

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

NÚBIA FERNANDA MARINHO RODRIGUES

**ADSORÇÃO DOS CORANTES TÊXTEIS VIOLETA BRILHANTE REMAZOL E
TURQUESA REMAZOL PELO PSEUDOCAULE DE BANANEIRA (*Musa ssp.*)**

São Luís
2011

NÚBIA FERNANDA MARINHO RODRIGUES

**ADSORÇÃO DOS CORANTES TÊXTEIS VIOLETA BRILHANTE REMAZOL E
TURQUÊSA REMAZOL PELO PSEUDOCÁULE DE BANANEIRA (*Musa ssp.*)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Sirlane Aparecida Abreu Santana

São Luís
2011

Rodrigues, Núbia Fernanda Marinho.

Adsorção dos corantes têxteis violeta brilhante remazol e turquesa remazol pelo pseudocaule de bananeira (*Musa ssp*) / Núbia Fernanda Marinho Rodrigues – São Luis, 2011. 99f.

Impresso por computador (Fotocópia).

Orientador: Sirlane Aparecida Abreu Santana.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Química, 2011.

1. Adsorção - 2. Corantes têxteis - 3. Pseudocaule de bananeira I. Título.

CDU 544.723.2

NÚBIA FERNANDA MARINHO RODRIGUES

**ADSORÇÃO DOS CORANTES TÊXTEIS VIOLETA BRILHANTE REMAZOL E
TURQUESA REMAZOL PELO PSEUDOCAULE DE BANANEIRA (*Musa ssp.*)**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Maranhão, para
obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 06/12/2011

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Sirlane Aparecida Abreu Santana (Orientadora)
Departamento de Química - UFMA

Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho (UFPI)

Prof. Dr. Edmar Pereira Marques (UFMA)

Em especial...

A minha mãe, por sua dedicação, amor e sacrifícios feitos por mim.

A minha querida avó, por sua presença constante.

Ao meu marido pelo apoio, incentivo e carinho e por estar sempre ao meu lado.

“Porque derramarei água sobre o sedento, e torrentes sobre a terra seca; derramarei o meu Espírito sobre a tua posteridade, e a minha bênção sobre os teus descendentes.”

(Isaías 44:3)

“Tudo quanto fizerdes, fazei-o de todo o coração, como para o Senhor e não para homens, cientes de que recebereis do Senhor a recompensa da herança. A Cristo, o Senhor, é que estais servindo.”

(Colossenses 3:23,24)

AGRADECIMENTOS

À Deus, por sempre se fazer presente em todos os momentos da minha vida, dando-me força, coragem e sabedoria. A Ele toda honra e toda glória, pois todas as conquistas e vitórias alcançadas em minha vida é para glorificar seu nome.

A minha orientadora Prof^a. Dra. Sirlane Aparecida Abreu Santana à qual sou extremamente grata por ter aberto os caminhos para a pesquisa científica, bem como por todos os ensinamentos, dedicação e orientações enriquecedoras durante todas as etapas deste trabalho.

Aos professores Cícero Wellington Brito Bezerra e Hildo Antônio dos Santos Silva pela atenção e contribuições dadas para a elaboração deste trabalho.

Ao Laboratório de Termoquímica de Materiais – LATEMAT no Instituto de Química da UNICAMP, chefiado pelo prof. Dr. Claudio Airoidi que permitiu a realização da caracterização dos adsorventes.

A Adriana Pires Vieira pela realização das análises de caracterização dos materiais.

A CAPES e FAPEMA pela bolsa concedida e pelo apoio financeiro necessário à realização deste trabalho.

A minha família, em especial a minha avó Maria, minha mãe Júlia e minha irmã Shirley pelo apoio incondicional, companheirismo, amor e dedicação. As minhas tias Paixão, Luzanira, Vitória e Lourdes pela compreensão, apoio, incentivo e conselhos nos momentos difíceis e por sempre acreditarem na minha capacidade.

Ao meu amigo, companheiro e marido, Jimmy, por sua paciência, carinho, dedicação e amor.

As minhas amigas Geyse Adriana e Rosiane Nascimento que sempre tiveram as palavras certas para os momentos difíceis. Agradeço a Deus todos os dias por colocar pessoas como vocês em meu caminho. Obrigada pelo apoio, dedicação e amizade.

Aos meus amigos Janilson Sousa e Carlos Alexandre pelo companheirismo, amizade e principalmente pelo auxílio durante os trabalhos.

As minhas amigas Janete, Fabiana e Érica que de longe ou de perto, sempre demonstraram muito apoio e compreensão.

Aos meus eternos amigos do grupo de pesquisa em Inorgânica do LPQIA-UFMA, Willyam Barros, Fabiana Melo, Mauro Cosme, Domingos Sérgio, Natividade Penha, Karlene Marques, Celisnólia, Ediane e Tâmara pelo companheirismo, amizade e alegria. Conviver com vocês foi maravilhoso e onde quer que eu vá vou levar vocês no coração.

Jesus, obrigada por tudo!

RESUMO

Neste trabalho foi investigado o potencial do pseudocaule de bananeira, um resíduo agrícola utilizado *in natura* (BIN) e tratado com metanol (BTM), como adsorventes na remoção dos corantes têxteis Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol de soluções aquosa. Os adsorventes foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho, ressonância magnética nuclear de ^{13}C , análise elementar, termogravimetria e difratometria de raios X. O ponto de carga zero (pH_{zpc}) dos materiais foram 5,1 (BIN) e 4,3 (BTM). O estudo do pH mostrou que a quantidade máxima adsorvida ocorreu nos pH's 1,0 e 2,0. As cinéticas foram realizadas em pH 2,0, temperatura de 25°C e foram avaliados nas concentrações de 250 e 1000 mg.L^{-1} . Os tempos de contato necessários para ambos os adsorventes atingirem o equilíbrio, nas duas concentrações estudadas foram 120 e 300 minutos para os corantes Violeta e Turquesa, respectivamente. Os dados cinético de adsorção foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem, segunda ordem e difusão intrapartícula e os dados de equilíbrio foram ajustados aos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich. Levando em consideração os coeficientes de correlação, os dados cinéticos foram melhor ajustados ao modelo de segunda ordem ($R^2 > 0,999$). O modelo de difusão intrapartícula também está envolvido no mecanismo de adsorção, o qual mostrou que a adsorção acontece em três etapas. Com exceção do Turquesa remazol pelo BIN, todos os outros sistemas foram melhor representados pela isoterma de Freundlich. As isotermas de adsorção foram avaliadas em quatro temperaturas diferentes (10, 25, 40 e 55 °C) variando-se a concentração do corante de 100 a 1000 mg.L^{-1} nas melhores condições de pH e tempo de equilíbrio. Os parâmetros termodinâmicos indicaram que o processo é endotérmico (Turquesa), exotérmico (Violeta). A espontaneidade dos processos de sorção de todos os corantes também foi confirmada pelos valores negativos da energia livre de Gibbs e pelos dados positivos de entropia. A dessorção dos corantes foi realizada em meio alcalino (pH 8,0), sendo recuperado 44% (BIN) e 38% (BTM) para Violeta brilhante remazol e 34% (BIN) e 21% (BTM) para o corante Turquesa remazol. Este valor sugere a aplicação deste biopolímero como agente favorável para a remoção de corantes de efluentes têxteis a partir de um determinado sistema.

Palavras-chave: Corante têxtil. Adsorção. Pseudocaule de bananeira.

ABSTRACT

In this work was investigated the potential of banana tree pseudostem, an agricultural waste used *in natura* (BIN) and treated with methanol (BTM), as adsorbents in removal of textile dyes Violet Brilliant Remazol and Turquoise Remazol from aqueous solution. The adsorbents were characterized by infrared spectroscopy, ^{13}C nuclear magnetic resonance, elemental analysis, thermogravimetry and X-ray diffraction. The zero point of charge (pH_{zpc}) the materials were 5.1 (BIN) and 4.3 (BTM). The pH study showed that the maximum amount adsorbed occurred in pH's 1.0 and 2.0. The kinetics was performed at pH 2.0, 25°C and was evaluated at concentrations of 250 and 1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. The contact times required for both adsorbents reach equilibrium in the two concentrations studied were 120 and 300 minutes for the dyes Violet and Turquoise, respectively. The kinetics sorption data were fitted to pseudo-first order, second order, and intraparticle diffusion models and the equilibrium data were fitted to the Langmuir and the Freundlich isotherm models. Taking into account correlation coefficients, the data were best fitted to the second order kinetic model ($R^2 > 0.999$). The intraparticle diffusion model is also involved in the mechanism of adsorption, which showed that the adsorption takes place in three steps. With the exception of Turquoise Remazol by BIN, all other systems were best fitted to Freundlich isotherms. The adsorption isotherms were evaluated at four different temperatures (10, 25, 40 and 55 °C) by varying the concentration of the dye from 100 to 1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ in the best conditions of pH and equilibrium time. The thermodynamic parameters indicated that the process is endothermic (Turquoise) and exothermic (Violet). The spontaneity of the sorption processes for all dyes was also confirmed by the favorable negative values of Gibbs free energy and by positive entropic data. Desorption of dyes was carried out in alkaline (pH 8.0), being recovered 44% (BIN) and 38% (BTM) for the Violet Brilliant Remazol and 34% (BIN) and 21% (BTM) for the dye Turquoise Remazol. This value suggests the application of this biopolymer as a favorable agent for textile dyes removal from a given system.

Keywords: Textile dye. Adsorption. Banana tree pseudostem.

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1: Bananeira (<i>Musa ssp</i>) com suas diversas partes constituintes.....	20
Figura 2: Fórmula estrutural do corante Turquesa remazol.	21
Figura 3: Fórmula estrutural do corante Violeta brilhante remazol.	22
Figura 4: FT-IR do pseudocaule de bananeira (<i>Musa ssp.</i>) <i>in natura</i> (BIN) e tratado (BTM).	48
Figura 5: Espectro de RMN de ¹³ C do pseudocaule de bananeira <i>in natura</i> (BIN) e tratado (BTM).	50
Figura 6: Curva de TG e DTG para os biossorventes <i>in natura</i> (BIN) e tratado (BTM) em atmosfera de ar.	52
Figura 7: Difratoograma do biossorvente <i>in natura</i> (BIN) e tratado (BTM).	53
Figura 8: Ponto de carga zero do pseudocaule de bananeira <i>in natura</i> (BIN) e tratado (BTM).	54
Figura 9: Espectros eletrônicos na região do UV - visível das soluções de vários pH's após 24 horas de contato com 100 mg do pseudocaule de bananeira <i>in natura</i> (BIN) e tratado (BTM).....	56
Figura 10: Espectros eletrônicos na região do UV-visível para os corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol, C = 150 mg.L ⁻¹ e pH = 2,0.	57
Figura 11: Curvas analíticas dos corantes Turquesa remazol e Violeta brilhante remazol em meio ácido, C = 3 a 150 mg.L ⁻¹ e temperatura de 25°C.....	57
Figura 12: Percentual de remoção dos corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol pelo pseudocaule de bananeira <i>in natura</i> (BIN) e tratado (BTM), concentração do corante 150 mg.L ⁻¹ , tempo de agitação de 24 horas e temperatura de 25°C.	59
Figura 13: Cinética de adsorção do corante Violeta brilhante remazol utilizando o pseudocaule de bananeira <i>in natura</i> (BIN) e tratado (BTM), concentração inicial do corante: 150 mg.L ⁻¹ e 1000 mg.L ⁻¹ , pH = 2,0.	61
Figura 14: Cinética de adsorção do corante Turquesa remazol utilizando o pseudocaule de bananeira <i>in natura</i> (BIN) e tratado (BTM), concentração inicial do corante: 150 mg.L ⁻¹ e 1000 mg.L ⁻¹ , pH = 2,0.	61
Figura 15: Modelo cinético de pseudo-primeira ordem para o processo de adsorção do corante Violeta brilhante remazol pelo pseudocaule de bananeira <i>in natura</i> (BIN) e tratado (BTM), nas concentrações de 150 e 1000 mg.L ⁻¹	62

Figura 16: Modelo cinético de pseudo-primeira ordem para o processo de adsorção do corante Turquesa remazol pelo pseudocaule de bananeira <i>in natura</i> (BIN) e tratado (BTM), nas concentrações de 150 e 1000 mg.L ⁻¹ .	63
Figura 17: Modelo cinético de segunda ordem para o processo de adsorção do corante Violeta brilhante remazol pelo pseudocaule de bananeira <i>in natura</i> (BIN) e tratado (BTM), nas concentrações de 150 e 1000 mg.L ⁻¹ .	64
Figura 18: Modelo cinético de segunda ordem para o processo de adsorção do corante Turquesa remazol pelo pseudocaule de bananeira <i>in natura</i> (BIN) e tratado (BTM), nas concentrações de 150 e 1000 mg.L ⁻¹ .	65
Figura 19: Modelo de Difusão intrapartícula para o processo de adsorção do corante Violeta brilhante remazol pelo pseudocaule de bananeira <i>in natura</i> (BIN) e tratado (BTM), nas concentrações de 150 e 1000 mg.L ⁻¹ .	68
Figura 20: Modelo de Difusão intrapartícula para o processo de adsorção do corante Turquesa remazol pelo pseudocaule de bananeira <i>in natura</i> (BIN) e tratado (BTM), nas concentrações de 150 e 1000 mg.L ⁻¹ .	68
Figura 21: Isotermas de adsorção do corante Violeta brilhante remazol utilizando o pseudocaule de bananeira <i>in natura</i> (BIN) e tratado (BTM).	70
Figura 22: Isotermas de adsorção do corante Turquesa remazol utilizando o pseudocaule de bananeira <i>in natura</i> (BIN) e tratado (BTM).	71
Figura 23: Modelo de Langmuir na forma linearizada da adsorção do corante Violeta brilhante remazol pelo pseudocaule de bananeira <i>in natura</i> (BIN) e tratado (BTM).	73
Figura 24: Modelo de Langmuir na forma linearizada da adsorção do corante Turquesa remazol pelo pseudocaule de bananeira <i>in natura</i> (BIN) e tratado (BTM).	74
Figura 25: Modelo de Freundlich na forma linearizada da adsorção do corante Violeta brilhante remazol pelo pseudocaule de bananeira <i>in natura</i> (BIN) e tratado (BTM).	76
Figura 26: Modelo de Freundlich na forma linearizada da adsorção do corante Turquesa remazol pelo pseudocaule de bananeira <i>in natura</i> (BIN) e tratado (BTM).	76
Figura 27: Gráfico de Van't Hoff dos ensaios de bioadsorção do corante Violeta brilhante remazol pelo pseudocaule de bananeira <i>in natura</i> (BIN) e tratado (BTM).	79
Figura 28: Gráfico de Van't Hoff dos ensaios de bioadsorção do corante Turquesa remazol pelo pseudocaule de bananeira <i>in natura</i> (BIN) e tratado (BTM).	79

Figura 29: Gráficos da variação da energia livre de Gibbs em função da temperatura para o processo de adsorção dos corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol pelo pseudocaule de bananeira <i>in natura</i> (BIN) e tratado (BTM).	80
Figura 30: Curvas analíticas dos corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol em meio alcalino (pH 8,0); C = 3 a 150 mg.L ⁻¹ e temperatura de 25°C.	82
Figura 31: Mecanismo de adsorção proposto.	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Aplicação de materiais lignocelulósicos na remoção de corantes têxteis reportados na literatura.	33
Tabela 2: Principais bandas características no espectro de infravermelho para o aguapé <i>in natura</i> (BIN) e tratado (BTM).	49
Tabela 3: Percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio para o bioadsorvente pseudocaule de bananeira <i>in natura</i> e tratado com metanol.....	51
Tabela 4: Percentuais de decomposição térmica para o bioadsorvente pseudocaule de bananeira <i>in natura</i> e tratado com metanol.	53
Tabela 5: Valores das absorvidades, equações da reta e coeficiente de regressão linear do corante Turquesa remazol ($\lambda_{\max} = 625 \text{ nm}$) em função do pH. ..	58
Tabela 6: Valores das absorvidades, equações da reta e coeficiente de regressão linear do corante Violeta brilhante remazol ($\lambda_{\max} = 540 \text{ nm}$) em função do pH.....	58
Tabela 7: Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem para o processo de adsorção dos corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol pelo pseudocaule de bananeira <i>in natura</i> (BIN) e tratado (BTM).	63
Tabela 8: Parâmetros cinéticos de segunda ordem para o processo de adsorção dos corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol pelo pseudocaule de bananeira <i>in natura</i> (BIN) e tratado (BTM).	65
Tabela 9: Parâmetros cinéticos de segunda ordem reportados na literatura em relação à adsorção dos corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol em diferentes adsorventes.....	66
Tabela 10: Parâmetros de Difusão Intrapartícula para o processo de adsorção dos corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol pelo pseudocaule de bananeira <i>in natura</i> (BIN) e tratado (BTM).	69
Tabela 11: Valores referentes às quantidades máximas adsorvidas dos corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol, determinados a partir das isotermas de adsorção em diferentes temperaturas.....	72
Tabela 12: Quantidade adsorvida de corantes remazol por materiais lignocelulósicos reportados na literatura.	72
Tabela 13: Parâmetros de Langmuir para a adsorção dos corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol pelo pseudocaule de bananeira <i>in natura</i> (BIN) e tratado (BTM) em diferentes temperaturas.	74

Tabela 14: Parâmetros de Freundlich para a adsorção dos corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol pelo pseudocaule de bananeira <i>in natura</i> (BIN) e tratado (BTM) em diferentes temperaturas.	77
Tabela 15: Parâmetros termodinâmicos obtidos da adsorção dos corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol pelo pseudocaule de bananeira <i>in natura</i> (BIN) e tratado (BTM).....	80
Tabela 16: Valores das absorvidades, equações da reta e coeficiente de regressão linear dos corantes Violeta brilhante remazol ($\lambda_{\max} = 540$ nm) e Turquesa remazol ($\lambda_{\max} = 625$ nm) em pH 8,0.....	82

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 Bananeira	20
1.2 Corantes Têxteis: Turquesa remazol e Violeta brilhante remazol	21
1.3 Adsorção	22
1.4 Cinética de adsorção	23
1.5 Isotermas de adsorção	25
1.5.1 Isoterma de Langmuir	25
1.5.2 Isoterma de Freundlich	26
1.6 Termodinâmica de adsorção	27
2 REVISÃO DA LITERATURA	30
3 OBJETIVOS	38
3.1 Geral	38
3.2 Específicos	38
4 PARTE EXPERIMENTAL	40
4.1 Reagentes e soluções	40
4.2 Preparação do adsorvente (pseudocaule de bananeira)	40
4.3 Tratamento do adsorvente	40
4.4 Os adsorvatos	41
4.5 Determinação das concentrações	41
4.6 Caracterização dos adsorventes	41
4.6.1 Espectroscopia na região do infravermelho	41
4.6.2 Ressonância magnética nuclear de ^{13}C	42
4.6.3 Análise elementar	42
4.6.4 Termogravimetria	42
4.6.5 Difractometria de raios X	43
4.7 Determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{zpc})	43
4.8 Estabilidade dos materiais em função do pH	43
4.9 Ensaio de adsorção	44
4.9.1 Influência do pH	44
4.9.2 Cinética de adsorção	45
4.9.3 Isotermas de adsorção	45
4.9.4 Dessorção	45
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1 Caracterização do adsorvente	48
5.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho	48
5.1.2 Ressonância magnética nuclear de ^{13}C	50
5.1.3 Análise elementar	51

5.1.4 Termogravimetria.....	51
5.1.5 Difractometria de raios X	53
5.2 Determinação do ponto de carga zero - pH_{zpc}	54
5.3 Estabilidade dos materiais em função do pH	55
5.4 Espectros eletrônicos na região do UV-visível dos corantes	56
5.5 Ensaio de adsorção.....	59
5.5.1 Influência do pH na adsorção	59
5.5.2 Cinética de adsorção	60
5.5.2.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem	62
5.5.2.2 Modelo cinético de segunda ordem.....	64
5.5.2.3 Modelo cinético de Difusão Intrapartícula	67
5.5.3 Isotermas de adsorção	70
5.5.3.1 Isoterma de Langmuir	73
5.5.3.2 Isoterma de Freundlich.....	75
5.5.4 Estudo termodinâmico	78
5.5.5 Dessorção.....	81
5.5.6 Mecanismo de adsorção.....	83
6 CONCLUSÃO	86
REFERÊNCIAS.....	89



INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos e frequentes, principalmente devido ao crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial. Com estes ingredientes os problemas devido à ação antrópica têm atingido dimensões catastróficas, podendo ser observadas através de alterações na qualidade do solo, ar e água.

