Nacional. Rio Grande do Sul: IBGE, 2011. Disponível em: http://www.atlassocioeconomico.rs.gov.br/conteudo.asp?cod_menu_filho=819&cod_menu=817&tipo_menu=ECONOMIA&cod_conteudo=1500.

INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA - IEA. **Banco de dados:** preços agrícolas. São Paulo: IEA, 2011. Disponível em: <http://ciagri.iea.sp.gov.br/bancoiea/precos_medios.aspx?cod_sis=2>. Acesso em: 6 nov. 2011; BANCO CENTRAL DO BRASIL – BCB. Sistema de informação do Banco Central - SISBACEN. Brasília: BCB, 2011. Disponível em: <<http://www.bcb.gov.br/?SISBACEN>>. Acesso em: 7 nov. 2011.

IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada. Reporting Physisoption data forgás/solid systems, v. 54, p. 2201-2218, 1982.

KARACA, S.; GURSES, A.; EJDER, M.; AÇIKYILDIZ, M. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of phosphate on dolomite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v 277, p. 257-263, 2004.

KAVITHA, D.; NAMASIVAYAM, C.; *Chem. Eng. J.* 2008, 139, 453.

KUMAR, K.V.; SIVANESAN, S. Equilibrium data, isotherm parameters and process design for partial and complete isotherm of methylene blue onto activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. B134, p. 237-244, 2006.

LÁSZLÓ, K.; PODLOSCIELNY, P.; DABROWSKI, A. Heterogeneity of activated carbons with different surface chemistry in adsorption of phenol from aqueous solutions. **Applied Surface Science** v.252 p.5752 – 5762, Setembro 2005.

LETTERMAN, R.D. Water quality and treatment: a handbook of community water supplies. 5 Ed. New York: McGraw-Hill: American Water Works Association, 1999. 1 v

LIANG, S.; GUO, X.; FENG, N.; TIAN, Q. Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of adsorption of Cu^{2+} from aqueous solutions by $\text{Mg}^{2+}/\text{K}^+$ type orange peel adsorbents. **Journal of Hazardous Materials**. 174: 756–762: 2010.

LILLO RÓDENAS, M.A.; FLETCHER, A.J.; THOMAS, K.M.; CAZORLA AMORÓS, D.; LINARES SOLANO, A. Competitive adsorption of a benzene–toluene mixture on activated carbons at low concentration. **Carbon** 44 1 p.455–1463, Janeiro 2006.

LUCAS, M.; PERES J.A. (2006) Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. **Dyes and Pigments**, Vol. 71, p. 236-244.

MACHADO, L. L. (2007). Utilização de composto Carvão/ Fe_2O_3 e pirita como catalisadores da peroxidação de efluentes têxteis. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis.

MASEL, R. Principles of Adsorption and Reaction on solid Surfaces. **Wiley Series in Chemical Engineering**. 1996.

MCKAY, G.; BLAIR, H.S.; FINDON, A. Adsorption of metal ions by chitosan. In: Eccles H, Hunt S, editors. **Immobilisation of ions by bio-adsorption**. Chichester, UK: Ellis Horwood. 59–69: 1986.

MENÉNDEZ, J. A. et al. On the difference between the isoelectric point and the point of zero charge of carbons. **Carbon**, v. 33, p. 1655-1657. 1995.

MOHAN, D.; SINGH, K. P.; SINGH, V. K.; *J. Hazard. Mater.* 2008, 152, 1045.

NGAH, W. S. W.; HANAFIAH, M. A. K. M.; **Bioresour. Technol.** 2008, 99, 3935.

OLIVEIRA, A. O. L.; PACHECO, C. S. V. P.; FERREIRA, A. N.; SILVA, T. S.; NASCIMENTO, G. S.; SANTANA, N. B.; PIRES, A. J. V.; FRANCO, M. Redução dos teores de hemicelulose, celulose e lignina da casca de amendoim através da fermentação em estado sólido. Sociedade Brasileira de Química (SBQ) **33ª Reunião anual da sociedade brasileira de química**. Águas de Lindóia, SP, 2010.

OMRI: ORGANIC MATERIALS REVIEW INSTITUTE, Activate Carbon. Processing. Disponível em: http://www.omri.org%2fac_processing.pdf. Acesso em 27 de Nov. 2014.

PERCINOTO, G. P.; NAVACCH, M. F. P.; DANESI, E. D. G.; COUTO, G. G. Caracterização da superfície de cascas de amendoim para uso como biomateriais adsorventes de azul de metileno. **35ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química**. Águas de Lindóia, SP, 2012.

PICCIN, J.S.; VIEIRA, M.L.G.; GONÇALVES, J.; DOTTO, G.L.; PINTO, L.A.A. Adsorption of FD&C Red No. 40 by chitosan: Isotherms analysis. **Journal of Food Engineering**. 95: 16-20: 2009.

POLPRASERT, C.; SHARMA, K.; KOOTTATEP, T.; **Water science and technology** 2005, 52, 1.

Portal do Amendoim. **A cultura do amendoim**. 2013. Disponível em: <http://portaldoamendoim.blogspot.com.br/2010_11_01_archive.html>. Acesso em 19 Nov. 2014.

R. DOLPHEN, N. SAKKYAWONG, P. THIRAVETYAN, W. NAKBANPOTE, Adsorption of Reactive Red 141 from wastewater onto modified chitin, *J. Hazard. Mater.* 145 (2007) 250–255.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F. e MOLINA-SABIO M. “Textural and chemical characterization of microporous carbons”. **Advances in Colloid and Interface Science** 76-77, pp. 271-294. 1998.

ROSA, M. F.; SOUZA FILHO, M S. M; FIGUEIREDO, M. C. B.; MORAIS, J. P. S; SANTAELLA, S.T.; LEITÃO, R.C. Valorização de resíduos da agroindústria. **II Simpósio internacional sobre gerenciamento de resíduos agropecuários e agroindustriais – II SIGERA**, Foz do Iguaçu, PR, 2011.

ROOSTEL, N.; TEZEL, F.H.; Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. **Journal of Environmental Management** v.70 p.157–164, Novembro 2003.

RUTHVEN, D. M., **Encyclopedia of Separation Technology** – Volume 1, John Wiley & Sons: New York, 1997.

RUTHVEN, D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. **John Wiley & Sons**. New York, 1984.

SANTIAGO, B. H.S.; FRANÇA G.H.C.; FERNADES R.; SELVAM, P. V. P. Estudo de viabilidade tecno-economica preliminar para produção de carvão ativado no Brasil a partir dos resíduos do coco: estudo comparativo de cenários de produção. **Revista Analítica Universidade Federal do Rio Grande Norte – UFRN**, Núcleo de Tecnologia – NT. n°1. 2005.

SAUER, T.; CESCONE TO NETO, G.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. (2002) Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in TiO₂ slurry reactor. **Journal of Photochemical and Photobiology A: Chemistry**, vol. 149, p. 147–154.

SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. **Química Orgânica**. Rio de Janeiro – RJ: 7ª Edição, v.2, Editora LTC, 2001.

SPONZA, D. T.; ISIK, M. (2004) Decolorization and inhibition kinetic of Direct Black 38 azo dye with granulated anaerobic sludge. **Enzyme and Microbial Technology** 34, p. 147–158.

SRINIVASAN, A.; VIRARAGHAVAN, T.; *J. Environ. Manage.* 2010, 91, 1915.

SUZUKY, M. Adsorption Engineering, Kodansha, Tokyo, 1990.

TANAKA, K.; PADERMPOLE, K.; HISANAGA, T. (2000) Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. **Water Research**, Vol. 34, n° 1, p. 327-333

TANG, W.Z.; AN, H. (1995) UV/TiO₂ Photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions. **Chemosphere** vol. 31, p. 4157–4170.

TARLEY, C. R. T.; ARRUDA, M. A. Z.; **Analytica** 2003, 4, 25.

TSAI, W.; et al. Removal of herbicide paraquat from an aqueous solution by adsorption onto spent and treated diatomaceous earth. **Bioresource Technology**, v. 96, pp. 657-663. 2005.

UZUN, I. Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitosan. **Dyes and Pigments**. 70: 76-83: 2006.

WEBER, W.J.; SMITH, J.M.- Simulation and Design Models for Adsorption Processes, *Environ Sci Technol.*, 21(11), 1040-1050,1987.

ZHANG, Z.; ZHANG, Z.; FERNÁNDEZ, Y.; MENÉNDEZ, J.A.; NIU, H.; PENG, J.; ZHANG, L.; GUO, S. Adsorption isotherms and kinetics of methylene blue on a low-cost adsorbent recovered from a spent catalyst of vinyl acetate synthesis. **Applied Surface Science**. 256: 2569–2576: 2010.

ZILLE, A. 2005 Laccase reactions for têxtil applications. Tese de Doutorado em Engenharia Têxtil, área de conhecimento de Química Têxtil. Escola de Engenharia. Universidade do Minho, Portugal. 2005.

YANG, XIAOYAN; AL-DURI, BUSHRA. Kinetic Modeling of Liquid-Phase Adsorption of Reactive Dyes on Activated Carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, p. 25-34, 2005.

YIULDIUZ, N.; GONULSEN, R.; KOYUNCU, H.; ÇALIMLI, A.; Adsorption of benzoic acid and hydroquinone by organically modified bentonites. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** v.260 p.87–94, Maio 2005.

CAPÍTULO 3

3. RESULTADOS

Neste capítulo estão apresentados os resultados obtidos no decorrer da pesquisa na forma de um artigo. O mesmo foi publicado na revista — Journal of Environmental Chemical Engineering, volume 4, páginas de 266 até 275, em 12 de novembro de 2015. Sendo ele:

DOI: <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.jece.2015.11.018>

✓ Preparation of activated carbon from peanut shell by conventional pyrolysis and microwave irradiation–pyrolysis to remove organic dyes from aqueous solutions.

3.1 Artigo: Preparation of activated carbon from peanut shell by conventional pyrolysis and microwave irradiation–pyrolysis to remove organic dyes from aqueous solutions.

Jordana Georjin¹, Guilherme Luiz Dotto², Marcio Antonio Mazutti², Edson Luiz Foletto²

Georjin, Jordana; Federal University of Santa Maria, Postgraduate Course in Environmental Engineering

Mazutti, Márcio; Federal University of Santa Maria, Chemical Engineering Department

Dotto, Guilherme; Federal University of Santa Maria, Chemical Engineering Department

Foletto, Edson; Federal University of Santa Maria, Chemical Engineering Department

Abstract: Activated carbon samples were prepared from peanut shell by conventional pyrolysis (P sample) and microwave irradiation followed by pyrolysis (MW–P sample). These samples as well as peanut shell were characterized by N² adsorption/desorption isotherms (BET), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM), being applied to remove Direct Black 38 (DB38) and Reactive Red 141 (RR141) dyes from aqueous solutions. In order to evaluate the performance of adsorption process, pH effect, kinetic, equilibrium and desorption studies were carried out in this work. It was found that the MW–P sample exhibited superior characteristics such as texture, surface area, pore volume and pore size than the peanut shell and P sample. In addition, MW–P presented higher values of adsorption capacity, mainly at pH 2.5. The pseudo–second order kinetic model was suitable to represent the adsorption of DB38 and RR141 dyes on the MW–P sample. The Sips isotherm model was adequate to represent the adsorption of DB38 and RR141 on the MW–P sample, being the maximum adsorption capacities of 110.6 and 284.5 mg g⁻¹, respectively. The dyes were desorbed from MW–P sample using an alkaline solution. The results demonstrated that the microwave irradiation followed by pyrolysis is an alternative way to prepare an activated carbon with interesting characteristics and high adsorption capacities for organic dyes.

Keywords: activated carbon; adsorption; dyes; microwave; peanut shell.

1 Introduction

Dye-containing effluents from the textile and leather industries can cause various environmental impacts, due to their high toxicity and carcinogenic aspects [1]. Approaches to remove organic pollutants, such as, dyes from wastewaters are based on chemical oxidation, physicochemical and biological processes. Some of these processes include coagulation–flocculation [2], filtration [3], adsorption [4,5], advanced oxidation processes [6,7], ion–exchange [8], biological treatment [9] and magnetic separation [10]. Among these, adsorption is considered one of the most promising alternatives for the removal of organic pollutants from wastewaters, because of its simplicity, ease of operation, high removal efficiency and regeneration capacity [11]. Among several adsorbents listed in the literature, activated carbon is a well-known adsorbent that has been used effectively for the removal of organic pollutants, because it is a highly porous material and possesses an extensive surface area [12].

In order to make the process of activated carbon preparation more attractive in terms of production costs, various bio-waste materials, such as, palm shells [12], *Aegle marmelos* fruit shell [13], groundnut shell [14], coconut shell [15], *Ricinus communis* seed shell [16], coffee residue [17] and sky fruit husk [18], have been used as low-cost precursors for the preparation of this material. Recently, microwave heating has been used as energy source in the preparation of activated carbon from several biomasses [19–25]. Based on this approach, there are few studies regarding the preparation of activated carbon from peanut shells using chemical treatment via microwave irradiation followed by pyrolysis. Among several advantages, microwave-assisted activation method leads to a more efficient carbonization, resulting in a material with higher surface area and well-developed porosity [19–21].

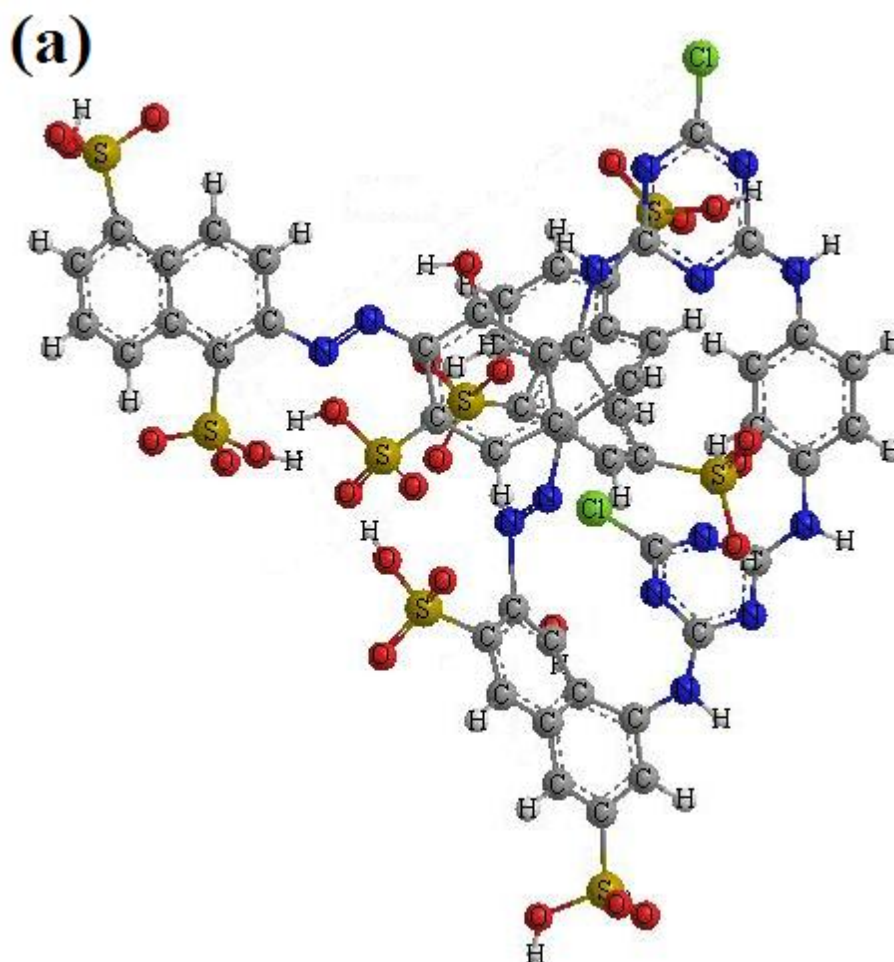
In order to verify the additional effect of chemical treatment via microwave irradiation on the properties of activated carbon particles as well as their dye removal efficiency, two routes for the preparation of activated carbon from peanut shells were developed in this work. One activated carbon sample was obtained by conventional pyrolysis from peanut shells and, a second sample was obtained by chemical treatment via microwave irradiation followed by pyrolysis. Both samples were characterized by different techniques and tested in the removal of textile and leather dyes. The effects of pH and adsorbent type (peanut shells, P and MW–P samples) on the adsorption efficiency of DB38 and RR141 dyes were investigated. The adsorption kinetic studies were performed using the pseudo-first and pseudo-second order models. Freundlich, Langmuir, Redlich–Peterson and Sips isotherm models were used to study the adsorption equilibrium.

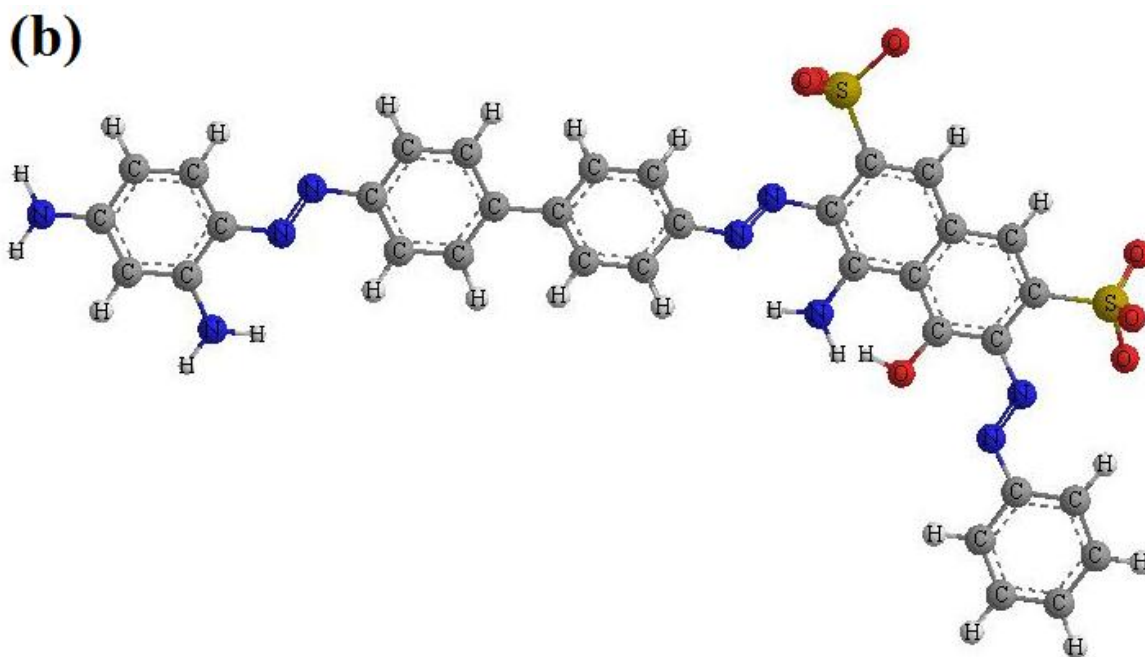
2 Material and methods

2.1 Dyes

In this work, two organic dyes were used as model compounds. The characteristics of respective dye molecules are described as follows. Direct Black 38 (herein denoted as DB38) (C.I. 30235; CAS number 1937-37-7; empirical formula $C_{34}H_{25}N_9Na_2O_7S_2$) is a dye quite used in the leather industry and, Reactive Red 141 (herein denoted as RR141) (CAS number 61931-52-0; empirical formula $C_{52}H_{34}O_{26}S_8C_{12}N_{14}$) is a dye extensively used in the textile industry. The chemical structures of the dyes are shown in Fig. 1.

Fig. 1. Three-dimensional chemical structure of (a) Reactive Red 141 dye and (b) Direct Black 38 dye (obtained by the ChemBio 3D Ultra version 11.0 program).





2.2 Adsorbent preparation

The peanut shells were obtained from a local farm at Brazil southern (Santa Maria – RS). The shells were washed with distilled water, dried at 100 °C for 12 h in a laboratory 5 oven, crushed and sieved to obtain particle size smaller than 0.200 mm. This material was used as precursor for the preparation of activated carbon samples. Two samples of activated carbon were prepared in this work and the preparation methodologies are described as follows.

2.2.1 Conventional pyrolysis

For the preparation of activated carbon by conventional pyrolysis, 6.00 g of peanut shells precursor (particle size smaller than 0.200 mm) was inserted in a quartz glass tube (internal diameter = 2 cm and length = 10 cm), which was placed in a furnace (internal diameter = 6 cm and length = 20 cm) (Sanchis Fornos Industriais, ESP, Brazil) and submitted at a heating rate of 5 °C min⁻¹ (from 25 to 800 °C). The sample was pyrolyzed at 800 °C for 5 h under nitrogen flow of 100 mL min⁻¹. The resulting activated carbon sample was cooled and stored in plastic bottles. The sample obtained was then denoted as P (pyrolysis process).