Dentro do contexto do controle da poluição ambiental, a eliminação de substâncias químicas tóxicas presentes nos efluentes de produção se apresenta como um dos fatores mais importantes, o que faz com que o estudo de alternativas de tratamento eficientes e de baixo custo seja uma premente necessidade.

Muitas indústrias, tais como as de tintas, têxteis e papel consomem um volume considerável de água. Este fato, associado ao uso de produtos químicos durante a fabricação e coloração de seus produtos, gera uma quantidade considerável de águas poluídas [1,2]. Seus efluentes tóxicos são uma importante fonte de poluição aquática e causam danos consideráveis para as águas receptoras se descartados sem tratamento [3].

No processamento têxtil, uma proporção significativa de corantes orgânicos sintéticos é perdida anualmente em correntes de águas residuais, que eventualmente entram no meio ambiente. Estudos recentes indicam que aproximadamente 12% dos corantes sintéticos são perdidos anualmente durante operações de manufatura e processamento [4,5].

A presença de cor em águas residuárias é um indicador óbvio de poluição das águas. A descarga de corantes no meio ambiente é altamente visível, afeta a estética, a transparência da água e a solubilidade de gases nos corpos receptores, reduzindo também a capacidade de regeneração dos corpos hídricos em função da redução da penetração de luz solar e consequente alteração dos processos de fotossíntese [6].

A remoção de corantes de efluentes têxteis é importante, não só por razões estéticas, mas também porque muitos corantes e seus produtos de degradação são tóxicos para a vida aquática [7], mutagênico e carcinogênico para o ser humano [8,9]. Os efluentes têxteis não tratados adequadamente podem alterar drasticamente a qualidade da água tendo em vista a possibilidade de permanecerem

por cerca de 50 anos no ambiente, o que oferece riscos à estabilidade dos ecossistemas aquáticos, como também à saúde pública [1].

Devido à extrema complexidade e diversidade dos compostos que podem ser encontrados nos efluentes, é que surge uma preocupação constante em desenvolver processos direcionados à aplicação de tratamentos mais adequados [10].

Atualmente, existem diversos métodos que podem ser aplicados na remoção de corantes de efluentes: métodos físicos [11,12], químicos [13,14] ou biológicos [15,16]. Porém, cada um desses métodos apresenta suas limitações tanto técnicas quanto econômicas. A maioria dos métodos físicos ou químicos apresenta a desvantagem do custo elevado, o que dificulta sua implantação.

No presente momento, não existe um processo universal que possa fazer o tratamento adequado, principalmente devido à complexa natureza dos efluentes [17,18]. Na prática, existe uma combinação de diferentes processos para remover esses corantes de águas residuais.

A adsorção tem sido uma das técnicas mais utilizadas em unidades de tratamento de efluentes têxteis, visando à descoloração e apresentando-se como um método de custo relativamente baixo, conforme trabalhos publicados [19,20,21,22,23,24]. Consiste em um processo físico-químico no qual certos componentes de uma fase fluida (gás ou líquido) são transferidos (adsorvidos) para a superfície de um sólido (adsorvente).

De todos os materiais adsorventes, o carvão ativado é o mais popular. Nas últimas décadas ele tem se mostrado atrativo por apresentar alta capacidade de adsorção. Essa capacidade se deve principalmente à sua característica estrutural e sua textura porosa que proporciona uma elevada área superficial, e sua natureza química que pode ser facilmente modificada por tratamento químico, a fim de melhorar suas propriedades. No entanto, apresenta várias desvantagens: é caro, não-seletivo, ineficaz na remoção de corantes dispersos e cubas, e em geral, no final não pode ser reaproveitado [25].

Isto tem levado muitos pesquisadores à procura de adsorventes econômicos. Os subprodutos agrícolas e da indústria florestal podem ser considerados como adsorventes de baixo custo, uma vez que são abundantes na natureza, necessitam de pouco processamento e são muito eficazes. Estes resíduos são substâncias que contêm lignocelulósicos, que são os mais abundantes

complexos orgânicos de carbono na forma de biomassa de planta, constituídos principalmente por celulose, hemicelulose e lignina.

Atualmente a utilização de resíduos agroindustriais como adsorventes para remover corantes têxteis de soluções aquosas é uma prática viável. A literatura apresenta vários trabalhos utilizando materiais de baixo custo como farelo de soja [26], serragem de madeira [27], casca de arroz [28,29], sabugo de milho [30], casca de banana [31], casca de laranja [32], pó da folha de abacaxi [33], mesocarpo do coco babaçu [34] entre outros adsorventes, usados *in natura*, ou com a superfície modificada, para introdução de certos sítios ativos capazes de melhorar a sua eficiência [35].

A bananeira é uma planta generosa, dela tudo pode ser aproveitado: raiz, pseudocaule, folhas, frutos. O Brasil destaca-se entre os principais produtores de banana, ocupando a quarta colocação mundial, atrás somente da Índia, China e Filipinas [36]. A banana é hoje considerada a fruta mais consumida mundialmente, segundo o IBGE [37] a produção nacional de banana alcançou 7,1 milhões de toneladas, cultivados em 514 mil hectares.

A cultura da banana envolve uma questão importante para o meio ambiente: o destino de seus descartes. Após o corte dos cachos da fruta, são geradas toneladas de pseudocaulos (equivalentes ao tronco das árvores frutíferas), na maioria das vezes descartados em aterros e rios onde se oxidam provocando danos ao ambiente local [31]. Trata-se de um material natural praticamente sem custo, abundante e que apresenta capacidades adsorptivas por metal [38] e compostos orgânicos [39].

Uma solução viável ao problema ambiental gerado pelos resíduos agrícolas da bananicultura consiste na aplicação deste resíduo em processos de adsorção de corantes têxteis em águas contaminadas. Desta forma, serão abordados neste trabalho a viabilidade do pseudocaule de bananeira *in natura* e tratado com metanol para a remoção dos corantes têxteis Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol de soluções aquosas.

1.1 Bananeira

A bananeira pertencente à família das Musaceae é uma planta herbácea, com porte de 2,0 - 8,0 m com raízes fibrosas e superficiais. O caule verdadeiro (rizoma) é subterrâneo, as folhas têm bainhas (os pecíolos) que formam camadas sucessivas sobrepostas dando origem a um falso tronco ou pseudocaule (Figura 1) aéreo que só dá fruto uma única vez e morre em seguida, devendo ser cortado imediatamente após a colheita para fortalecer o rizoma, que fornecerá novos brotos.



Figura 1: Bananeira (*Musa ssp*) com suas diversas partes constituintes.

A bananeira é cultivada em todas as regiões tropicais e originária do sudeste da Ásia. Levando-se em consideração o consumo mundial de banana, a quantidade de resíduos gerados a partir da cultura da banana é abundante, sendo que é estimado um valor de 30% de perdas pós colheita no Brasil, sem considerar os resíduos gerados a partir do pseudocaule, engaço, palha e folhas [40]. A produção de matéria seca chega a atingir 10 a 15 t/ha/ano [41], sendo que apenas uma parcela desse resíduo é utilizado como adubo orgânico e uma pequena parte é utilizada na alimentação animal.

Estes resíduos agrícolas, também chamados de recursos de biomassa lignocelulósicos, são definidos como um subproduto do sistema agrícola que incluem palhas, cascas e talos. A composição básica do material lignocelulósico depende do vegetal de origem, da espécie da planta, da região de cultivo, idade e período do ano em que se realiza a colheita do material, dentre outros fatores que a

influenciam. Segundo Noeline et al [42], os percentuais de celulose, lignina e hemicelulose presentes no pseudocaule de bananeira são respectivamente 43,3%, 27,8 e 20,6%, o que confere a este material um forte potencial do seu uso como bioadsorvente contribuindo assim com a preservação do meio ambiente.

1.2 Corantes Têxteis: Turquesa remazol e Violeta brilhante remazol

Corantes têxteis são compostos orgânicos cuja finalidade é conferir a uma certa fibra (substrato) determinada cor, sob condições de processo pré-estabelecidas. Os corantes apresentam dois componentes principais na sua estrutura: o grupo cromóforo, responsável pela cor que absorve a luz solar e o grupo funcional que permite a fixação nas fibras dos tecidos [43].

O Turquesa remazol é um corante reativo quanto ao modo de fixação e possui como base importante a ftalocianina de cobre como grupo cromóforo. As ftalocianinas de cobre são os mais importantes derivados desta classe de corantes. Seu uso comercial de sucesso é baseado em três fatores: um azul brilhante de grande resistência, estabilidade química e excelente solidez à luz [44]. Já o Violeta brilhante remazol é um corante cujo grupo cromóforo é azo, sendo este corante também reativo quanto ao modo de fixação [45]. As Figuras 2 e 3 ilustram a estrutura química dos corantes Turquesa remazol e Violeta brilhante remazol, respectivamente.

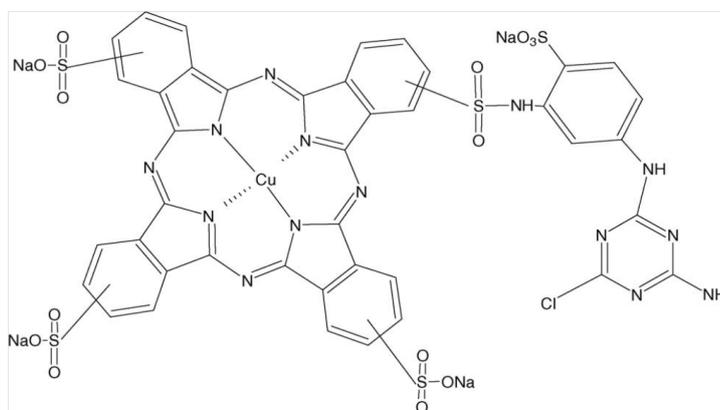


Figura 2: Fórmula estrutural do corante Turquesa remazol.

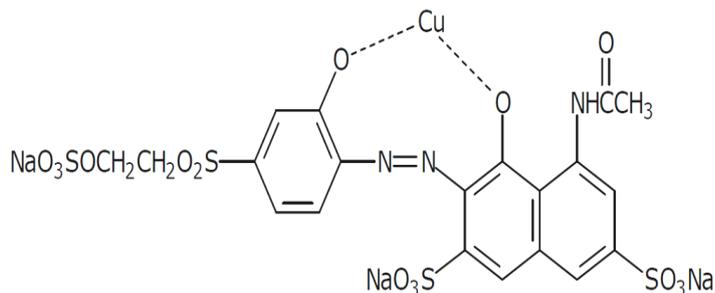


Figura 3: Fórmula estrutural do corante Violeta brilhante remazol.

Estes corantes são amplamente utilizados nas indústrias têxteis para colorir fibras naturais, entretanto, a presença destes corantes nos efluentes e rejeitos industriais é desagradável tanto para o meio ambiente quanto para a saúde da população, pois a estrutura aromática dos corantes têxteis pode gerar propriedades carcinogênicas e mutagênicas.

1.3 Adsorção

De acordo com a literatura, a adsorção em fase líquida é um dos métodos mais populares e eficientes para remoção de poluentes de efluentes. O processo de adsorção sólido-líquido explora a habilidade que certos sólidos têm de concentrar na sua superfície substâncias específicas presentes em soluções aquosas. Dessa forma, os componentes das soluções aquosas podem ser separados. O material inicial a ser adsorvido é o adsorvato, e o material sólido onde ocorre a adsorção é chamado de adsorvente.

O processo é governado por um grande número de interações na região interfacial envolvendo muitas variáveis tais como a solubilidade, a carga superficial do sólido, o pH, a temperatura da solução e a própria estrutura da espécie química que se adsorve [46]. Devido às diferentes forças de interações envolvidas no fenômeno de adsorção, este é comumente distinguido em adsorção física (fisissorção) ou química (quimissorção).

Adsorção física ou adsorção de van de Waals é o resultado de forças intermoleculares de atração relativamente fracas entre as moléculas do sólido e a substância adsorvida. Na adsorção física as moléculas são atraídas para todos os pontos da superfície do sólido e estão apenas limitadas pelo número que se pode

encaixar em cada camada de moléculas adsorvidas, podendo haver várias camadas. Na adsorção química as forças de interação adsorvente/adsorvato são relativamente superiores quando comparadas às forças observadas na adsorção física. Na quimissorção há formação de uma ligação química entre a molécula do adsorvato e a superfície do adsorvente e é caracterizada pela formação de monocamada [47].

1.4 Cinética de adsorção

O estudo cinético de adsorção é muito importante no tratamento de efluentes aquosos, pois fornece informações valiosas sobre o andamento das reações e sobre o mecanismo do processo de adsorção.

Vários modelos foram estudados, para verificar qual é o mecanismo ou etapa limitante em cada processo adsorvativo. Dentre os vários modelos cinéticos, os que serão estudados neste trabalho são: Cinética de pseudo-primeira ordem, Cinética de segunda ordem e Difusão intrapartícula.

Uma análise simples de cinética de adsorção é a equação de pseudo-primeira ordem apresentada na Equação 1 [48].

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (1)$$

Após a integração e aplicação das condições $q_t = 0$, $t = 0$; quando $q_t = q_t$, $t = t$ tem - se a Equação 2 proposta por Lagergren em 1898, para a velocidade de adsorção de um sistema sólido/líquido, baseado na capacidade do sólido. Esta é uma das equações mais usadas para a velocidade de adsorção de soluto em solução líquida.

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (2)$$

Sendo k_1 a constante da taxa de adsorção do modelo pseudo- primeira ordem (min^{-1}), q_e e q_t representam a quantidade adsorvida de corante (mg.g^{-1}) no equilíbrio e no instante de tempo t , respectivamente.

Através da Equação 2, apresentada na forma linearizada, pode-se por meio do gráfico de $\log (q_e - q_t)$ versus t encontrar os valores de q_e e k_1 . Em muitos casos, a equação de pseudo-primeira ordem não apresenta bons ajustes para todo o período de adsorção, então, a equação é geralmente aplicada acima dos 20-30 minutos iniciais do processo de adsorção [49].

Por outro lado, baseada na adsorção de equilíbrio, a equação de segunda ordem pode ser expressa na forma da Equação 3 [50].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Integrando, nos mesmos limites e condições da Equação 2, a Equação 3 pode ser linearizada, obtendo-se a Equação 4.

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

Da equação tem-se k_2 a constante da taxa de adsorção de segunda ordem ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), q_e a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) e q_t a quantidade adsorvida no instante t . Construindo o gráfico t/q_t versus t obtêm-se os valores de q_e e interceptando-se o gráfico pode-se calcular k_2 [51].

Outro modelo sugerido é a difusão intrapartícula. A Equação 5 demonstra a expressão matemática dada por Weber e Morriss [52] para estudar este modelo cinético:

$$q_t = k_{dif} \sqrt{t} + I \quad (5)$$

Na equação, q_t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) representa a quantidade adsorvida em determinados intervalos de tempo, k_{dif} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{1/2}$) é a constante de velocidade de difusão intrapartícula e I é o parâmetro que relaciona o efeito da interface, ou seja, dá informações sobre a espessura do limite camada.

Os valores de k_{dif} e I são obtidos pelos coeficientes angular e linear do plote de q_t versus $t^{1/2}$. Tais gráficos podem apresentar uma multi-linearidade, indicando que duas ou mais etapas limitam o processo de adsorção. A primeira etapa é a adsorção instantânea ou adsorção na superfície externa. A segunda etapa

é o estágio de adsorção gradual onde a difusão dentro da partícula é a etapa limitante. A terceira etapa é o estágio de equilíbrio final, onde a difusão dentro da partícula começa a diminuir, devido a concentrações extremamente baixas do adsorvato na solução [53]. A Equação 5 considera um transporte difusivo onde mostra a fórmula linearizada para calcular o parâmetro da constante da velocidade para difusão dentro da partícula (k_{dif}).

Em todos os casos, a boa qualidade das retas obtidas é dada pelo coeficiente de correlação R^2 .

1.5 Isotermas de adsorção

Isotermas de adsorção representam a relação de equilíbrio entre a concentração de um componente na fase fluida e sua concentração nas partículas adsorvente em uma determinada temperatura.

As isotermas de adsorção fornecem informações sobre como o adsorvente efetivamente adsorverá as impurezas presentes e se a purificação desejada poderá ser obtida. Além disso, pode dar uma estimativa da quantidade máxima de impurezas que será adsorvida e, ainda, é útil na avaliação econômica do uso de um determinado adsorvente na remoção de um contaminante específico durante o tratamento de efluentes [54].

Diversos modelos de isotermas de adsorção são conhecidos, porém os mais comumente aceitos e utilizados para aplicações em tratamento de águas e efluentes são os modelos de Langmuir e Freundlich.