2.2.2 Microwave irradiation followed by pyrolysis

The precursor (peanut shells with particle size below 0.200 mm) was submitted to a

previous chemical activation using microwave irradiation as energy source, and posteriorly submitted to the conventional pyrolysis process. A suspension with of 2.50 g of precursor and 40 mL of 4 N H₂SO₄ solution was transferred to a high-pressure vessel and submitted to microwave irradiation (MARS 6 Microwave system, ESP 1500 plus, USA) under the following conditions: temperature of 230 °C, power of 700 W and time of 20 min. These conditions were selected from preliminary experiments performed under different microwave heating time and temperatures. In this condition a higher surface area was obtained. Then, the obtained sample was washed by several times with deionized water until the solution attains neutral pH and then, dried at 110 °C for 12 h. Afterwards, this sample was pyrolyzed (according the section 2.2.1) and denoted as MW-P (Microwave treatment followed by pyrolysis).

2.3 Adsorbent characterization

The activated carbon samples were characterized by several techniques, which are described as follows. The textural characteristics of the samples were obtained by physical adsorption of N₂ at 77 K, carried out on ASAP 2020 equipment. The samples were degassed at 300 °C under vacuum conditions. The specific surface area (BET) was calculated from the N₂ adsorption data using the Brunauer–Emmett–Teller equation in the relative pressure (P/P₀) range of 0.01–0.3. Fourier transform infrared spectra (FTIR) were recorded by a Shimadzu IR–Prestige–21 spectrometer. The samples were pressed into KBr pellets (10 mg sample/300 mg KBr) and measured in the range 4000–600 cm⁻¹. The samples surface was observed by a JEOL JSM–6060 scanning electron microscope (SEM) at 10 kV.

2.4 Adsorption assays

Adsorption batch experiments were performed using Erlenmeyer flasks in a thermostatic orbital shaker at 25 °C and 100 rpm. The experiments were conducted using 0.03 g of adsorbent and 100 mL of dye solutions with different initial concentrations (100, 150, 200 and 350 mg L⁻¹). The effect of pH on the dye removal was examined by varying the pH from 2.5 to 10.5, with initial dye concentration of 100 mg L⁻¹. The pH of each dye solution was adjusted by addition of HCl or NaOH aqueous solution. The dye concentration in liquid phase was determined by spectrophotometry at the maximum wavelength of absorption (λ_{max} = 520 nm for DB38 and λ_{max} = 543 nm for RR141) using a spectrophotometer Biospectro SP– 22 (Brazil). All experiments were carried out in triplicates and blanks were performed.

The equilibrium adsorption capacity (q_e) and adsorption capacity at any time (q_t) were determined by Eqs. (1) and (2), respectively:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (1)$$

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (2)$$

where: C_0 is the initial dye concentration in liquid phase (mg L^{-1}), C_e is the equilibrium dye concentration in liquid phase (mg L^{-1}), C_t is the dye concentration in liquid phase at any time (mg L^{-1}), m is the amount of adsorbent (g) and V is the volume of solution (L).

2.5 Kinetic and equilibrium modeling

In this work, kinetic curves were obtained using the most adequate adsorbent under the more adequate pH (i.e., MW-P sample), with different initial dye concentrations (100, 150, 200 and 350 mg L^{-1}). The experimental curves were fitted with the pseudo-first order (PFO) (Eq. 3) [26] and pseudo-second order (PSO) (Eq. 4) [27,28] models.

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

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

where: k_1 (min^{-1}) and k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) are the rate constants of PFO and PSO models, respectively; q_1 and q_2 (mg g^{-1}) are the theoretical values for the adsorption capacity. The equilibrium isotherms were also obtained using the most adequate adsorbent under the more adequate pH (i.e., MW-P sample). The dye concentration range was from 100 to 350 mg L^{-1} . The curves were fitted by Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson and Sips models. Freundlich isotherm (Eq. 5) assumes that the adsorption occurs on a heterogeneous surface and that the amount of adsorbed adsorbate infinitely increases with an increase in the concentration [29]. Langmuir isotherm model (Eq. 6) assumes a monolayer adsorption onto a homogeneous surface, where the binding sites have equal affinity and energy [30]. Redlich-Peterson isotherm (Eq. 7) is used to represent adsorption equilibrium over a wide concentration range, and can be applied in homogeneous or heterogeneous systems due to its versatility [31]. Sips isotherm (Eq. 8) is a combination of Langmuir and Freundlich isotherms [32].

$$q_e = k_F C_e^{1/nF} \quad (5)$$

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + (k_L C_e)} \quad (6)$$

$$q_e = \frac{k_{RP} C_e}{1 + (a_{RP} C_e^\beta)} \quad (7)$$

$$q_e = \frac{q_{mS} (k_S C_e)^m}{1 + (k_S C_e)^m} \quad (8)$$

where: k_F is the Freundlich constant (mg g^{-1}) (mg L^{-1})^{-1/nF}, $1/nF$ is the heterogeneity factor, q_m is the maximum adsorption capacity (mg g^{-1}), k_L is the Langmuir constant (L mg^{-1}), k_{RP} (L g^{-1}) and a_{RP} (L mg^{-1}) ^{λ} are the Redlich–Peterson constants, β is the heterogeneity coefficient (which varies between 0 and 1), q_{mS} is the maximum adsorption capacity from Sips (mg g^{-1}), k_S is the Sips constant (L mg^{-1}) and m is the exponent of Sips model.

2.6 Statistical evaluation of the fitted models

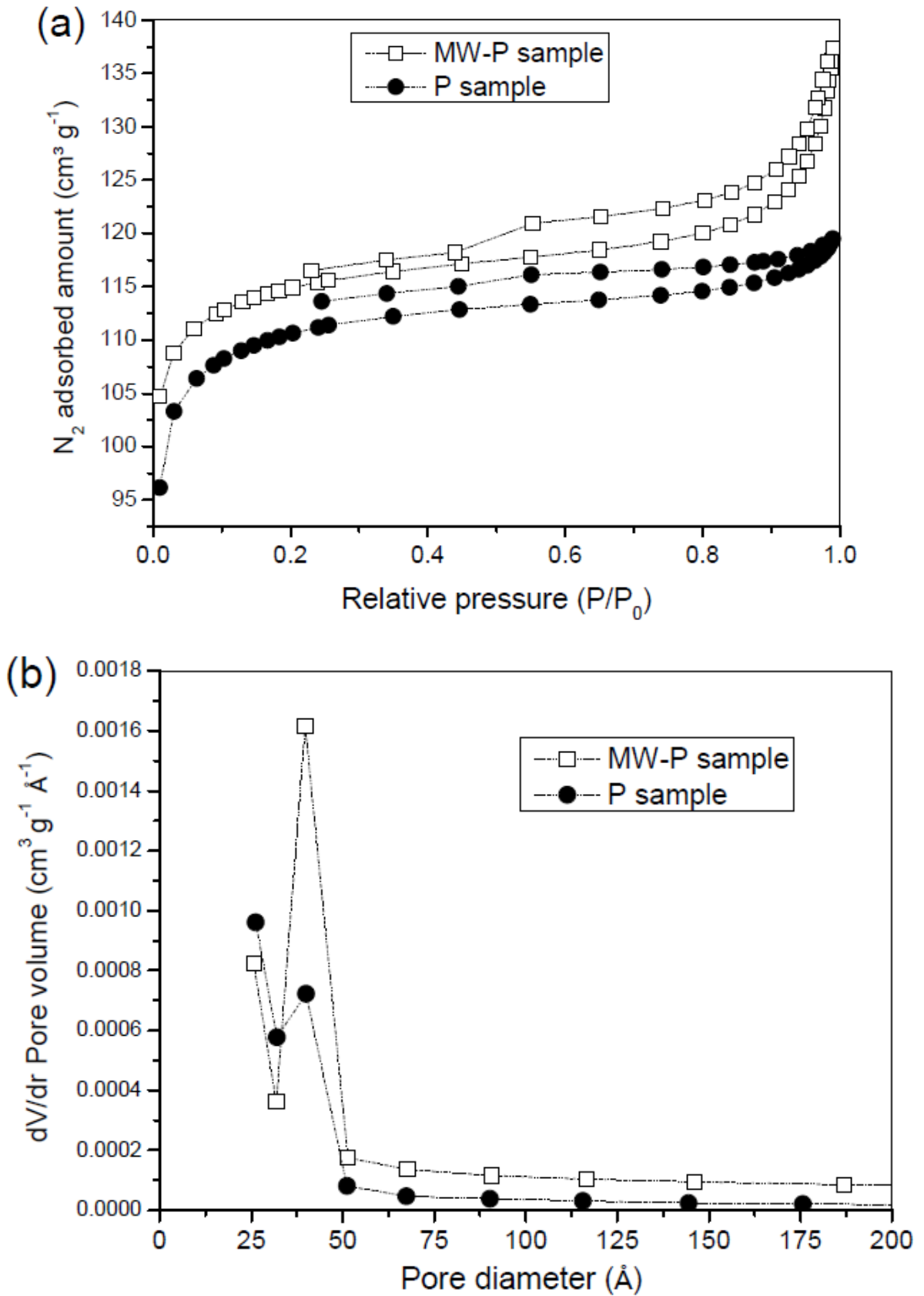
The kinetic and equilibrium parameters were determined by the fit of models with the experimental data through the nonlinear regression. The estimation was based on the minimization of least squares function using the Quasi–Newton method. Calculations were made using the Statistic 9.1 software (Statsoft, USA). Fit quality was measured through the determination coefficient (R_2), adjusted determination coefficient ($R_2 \text{ adj}$) and average relative error (ARE) [33].

3 Results and discussion

3.1 Characteristics of adsorbents

Figure 2 shows the N_2 adsorption–desorption isotherms of activated carbon samples prepared in this work (P and MW–P). According to the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) classification, both samples present isotherms of type IV (Figure 2a), exhibiting characteristics predominantly of mesoporous materials. In addition, the curves of pore size distribution (Figure 2b) showed that all pores presented size between 20 and 50 Å, indicating their location on the mesoporous region.

Fig. 2. (a) N₂ adsorption–desorption isotherms and (b) Barret–Joyner–Halenda (BJH) pore size distributions plots of the P and MW–P samples.



The surface physical parameters obtained from the N^2 adsorption isotherms for both samples are shown in Table 1. The physical properties of the microwave-irradiated sample (MW-P sample) were improved when compared to pyrolyzed sample (P sample). For example, the surface area value increased about $25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ with the use of microwave irradiation. Therefore, these findings indicate an additional porosity development by microwave-induced chemical activation. Chemical treatment using microwave irradiation is advantageous because is easy and fast, resulting in a material with high porosity. For comparison purposes, raw peanut shell presents low surface area (about $2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) [34], activated carbon prepared from coffee residues has surface area of $186 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [17] and activated carbon from cocoa shells presented surface area from 541 to $619 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [19]. Thus the activation processes applied on the peanut shells, significantly changed their physical properties, resulting in materials with high surface area and porosity, as shown in Table 1.

Table 1: Surface physical characteristics of P and MW-P samples.

| Characteristic | P sample | MW-P sample |
|-------------------------------------------------------|----------|-------------|
| BET surface area ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) | 370.10 | 395.80 |
| External surface area ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) | 51.40 | 54.80 |
| Langmuir surface area ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) | 490.70 | 517.61 |
| Total pore volume ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$) | 0.174 | 0.210 |
| Average pore size (\AA) | 25.60 | 35.35 |

In order to examine the functional groups existing in peanut shell and activated carbon samples, FTIR analysis was carried out. The infrared vibrational spectra of these materials are shown in Fig. 3. For peanut shell, the major intense bands were at 3426 cm^{-1} ($-\text{OH}$ stretching), possibly due to adsorbed water; 2925 cm^{-1} (assigned to C-H stretching vibration), characteristic of aromatics, aliphatic and olefins in the lignin; 2360 cm^{-1} (assigned to C-C stretching) representing alkyne groups; 1630 cm^{-1} (carbonyl $-\text{C=O}$ stretching vibration), attributed to carbonyl compounds, such as, ketones, aldehydes alkenes, esters and C=C of aromatic groups; 1420 and 1260 cm^{-1} , possibly due to C-O , C-H or C-C stretching vibrations; 1050 cm^{-1} , due to the C-O group in carboxylic and alcoholic groups. Some of the above mentioned functional groups are typical of lignin, which is present in different agricultural wastes like peanut shell [35]. However, some bands disappeared in the P and

MW-P samples, due to the activation stage. These bands are located at 2925, 1630, 1420 and 1260 cm^{-1} . In addition, the band at 2360 cm^{-1} decreased after the activation processes. The spectra for P and P-MW samples are similar, indicating that these functional groups were preliminarily removed in the conventional pyrolysis process. Similar results were found in other works regarding the removal of functional groups of different agricultural residues by thermal or chemical treatments [36–38]. In spite of this, some functional groups remained in the activated samples, which may also be beneficial for the adsorption process [39–41]

Fig. 3. FTIR spectra of the peanut shell, P and MW-P samples.

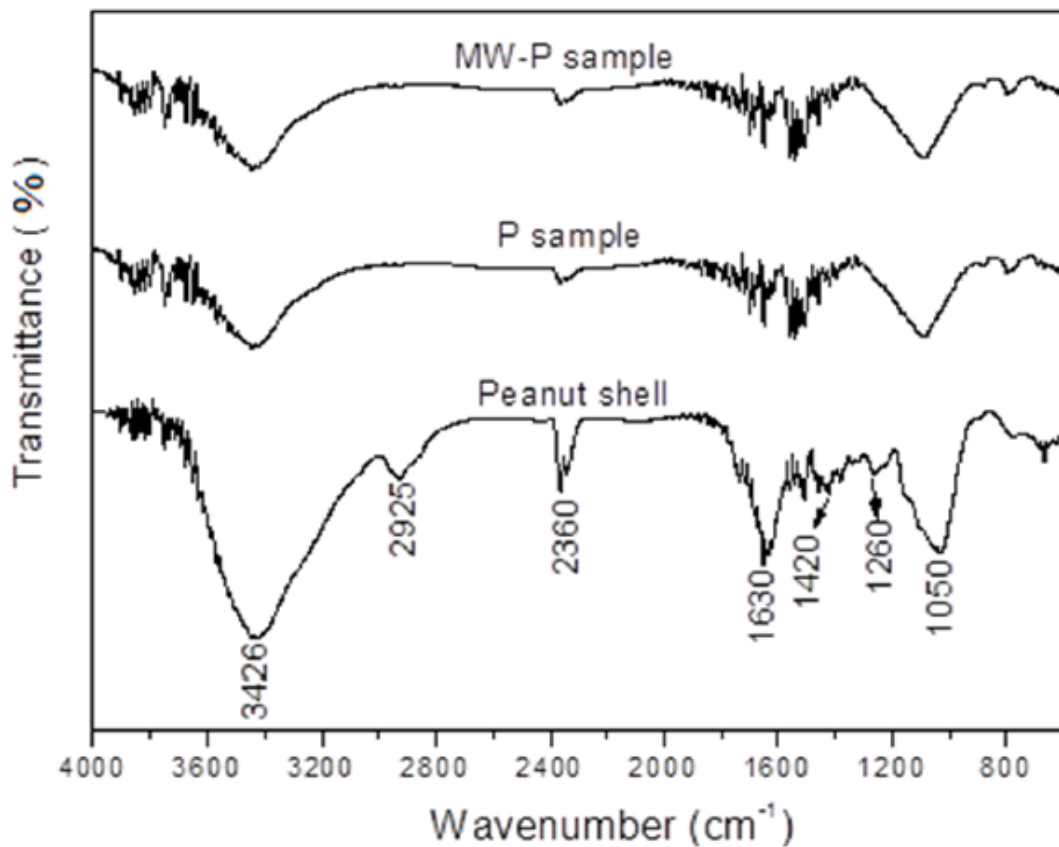
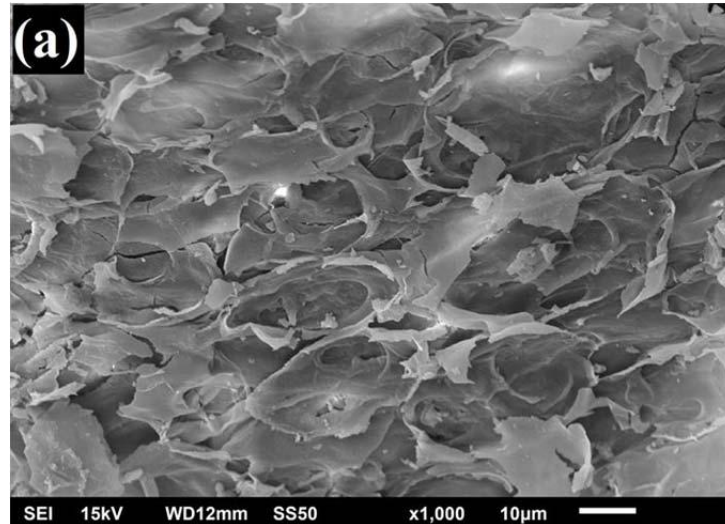
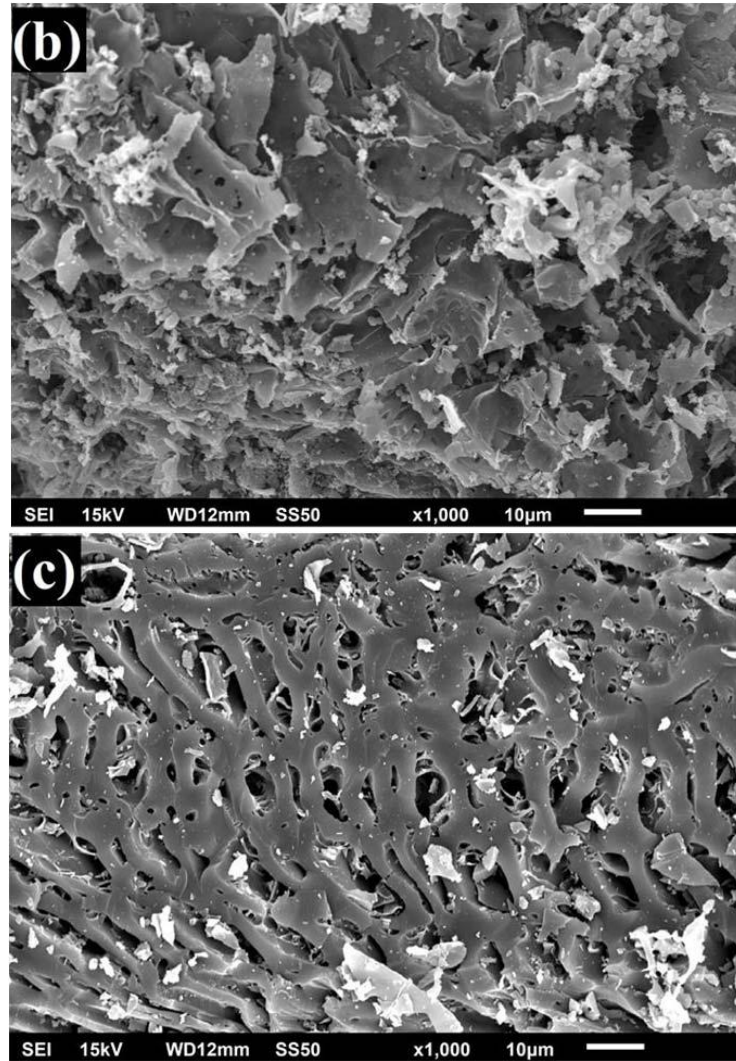


Fig. 4 shows the scanning electron microscopy images of peanut shell (Fig. 4a), P sample (Fig. 4b) and MW-P sample (Fig. 4c). These images were used to verify the possible changes in morphological features before and after the activation process. Fig. 4a shows that the peanut shells presented an irregular and non-porous surface. After the conventional pyrolysis (Fig. 4b), the surface of carbon sample becomes more irregular with cavities and protuberances. After the microwave irradiation followed by pyrolysis (Fig. 4c), several pores

and cavities can be observed in the surface of carbon sample. These results indicated that the microwave irradiation followed by pyrolysis can improve the physical characteristics of peanut shells. These characteristics are fundamental for adsorption process, since makes the active sites more accessible and allow the diffusion of the large dye molecules [42].

Fig. 4. SEM images of (a) peanut shell, (b) P sample and (c) MW-P sample.