1.5.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é uma isoterma de equilíbrio teórica a qual relaciona a quantidade de soluto adsorvido em uma superfície com a concentração do soluto na solução. É um dos modelos mais simples para representar isotermas de adsorção, e corresponde a um tipo de adsorção altamente idealizada. As considerações básicas do modelo de Langmuir são:

- ✓ A superfície do sólido é constituída por um número finito de sítios de adsorção; nos quais as moléculas se adsorvem;
- ✓ As forças de interação entre as moléculas adsorvidas são desprezíveis;
- ✓ Cada sítio tem capacidade de adsorver apenas uma molécula;
- ✓ Todos os sítios possuem a mesma energia adsortiva;
- ✓ Não existem interações entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos;
- ✓ Para altas concentrações de soluto, a equação prediz uma capacidade de adsorção em monocamada [55].

A capacidade de adsorção em monocamada saturada pode ser representada pela Equação 6 [56]:

$$q_e = \frac{Q_{m\acute{a}x}K_L C_e}{1+K_L C_e} \quad (6)$$

A Equação 6, pode ser expressa na forma linearizada da equação de Langmuir [57], obtendo-se a Equação 7:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_{m\acute{a}x}K_L} + \frac{1}{Q_{m\acute{a}x}}(C_e) \quad (7)$$

Onde q_e é a quantidade adsorvida da espécie no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente (mg.g^{-1}), $Q_{m\acute{a}x}$ representa a quantidade máxima da espécie adsorvida (mg.g^{-1}), K_L é a constante de adsorção de Langmuir relacionada ao equilíbrio químico adsorvato/adsorvente (L.mg^{-1}) e C_e é a concentração de equilíbrio do adsorvato (mg.L^{-1}).

Os parâmetros de Langmuir $Q_{m\acute{a}x}$ e K_L podem ser obtidos através do gráfico do C_e/q_e versus C_e determinados pelos coeficientes angular e linear da reta, correspondentes a $1/Q_{m\acute{a}x}$ e $1/(Q_{m\acute{a}x} K_L)$, respectivamente.

1.5.2 Isoterma de Freundlich

A equação de Freundlich é uma das melhores descrições matemáticas conhecidas do equilíbrio de adsorção. É resultado da suposição de que a adsorção

ocorre em uma superfície heterogênea e não-uniforme, ocorrendo distribuição do calor de adsorção sobre a superfície do adsorvente [58].

A expressão da Isoterma de Freundlich é apresentada na Equação 8:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (8)$$

Onde q_e (mg.g⁻¹) é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente no equilíbrio, K_F (mg.g⁻¹) e n são as constantes de Freundlich relacionadas à capacidade de adsorção e a intensidade de adsorção, respectivamente e C_e (mg.L⁻¹) é a concentração de equilíbrio [59].

A forma linear da isoterma de Freundlich pode ser escrita como mostra a Equação 9:

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \quad (9)$$

Os valores de K_F e n podem ser obtidos através do gráfico linear de $\log q_e$ em função de $\log C_e$, onde o coeficiente angular é igual a $1/n$ e o coeficiente linear igual à $\log K_F$.

1.6 Termodinâmica de adsorção

A estimativa dos parâmetros termodinâmicos da adsorção é importante, pois permite determinar se o processo é espontâneo, exotérmico ou endotérmico e se o adsorvente tem alta afinidade pelo adsorvato. Além disso, esses parâmetros podem fornecer informações relativas à heterogeneidade da superfície do adsorvente e se o processo envolve adsorção física ou química.

Os cálculos termodinâmicos foram realizados utilizando as Equações 10, 11, 12 e 13 [60].

$$\Delta G^\circ_{ads} = \Delta H^\circ_{ads} - T \cdot \Delta S^\circ_{ads} \quad (10)$$

$$\Delta G^\circ_{ads} = -RT \ln K_{eq} \quad (11)$$

$$\ln K_{eq} = \frac{\Delta S_{ads}}{R} - \frac{\Delta H_{ads}}{RT} \quad (12)$$

$$K_{eq} = \frac{q_e}{q_e^{m\acute{a}x} - q} \frac{1}{C_{eq}} \quad (13)$$

Onde q_e é a quantidade adsorvida (mg.g^{-1}), C_{eq} é a concentração de equilíbrio do adsorvato (mg.L^{-1}), K_{eq} é a constante de equilíbrio em temperaturas definidas, T é a temperatura em Kelvin, R é constante dos gases ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$). Quando são conhecidos os valores da constante de equilíbrio de adsorção em diferentes temperaturas pode-se construir o gráfico ΔG^0 versus $1/T$, que fornece uma relação linear, com coeficiente angular $(-\Delta H^0_{\text{ads}}/R)$ e coeficiente linear $(\Delta S^0_{\text{ads}}/R)$ desta forma, podem-se determinar os valores de ΔH^0 e ΔS^0 do sistema.

Valores negativos para ΔG^0 acompanhados de valores positivos para ΔS^0 indicam que o processo de adsorção é espontâneo e que o adsorvente tem afinidade pelo adsorvato. Além disso, valores positivos para ΔS^0 sugerem um aumento da entropia na interface sólido/líquido com mudanças estruturais no adsorvato e no adsorvente [61]. Em relação à ΔH^0 valores negativos confirmam a natureza exotérmica do processo, enquanto valores positivos indicam que o processo é endotérmico. Em um processo exotérmico a adsorção do componente em estudo diminui com a temperatura, enquanto que em um processo endotérmico ocorre o contrário [62].



REVISÃO DA LITERATURA

2 REVISÃO DA LITERATURA

Atualmente está disponível na literatura uma variedade de estudos que utilizam diversos tipos de materiais lignocelulósicos na adsorção de corantes têxteis. O objetivo dos pesquisadores é estabelecer condições ótimas de adsorção, tentar resolver os problemas gerados pelos efluentes contendo corantes que são lançados sem tratamento e dar uma finalidade a essa biomassa rica em celulose, hemicelulose e lignina que são descartadas no meio ambiente. Esses biomateriais podem ser utilizados *in natura* ou com a superfície modificada com o objetivo de melhorar sua eficiência.

A maioria dos trabalhos analisa alguns parâmetros importantes que influenciam na adsorção, tais como: pH, granulometria, velocidade de agitação, concentração inicial da solução, tempo de equilíbrio, temperatura e quantidade de adsorvente a ser usado no processo. A Tabela 1 resume alguns parâmetros apresentados na literatura, contudo vale ressaltar a dificuldade de comparação da eficiência dos diferentes materiais para a finalidade proposta, em função das diferentes condições experimentais empregadas.

Um fator de grande importância para a adsorção de corantes é o pH, sendo discutido na maioria dos artigos de adsorção relatados na literatura [2], uma vez que a eficiência dos processos de adsorção é fortemente dependente do pH do meio, pois afeta a carga superficial do adsorvente e o grau de ionização de diferentes poluentes interferindo significativamente no processo de adsorção [63]. A maioria dos lignocelulósicos utilizados na adsorção de corantes aniônicos tem a melhor taxa de remoção em pH ácido (pH 1 e 2), este fato pode estar associado a semelhanças entre vários materiais lignocelulósicos utilizados *in natura* de apresentarem valores de pH_{zpc} (ponto de carga zero) em torno de 4,1-6,7 o que comprova que em valores de pH's abaixo do pH_{zpc} a superfície do adsorvente está carregada positivamente favorecendo a atração eletrostática com os ânions dos corantes.

Através do estudo cinético podemos determinar o tempo de equilíbrio e a velocidade em que ocorre a adsorção. Há vários relatos divulgados na comunidade científica acerca destes parâmetros, contudo diversos tempos de equilíbrio são encontrados na adsorção de corantes por materiais lignocelulósicos, desde equilíbrios que foram atingidos rapidamente [64,65,34] e outros que necessitaram de

um longo período para que o equilíbrio fosse alcançado [66,67,68], mostrando que este parâmetro depende da natureza do material adsorvente e da espécie de corante utilizada.

A partir da revisão da literatura, observa-se que os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e segunda ordem são os mais utilizados. Estes modelos promovem uma explicação simples e satisfatória para representar a ordem global da reação. Embora a grande maioria dos dados cinéticos seja melhor representada pelo modelo de segunda ordem [69,70,71,72], observa-se que as cinéticas de adsorção podem envolver diferentes mecanismos, geralmente de difusão, o que faz com que alguns autores apontem este modelo como um dos envolvidos no processo de adsorção, salientando as diversas etapas envolvidas até que se dê o equilíbrio do sistema [66,73,70].

Embora na literatura exista vários modelos de isotermas de adsorção, os de Langmuir e Freundlich são os mais comumente utilizados para descrever o mecanismo de adsorção, talvez pela simplicidade dos modelos e pela facilidade do ajuste dos dados experimentais as equações empregadas. Na verdade esses modelos não dizem muita coisa acerca do mecanismo de adsorção, devido a natureza complexa dos materiais lignocelulósicos. O modelo de Langmuir se ajusta satisfatoriamente aos dados experimentais de muitos sistemas, apesar da heterogeneidade dos adsorventes, enquanto que alguns trabalhos comprovam a participação simultânea do modelo Langmuir e Freundlich, apontando a presença do processo de quimissorção e fisissorção [73,74,75]. A temperatura é um dos fatores importantes em sistemas de adsorção, podendo afetar a solubilidade do adsorvato, a agitação das moléculas, entre outros fatores que podem favorecer o processo de adsorção. A literatura relata vários trabalhos que estudaram este parâmetro, no entanto, dependendo do tipo de adsorvente e do corante estudado, podem ser observados processos de remoção de corante que são influenciados positivamente [65,71,76] ou negativamente [77,78,34] pelo aumento da temperatura. Desta forma observa-se que a influência da temperatura deve ser estudada em particular para cada caso. Não há uma regra que possa explicar, sem exceções, o mecanismo de retenção de corantes uma vez que muitos fatores, tais como o pH, a solubilidade, características texturais e químicas da superfície adsorvente são influenciadas pela temperatura.

Como podemos observar na Tabela 1, a literatura relata poucas aplicações do pseudocaule de bananeira na adsorção, portanto é de fundamental interesse pesquisar o potencial deste material na remoção desses poluentes, especificadamente corantes têxteis.

Tabela 1: Aplicação de materiais lignocelulósicos na remoção de corantes têxteis reportados na literatura.

Adsorvente	Adsorvato	pH _{zpc}	pH	Cinética		Equilíbrio		Parâmetros termodinâmicos			Ref.
				t _{eq} (min)	Modelo	q _{exp} (mg.g ⁻¹)	Modelo	ΔG ⁰	ΔH ⁰	ΔS ⁰	
Pinha	Ácido Black 26	NRE	2,0	20	Segunda ordem	55,0	Langmuir	-	+	+	MAHMOODI et al [65]
	Verde 25					30,0					
	Azul 7					31,0	Freundlich				
Casca da castanha-do-pará	Carmim índico	NRE	NRE	NRE	Segunda ordem	1,09	Langmuir	-	-	-	BRITO et al [77]
Folhas de Kiri japonês	Laranja ácido 52	NRE	2,0	180	Segunda ordem	10,5	Langmuir/ Temkin	+	-	-	DENIZ e SAYGIDEGER, [78]
Pó de juta	Vermelho congo	NRE	7,0	60	Difusão intrapartícula	35,7	Langmuir/ Freundlich	NRE	NRE	NRE	PANDA et al [73]
	Rodomina B					87,7					
Casca de durian	Verde ácido 25	NRE	2,0	480	Segunda ordem	63,3	Langmuir	NRE	NRE	NRE	HAMEED e HAKIMI, [66]
Casca de soja	Vermelho direto 80 C.I	NRE	2,0	60	Segunda ordem	178,6	Langmuir	NRE	NRE	NRE	ARAMI et al [26]
	Vermelho direto 81 C.I					120,5					
	Azul ácido direto 92 C.I					114,9	BET				
	Vermelho ácido 14 C.I					109,9	Freundlich				

Tabela 1: Continuação.

Adsorvente	Adsorvato	pH _{zpc}	pH	Cinética		Equilíbrio		Parâmetros termodinâmicos			Ref.
				t _{eq} (min)	Modelo	q _{exp} (mg.g ⁻¹)	Modelo	ΔG ⁰	ΔH ⁰	ΔS ⁰	
Casca de laranja	Vermelho direto 23	NRE	NRE	15	Segunda ordem	10,7	Langmuir	NRE	NRE	NRE	ARAMI et al [64]
	Vermelho direto 80					21,0					
Casca de amendoim	Amaranto	NRE	2,0	2160	Pseudo primeira ordem	14,9	Langmuir/ Freundlich	NRE	NRE	NRE	GONG et al [67]
	Amarelo-sol					14,0					
	Verde rápido					15,6					
Palha de coco	Violeta ácido	NRE	NRE	120	Pseudo-primeira ordem	1,6	Freundlich	NRE	NRE	NRE	NAMASIVAYAM et al [79]
	Azul brilhante			220		16,6					
Casca de laranja	Violeta ácido 17	NRE	2,0	80	Pseudo-primeira ordem	19,2	Langmuir/ Freundlich	NRE	NRE	NRE	SIVARAJ et al [75]
Mesocarpo de coco	Vermelho remazol	6,1	2,0	480	Segunda ordem	3,97	Langmuir	NRE	NRE	NRE	MONTEIRO, [68]
	Violeta remazol					7,28					
Casca de arroz	Vermelho remazol 5R	5,3	2,0	60	Segunda-ordem	10,2	Langmuir	NRE	NRE	NRE	COSTA et al [69]
Mesocarpo de coco verde	Turquesa remazol	4,1	2,0	90	Segunda ordem	60,2	Langmuir	-	+	+	SOUZA, [70]
	Azul remazol			60		80,6			-		

Tabela 1: Continuação.

Adsorvente	Adsorvato	pH _{zpc}	pH	Cinética		Equilíbrio		Parâmetros termodinâmicos			Ref.
				t _{eq} (min)	Modelo	q _{exp} (mg.g ⁻¹)	Modelo	ΔG ⁰	ΔH ⁰	ΔS ⁰	
Casca de algodoeiro	Preto remazol B	NRE	1,0	300	Segunda ordem	35,7	Langmuir	-	+	+	TUNÇ et al [71]
Caule de algodoeiro						50,9					
Mesocarpo do coco babaçu	Azul remazol R160	6,7	1,0	30	Segunda ordem	1,3	Freundlich	-	-	-	VIEIRA et al [34]
	Rubi S2G					3,2					
	Vermelho remazol 5R					1,0					
	Violeta brilhante remazol 5R					1,0					
	Verde oliva indantreno					0,9					
Fibra de casca de coco modificado (acetilação da hidroxila e esterificação da carboxila)	Amarelo ácido 99	NRE	2,0	210	Segunda ordem	442,1	Langmuir/ Freundlich	NRE	NRE	NRE	KHAN et al [72]
Raiz do aguapé tratado com (HNO ₃)	Turquesa remazol	3,3	2,0	150	Segunda ordem	95,0	Sips	-	+	+	HOLANDA, [76]
Caule do aguapé tratado (HNO ₃)		3,1				82,0					
Folha do aguapé tratado (HNO ₃)		3,4				94,0					

Tabela 1: Continuação.

Adsorvente	Adsorvato	pH _{zpc}	pH	Cinética		Equilíbrio		Parâmetros termodinâmicos			Ref.
				t _{eq} (min)	Modelo	q _{exp} (mg.g ⁻¹)	Modelo	ΔG ⁰	ΔH ⁰	ΔS ⁰	
Serragem de madeira modificado anidrido succínico	Violeta brilhante remazol 5R	6,4	2,0	90	Segunda ordem	41,2	Freundlich	NRE	NRE	NRE	PINTO, [80]
Mesocarpo de coco modificado com brometo de hexadeciltrimetilamônio	Vermelho direto 12 B	NRE	2,0	100	Segunda ordem	76,3	Langmuir	-	+	+	SURESHKUMAR e NAMASIVAYAM, [81]
Palha de trigo esterificado com ácido cítrico	Azul metileno	NRE	4,0	300	Segunda ordem	312,5	Langmuir	-	+	+	GONG et al [82]
	Cristal violeta					227,3					
Casca de arroz modificado com etilenodiamina	Laranja reativo 16	NRE	4,0	60	Segunda ordem	60,2	Langmuir/ Freundlich	NRE	NRE	NRE	ONG et al [74]
Pseudocaule de bananeira	Azul remazol	NRE	2,0	60	Segunda ordem	90,0	Freundlich	NRE	NRE	NRE	SILVA et al [83]
Resíduo de banana	Azul de metileno	NRE	2,0	210	Segunda ordem	243,9	Langmuir	NRE	NRE	NRE	HAMEED et al [31]
Resíduo de banana	Vermelho direto	NRE	3,0	70	Pseudo-primeira ordem	5,92	Langmuir/ Freundlich	NRE	NRE	NRE	NAMASIVAYAM et al [84]
	Azul brilhante			100		4,42					

NRE – não realizou estudo



OBJETIVOS

3 OBJETIVOS

3.1 Geral

Estudar a capacidade de adsorção do pseudocaule de bananeira *in natura* e tratado com metanol na remoção dos corantes têxteis Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol.

3.2 Específicos

- ✓ Tratar a superfície do adsorvente e caracterizar o material quanto a sua composição e estabilidade térmica;
- ✓ Realizar estudos de estabilidade química dos adsorventes em função do pH;
- ✓ Determinar o ponto de carga zero dos adsorventes (pH_{zpc});
- ✓ Estudar a influência do pH no processo de adsorção;
- ✓ Realizar estudo cinético de adsorção, utilizando equações de pseudo-primeira e segunda ordem, assim como o modelo de difusão intrapartícula;
- ✓ Realizar estudos de isotermas de adsorção (em diferentes temperaturas) e verificar a adequação aos modelos de Langmuir e Freundlich;
- ✓ Tratar soluções de corantes têxteis com o adsorvente estudado em diferentes temperaturas, e avaliar a eficiência da remoção da cor, bem como calcular os parâmetros termodinâmicos de adsorção;
- ✓ Realizar estudo de dessorção dos corantes.



PARTE EXPERIMENTAL

4 PARTE EXPERIMENTAL

Os procedimentos adotados para a realização desse trabalho, bem como os equipamentos e materiais utilizados estão descritos a seguir.

4.1 Reagentes e soluções

Todos os reagentes: cloreto de potássio (Isofar), ácido clorídrico (Merck), hidróxido de sódio (Isofar), metanol (Merck), foram de grau analítico e utilizados sem purificações prévias. As soluções foram preparadas empregando-se água destilada.

4.2 Preparação do adsorvente (pseudocaule de bananeira)

O pseudocaule de bananeira utilizado como adsorvente nos experimentos foi obtido na zona rural de Coqueiro – Estiva (São Luis - MA). O material foi seco em estufa a 60°C e triturado em moinho de facas modelo Wiley, da De Leo. Em seguida, o material foi submetido a sucessivas lavagens com água destilada com o intuito de dissolver matéria solúvel em água e maximizar o número de sítios livres na superfície do material adsorvente. Após a etapa de lavagem o material foi seco em estufa a 60°C por 48 horas e em seguida peneirado para obtenção da granulometria entre $0,088 < x < 0,177$ mm. Uma parte desse material foi utilizada *in natura* e a outra separada para posterior tratamento com metanol.