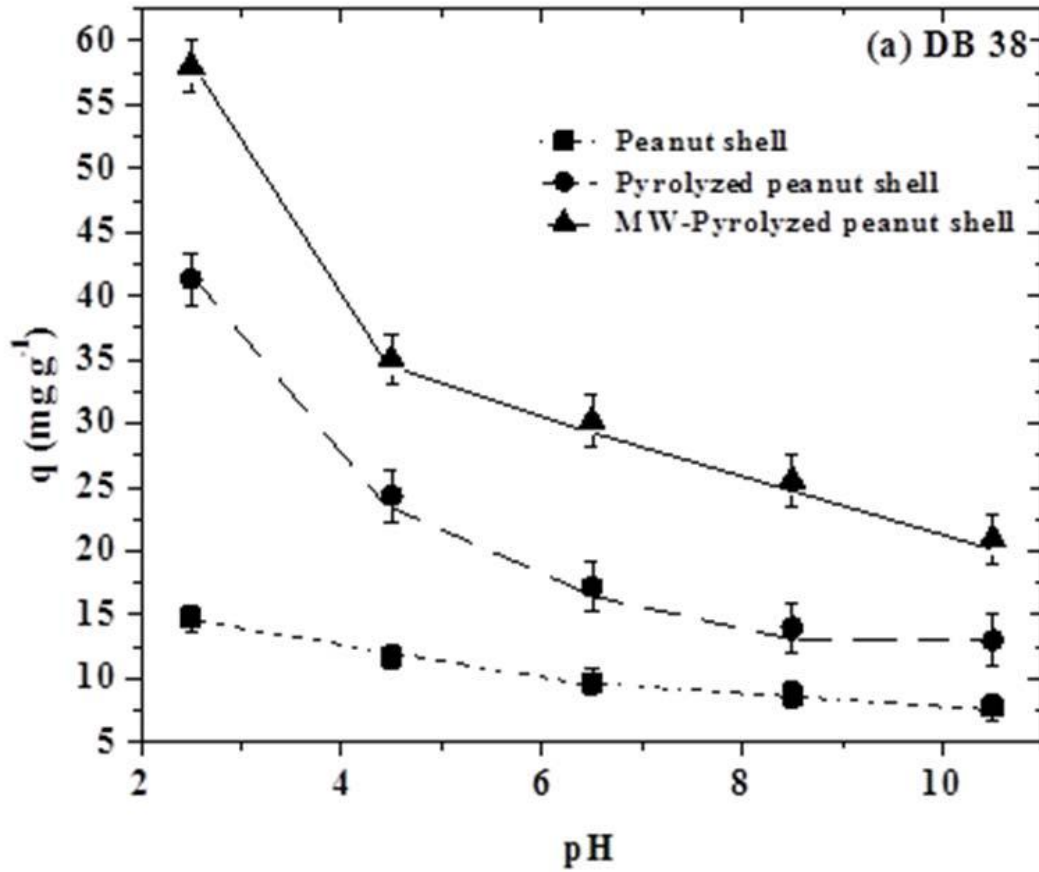


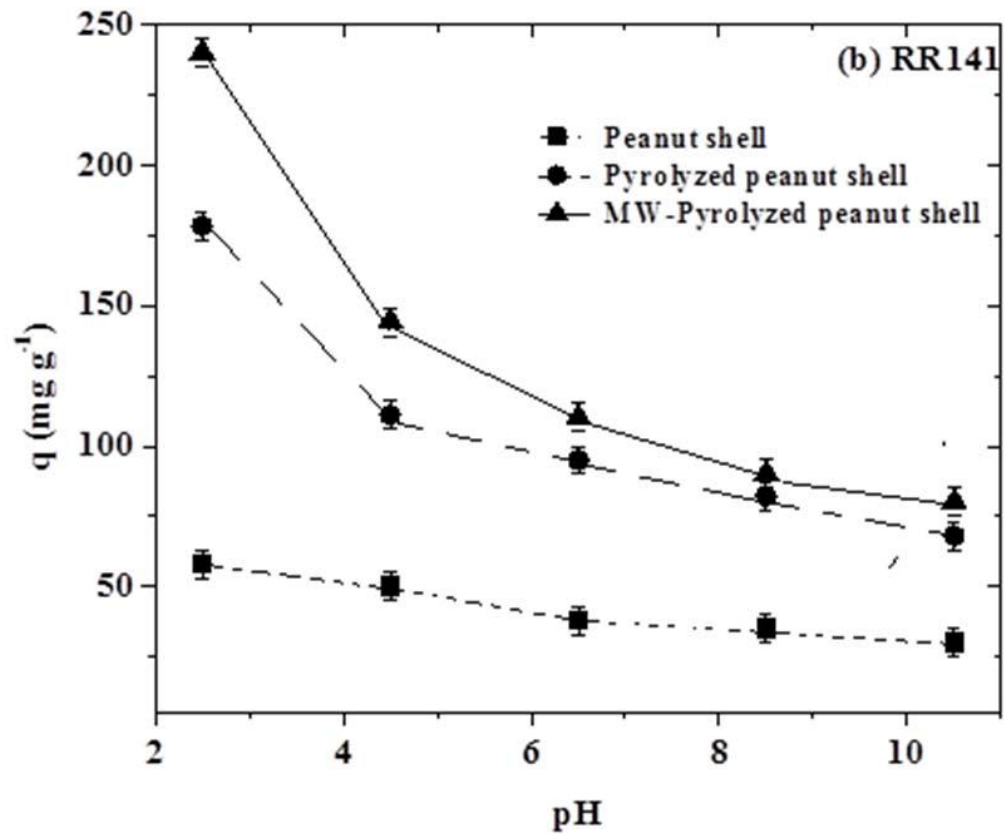
3.2 Effects of pH, pyrolysis and microwave followed by pyrolysis

Fig. 5 shows the effects of pH, pyrolysis and microwave followed by pyrolysis on the adsorption of DB38 and RR141 dyes, at $C_o = 100 \text{ mg L}^{-1}$. Two aspects can be visualized in Fig. 5: a) for both dyes, independent of the adsorbent, the adsorption capacity was favored by the pH decrease, being the maximum values attained at $\text{pH} = 2.5$; b) MW-P adsorbent presented superior performance to adsorb DB38 and RR141 dyes compared to peanut shell and P sample. The first aspect is common for anionic dyes such as DB38 and RR141 [43]. At lower pH values, the H^+ concentration in the solution is high and the adsorbent surface makes positively charged. Consequently, DB38 and RR141 dyes, which are negatively charged, are attracted for the adsorbent surface. Similar trend was found by Weber et al. [5] in the adsorption of anionic dyes onto papaya seeds. The second aspect occurred because MW-P adsorbent presented superior surface characteristics than peanut shells and P samples (Fig. 4 and Table 1). These results indicated that the microwave irradiation followed by pyrolysis is

most adequate than conventional pyrolysis to improve the adsorbent characteristics of peanut shells. In this way, the subsequent adsorption study was performed using MW-P sample at pH of 2.5.

Fig. 5. Effect of pH and adsorbent type on the adsorption of (a) DB38 and (b) RR141 dyes ($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 100 rpm , $V=100 \text{ mL}$ and $m=0.03 \text{ g}$).

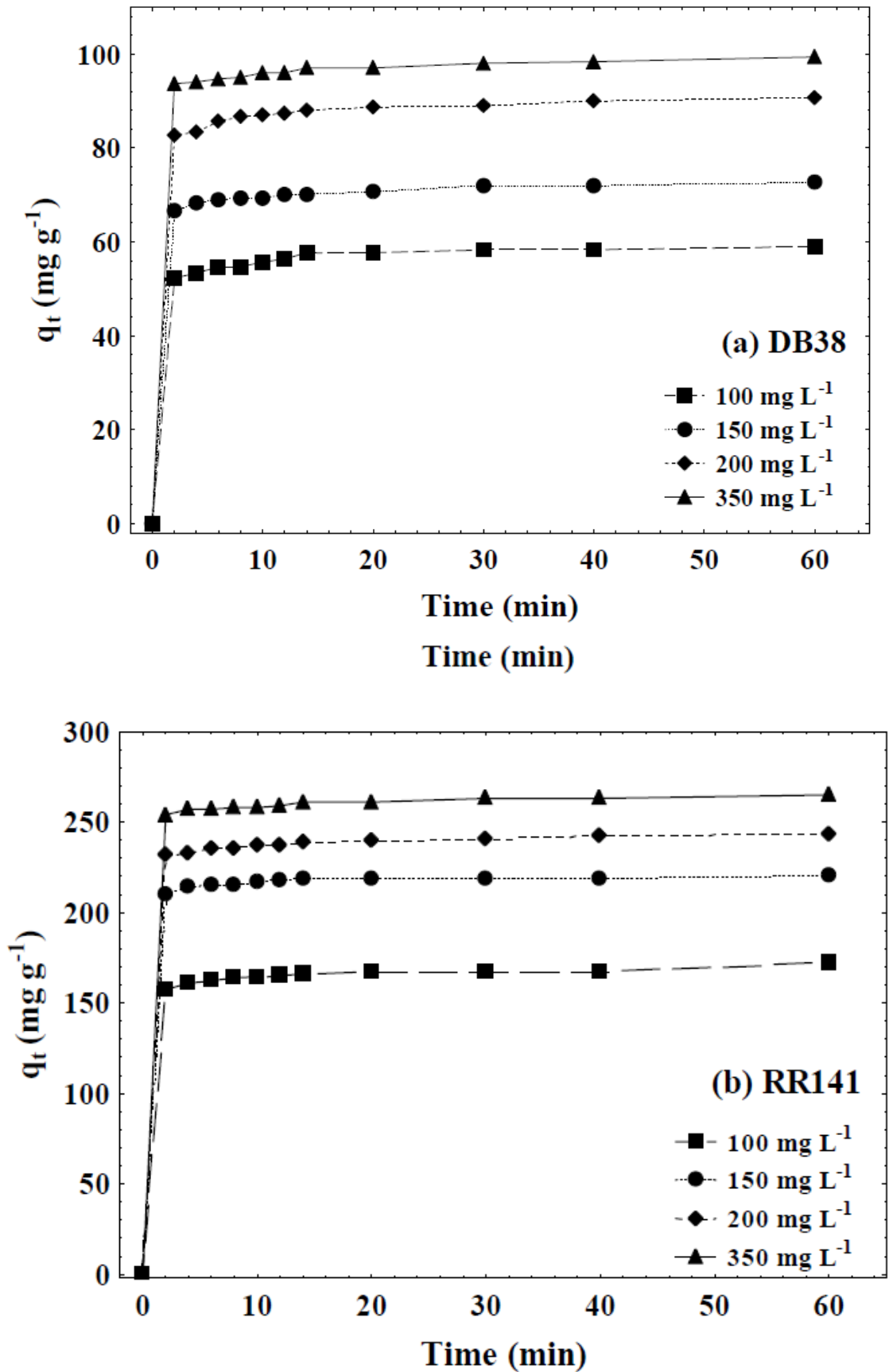




3.3 Kinetic studies

The adsorption kinetic curves were obtained using MW-P adsorbent at pH of 2.5, with different initial dye concentrations (100, 150, 200 and 350 mg L⁻¹), being presented in Fig. 6. It was found in Fig. 6 that more than 95% of saturation was attained within the first 5 min for both dyes. After this time, the adsorption rate decreased considerably, being the equilibrium attained near to 40 min. Also, the initial dye concentration increase caused an increase in the adsorption capacity. This occurred because at higher dye concentrations, more adsorption sites are occupied by the dye molecules. Similar trend was found by Dotto et al. [42] in the adsorption of anionic dyes onto chitosan films.

Fig. 6. Kinetic curves for the adsorption of (a) DB38 and (b) RR141 on MW-P adsorbent (25 °C, 100 rpm, V=100 mL, m=0.03 g and pH=2.5).



In order to access more information about the adsorption kinetics of DB38 and RR141 dyes on MW-P sample, pseudo-first order (PFO) and pseudo-second order (PSO) models were fitted to the experimental data. These results are presented in Table 2. Based on the higher values of R^2 and ARE (Table 2), it was verified that the pseudo-second order model was the most adequate to represent the adsorption kinetics of DB38 and RR141 dyes on MW-P adsorbent.

The q_2 values increased with the initial dye concentration increase, confirming that the adsorption capacity was favored at 350 mg L^{-1} . In order to obtain information about the adsorption rate, it is useful to use the initial sorption rate, h_0 ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$), as demonstrated in Eq. (9) [27,33]:

$$h_0 = k_2(q_2)^2 \quad (9)$$

It was found that the h_0 values increased with the initial dye concentration increase, as shown in Table 2. This indicates that the adsorption was faster at 350 mg L^{-1} . This behavior is consequence of the higher concentration gradient between bulk solution and adsorbent surface [43].

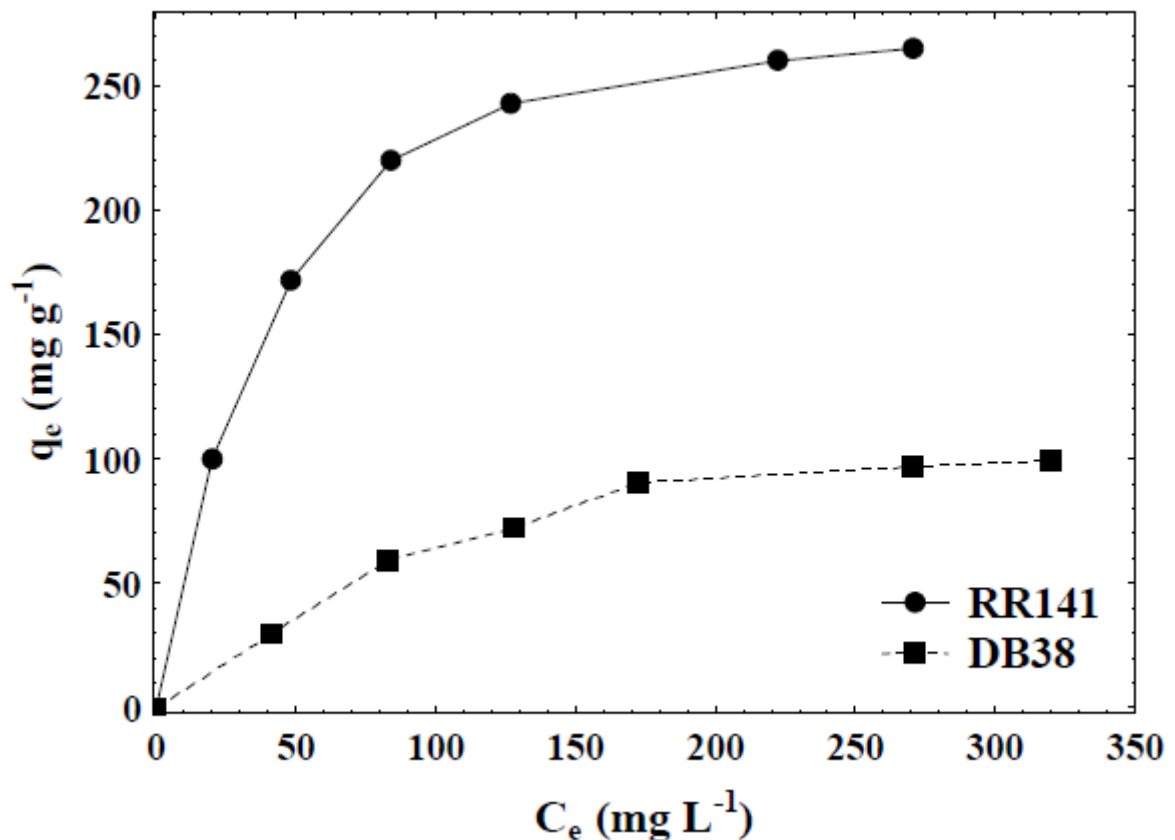
Table 2: Kinetic parameters for the adsorption of DB38 and RR141 dyes by MW-P sample.

| C_0 (mg L^{-1}) | DB38 dye | | | | RR141 dye | | | |
|-----------------------------------------------|----------|--------|--------|--------|-----------|--------|--------|--------|
| | 100 | 150 | 200 | 350 | 100 | 150 | 200 | 350 |
| Pseudo-first order model | | | | | | | | |
| q_1 (mg g^{-1}) | 56.7 | 70.4 | 87.7 | 96.6 | 165.7 | 217.5 | 238.2 | 260.3 |
| k_1 (min^{-1}) | 1.22 | 1.44 | 1.37 | 1.73 | 1.44 | 1.66 | 1.80 | 1.85 |
| R^2 | 0.9895 | 0.9959 | 0.9945 | 0.9969 | 0.9969 | 0.9991 | 0.9981 | 0.9988 |
| ARE (%) | 2.44 | 1.43 | 1.58 | 1.21 | 1.10 | 0.68 | 0.98 | 0.77 |
| Pseudo-second order model | | | | | | | | |
| q_2 (mg g^{-1}) | 58.2 | 71.5 | 89.4 | 97.7 | 168.2 | 219.5 | 240.6 | 262.2 |
| k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) | 0.0607 | 0.0814 | 0.0546 | 0.0875 | 0.0371 | 0.0461 | 0.0430 | 0.0487 |
| h_0 ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) | 205.6 | 416.1 | 436.4 | 835.2 | 1049.6 | 2221.1 | 2489.2 | 3348.0 |
| R^2 | 0.9967 | 0.9986 | 0.9985 | 0.9987 | 0.9990 | 0.9998 | 0.9993 | 0.9995 |
| ARE (%) | 1.43 | 0.91 | 0.86 | 0.84 | 0.58 | 0.27 | 0.65 | 0.49 |
| q_e (exp) | 59.0 | 72.7 | 90.7 | 99.3 | 172.0 | 220.0 | 243.5 | 265.2 |

3.4 Equilibrium studies

The equilibrium isotherms were obtained using MW-P sample at pH of 2.5 and dye concentration range from 100 to 350 mg L⁻¹. The results are shown in Fig. 7. It was verified in Fig. 7 that the adsorption isotherms presented an initial curvature followed by a plateau. The initial curvature confirms the high affinity between MW-P adsorbent and the respective dyes. The plateau represents the maximum adsorption capacity [44,45].

Fig. 7. Equilibrium curves for the adsorption of DB38 and RR141 on MW-P adsorbent (25 °C, V=100 mL, m=0.03 g and pH=2.5).



In order to obtain more information about the adsorption isotherms of DB38 and RR141 dyes on MW-P adsorbent, Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson and Sips models were fitted to the experimental data. These results are shown in Table 3. The higher values of R_2 , R_2 *adj* and ARE (Table 3) demonstrated that the Sips model was the most adequate to represent the adsorption equilibrium of DB38 and RR141 dyes on MW-P adsorbent. It can be seen in Table 3 that the q_{ms} value was higher for RR141 dye, showing that the adsorption

capacity of MW-P sample regarding to this dye was higher. In addition, the k_s value was higher for RR141 dye, indicating that the MW-P adsorbent has more affinity for this dye. This occurred probably because the RR141 dye has eight sulfonate groups, while the DB38 dye has only two (Fig. 1). According to Dotto et al. [43], the sulfonate groups of the anionic dyes are the main responsible to bind with the adsorbents.

Table 3: Equilibrium parameters for the adsorption of DB38 and RR141 dyes by MW-P sample.

| Equilibrium model | DB38 dye | RR141 dye |
|----------------------------------------------------|----------|-----------|
| Freundlich | | |
| $k_F (\text{mg g}^{-1}) (\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$ | 7.36 | 52.04 |
| N | 2.17 | 3.32 |
| R^2 | 0.9639 | 0.9661 |
| R^2_{adj} | 0.9567 | 0.9593 |
| ARE (%) | 9.29 | 8.13 |
| Langmuir | | |
| $q_m (\text{mg g}^{-1})$ | 141.3 | 307.5 |
| $k_L (\text{L mg}^{-1})$ | 0.0083 | 0.0266 |
| R_L | 0.256 | 0.097 |
| R^2 | 0.9876 | 0.9971 |
| R^2_{adj} | 0.9851 | 0.9965 |
| ARE (%) | 5.07 | 2.30 |
| Redlich-Peterson | | |
| $k_{RP} (\text{L g}^{-1})$ | 1.17 | 8.18 |
| $a_{RP} (\text{L mg}^{-1})^\beta$ | 0.0083 | 0.0266 |
| B | 1.00 | 1.00 |
| R^2 | 0.9876 | 0.9971 |
| R^2_{adj} | 0.9814 | 0.9965 |
| ARE (%) | 5.07 | 2.30 |
| Sips | | |
| $q_{mS} (\text{mg g}^{-1})$ | 110.6 | 284.5 |
| $k_S (\text{L mg}^{-1})$ | 0.0130 | 0.0302 |
| M | 1.58 | 1.26 |
| R^2 | 0.9961 | 0.9995 |
| R^2_{adj} | 0.9941 | 0.9992 |
| ARE (%) | 1.83 | 0.93 |

In order to verify the efficiency of MW-P adsorbent for DB38 and RR141 dyes adsorption, a comparison among maximum adsorption capacities of several adsorbents was performed, as shown in Table 4. Based on the results presented in Table 4, it can be affirmed that MW-P sample is an efficient adsorbent to remove the organic dyes DB38 and RR141 from aqueous solutions. This fact can be attributed to the interesting characteristics of MW-P, including surface area and mesoporosity (Table 1), which allows the adsorption of large dye molecules (Fig. 1). Another fact to be highlighted in Table 4 is that MW-P is most promising to remove RR141 from aqueous solutions, since the adsorption capacity was higher in relation all other adsorbents used. However, for DB38, other materials also presented good adsorption capacities (Table 4). Furthermore, the precursor (peanut shells) presented superior adsorption capacity (around 60 mg g^{-1} for RR141 at pH 2.5; see Fig. 5b) in relation to other materials reported in Table 4.