4.3 Tratamento do adsorvente

Os experimentos realizados para tratamento do pseudocaule de bananeira foram conduzidos seguindo a metodologia descrita na literatura [85,86], onde 1g do material foi colocado em um balão de vidro, contendo 1,7 mols de metanol (P.A) e 7,4 mmol de HCl concentrado. O sistema foi vedado e mantido aquecido em um banho de glicerina a 60°C sob agitação constante por 48 horas. Após esse tempo o material foi filtrado e lavado varias vezes com água destilada,

seco em estufa e peneirado (granulometria entre $0,088 < x < 0,177$ mm). O produto obtido a partir do tratamento com metanol passou a ser chamado de BTM.

4.4 Os adsorvatos

Os corantes têxteis Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol utilizados nesse trabalho foram cedidos pela Indústria Toalhas de São Carlos, localizada na cidade de São Carlos, no Estado de São Paulo e foi produzido pela companhia DyStar que não especifica a pureza.

4.5 Determinação das concentrações

As concentrações dos corantes foram determinadas por espectrofotometria no UV-visível, monitorando-se a absorvância nos comprimentos de onda de cada corante de acordo com a Lei de Lambert-Beer [87]. Utilizou-se células de quartzo de caminho ótico igual a 1 cm e um Espectrofotômetro UV-visível Shimadzu modelo 2550.

4.6 Caracterização dos adsorventes

Os materiais *in natura* (BIN) e tratado (BTM) foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{13}C no estado sólido, difratometria de raios-X, termogravimetria e análise elementar. Todas as caracterizações foram realizadas no Instituto de Química da UNICAMP.

4.6.1 Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia no infravermelho visa determinar as frequências vibracionais dos grupos funcionais presentes na biomassa, e dessa forma avaliar

qualitativamente a presença de grupos na superfície do material. Os espectros de infravermelho foram obtidos utilizando um espectrofotômetro FTIR da marca Bomem-Hartmann & Braun, modelo MB-séries, com transformada de Fourier, utilizando-se pastilha KBr com 1 % de amostra. O espectro de leitura variou na faixa entre 4000 e 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} .

4.6.2 Ressonância magnética nuclear de ^{13}C

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) do núcleo de ^{13}C no estado sólido foram obtidos no espectrômetro Bruker AC300, utilizando a técnica de polarização cruzada com rotação do ângulo mágico (CP/MAS), com tempo de contato de 3 minutos. O tempo de repetição foi de 3 segundos e a frequência utilizada foi de 4 KHz e um rotor de 7 mm.

4.6.3 Análise elementar

As análises elementares fornecem dados referentes a porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio nos biomateriais. Esta análise é uma importante ferramenta no estudo de eventuais alterações ocorridas em polímeros orgânicos, pois permite quantificar em relação ao polímero inicial, as mudanças nas proporções C, H e N. O instrumento utilizado foi o aparelho de análise elementar modelo PE 2400 da Perkin Elmer.

4.6.4 Termogravimetria

Através das curvas termogravimétricas podemos inferir sobre o conteúdo dos biomateriais, além de determinar a resistência à degradação térmica e deste modo verificar as diferenças entre a biomassa *in natura* e tratada, ou seja, constatando a resposta do material ao tratamento. As análises termogravimétricas foram realizadas em uma termobalança, modelo 9900 da DuPont, numa faixa de

temperatura de 25 a 1000°C. As análises foram realizadas em atmosfera de ar, com fluxos dinâmicos de gás e taxas de aquecimento de 10°C min⁻¹.

4.6.5 Difractometria de raios X

Os difratogramas foram obtidos no difratômetro da Shimadzu modelo XRD7000. A voltagem utilizada foi de 40 kV, corrente de 30 mA, utilizando Cu como fonte de radiação (CuK α , $\alpha = 154,06$ pm) e varredura padrão de 5 a 50°.

4.7 Determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{zpc})

Os pontos de carga zero dos adsorventes (pseudocaule de bananeira *in natura* e tratado) foram determinados através do método da adição de sólidos [88], onde foram adicionados 25 mL de solução 0,1 mol.L⁻¹ de KCl em uma série de erlenmeyers ajustando o pH com HCl ou NaOH para uma faixa de 1 a 12. O pH inicial de cada solução foi medido e anotado. Em seguida adicionaram-se 100 mg do material em cada erlenmeyer e deixou-se sob agitação constante por 24 horas. Após esse tempo de contato a mistura foi filtrada e o pH final foi medido. A diferença entre o pH inicial e final foi calculado ($\Delta\text{pH} = \text{pH}_i - \text{pH}_f$) e feito o gráfico de ΔpH em função de pH_i . O valor onde ΔpH for zero é chamado pH no ponto de carga zero (pH_{zpc}).

4.8 Estabilidade dos materiais em função do pH

Para avaliar a estabilidade do pseudocaule de bananeira *in natura* (BIN) e tratado (BTM) em diversas condições de pH (1,0 - 12,0), amostras de 100 mg dos adsorventes foram colocadas em contato com 25 mL de soluções de KCl 0,1 mol.L⁻¹, cujos pH's foram previamente ajustados com HCl ou NaOH. As alterações nas soluções em função da extração de compostos do adsorvente foram monitoradas por espectrofotometria eletrônica.

4.9 Ensaio de adsorção

As soluções dos corantes têxteis utilizadas para os experimentos de adsorção foram preparadas pela dissolução do corante em solução aquosa de KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ com o objetivo de manter a força iônica do sistema.

Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada, a partir da agitação mecânica de erlenmeyers de 250 mL contendo 100 mg dos materiais (BIN e BTM) suspensos em 25 mL de solução do corante. Após o processo de adsorção a suspensão foi centrifugada e realizou - se a determinação da concentração do corante por espectrofotometria eletrônica na região do UV-visível. Todos os ensaios foram realizados sob agitação constante em temperatura de 25°C . A quantidade adsorvida q (mg.g^{-1}), foi determinada de acordo com a Equação 14 [89].

$$q = \frac{(C_i - C_f) V}{m} \quad (14)$$

Onde C_i e C_f (mg.L^{-1}) correspondem à concentração inicial e final dos corantes, respectivamente; m (g) equivale à massa do adsorvente; V (L) ao volume da solução dos corantes utilizada e q (mg.g^{-1}) é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente.

4.9.1 Influência do pH

Foram realizados estudos variando o pH inicial das soluções do corante para verificar o efeito deste parâmetro na adsorção. Amostras de 100 mg dos materiais foram colocadas em contato com 25 mL de solução do corante sob agitação constante, na concentração de 150 mg.L^{-1} ($\mu = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; KCl), cujo pH foi variado entre 1 e 6. O ajuste das soluções foram realizados com adição de soluções $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de HCl ou NaOH. Após o tempo de contato de 24 horas, as suspensões foram centrifugadas e uma alíquota do sobrenadante foi extraída para determinação da quantidade de corante remanescente por espectroscopia molecular na região do visível.

4.9.2 Cinética de adsorção

Conhecido o pH ótimo de adsorção, ou seja, o pH onde a adsorção é mais favorável, o mesmo procedimento foi utilizado para o estudo cinético. O pH da solução foi ajustado para o pH ótimo de adsorção variando-se o tempo de contato no intervalo de 1 a 300 minutos para o corante Violeta brilhante remazol e 1 a 600 minutos para o corante Turquesa remazol, nas concentrações de 150 e 1000 mg.L⁻¹ para obtenção do tempo de equilíbrio. As cinéticas obtidas a 25°C foram adequadas aos modelos cinéticos pseudo-primeira ordem, segunda ordem e difusão intrapartícula.

4.9.3 Isotermas de adsorção

Da mesma forma descrita anteriormente foram obtidas as curvas de adsorção, porém variando-se as concentrações dos corantes de 100 a 1000 mg.L⁻¹ nas temperaturas de 10, 25, 40 e 55°C em pH ótimo de adsorção e no tempo de equilíbrio. Os dados experimentais foram adequados aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich.

4.9.4 Dessorção

Para realização do estudo de dessorção, 100 mg do adsorvente foi primeiramente saturado com 25 mL de solução aquosa de 1000 mg.L⁻¹ dos corantes em pH ótimo de adsorção, a temperatura de 25°C, sob agitação constante e nos respectivos tempo de equilíbrio para cada corante em estudo. Após o tempo de equilíbrio o adsorvente foi filtrado e seco a 60°C. Dessa forma, o ensaio de dessorção foi realizado misturando-se 100 mg do adsorvente saturado com solução 0,1 mol.L⁻¹ de KCl em pH 8. Após o tempo de equilíbrio as amostras foram centrifugadas e retiradas alíquotas para análise da concentração de corante dessorvido presente na fase fluida. A análise foi feita mediante leitura da

absorbância em espectrofotômetro. O percentual da quantidade dessorvida foi calculada através da Equação 15 [90].

$$Dessorção (\%) = \frac{C_{des}}{C_{ads}} \times 100 \quad (15)$$

Onde C_{des} e C_{ads} (mg.L^{-1}) são as concentrações da solução de corante dessorvido e adsorvido, respectivamente.



RESULTADOS E DISCUSSÃO

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do adsorvente

5.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho

A espectrofotometria na região do infravermelho faz parte do conjunto de técnicas analíticas mais comumente utilizadas quando se deseja identificar grupos específicos, ou seja, possibilita avaliar a presença de grupos na superfície do material. A Figura 4 mostra o espectro do pseudocaule de bananeira *in natura* (BIN) e tratado com metanol (BTM).

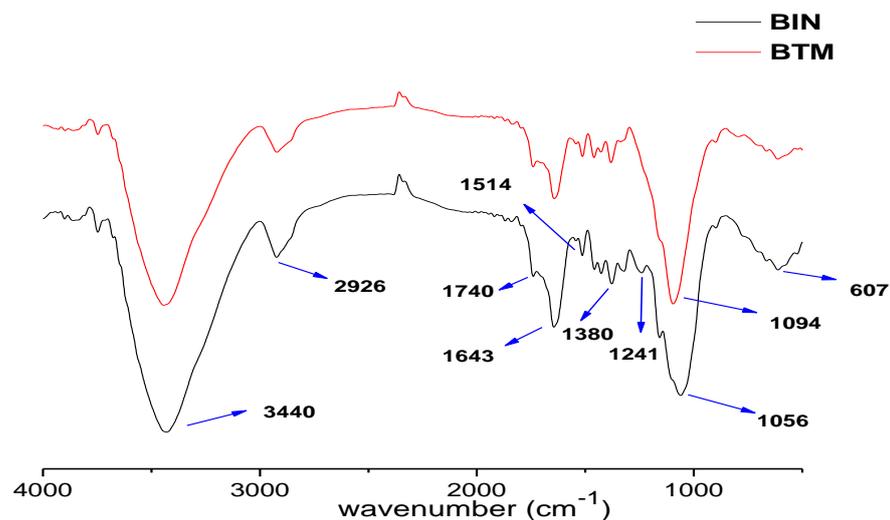


Figura 4: FT-IR do pseudocaule de bananeira (*Musa ssp.*) *in natura* (BIN) e tratado (BTM).

Como observa-se na Figura 4, os espectros dos materiais apresentam bandas características de materiais como celulose e materiais lignocelulósicos reportados na literatura [91] e não se diferem quanto à natureza dos grupos funcionais. A Tabela 2 resume as principais atribuições referentes aos espectros de infravermelho, onde apresentam bandas intensas na região de 3200 a 3600 cm⁻¹ que está relacionada à vibração do estiramento do grupo OH. A banda que vai de 2900 a 3000 cm⁻¹ compreende ao estiramento ν (C-H) de grupos metílicos e metilênicos comuns em estruturas de materiais lignocelulósicos. A banda em 1740 cm⁻¹ é

atribuída ao estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$ de carbonilas típicas de grupos cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos. A flexão em 1643 cm^{-1} pode ser atribuída à água absorvida. O estiramento em 1514 cm^{-1} refere-se às vibrações $\nu(\text{C}=\text{C})$ em anéis aromáticos. Em 1380 cm^{-1} ocorre deformação no plano $\delta(\text{C}-\text{H})$ por vibração e em 1241 cm^{-1} refere-se ao estiramento $\nu(\text{C}-\text{O})$. A forte banda em 1056 cm^{-1} corresponde à vibração do estiramento $\nu(\text{C}-\text{O})$ que também confirma a presença da lignina na superfície dos materiais e a banda em torno de 607 cm^{-1} representa a flexão de grupos OH fora do plano [92,93,94].

Tabela 2: Principais bandas características no espectro de infravermelho para o aguapé *in natura* (BIN) e tratado (BTM).

Grupo funcional	Modo vibracional	Nº de onda (cm^{-1})	
		BIN	BTM
O-H	Estiramento	3440	3439
C-H	Estiramento	2926	2924
(C=O)	Estiramento do grupo carboxílico	1740	1740
H ₂ O	Flexão da água adsorvida	1643	1643
(C=C)	Vibração do estiramento	1514	1514
(C-H)	Deformação por vibração	1380	1380
C-O	Estiramento	1241	-
	Vibração do estiramento	1056	1094
O-H	Deformação fora do plano	607	604

Analisando ambos os espectros observa-se que não correu diferenças significativas na superfície do adsorvente BTM. O material tratado apresentou uma redução na intensidade dos picos em 3439 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} , 1643 cm^{-1} e 1094 cm^{-1} . Essa mesma característica de redução dos picos apresentadas no FT-IR foi relatada por MEMON et al [86], onde o mesmo utilizou a casca da banana tratada com metanol para remoção de Cd (II).

5.1.2 Ressonância magnética nuclear de ^{13}C

O espectro de RMN do pseudocaule de bananeira *in natura* e tratado está ilustrado na Figura 5, onde observamos todos os sinais que representam os deslocamentos químicos atribuídos aos seis carbonos correspondentes a unidade monomérica da celulose.

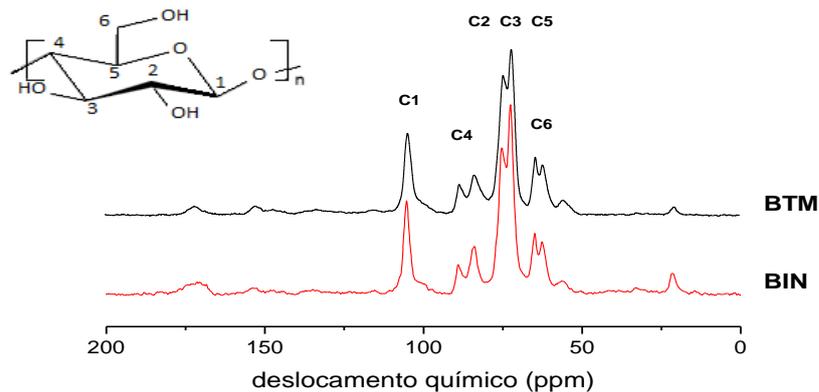


Figura 5: Espectro de RMN de ^{13}C do pseudocaule de bananeira *in natura* (BIN) e tratado (BTM).

Os sinais observados apresentaram semelhança em relação a materiais celulósicos. O pico em 105 ppm é atribuído ao carbono C1 que apresenta maior deslocamento por estar ligado a dois átomos de oxigênio. Os sinais em 84 ppm e 82 ppm referem-se ao carbono C4 de celulose, sendo estes responsáveis pela ligação 1,4'- β - glicosídica [95,96]. Em seguida encontram-se os picos intensos em 71 e 75 ppm referentes aos carbonos C2, C3 e C5 que são carbonos secundários, ligados a hidroxilas e grupos - CH. Já os picos em 62 ppm (amorfo) e 64 ppm (cristalino) são atribuídos ao carbono C6 em regiões de baixa cristalinidade [97]. O sinal em 22 ppm refere-se aos grupos metila pertencentes à lignina e os picos em 172 ppm são atribuídos à carbonila de éster ou ácidos carboxílicos presentes nos materiais.

Comparando os espectros de RMN observamos que o material BTM não apresentou mudança significativa com o tratamento, correu apenas uma pequena redução de intensidade dos picos na região estudada. Melo [98] relata que espectros de RMN de ^{13}C derivados de celulose quando recebem algum tratamento ou

modificação mostram uma relação entre o desaparecimento ou diminuição dos picos relacionados à cristalinidade.

5.1.3 Análise elementar

Através da análise elementar é possível determinar as quantidades de carbono, hidrogênio e nitrogênio na matriz, assim como avaliar se o tratamento alterou as proporções de tais constituintes. Os percentuais obtidos através da análise elementar são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3: Percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio para o bioadsorvente pseudocaule de bananeira *in natura* e tratado com metanol.

Adsorvente	C %	H %	N %
BIN	37,06	5,41	0,42
BTM	43,75	5,97	0,26

De acordo com os dados apresentados observa-se um aumento nos percentuais de C e H em relação ao material tratado, o que não foi observado para o nitrogênio que teve uma redução do seu percentual após tratamento. Isso pode ser justificado pelo fato de que o tratamento ocorreu na presença de metanol (CH₃OH), o que comprova o aumento no percentual de C e H, bem como a eficiência do tratamento com a introdução de sítios ativos na superfície do material.

5.1.4 Termogravimetria

As curvas termogravimétricas desempenham papel importante na determinação da estabilidade térmica dos materiais estudados, além de fornecerem dados quantitativos quanto à efetividade das perdas de massa em função da temperatura. As curvas de TG e DTG estão apresentadas na Figura 6.

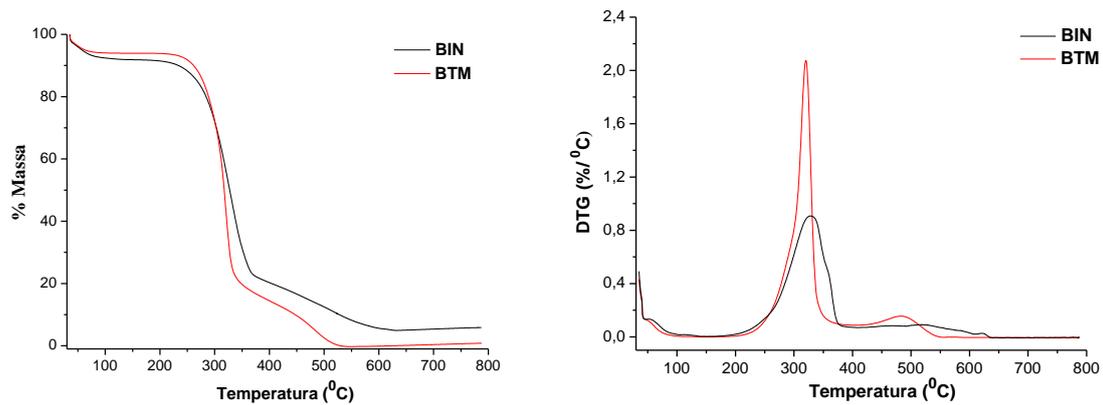


Figura 6: Curva de TG e DTG para os biossorventes *in natura* (BIN) e tratado (BTM) em atmosfera de ar.