Table 4: Comparison of MW–P sample with other adsorbents for DB38 and RR141 adsorption.

| Adsorbent | Dye | Adsorption capacity (mg g ⁻¹) | Reference |
|---------------------------------------------------------------|-------|-------------------------------------------|-----------|
| MW–P sample | DB38 | 110.6 | This work |
| Activated carbon from bottle gourd | DB38 | 94.9 | [36] |
| Papaya seeds | DB38 | 440.0 | [41] |
| Nitrogen–doped TiO ₂ | DB38 | 138.3 | [45] |
| Activated carbon from yerba mate | DB38 | 244.5 | [46] |
| Struvite | DB38 | 38.1 | [47] |
| MW–P sample | RR141 | 284.5 | This work |
| Zn ₂ SnO ₄ oxide | RR141 | 48.8 | [48] |
| Papaya seeds | RR141 | 73.3 | [49] |
| Rice hull | RR141 | 20.4 | [50] |
| Modified chitin | RR141 | 167 | [51] |
| Orange Peel | RR141 | 5.4 | [52] |
| Untreated charcoal | RR141 | 8.52 | [53] |
| [C ₈ MIM]-Fe ₃ O ₄ particles | RR141 | 71.4 | [54] |
| Ecological adsorbent | RR141 | 78.74 | [55] |
| Wood-shaving bottom ash | PR141 | 41.5 | [56] |
| Treated flute-reed | RR141 | 7.58 | [57] |
| MgO particles | RR141 | 156 | [58] |
| Metal hydroxide sludge | RR141 | 56 | [59] |
| Acid-treated palm shell | RR141 | 13.95 | [60] |
| Chitosan | RR141 | 22.48 | [60] |
| Waste Fe (III)/Cr (III) hydroxide | RR141 | 3.28 | [61] |

3.5 Desorption and reuse

Desorption studies were performed to verify the possibility of the adsorbent reuse. Desorption experiments were carried out in an orbital shaker at 25 °C and 100 rpm. The experiments were conducted using 0.03 g of MW–P sample saturated with RR141 and DB38 dyes and 0.5 mol L⁻¹ NaOH solution. Each activated carbon sample containing the respective

dye was placed into a beaker containing 100 mL distilled water under stirring, and then NaOH solution was slowly added until pH 12. The results revealed that at pH 11.5 more than 95% was desorbed from MW–P sample within 5 min for both dyes. The MW–P sample was used again for new adsorption assays and, it was verified that the reuse is possible for two times, maintaining the same adsorption capacity.

4 Conclusions

In this work activated carbon samples were obtained from peanut shells by conventional pyrolysis and microwave irradiation followed by pyrolysis. These samples were characterized and applied to remove DB38 and RR141 dyes from aqueous solutions. The results revealed that the microwave irradiation followed by pyrolysis is a treatment process more adequate than conventional pyrolysis to obtain activated carbon with superior adsorption characteristics. Activated carbon from microwave irradiation followed by pyrolysis (MW–P) presented higher adsorption capacities for Direct Black 38 (DB38) and Reactive Red 141 (RR141) than activated carbon obtained from conventional pyrolysis (P), mainly at pH 2.5. The adsorption of DB38 and RR141 dyes on MW–P can be represented by the pseudo–second order kinetic model and Sips isotherm model. The maximum adsorption capacities were 110.6 and 284.5 mg g⁻¹ for DB38 and RR141, respectively. The adsorbent reuse is possible for two times, maintaining the same adsorption capacity. Therefore, peanut shells treated by microwave irradiation followed by pyrolysis generate an adsorptive material with interesting characteristics for purpose of dyes removal from aqueous solutions.

Acknowledgements

The authors would like to thank CAPES (Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel) and CNPq (National Council for Scientific and Technological Development) for the financial support; and to CEME–SUL/FURG (Electron Microscopy Center of South/Federal University of Rio Grande/Brazil) due to the SEM images.

References

- [1] G.L. Dotto, S.K. Sharma, L.A.A. Pinto, Biosorption of Organic Dyes: Research Opportunities and Challenges, in: S.K. Sharma (Eds.), Green Chemistry for Dyes Removal from Waste Water: Research Trends and Applications, John Wiley & Sons, Beverly, 2009, pp. 295–329.

- [2] T. Saitoh, M. Saitoh, C. Hattori, M. Hiraide, Rapid removal of cationic dyes from water by co precipitation with aluminum hydroxide and sodium dodecyl sulfate, *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 752–758.
- [3] A.J. Kajekar, B.M. Dodamani, A.M. Isloor, Z.A. Karim, N.B. Cheer, A.F. Ismail, S.J. Shilton, Preparation and characterization of novel PSf/PVP/PANI-nanofiber nanocomposite hollow fiber ultra filtration membranes and their possible applications for hazardous dye rejection, *Desalination* 365 (2015) 117–125.
- [4] G.L. Dotto, J.M.N. Santos, I.L. Rodrigues, R. Rosa, F.A. Pavan, E.C. Lima, Adsorption of Methylene Blue by ultrasonic surface modified chitin, *J. Colloid Interface Sci.* 446 (2015) 133–140.
- [5] C.T. Weber, G.C. Collazzo, M.A. Mazutti, E.L. Foletto, G.L. Dotto, Removal of hazardous pharmaceutical dyes by adsorption onto papaya seeds, *Water Sci. Technol.* 70 (2014) 102–107.
- [6] G.C. Collazzo, D.S. Paz, S.L. Jahn, N.L.V. Carreño, E.L. Foletto, Evaluation of niobium oxide doped with metals in photocatalytic degradation of leather dye, *Latin Am. Appl. Res.* 42 (2012) 51–54.
- [7] V. Vaiano, O. Sacco, D. Sannino, P. Ciambelli, Nanostructured N-doped TiO₂ coated on glass spheres for the photocatalytic removal of organic dyes under UV or visible light irradiation, *Appl. Cat. B: Environ.* 170–171 (2015) 153–161.
- [8] J.S. Wu, C.H. Liu, K.H. Chu, S.Y. Suen, Removal of cationic dye methyl violet 2B from water by cation exchange membranes, *J. Membrane Sci.* 309 (2008) 239–245.
- [9] C.S.D. Rodrigues, L.M. Madeira, R.A.R. Boaventura, Synthetic textile dyeing wastewater treatment by integration of advanced oxidation and biological processes – Performance analysis with costs reduction, *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 1027–1039.

- [10] T. Pankaj, P.A. Joy, Superparamagnetic Nanocomposite of Magnetite and Activated Carbon for Removal of Dyes from Waste Water, *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* 1 (2009) 171–175.
- [11] I. Ali, M. Asim, T.A. Khan, Low-Cost Adsorbents for the Removal of Organic Pollutants from Wastewater, *J. Environ. Manage.* 113 (2012) 170–183.
- [12] W.C. Lim, C. Srinivasakannan, A.A. Shoaibi, Cleaner production of porous carbon from palm shells through recovery and reuse of phosphoric acid, *J. Cleaner Product.* 102 (2015) 501–511.
- [13] R. Gottipati, S. Mishra, Preparation of microporous activated carbon from *Aegle marmelos* fruit shell by KOH activation, *Can. J. Chem. Eng.* 91 (2013) 1215–1222.
- [14] R. Malik, D.S. Ramteke, S.R. Wate, Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon, *Waste Manage.* 27 (2007) 1129–1138.
- [15] O.M. Couto Jr., I. Matos, I.M. Fonseca, P.A. Arroyo, E.A. Silva, M.A.S.D. Barros, Effect of solution pH and influence of water hardness on caffeine adsorption onto activated carbons, *Can. J. Chem. Eng.* 93 (2015) 68–77.
- [16] P. Thamilarasu, K. Karunakaran, Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies on removal of Cr(VI) by activated carbon prepared from *Ricinus communis* seed shell, *Can. J. Chem. Eng.* 91 (2013) 9–18.
- [17] S.M. Lamine, C. Ridha, H.M. Mahfoud, C. Mouad, B. Lotfi, A.H. Al-Dujaili, Chemical activation of an Activated carbon Prepared from coffee residue, *Energ. Proc.* 50 (2014) 393–400.
- [18] V.O. Njoku, M.A. Islam, M. Asif, B.H. Hameed, Utilization of sky fruit husk agricultural waste to produce high quality activated carbon for the herbicide bentazon adsorption, *Chem. Eng. J.* 251 (2014) 183–191.
- [19] C. Saucier, M.A. Adebayo, E.C. Lima, R. Cataluña, P.S. Thue, L.D.T. Prola, M.J. Puchana-Rosero, F.M. Machado, F.A. Pavan, G.L. Dotto, Microwave-assisted

activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents, *J. Hazard. Mater.* 289 (2015) 18–27.