Como podemos observar nas curvas termogravimétricas os materiais exibiram três estágios distintos de decomposição térmica: o primeiro estágio (~100°C) dessa decomposição pode ser atribuído à liberação de água fisicamente adsorvida na superfície, o segundo (220-370°C) e terceiro estágio (370-550°C) são devidos a decomposição de material orgânico. Essas zonas de perda de massa estão associadas à complexidade dos materiais lignocelulósicos os quais são constituídos de celulose, hemicelulose e lignina. A hemicelulose e celulose se decompõem na faixa de temperatura inferior a 370 °C, diferindo de uma espécie de biomassa para outra. A decomposição da lignina inicia-se aproximadamente em 200°C ocorrendo de forma paralela a decomposição da hemicelulose e celulose, porém a baixa taxa de degradação da lignina nessa temperatura aumenta a sua resistência a decomposição, resultando em uma perda de massa mais acentuada em temperaturas acima de 370°C. Desta forma a terceira etapa refere-se a decomposição de parte da lignina existente no material [92;99].

A Tabela 4 apresenta os percentuais de perda de massa referentes às curvas termogravimétricas dos materiais em estudo.

Tabela 4: Percentuais de decomposição térmica para o bioadsorvente pseudocaule de banana *in natura* e tratado com metanol.

Adsorvente	Perda de massa (%)		
	1ª etapa (~100°C)	2ª etapa (220-370°C)	3ª etapa (370-550°C)
BIN	8	67	17
BTM	6	73	19

Observamos que os biomateriais apresentaram comportamento semelhante no que diz respeito à decomposição térmica, permanecendo estáveis até a temperatura aproximadamente de 200 °C. Acima dessa temperatura observou-se maior perda de massa referente à decomposição de material lignocelulósico.

5.1.5 Difractometria de raios X

A difratometria de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, permitindo identificá-los mediante comparação com estruturas cristalinas já conhecidas, determinando se o material é amorfo ou cristalino. A Figura 7 mostra os difratogramas dos materiais em estudo, onde observamos que apresenta espectro típico de material celulósico, tendo picos principais e secundários em 2θ iguais a 16° e 22° respectivamente em ambos os materiais [100].

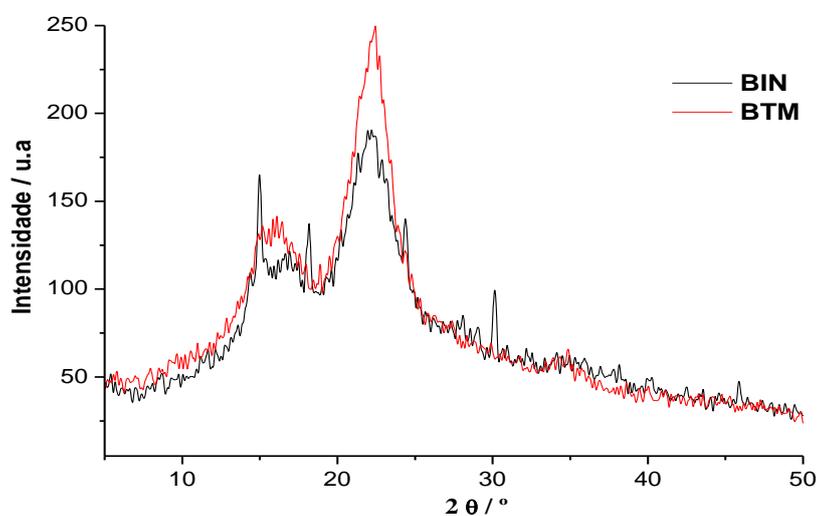


Figura 7: Difratograma do bioadsorvente *in natura* (BIN) e tratado (BTM).

O pico principal é tomado como indicativo da presença de celulose altamente organizada, enquanto o pico secundário corresponde à estrutura polissacarídica que é menos organizada. Analisando os difratogramas observa-se que com o tratamento ocorreu um pequeno aumento na intensidade do pico principal e secundário, indicando um possível aumento na cristalinidade do material [85]. Isso não significa dizer que o material tratado deixou de ser amorfo, pois a literatura relata que picos de difração largos sugerem baixa cristalinidade dos materiais [101].

5.2 Determinação do ponto de carga zero - pH_{zpc}

A determinação do ponto de carga zero (pH_{zpc}) de um material é um parâmetro importante a ser considerado quando se estuda fenômenos de superfície como a adsorção. Isso porque ele fornece informações úteis sobre o comportamento de cargas na superfície do adsorvente em função do pH do meio. O ponto de carga zero representa o valor do pH no qual o número de cargas positivas é igual ao número de cargas negativas, resultando em um sólido com superfície eletricamente neutra. A Figura 8 apresenta o gráfico da variação do ΔpH em função do pH inicial para os adsorventes *in natura* (BIN) e tratado (BTM).

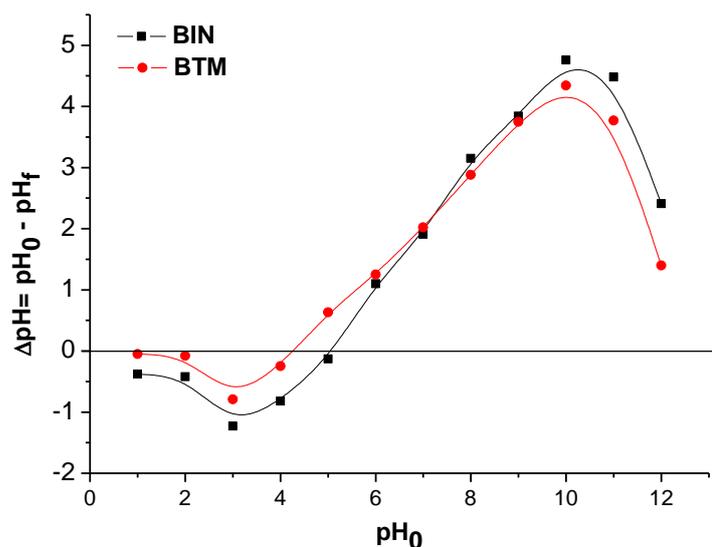


Figura 8: Ponto de carga zero do pseudocaule de bananeira *in natura* (BIN) e tratado (BTM).

Podemos observar que o pH_{zpc} do material *in natura* pode ser estimado em 5,1 e do material tratado em 4,3. Isso significa dizer que em sistemas que apresentam soluções com pH abaixo do pH_{zpc} , os sítios superficiais do sólido estarão protonados e a superfície do material carregada positivamente com íons H^+ favorecendo a adsorção de espécies aniônicas, enquanto que em sistemas com valores de pH acima do pH_{zpc} a superfície está carregada negativamente com íons OH^- favorecendo a adsorção de espécies catiônicas.

Estes valores de pH_{zpc} para o material *in natura* estão bem próximos de outros materiais lignocelulósicos reportados na literatura como o próprio pseudocaule de bananeira *in natura* (5,7) [83], serragem (5,2) [102], gramas *P. notatum* (4,6) [103] e casca de arroz (5,3) [69].

Os materiais tratados com reagentes de caráter ácido apresentaram valores de pH_{zpc} similares ao valor do pseudocaule de bananeira tratado com metanol como foi relatado por Noeline et al. [42], onde o pH_{zpc} do tronco da bananeira *in natura* era de 6,6 quando tratado com uma mistura de ácido sulfúrico e metanol teve seu pH_{zpc} reduzido para 5,0. Segundo Janos et al [104] a serragem de madeira *in natura* apresentou pH_{zpc} igual a 5,3 e após tratamento com ácido clorídrico teve seu pH_{zpc} reduzido para 4,0. Dessa forma podemos observar que a diminuição no valor do ponto de carga zero do biomaterial tratado é um indicativo de alterações sofridas na superfície do adsorvente, pelo aumento no número de sítios de protonação.

5.3 Estabilidade dos materiais em função do pH

Com o objetivo de verificar se os materiais em estudo são estáveis em relação ao pH ou se sofrem extração dos seus componentes, liberando substâncias para o meio, foram realizados estudos da estabilidade dos adsorventes em função do pH. A Figura 9 ilustra o comportamento da absorbância do material *in natura* (BIN) e tratado (BTM) respectivamente, em diferentes pH's, onde podemos observar que em ambos os materiais ocorre deslocamento de bandas no sentido de maiores comprimento de ondas à medida que há um aumento de pH, sugerindo um aumento no grau de extração de compostos em função do caráter mais básico da solução, ou seja, a extração é bastante pronunciada em meio alcalino.

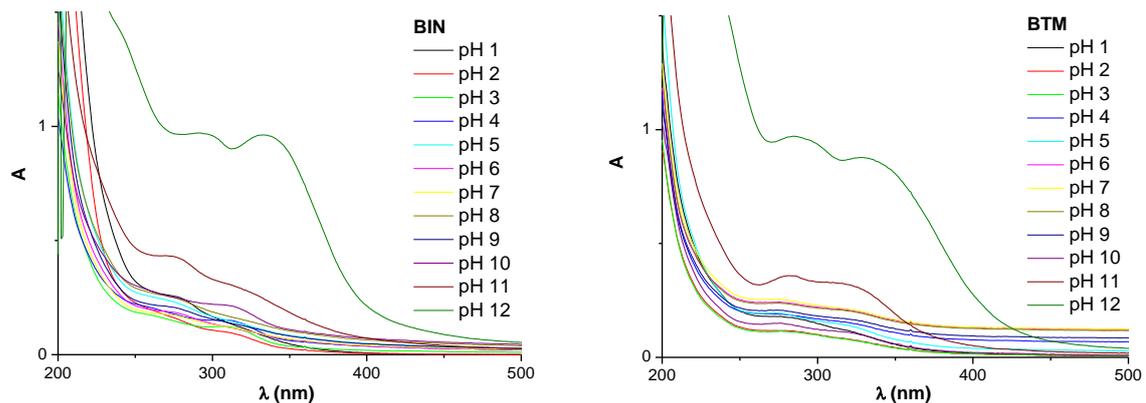


Figura 9: Espectros eletrônicos na região do UV - visível das soluções de vários pH's após 24 horas de contato com 100 mg do pseudocaule de bananeira *in natura* (BIN) e tratado (BTM).

Estes extrativos removidos em função do pH do meio geralmente são taninos e diversos compostos fenólicos. Com o tratamento era de se esperar uma melhora no grau de extração tendo em vista que alguns extrativos são solúveis em solventes orgânicos. Um menor grau de extrativos foi observado em meio ácido, desta forma o estudo do pH foi restrito aos pH's entre 1,0 e 6,0.

5.4 Espectros eletrônicos na região do UV-visível dos corantes

Espectros eletrônicos na região do UV-visível foram utilizados para a determinação das concentrações dos corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol nos experimentos de adsorção. Para a determinação das absortividades dos corantes, foram feitas curvas analíticas no comprimento de onda mais adequado em função do pH. A Figura 10 ilustra o perfil dos espectros eletrônicos obtidos em pH 2,0 para estes corantes, sendo que as curvas nos demais pH's apresentaram comportamento semelhante.

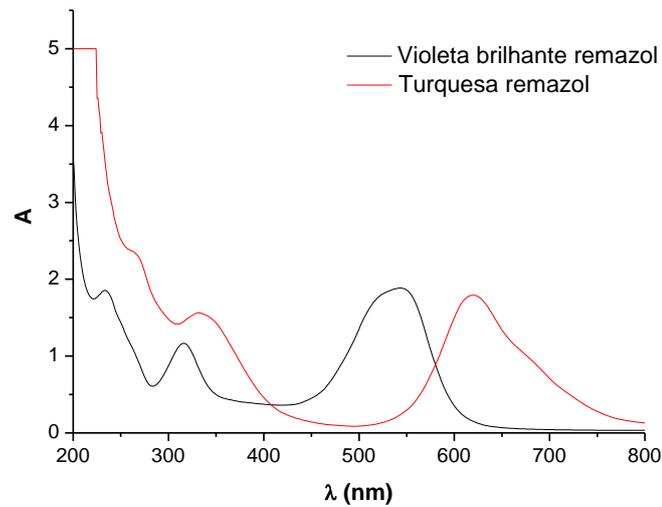


Figura 10: Espectros eletrônicos na região do UV-visível para os corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol, $C = 150 \text{ mg.L}^{-1}$ e $\text{pH} = 2,0$.

Considerando que cada corante possui um comprimento de onda específico, as bandas em 540 e 625 nm foram utilizadas como referência para calcular as absorvidades dos corantes Violeta e Turquesa, respectivamente.

A Figura 11 ilustra os perfis das curvas analíticas em meio ácido, pH variando entre 1,0 e 6,0 para os corantes em estudo, os quais fornecem o coeficiente angular que corresponde ao coeficiente de absorvidade molar, utilizados no cálculo de obtenção da concentração dos corantes através das absorbâncias medidas no comprimento de onda específico de cada corante.

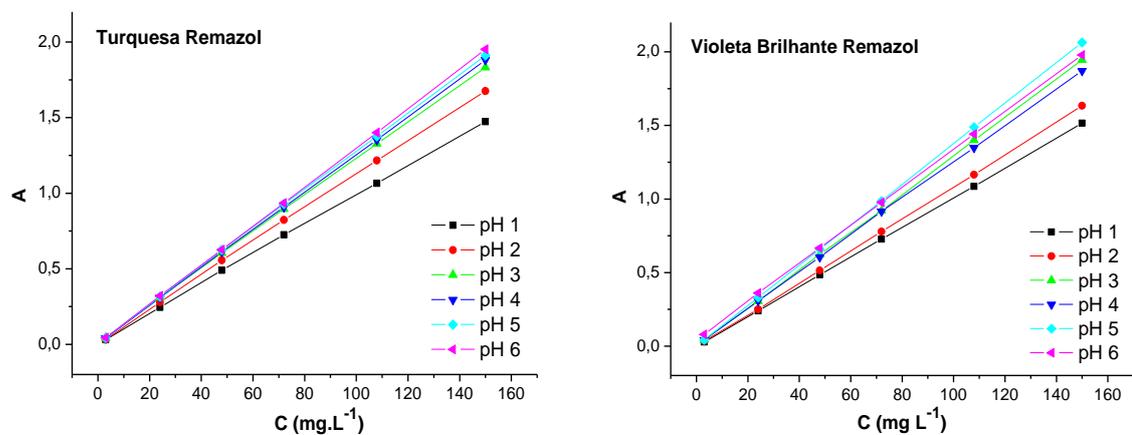


Figura 11: Curvas analíticas dos corantes Turquesa remazol e Violeta brilhante remazol em meio ácido, $C = 3 \text{ a } 150 \text{ mg.L}^{-1}$ e temperatura de 25°C .

Os coeficientes, as respectivas equações das retas em todos os pH's, assim como os coeficientes de regressão linear se encontram listados nas Tabelas 5 e 6 para os corantes Turquesa e Violeta, respectivamente. A determinação da concentração de cada corante foi realizada de acordo com a Lei de Lambert – Beer [87].

Tabela 5: Valores das absorvidades, equações da reta e coeficiente de regressão linear do corante Turquesa remazol ($\lambda_{\max} = 625 \text{ nm}$) em função do pH.

Turquesa remazol			
pH	Absortividade ($\text{L.mg}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	Equação da reta	R²
1	0,00979	$y = 0,01074 + 0,00979.x$	0,9998
2	0,01115	$y = 0,01082 + 0,01115.x$	0,9998
3	0,01214	$y = 0,01614 + 0,01214.x$	0,9999
4	0,0125	$y = 0,00715 + 0,0125.x$	1,0000
5	0,01268	$y = 0,0101 + 0,01268.x$	1,0000
6	0, 01295	$y = 0, 0052 + 0, 01295.x$	1,0000

Tabela 6: Valores das absorvidades, equações da reta e coeficiente de regressão linear do corante Violeta brilhante remazol ($\lambda_{\max} = 540 \text{ nm}$) em função do pH.

Violeta brilhante remazol			
pH	Absortividade ($\text{L.mg}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	Equação da reta	R²
1	0,01011	$y = -0,00243 + 0,01011.x$	1,0000
2	0,0109	$y = -0,00655 + 0,0109.x$	0,9999
3	0,01296	$y = -0,00239 + 0,01296.x$	0,9999
4	0,01243	$y = 0,00898 + 0,01243.x$	0,9999
5	0,01376	$y = -2,89439.10^{-4} + 0,01376.x$	1,0000
6	0,01291	$y = 0,04589 + 0,01291.x$	1,0000

5.5 Ensaio de adsorção

5.5.1 Influência do pH na adsorção

O pH é um importante fator controlador do processo de adsorção, pois afeta a carga superficial do adsorvente interferindo significativamente no processo de adsorção. Visando encontrar o pH mais adequado para remoção dos corantes em estudo, avaliou-se a influência deste parâmetro no processo de interação dos corantes com os biomateriais *in natura* e tratado. A Figura 12 mostra os percentuais de remoção dos corantes Violeta e Turquesa, onde é possível observar que o aumento do pH não favorece o aumento do percentual de remoção, por outro lado em baixos valores de pH ocorre uma maior protonação da superfície dos materiais favorecendo a adsorção.

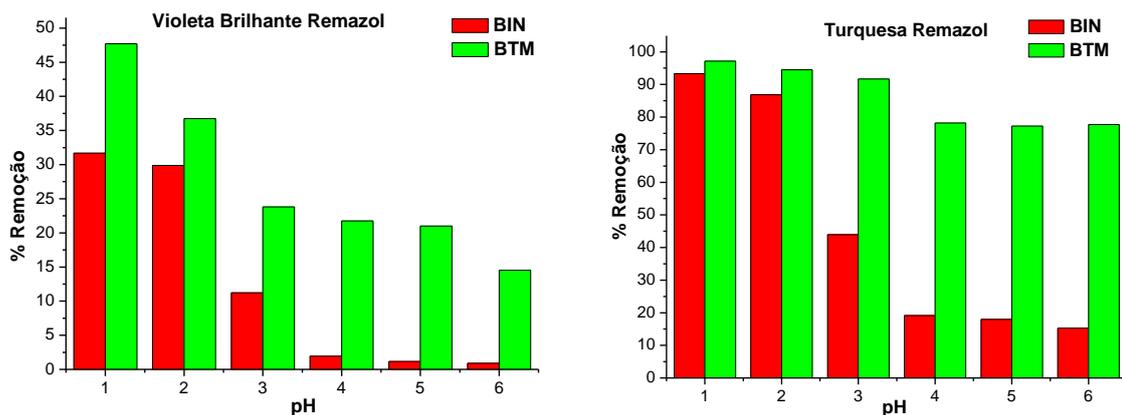


Figura 12: Percentual de remoção dos corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol pelo pseudocaule de bananeira *in natura* (BIN) e tratado (BTM), concentração do corante 150 mg.L^{-1} , tempo de agitação de 24 horas e temperatura de 25°C .

Na Figura 12 observamos que na condição de pH 1,0 e 2,0 ocorre os maiores percentuais de remoção dos corantes tanto para o material *in natura* (BIN) e tratado (BTM). Em pH 1,0 a máxima quantidade adsorvida do corante Violeta foi de 32% para o BIN e de 48% para o BTM. Já os percentuais de remoção do corante Turquesa também em pH 1,0 foram 93% e 97%, para o BIN e BTM, respectivamente.

Este fenômeno pode ser explicado a partir da determinação do ponto de carga zero dos materiais *in natura* (5,1) e tratado (4,3), onde confirmou-se que a adsorção dos corantes é favorável em meio ácido, pois ambos os corantes são da classe de corantes aniônicos, quando dissociados em meio aquoso formam íons carregados negativamente. Como já vimos, valores de pH inferiores ao pH_{zpc} indicam que a carga superficial está positiva devido ao aumento da protonação da superfície do adsorvente, favorecendo a adsorção de corantes aniônicos como é o caso dos corantes em estudo [105].

Entretanto é interessante ressaltar que o tratamento do pseudocaulo de bananeira com metanol melhorou significativamente a adsorção nos pH's 3,0 a 6,0 evidenciando que além da atração eletrostática existem outros processos de interações envolvidos na adsorção dos corantes, uma vez que era de se esperar uma diminuição da capacidade de remoção nesses pH's. Esse fato pode estar associado a eficiência do tratamento com a introdução de novos sítios ativos na superfície do adsorvente que podem estar interagindo em outros pontos existentes na estrutura dos corantes envolvendo forças de London, forças de van der Waals e ligações de hidrogênio, isso evidencia o aumento na capacidade de remoção dos corantes em pH's superior ao pH_{zpc} do material tratado.

5.5.2 Cinética de adsorção

No processo de adsorção é necessário um tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato para que o sistema entre em equilíbrio. Além disso, o equilíbrio de um sistema de adsorção é uma condição prévia essencial para a aplicação de modelos matemáticos no estudo cinético do processo [106]

As Figuras 13 e 14 representam as cinéticas obtidas para os corantes Violeta e Turquesa na matriz *in natura* (BIN) e tratada (BTM). Analisando as Figuras observa-se que o tempo necessário para o sistema atingir equilíbrio foram 120 e 300 minutos para os corantes Violeta e Turquesa, respectivamente no material BIN e BTM nas duas concentrações estudadas.

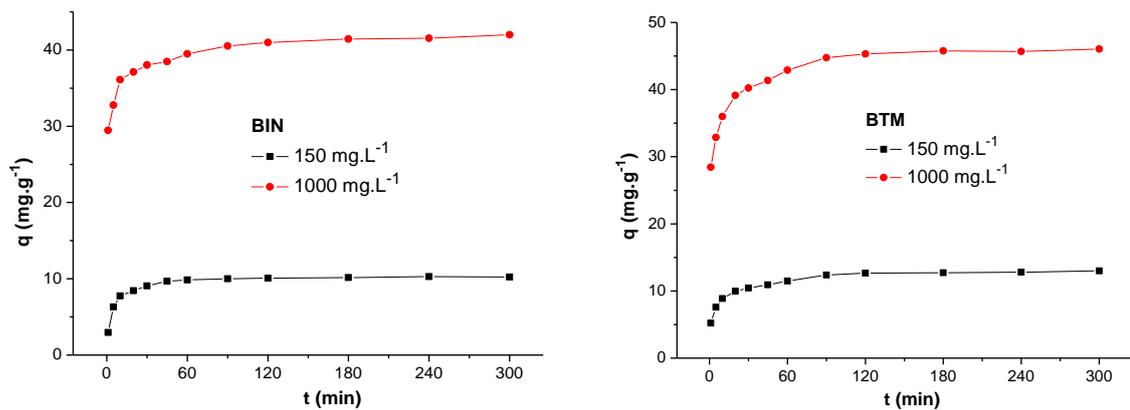


Figura 13: Cinética de adsorção do corante Violeta brilhante remazol utilizando o pseudocaule de bananeira *in natura* (BIN) e tratado (BTM), concentração inicial do corante: 150 mg.L⁻¹ e 1000 mg.L⁻¹, pH = 2,0.

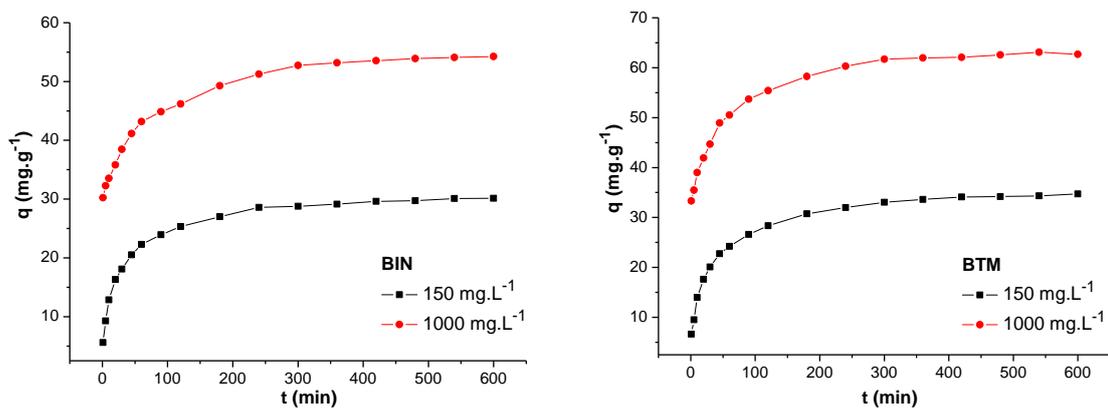


Figura 14: Cinética de adsorção do corante Turquesa remazol utilizando o pseudocaule de bananeira *in natura* (BIN) e tratado (BTM), concentração inicial do corante: 150 mg.L⁻¹ e 1000 mg.L⁻¹, pH = 2,0.

Estudos utilizando materiais lignocelulósicos reportados na literatura apresentaram tempo de equilíbrio próximo aos encontrados neste trabalho como os realizados por Bhattacharyya e Sharma [107] usando folhas de Neem na adsorção do corante aniônico vermelho congô, onde o tempo de equilíbrio do sistema foi de 300 minutos. Tunç e colaboradores [71] utilizaram resíduos da plantação de algodão na adsorção do corante Preto remazol B onde o tempo necessário para atingir a saturação da superfície foi de 300 minutos. Resíduos de banana também foram utilizados na adsorção do corante catiônico azul de metileno por Hameed e colaboradores [31] onde a saturação da superfície é atingida por volta de 210 a 270 minutos dependendo da concentração utilizada.

Por outro lado, é interessante ressaltar as limitações desta comparação em função das diferentes condições experimentais, tais como: tamanho da partícula, pH da solução, temperatura, concentração inicial do adsorvato, velocidade de agitação, propriedades e estruturas do corante entre outros fatores que influenciam no processo de adsorção.

Com o objetivo de investigar o mecanismo e a etapa limitante em cada processo de adsorção, os resultados obtidos foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, segunda ordem e difusão intrapartícula.

5.5.2.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem tem sido bastante utilizado para descrever a cinética de adsorção de reações químicas na interface sólido/solução. De acordo com este modelo o processo de interação adsorvato/adsorvente pode ser descrito pela equação linearizada de pseudo-primeira ordem, através da equação de Lagergren.

As Figuras 15 e 16 ilustram as regressões lineares dos dados experimentais do modelo cinético de pseudo-primeira ordem na adsorção dos corantes Violeta e Turquesa utilizando o pseudocaule de bananeira *in natura* (BIN) e tratado (BTM).

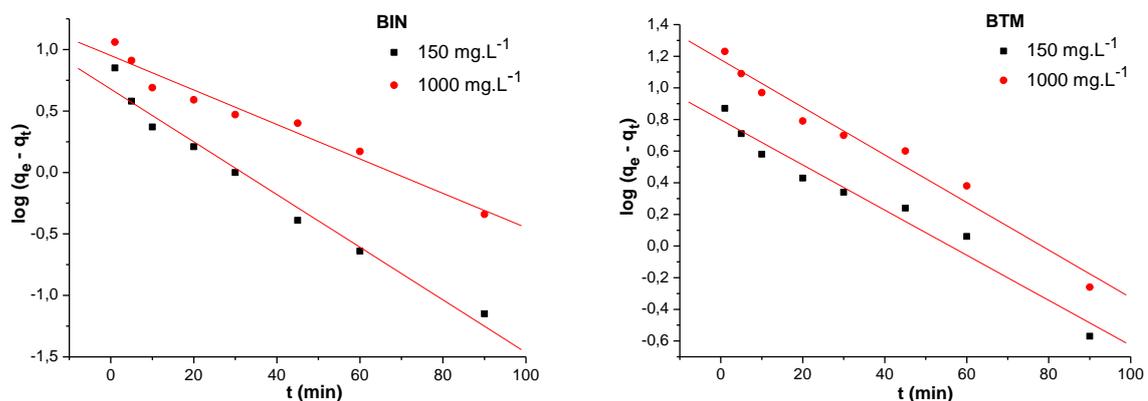


Figura 15: Modelo cinético de pseudo-primeira ordem para o processo de adsorção do corante Violeta brilhante remazol pelo pseudocaule de bananeira *in natura* (BIN) e tratado (BTM), nas concentrações de 150 e 1000 mg.L⁻¹.

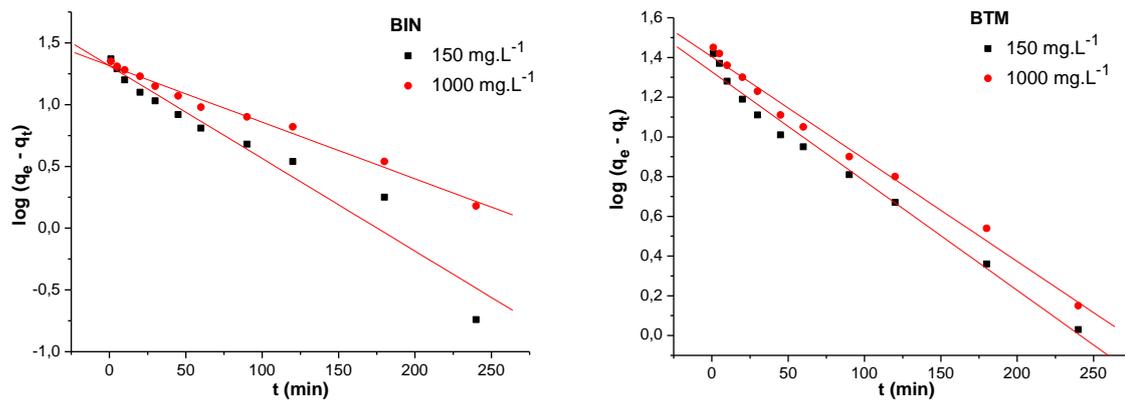


Figura 16: Modelo cinético de pseudo-primeira ordem para o processo de adsorção do corante Turquesa remazol pelo pseudocaule de bananeira *in natura* (BIN) e tratado (BTM), nas concentrações de 150 e 1000 mg.L⁻¹.

Observa-se nas Figuras que os dados experimentais não se ajustam de forma linear a reta, resultando em baixo coeficiente de correlação linear para ambos os corantes nas matrizes estudadas, como é apresentado na Tabela 7.

Tabela 7: Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem para o processo de adsorção dos corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol pelo pseudocaule de bananeira *in natura* (BIN) e tratado (BTM).

Violeta brilhante remazol					
Adsorvente	C (mg.L ⁻¹)	$q_{e,exp}$ (mg.g ⁻¹)	$q_{e,cal}$ (mg.g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	R ²
BIN	150	10,08	4,77	$4,94 \times 10^{-2}$	0,9773
BTM		12,65	6,26	$3,27 \times 10^{-2}$	0,9640
BIN	1000	40,98	8,92	$3,22 \times 10^{-2}$	0,9618
BTM		45,30	15,08	$3,47 \times 10^{-2}$	0,9715
Turquesa remazol					
Adsorvente	C (mg.L ⁻¹)	$q_{e,exp}$ (mg.g ⁻¹)	$q_{e,cal}$ (mg.g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	R ²
BIN	150	28,77	20,62	$1,73 \times 10^{-2}$	0,9495
BTM		33,05	21,28	$1,27 \times 10^{-2}$	0,9858
BIN	1000	52,75	20,72	$1,05 \times 10^{-2}$	0,9888
BTM		61,70	25,31	$1,19 \times 10^{-2}$	0,9897

Os resultados de $q_{e,cal}$ (mg.g⁻¹) apresentados na Tabela 7 afastaram-se nitidamente dos dados obtidos de $q_{e,exp}$ (mg.g⁻¹) em todos os casos estudados. Portanto, os resultados sugerem que o sistema adsorativo em estudo não obedece a

uma cinética de reação de pseudo-primeira ordem, ou seja, este modelo não é favorável para descrever o fenômeno de adsorção dos corantes nas matrizes estudadas. Desta forma, visando melhor caracterizar os adsorventes quanto ao processo cinético realizou-se posteriormente o estudo do modelo cinético de segunda ordem.

5.5.2.2 Modelo cinético de segunda ordem

O modelo cinético de segunda ordem também tem sido bastante utilizado para entender o mecanismo de adsorção de adsorvatos em fase líquida. As Figuras 17 e 18 apresentam as cinéticas de adsorção referentes ao modelo de segunda ordem obtida para os corantes Violeta e Turquesa, respectivamente onde se observa que para ambos os corantes a cinética de segunda ordem apresentou excelente linearidade nas duas concentrações estudadas. Os parâmetros referentes ao modelo cinético de segunda ordem são apresentados na Tabela 8.

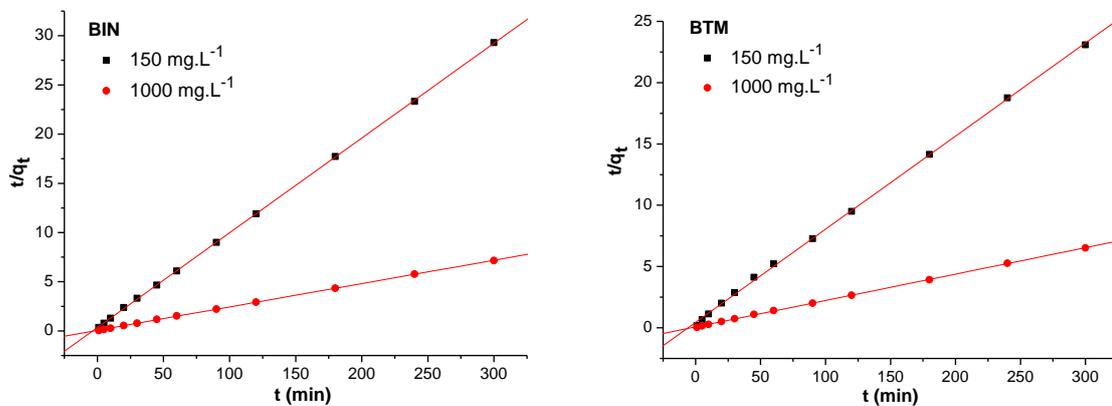


Figura 17: Modelo cinético de segunda ordem para o processo de adsorção do corante Violeta brilhante remazol pelo pseudocaule de bananeira *in natura* (BIN) e tratado (BTM), nas concentrações de 150 e 1000 mg.L⁻¹.

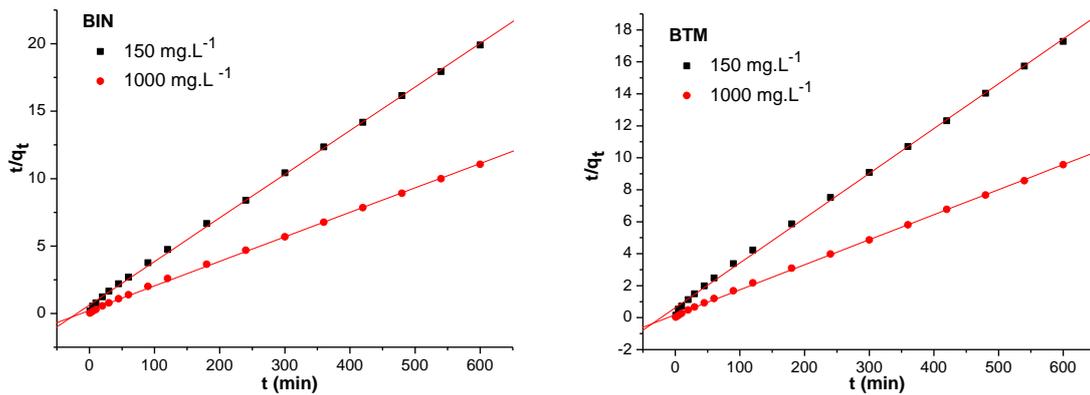


Figura 18: Modelo cinético de segunda ordem para o processo de adsorção do corante Turquesa remazol pelo pseudocaule de bananeira *in natura* (BIN) e tratado (BTM), nas concentrações de 150 e 1000 mg.L⁻¹.

Tabela 8: Parâmetros cinéticos de segunda ordem para o processo de adsorção dos corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol pelo pseudocaule de bananeira *in natura* (BIN) e tratado (BTM).

Violeta brilhante remazol					
Adsorvente	C (mg.L ⁻¹)	$q_{e,exp}$ (mg.g ⁻¹)	$q_{e,cal}$ (mg.g ⁻¹)	k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²
BIN	150	10,08	10,38	$2,93 \times 10^{-2}$	0,9999
BTM		12,65	13,16	$1,41 \times 10^{-2}$	0,9995
BIN	1000	40,98	42,12	$9,50 \times 10^{-3}$	0,9998
BTM		45,30	46,43	$6,69 \times 10^{-3}$	0,9998
Turquesa remazol					
Adsorvente	C (mg.L ⁻¹)	$q_{e,exp}$ (mg.g ⁻¹)	$q_{e,cal}$ (mg.g ⁻¹)	k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²
BIN	150	28,77	30,91	$1,95 \times 10^{-3}$	0,9992
BTM		33,05	35,68	$1,49 \times 10^{-3}$	0,9989
BIN	1000	52,75	55,07	$1,56 \times 10^{-3}$	0,9991
BTM		61,70	63,86	$1,48 \times 10^{-3}$	0,9994

A partir dos resultados apresentados na Tabela 8 podemos observar que o modelo cinético de segunda ordem representou satisfatoriamente a cinética, pois apresentou melhores resultados de R². Este resultado também pode ser confirmado pelos valores de $q_{e,cal}$ (mg.g⁻¹) estarem próximos dos valores de $q_{e,exp}$ (mg.g⁻¹) em todos os sistemas estudados.