- [20] P. Liao, Z.M. Ismael, W. Zhang, S. Yuan, M. Tong, K. Wang, J. Bao, Adsorption of dyes from aqueous solutions by microwave modified bamboo charcoal, *Chem. Eng. J.* 195–196 (2012) 339–346.
- [21] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Factors affecting the carbon yield and adsorption capability of the mangosteen peel activated carbon prepared by microwave assisted K_2CO_3 activation, *Chem. Eng. J.* 180 (2012) 66–74.
- [22] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Utilization of oil palm biodiesel solid residue as renewable sources for preparation of granular activated carbon by microwave induced KOH activation, *Bioresour. Technol.* 130 (2013) 696–702.
- [23] V.O. Njoku, K.Y. Foo, M. Asif, B.H. Hameed, Preparation of activated carbons from rambutan (*Nephelium lappaceum*) peel by microwave-induced KOH activation for acid yellow 17 dye adsorption, *Chem. Eng. J.* 250 (2014) 198–204.
- [24] M.J. Ahmed, S.K. Theydan, Optimization of microwave preparation conditions for activated carbon from *Albizia lebbek* seed pods for methylene blue dye adsorption, *J. Analytical Appl. Pyrolysis* 105 (2014) 199–208.
- [25] Z.Y. Zhong, Q. Yang, X.M. Li, K. Lou, Y. Liu, G.M. Zeng, Preparation of peanut hullbased activated carbon by microwave-induced phosphoric acid activation and its application in Remazol Brilliant Blue R adsorption, *Ind. Crops Prod.* 37 (2012) 178–185.
- [26] S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kung. Svenska Vetenskap.* 24 (1898) 1–39.
- [27] Y.S. Ho, G. McKay, A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents, *Proc. Safety Environ. Protec.* 76 (1998) 332–340.

- [28] H. Qiu, L.L. Pan, Q.J. Zhang, W. Zhang, Q. Zhang, Critical review in adsorption kinetic models, *J. Zhejiang Univ. Sci. A* 10 (2009) 716–724.
- [29] H. Freundlich, Over the adsorption in solution, *Z. Physic. Chem.* A57 (1906) 358–471.
- [30] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Amer. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403.
- [31] O. Redlich, D.L. Peterson, A useful adsorption isotherm, *The J. Chem. Physic.* 63 (1959) 1024–1027.
- [32] R. Sips, On the structure of a catalyst surface, *J. Chem. Phys.* 16 (1948) 490–495.
- [33] G.L. Dotto, J.A.V. Costa, L.A.A. Pinto, Kinetic Studies on the Biosorption of Phenol by Nanoparticles from *Spirulina* sp. LEB 18, *J. Environ. Chem. Eng.* 1 (2013), 1137–1143.
- [34] M. Ilyas, A. Ahmad, M. Saeed, Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using peanut shell as adsorbent, *J. Chem. Soc. Pak.* 35 (2013) 760–768.
- [35] L. Chen, X. Wang, H. Yang, Q. Lu, D. Li, Q. Yang, H. Chen, Study on pyrolysis behaviors of non-woody lignins with TG-FTIR and Py-GC/MS, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 113 (2015), 499–507.
- [36] E.L. Foletto, C.T. Weber, D.S. Paz, M.A. Mazutti, L. Meili, M.M. Bassaco, G.C. Collazzo, Adsorption of leather dye onto activated carbon prepared from bottle gourd: equilibrium, kinetic and mechanism studies. *Water Sci. Technol.* 67 (2013) 201–209.
- [37] M. Wu, Q. Guo, G. Fu, Preparation and characteristics of medicinal activated carbon powders by CO₂ activation of peanut shells, *Powder Technol.* 247 (2013) 188–196.
- [38] M.A. Ahmad, N.A.A. Puad, O.S. Bello, Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of synthetic dye removal using pomegranate peel activated carbon prepared by microwave-induced KOH activation, *Water Res. Ind.* 6 (2014) 18–35.

- [39] T. Xu, X. Liu, Peanut Shell Activated Carbon: Characterization, Surface Modification and Adsorption of Pb^{2+} from Aqueous Solution, *Chin. J. Chem. Eng.* 2008, 16, 401–406.
- [40] M. Song, B.S. Jin, R. Xiao, L. Yang, Y.M. Wu, Z.P. Zhong, Y.J. Huang, The comparison of two activation techniques to prepare activated carbon from corn cob, *Biomass Bioenergy* 48 (2013) 250–256.
- [41] C.T. Weber, E.L. Foletto, L. Meili, Removal of Tannery Dye from Aqueous Solution Using Papaya Seed as an Efficient Natural Biosorbent, *Water Air Soil Poll.* 224 (2013) 1427–1433.
- [42] G.L. Dotto, C. Buriol, L.A.A. Pinto, Diffusional mass transfer model for the adsorption of food dyes on chitosan films, *Chem. Eng. Res. Des.* 92 (2014) 2324–2332.
- [43] G.L. Dotto, L.A.A. Pinto, M.A. Hachicha, S. Knani, New physicochemical interpretations for the adsorption of food dyes on chitosan films using statistical physics treatment, *Food Chem.* 171 (2015) 1–7.
- [44] G.L. Dotto, E.C. Lima, L.A.A. Pinto, Biosorption of food dyes onto *Spirulina platensis* nanoparticles: Equilibrium isotherm and thermodynamic analysis, *Bioresour. Technol.* 103 (2012) 123–130.
- [45] D.S. Paz, G.L. Dotto, M.A. Mazutti, E.L. Foletto, Adsorption kinetics of Direct Black 38 on nitrogen-doped TiO_2 , *Global Nest J.* 16 (2014) 690–698.
- [46] B. Linhares, C.T. Weber, E.L. Foletto, D.S. Paz, M.A. Mazutti, G.C. Collazzo, Activated carbon prepared from yerba mate used as a novel adsorbent for removal of tannery dye from aqueous solution, *Environ. Technol.* 34 (2014) 2401–2406.
- [47] E.L. Foletto, S. Battiston, M.A. Mazutti, S.L. Jahn, Adsorption of a leather dye on mesoporous struvite obtained from swine wastewater, *Chem. Eng. Commun.* 200 (2013) 1027–1038.

- [48] E.L. Foletto, G.C. Collazzo, M.A. Mazutti, S.L. Jahn, Adsorption of Textile Dye on Zinc Stannate Oxide: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamics Studies, *Sep. Sci. Technol.* 46 (2011) 2510–2516.
- [49] E.L. Foletto, C.T. Weber, D.A. Bertuol, M.A. Mazutti, Application of Papaya Seeds as a Macro/Mesoporous Biosorbent for the Removal of Large Pollutant Molecule from Aqueous Solution: Equilibrium, Kinetic, and Mechanism Studies, *Sep. Sci. Technol.* 48 (2013) 2817–2824.
- [50] E.L. Foletto, D.S. Paz, A. Cancelier, G.C. Collazzo, M.A. Mazutti, S.L. Jahn, Use of rice hull as a biomass sorbent for organic pollutant removal: adsorption isotherms and thermodynamic, *Latin Am. Appl. Res.* 43 (2013) 1–5.
- [51] R. Dolphen, N. Sakkayawong, P. Thiravetyan, W. Nakbanpote, Adsorption of Reactive Red 141 from wastewater onto modified chitin, *J. Hazard. Mater.* 145 (2007) 250–255.
- [52] B.T. Pankaj, S. Goyal, P.K. Patnala, A comparative study of sonosorption of Reactive Red 141 dye on TiO₂, banana peel, orange peel and hardwood sawdust, *J. Appl. Chem.* 1 (2012) 505–511.
- [53] S. Laowansiri, Kinetic and efficiency of reactive dye sorption by plant biomass, *Res. J. Appl. Sci.* 6 (2011) 15–19.
- [54] S. Kamran, H. Tavallali, A. Azad, Fast removal of Reactive Red 141 and Reactive Yellow 81 from aqueous solution by Fe₃O₄ magnetic nanoparticles modified with ionic liquid 1-Octyl-3-methylimidazolium Bromide, *Iran. J. Anal. Chem.* 1 (2014) 78–86.
- [55] A.R. Vasques, S.M.G.U. Souza, J.A.B. Valle, A.A.U. Souza, Application of ecological adsorbent in the removal of reactive dyes from textile effluents, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 84 (2009) 1146–1155.
- [56] P. Leechart, W. Nakbanpote, P. Thiravetyan, Application of waste wood–shaving bottom ash for adsorption of azo reactive dye, *J. Environ. Manage.* 90 (2009) 912–920.

- [57] C. Singhakant, K. Tipprasertsin, D. Inthorn, The possible mechanism and factors affecting synthetic reactive dye removal by treated flute reed, *Environ. Asia* 3 (2010) 90–96.
- [58] E. Asrari, H. Tavallali, Z. Zareei, Application of mgO nanocrystals as efficient adsorbent for removal basic dyes, *J. Appl. Sci. Environ. Sanit.* 8 (2013) 287–292.
- [59] S. Netpradit, P. Thiravetyan, S. Towprayoon, Application of waste metal hydroxide sludge for adsorption of azo reactive dyes, *Water Res.* 37 (2003) 763–772.
- [60] G. Sreelatha, V. Ageetha, J. Parmar, P. Padmaja, Equilibrium and kinetic studies on reactive dye adsorption using palm shell powder (an agro-waste) and chitosan, *J. Chem. Eng. Data* 56 (2011) 35–42.
- [61] C. Namasivayam, S. Sumithra, Adsorption of anionic dyes on to waste Fe (III)/Cr (III), *J. Environ. Sci. Eng.* 48 (2006) 69–74.

CAPÍTULO 4

4. CONCLUSÕES

Foi possível produzir adsorventes alternativos, na forma de biossorventes e carvão ativado, a partir da casca de amendoim, com características adequadas para aplicação na remoção de corantes orgânicos catiônicos presentes em efluentes industriais, contribuindo para redução dos impactos ambientais causados pelo descarte inadequado de resíduos da agroindústria no meio ambiente, e agregando valor a um resíduo amplamente encontrado, principalmente no Sudeste do Brasil. O carvão a partir da irradiação de microondas (MW-P) apresentou capacidade de adsorção mais elevado do originado por pirólise (P), para ambos os corantes estudados, principalmente a um pH de 2,5. Os adsorventes produzidos apresentaram potencial para remoção dos corantes DB38 e RR141 em meio aquoso, com máxima capacidade de adsorção de 110,6 e 284,5 mg/g⁻¹ para ambos os corantes em um pH de 2,5. A capacidade de Adsorção foi favorecida com o aumento da concentração do corantes a 350 mg/L⁻¹, sendo que mais de 95% da saturação foi atingida dentro dos primeiros 5 minutos para ambos os corantes. A adsorção de DB38 e RR141 em MW-P pode ser representado pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem e modelo de isoterma de Sips. A remoção rápida do adsorbato e o alcance do equilíbrio em um período curto de tempo, quando comparado com outros processos que atingem o equilíbrio em até 48h, é uma das indicações que os adsorventes investigados devem possuir para serem considerados eficientes, podendo assim vir a contribuir futuramente em alternativas promissoras para o tratamento de efluentes, tornando o processo mais econômico.