Comparando os valores de k_2 obtidos nos ensaios cinéticos de adsorção dos corantes em estudo, observa-se uma rápida cinética de adsorção para o corante Violeta, pois quanto maior o valor de k_2 mais rápida será a cinética de sorção, o contrário foi observado para corante Turquesa que apresentou valores de k_2 menores em relação ao corante Violeta justificando maior tempo para o sistema atingir o equilíbrio.

O modelo cinético de segunda ordem é muito citado na literatura por diversos autores e como foi visto se aplicou muito bem aos sistemas estudados. A Tabela 9 mostra os parâmetros cinéticos de vários materiais lignocelulósicos utilizados na adsorção dos corantes Violeta e Turquesa registrados na literatura que também seguiram o modelo de segunda ordem.

Tabela 9: Parâmetros cinéticos de segunda ordem reportados na literatura em relação à adsorção dos corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol em diferentes adsorventes.

Corante: Violeta brilhante remazol						
Parâmetros cinéticos de segunda ordem						
Adsorvente	T(°C)	pH	k_2 (g.mg⁻¹.min⁻¹)	t_{eq} (min)	R²	Ref
Quitosana		6	$2,2 \times 10^{-2}$		0,9995	
Quitosana modificada/ pirocatecol	28	3	$4,1 \times 10^{-3}$	20	0,9987	CHAVES, [108]
Quitosana modificada/ óleo de girassol		8	$1,7 \times 10^{-3}$		0,9979	
Mesocarpo de coco verde	25	2	$2,58 \times 10^{-1}$	480	0,9996	MONTEIRO, [68]
Serragem de madeira			$2,42 \times 10^{-1}$		1	
Serragem de madeira modificada/ anidrido succínico	25	2	$8,30 \times 10^{-3}$	90	0,9990	PINTO, [80]

Tabela 9 Continuação

Corante: Turquesa remazol						
Parâmetros cinéticos de segunda ordem						
Adsorvente	T(°C)	pH	k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	t_{eq} (min)	R ²	Ref
Quitosana		6	$6,03 \times 10^{-1}$		0,9961	
Quitosana modificada/ pirocatecol	28	3	$7,13 \times 10^{-1}$	10	0,9961	CHAVES, [108]
Quitosana modificada/ óleo de girassol		8	$1,44 \times 10^{-2}$		0,9975	
Mesocarpo do coco verde	30	2	$6,03 \times 10^{-3}$	90	0,9990	SOUZA, [70]
Raízes do aguapé tratado (HNO ₃)			$4,21 \times 10^{-3}$		0,9943	
Caule do aguapé tratado (HNO ₃)	25	2	$2,83 \times 10^{-3}$	150	0,9936	HOLANDA, [76]
Folhas do aguapé tratado (HNO ₃)			$5,18 \times 10^{-3}$		0,9985	

De maneira geral conclui-se que o modelo cinético de segunda ordem é adequado para descrever o processo de adsorção em questão, porém, por meio de um estudo detalhado dos ensaios cinéticos, é possível identificar o estágio que controla o processo de adsorção. Este estudo é feito por meio da aplicação do modelo de difusão intrapartícula aos dados de cinética obtidos experimentalmente.

5.5.2.3 Modelo cinético de Difusão Intrapartícula

Cinéticas de adsorção são normalmente controladas por diferentes mecanismos, geralmente de difusão [109]. O modelo de difusão intrapartícula é utilizado para identificar as etapas envolvidas durante o fenômeno de adsorção. As etapas previstas para o processo de adsorção dos corantes estão ilustradas nas Figuras 19 e 20. Os gráficos de q_t versus $t_{1/2}$ dos resultados experimentais obtidos

mostram uma linearidade dos pontos, confirmando que a difusão intrapartícula está envolvida no mecanismo de adsorção dos sistemas estudados e que todas as cinéticas obtidas mostram que o mecanismo de adsorção acontece em três estágios.

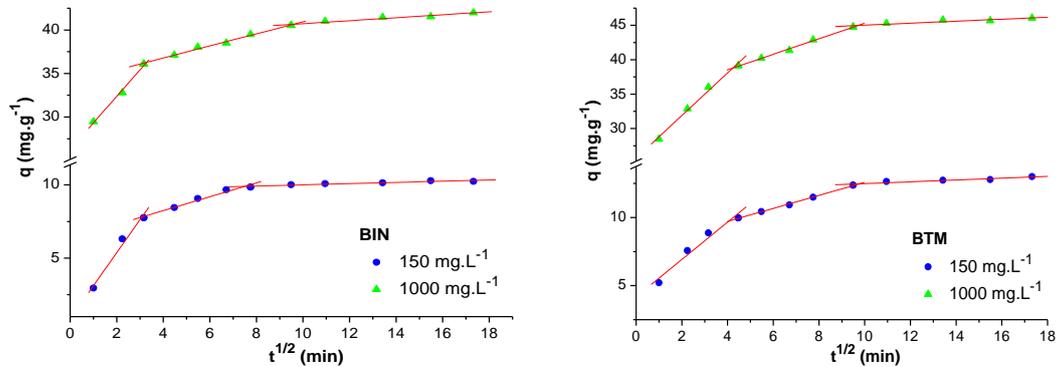


Figura 19: Modelo de Difusão intrapartícula para o processo de adsorção do corante Violeta brilhante remazol pelo pseudocaule de bananeira *in natura* (BIN) e tratado (BTM), nas concentrações de 150 e 1000 mg.L⁻¹.

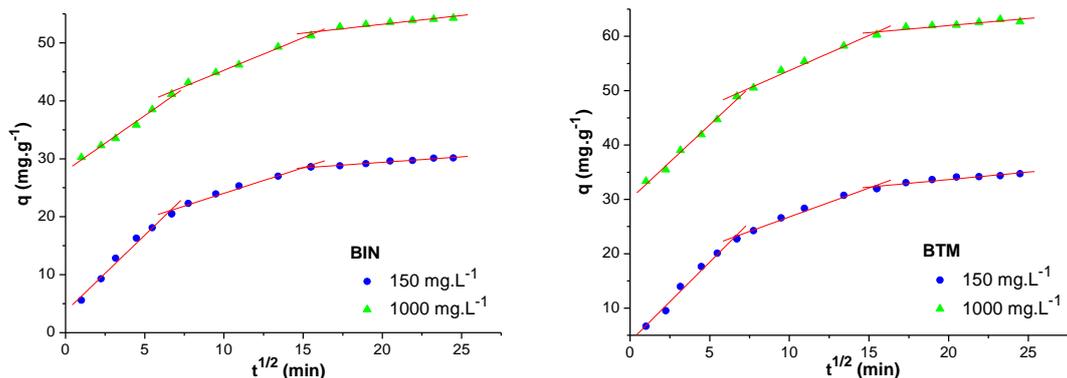


Figura 20: Modelo de Difusão intrapartícula para o processo de adsorção do corante Turquesa remazol pelo pseudocaule de bananeira *in natura* (BIN) e tratado (BTM), nas concentrações de 150 e 1000 mg.L⁻¹.

O primeiro estágio representa as interações entre o adsorvato/adsorvente na superfície externa. Após esta etapa, têm-se o segundo estágio que consiste na difusão dentro dos poros, e por fim o terceiro estágio, onde o sistema começa a atingir o equilíbrio devido à baixa concentração de soluto na solução bem como uma menor disponibilidade de sítios ativos para adsorção [110].

A Tabela 10 apresenta as constantes referentes ao modelo de difusão intrapartícula obtidas para os ensaios cinéticos dos corantes Violeta e Turquesa remazol nas concentrações estudadas.

Tabela 10: Parâmetros de Difusão Intrapartícula para o processo de adsorção dos corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol pelo pseudocaulo de bananeira *in natura* (BIN) e tratado (BTM).

Violeta brilhante remazol					
Adsorvente	C (mg.L ⁻¹)	Etapas	I (mg.g ⁻¹)	k _{dif} (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	R ²
BIN	150	1 ^a etapa	0,86	2,25	0,981
		2 ^a etapa	6,35	0,47	0,976
		3 ^a etapa	9,59	0,04	0,894
BTM	150	1 ^a etapa	4,18	1,37	0,963
		2 ^a etapa	7,80	0,48	0,997
		3 ^a etapa	11,82	0,07	0,901
BIN	1000	1 ^a etapa	26,28	3,05	0,993
		2 ^a etapa	34,01	0,69	0,992
		3 ^a etapa	39,01	0,17	0,954
BTM	1000	1 ^a etapa	25,70	3,10	0,990
		2 ^a etapa	34,02	1,13	0,995
		3 ^a etapa	43,59	0,14	0,857
Turquesa remazol					
Adsorvente	C (mg.L ⁻¹)	Etapas	I (mg.g ⁻¹)	k _{dif} (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	R ²
BIN	150	1 ^a etapa	3,65	2,63	0,982
		2 ^a etapa	15,24	0,88	0,980
		3 ^a etapa	25,60	0,19	0,976
BTM	150	1 ^a etapa	3,88	2,92	0,986
		2 ^a etapa	16,12	1,06	0,980
		3 ^a etapa	28,09	0,28	0,914
BIN	1000	1 ^a etapa	27,91	1,91	0,989
		2 ^a etapa	34,07	1,12	0,993
		3 ^a etapa	47,12	0,30	0,888
BTM	1000	1 ^a etapa	30,03	2,74	0,991
		2 ^a etapa	40,78	1,29	0,986
		3 ^a etapa	56,77	0,26	0,835

Analisando o parâmetro relacionado ao efeito de interface (I), nota-se que este efeito aumenta a medida que vai se processando cada etapa, sugerindo um aumento da espessura da camada adsorvida. Observando os valores das constantes de difusão intrapartícula (k_{dif}) nas três etapas, nota-se que as constantes diminuem quando se processa cada etapa (1^a etapa > 2^a etapa > 3^a etapa). Esta diminuição pode ser atribuída à saturação da superfície do adsorvente que é um processo lento devido ao baixo gradiente de concentração e é nesse momento que o sistema entra em equilíbrio. Por outro lado, a constante k_{dif} é dependente da concentração inicial, o que nos faz concluir que a difusão intrapartícula participa da

cinética de adsorção dos corantes sobre os biomateriais, mas não é a única etapa que controla o processo de adsorção.

Analisando o coeficiente de correlação de todos os modelos cinéticos estudados, o modelo de segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais.

5.5.3 Isotermas de adsorção

Uma isoterma de adsorção mostra a relação de equilíbrio entre o adsorvato e o adsorvente na solução. As isotermas indicam como o adsorvente efetivamente adsorverá as impurezas presentes e se a purificação requerida pode ser obtida, bem como apresenta uma estimativa da capacidade máxima de adsorção.

Definido o tempo de equilíbrio pelo estudo cinético para o sistema adsorvato/adsorvente, os experimentos de adsorção referentes às isotermas foram avaliados em quatro temperaturas diferentes (10, 25, 40 e 55°C). Os resultados obtidos estão ilustrados nas Figuras 21 e 22.

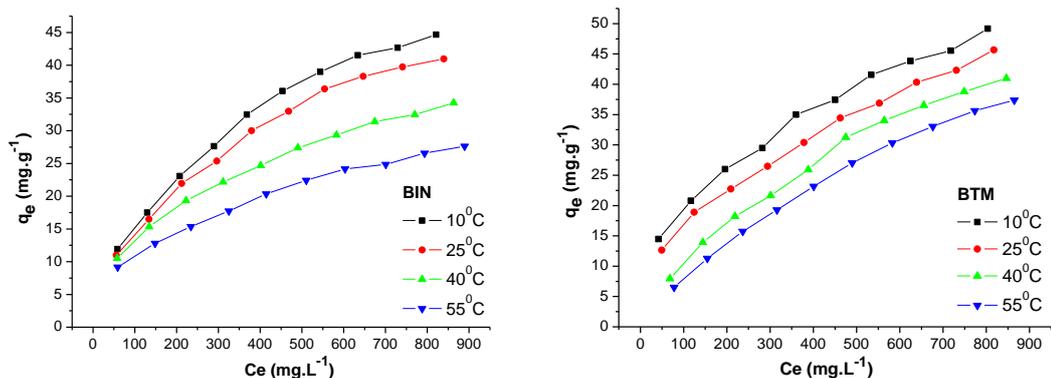


Figura 21: Isotermas de adsorção do corante Violeta brilhante remazol utilizando o pseudocaule de bananeira *in natura* (BIN) e tratado (BTM).

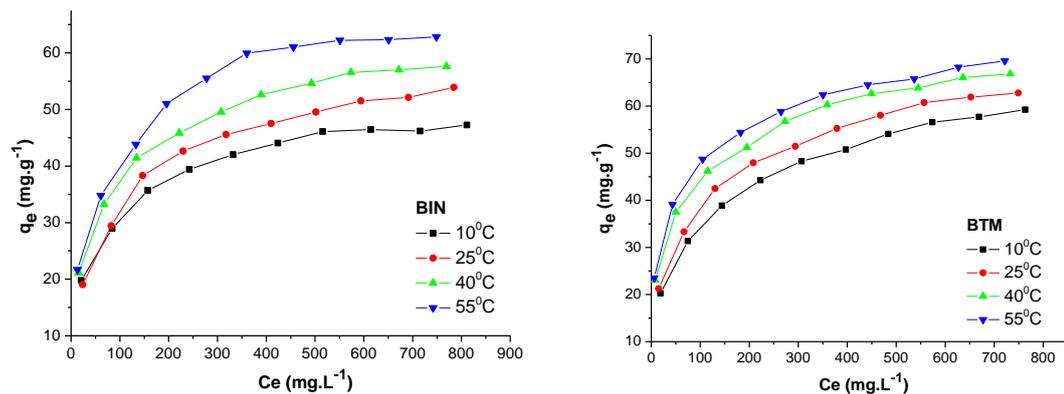


Figura 22: Isothermas de adsorção do corante Turquesa remazol utilizando o pseudocaule de bananeira *in natura* (BIN) e tratado (BTM).

Observa-se que o efeito da variação da temperatura influencia na quantidade adsorvida dos corantes uma vez que a velocidade de muitos processos é afetada por mudanças na temperatura, podendo aumentar a energia cinética, a mobilidade das moléculas do corante e ainda provocar aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato [111]. Verifica-se que para o corante Violeta a capacidade máxima de adsorção decresce continuamente com o aumento da temperatura, mostrando o comportamento exotérmico do sistema. Por outro lado, para o corante Turquesa o aumento da temperatura favorece o processo de transferência do corante da fase fluída para a superfície do adsorvente evidenciando o comportamento endotérmico do sistema.

A Tabela 11 apresenta os valores referentes as quantidades máximas adsorvidas pelo pseudocaule de bananeira *in natura* (BIN) e tratado (BTM), nas respectivas temperaturas estudadas.

Tabela 11: Valores referentes às quantidades máximas adsorvidas dos corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol, determinados a partir das isotermas de adsorção em diferentes temperaturas.

Violeta brilhante remazol		
T (°C)	BIN (mg.g ⁻¹)	BTM (mg.g ⁻¹)
10	44,66	49,17
25	40,96	45,67
40	34,25	40,98
55	27,62	37,39
Turquesa remazol		
T (°C)	BIN (mg.g ⁻¹)	BTM (mg.g ⁻¹)
10	47,25	59,22
25	53,90	62,77
40	57,62	66,84
55	62,85	69,59

Os adsorventes BIN e BTM utilizados neste estudo apresentam maior capacidade de adsorção quando comparado com alguns adsorventes reportados na literatura na adsorção de corante do tipo remazol como mostra a Tabela 12. Contudo vale ressaltar as limitações desta comparação em função das diferentes condições experimentais, tais como pH, temperatura, concentração entre outros fatores que foram levados em consideração pelos sistemas estudados.

Tabela 12: Quantidade adsorvida de corantes remazol por materiais lignocelulósicos reportados na literatura.

Adsorvente	Corante	q _{máx} (mg.g ⁻¹)	Ref.
Serragem de madeira modificada com anidrido succínico	Violeta brilhante remazol	40,2	PINTO, [80]
Mesocarpo de coco verde	Violeta brilhante remazol	7,28	MONTEIRO, [68]
Serragem de madeira		2,01	
Mesocarpo de coco verde	Turquesa remazol	53,69	SOUZA, [70]
Casca de arroz	Vermelho Remazol 5R	10,2	COSTA et al [69]
Folhas de Neem	Azul Remazol RR	23,7	IMMICH et al [112]
Caule do algodoeiro	Preto Remazol B	35,7	TUNÇ et al [71]
Casca do algodão		50,9	

Diversos autores têm procurado interpretar teoricamente o significado das isotermas de adsorção. Os modelos de isotermas mais comumente aceitos e utilizados para aplicações em tratamento de águas e efluentes são os modelos de *Langmuir* e *Freundlich*, os quais foram testados com o objetivo de investigar qual modelo melhor representa os dados experimentais.

5.5.3.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é empregada para uma superfície contendo um número finito de sítios idênticos, formando uma monocamada de adsorção. As Figuras 23 e 24 mostram o ajuste dos dados experimentais segundo a equação de Langmuir para os corantes em estudo. A boa linearidade dos dados experimentais na adsorção do corante Turquesa pelo pseudocaule de bananeira *in natura* e tratado nos leva a firmar que a adsorção deste corante segue este modelo, o que não foi observado para o corante Violeta.

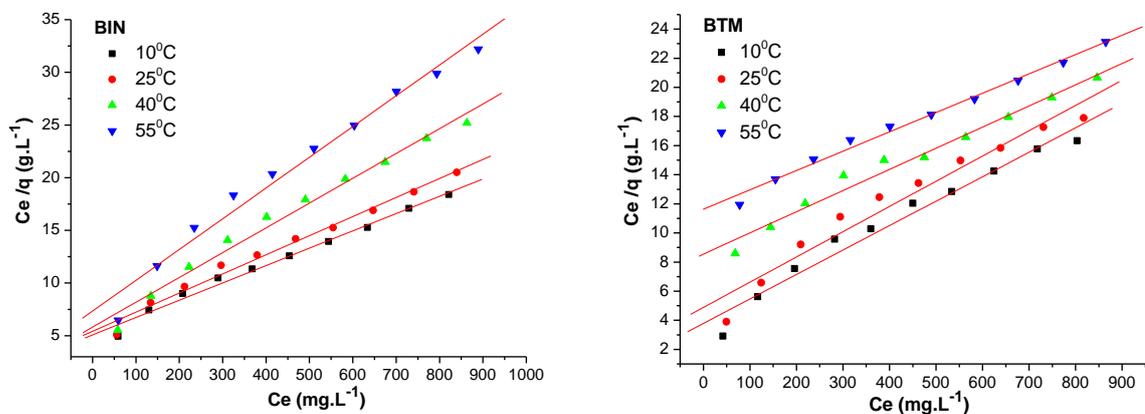


Figura 23: Modelo de Langmuir na forma linearizada da adsorção do corante Violeta brilhante remazol pelo pseudocaule de bananeira *in natura* (BIN) e tratado (BTM).

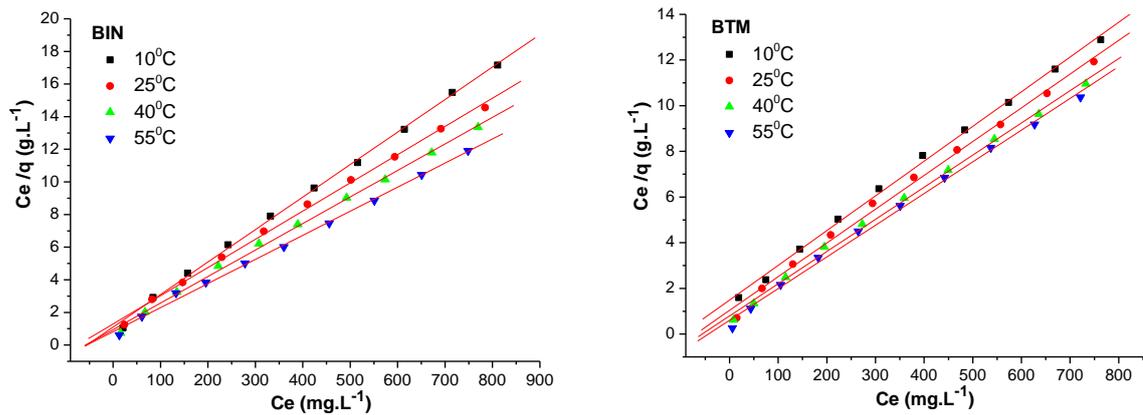


Figura 24: Modelo de Langmuir na forma linearizada da adsorção do corante Turquesa remazol pelo pseudocaule de bananeira *in natura* (BIN) e tratado (BTM).

Para confirmar esta afirmativa os parâmetros determinados a partir da regressão linear para este modelo são apresentados na Tabela 13, onde mostra os parâmetros da isoterma de Langmuir tais como: quantidade máxima adsorvida calculada ($q_{\text{máx}}$), a constante de Langmuir (K_L) e o coeficiente de regressão linear (R^2) dos sistemas estudados.

Tabela 13: Parâmetros de Langmuir para a adsorção dos corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol pelo pseudocaule de bananeira *in natura* (BIN) e tratado (BTM) em diferentes temperaturas.

Violeta brilhante remazol					
Adsorvente	T (°C)	$q_{e,\text{exp}}$ (mg.g ⁻¹)	$q_{\text{máx}}$ (mg.g ⁻¹)	K_L (L.mg ⁻¹)	R^2
BIN	10	44,66	59,52	$3,31 \times 10^{-3}$	0,9872
	25	40,96	55,16	$3,34 \times 10^{-3}$	0,9845
	40	34,25	42,48	$4,05 \times 10^{-3}$	0,9835
	55	27,62	34,23	$3,98 \times 10^{-3}$	0,9787
BTM	10	49,17	60,79	$4,35 \times 10^{-3}$	0,9690
	25	45,67	57,67	$3,55 \times 10^{-3}$	0,9563
	40	40,98	68,73	$1,70 \times 10^{-3}$	0,9786
	55	37,39	75,24	$1,14 \times 10^{-3}$	0,9903

Tabela 13: Continuação

Turquesa remazol					
Adsorvente	T (°C)	$q_{e,exp}$ (mg.g ⁻¹)	$q_{máx}$ (mg.g ⁻¹)	K_L (L.mg ⁻¹)	R^2
BIN	10	47,25	50,18	$1,81 \times 10^{-2}$	0,9984
	25	53,90	57,80	$1,34 \times 10^{-2}$	0,9976
	40	57,62	61,50	$1,71 \times 10^{-2}$	0,9973
	55	62,85	67,70	$1,81 \times 10^{-2}$	0,9970
BTM	10	59,22	65,75	$1,02 \times 10^{-2}$	0,9977
	25	62,77	67,61	$1,43 \times 10^{-2}$	0,9952
	40	66,84	71,02	$1,77 \times 10^{-2}$	0,9976
	55	69,59	72,05	$2,30 \times 10^{-2}$	0,9961

Os resultados apresentados na Tabela 13 sugerem uma melhor adequação ao modelo de Langmuir para o processo de adsorção do corante Turquesa remazol na matriz *in natura* e tratada, isso pode ser enfatizado pelos coeficientes de regressão linear ($R^2 > 0,99$) estarem mais próximos de 1,0 em todas as temperaturas estudadas e pelos valores das quantidades máximas adsorvidas experimentalmente se aproximarem dos valores das quantidades calculadas. Neste caso, os resultados evidenciam uma adsorção cuja interação entre o adsorvato Turquesa remazol e o adsorvente pseudocaule de bananeira *in natura* e tratado são de natureza química.

A literatura reporta diversos materiais lignocelulósicos aplicados na adsorção de corantes aniônicos que obtiveram seus resultados adequados ao modelo de Langmuir tais como a casca da laranja [64], casca de durian [66], resíduo da plantação do algodoeiro [71] e casca da castanha- do- para [77].

5.5.3.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich admite adsorção infinita de um soluto sobre uma superfície e é particularmente aplicada em casos de adsorção em multicamadas, considerando as possíveis interações entre as moléculas adsorvidas, em adsorventes com superfície heterogênea. O ajuste linear em relação ao modelo de Freundlich se encontra ilustrado nas Figuras 25 e 26.

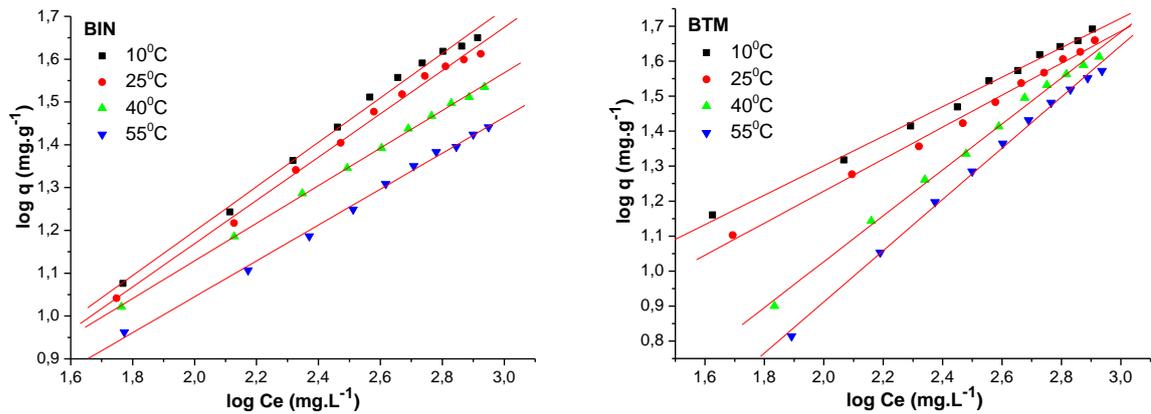


Figura 25: Modelo de Freundlich na forma linearizada da adsorção do corante Violeta brilhante remazol pelo pseudocaule de bananeira *in natura* (BIN) e tratado (BTM).

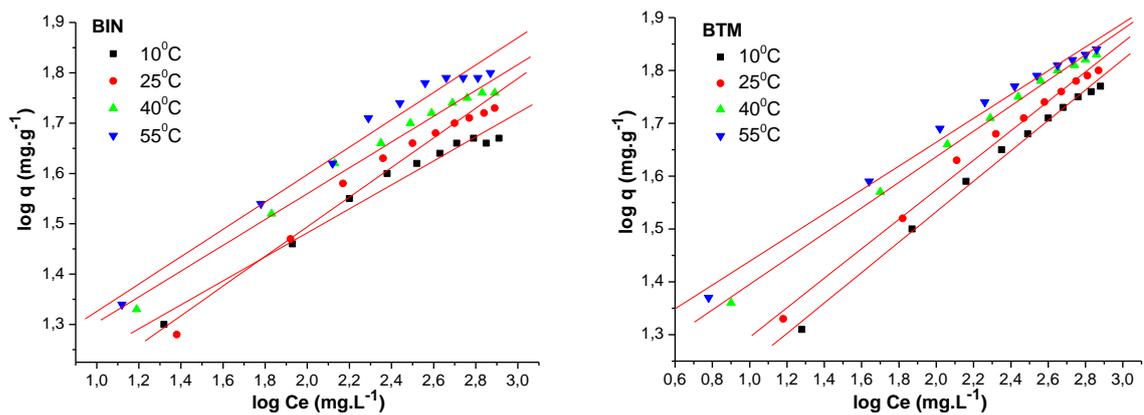


Figura 26: Modelo de Freundlich na forma linearizada da adsorção do corante Turquesa remazol pelo pseudocaule de bananeira *in natura* (BIN) e tratado (BTM).

Os parâmetros da isoterma de Freundlich tais como: o grau de heterogeneidade do sistema (n), constante de Freundlich (K_F) e coeficiente de regressão linear (R^2) encontram-se listados na Tabela 14.

Tabela 14: Parâmetros de Freundlich para a adsorção dos corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol pelo pseudocaule de bananeira *in natura* (BIN) e tratado (BTM) em diferentes temperaturas.

Violeta brilhante remazol				
Adsorvente	T (°C)	n	K _F (mg.g ⁻¹)	R ²
BIN	10	1,927	1,448	0,9943
	25	1,979	1,440	0,9950
	40	2,278	1,781	0,9993
	55	2,385	1,607	0,9963
BTM	10	2,374	2,876	0,9949
	25	2,187	2,061	0,9951
	40	1,525	0,519	0,9958
	55	1,366	0,280	0,9969
Turquesa remazol				
Adsorvente	T (°C)	n	K _F (mg.g ⁻¹)	R ²
BIN	10	4,198	10,129	0,9737
	25	3,397	8,042	0,9734
	40	3,900	11,145	0,9847
	55	3,678	11,324	0,9745
BTM	10	3,474	9,058	0,9941
	25	3,585	10,381	0,9919
	40	4,142	14,246	0,9963
	55	4,442	16,369	0,9900

O parâmetro n tem um valor entre 1 e 10 o que indica adsorção favorável para os ensaios adsorptivos [113]. Os valores dos coeficientes de correlação ($R^2 > 0,99$) apóiam fortemente a hipótese de que a adsorção do corante Violeta nas matrizes estudadas segue o modelo de Freundlich. Entretanto, se analisarmos os coeficientes de correlação do corante Turquesa no material tratado, iremos observar que tanto o modelo de Langmuir como o de Freundlich se ajustaram bem aos dados experimentais com $R^2 > 0,99$ indicando a participação simultânea do processo de quimissorção e fisissorção.

Os resultados de equilíbrio apresentados por Pinto [80] utilizando serragem de madeira modificada com anidrido succínico na adsorção do corante Violeta brilhante 5R remazol seguiram o modelo de Freundlich. Por sua vez, Vieira et al [34] realizaram estudo de adsorção utilizando o mesocarpo do coco babaçu como biossorvente do mesmo corante e os dados experimentais também seguiram este modelo. Isso mostra que os resultados apresentados neste trabalho estão de acordo

com os dados reportados na literatura para o processo de adsorção deste corante em outras matrizes adsorventes.

A possibilidade de quimissorção e fisissorção não é uma descoberta nova, a literatura mostra relatos sobre esse fenômeno [67,107]. Estudos realizados por Sivaraj et al [75] utilizando casca de laranja como adsorvente na remoção do corante aniônicos violeta 17 cujos dados experimentais de equilíbrio seguiram o modelo de Langmuir e Freundlich simultaneamente.

Este comportamento pode ser explicado considerando a superfície do material, pois a presença de grupos funcionais ativos e a distribuição não uniforme podem causar diferenças no nível de energia dos sítios ativos disponíveis na superfície do adsorvente afetando sua energia de adsorção. Sítios ativos com maior nível de energia tendem a formação de ligação química forte (quimissorção), enquanto sítios ativos com menor nível de energia favorecem forças de ligação fracas tais como interações eletrostáticas ou van der Waals, caracterizando uma fisissorção [113].

5.5.4 Estudo termodinâmico

O estudo da termodinâmica de adsorção consiste na determinação da energia livre de adsorção (ΔG^0), entalpia de adsorção (ΔH^0) e entropia de adsorção (ΔS^0). Essas grandezas indicam se o processo é espontâneo, exotérmico ou endotérmico e se o corante tem afinidade pelo adsorvente. Além disso, análises dos valores obtidos em função da cobertura do adsorvato sobre o adsorvente pode dar informações sobre a heterogeneidade do adsorvente.

A entalpia e entropia padrão de adsorção dos corantes nas matrizes estudadas foram determinadas através da inclinação da reta obtida a partir da regressão linear de $\ln K_{eq}$ em função de $1/T$, cujos coeficientes angular e linear determinam a entalpia e a entropia de adsorção, respectivamente. As Figuras 27 e 28 ilustram o comportamento linear segundo o gráfico de Van't Hoff para estes sistemas.

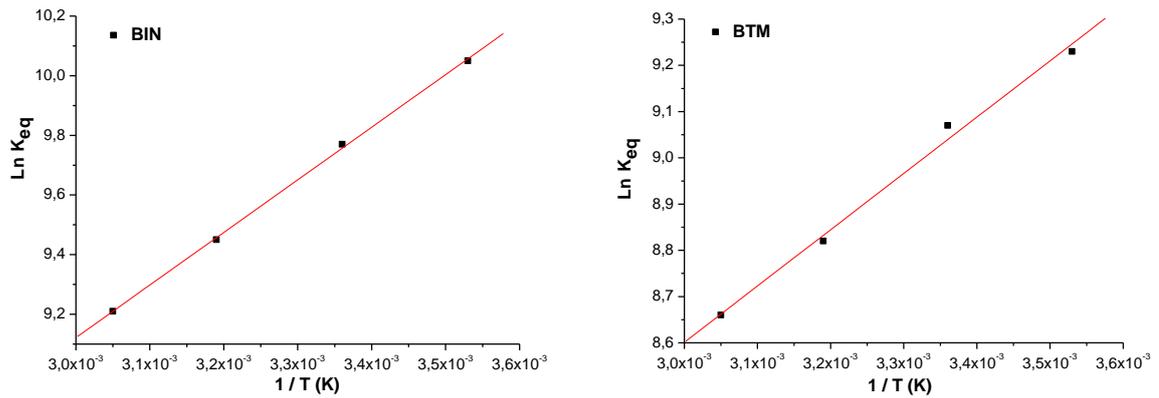


Figura 27: Gráfico de Van't Hoff dos ensaios de bioadsorção do corante Violeta brilhante remazol pelo pseudocaule de bananeira *in natura* (BIN) e tratado (BTM).

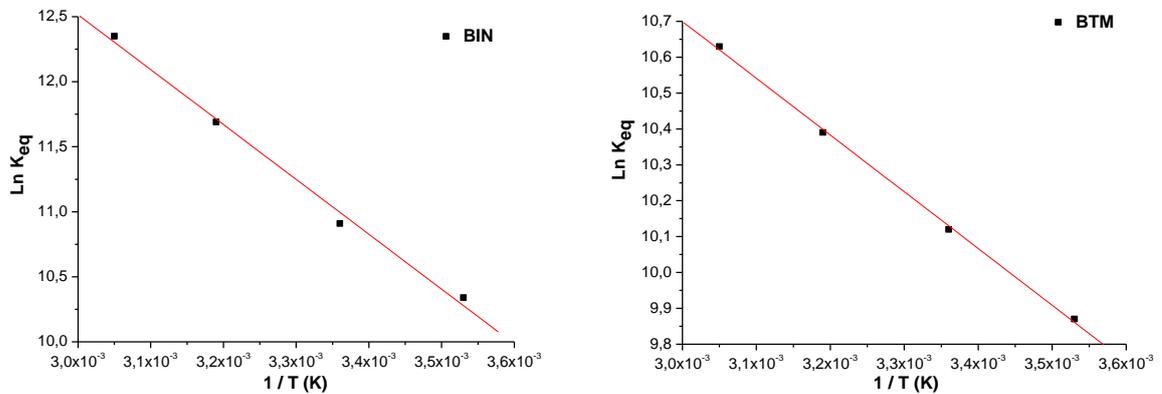


Figura 28: Gráfico de Van't Hoff dos ensaios de bioadsorção do corante Turquesa remazol pelo pseudocaule de bananeira *in natura* (BIN) e tratado (BTM).

A Figura 29 ilustra o comportamento da energia de Gibbs em função da temperatura para os corantes Violeta e Turquesa nos adsorventes BIN e BTM. Os resultados obtidos para a entalpia, entropia e energia livre de Gibbs são apresentados na Tabela 15.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

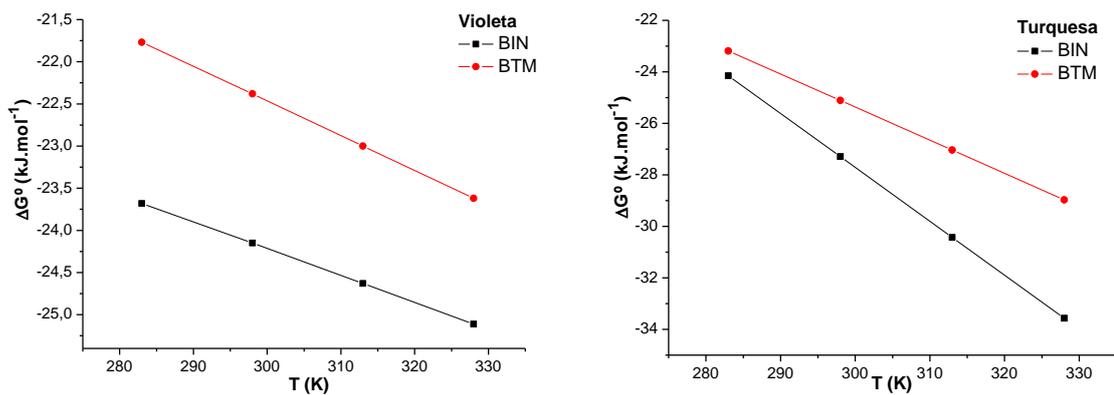


Figura 29: Gráficos da variação da energia livre de Gibbs em função da temperatura para o processo de adsorção dos corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol pelo pseudocaule de bananeira *in natura* (BIN) e tratado (BTM).

Tabela 15: Parâmetros termodinâmicos obtidos da adsorção dos corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol pelo pseudocaule de bananeira *in natura* (BIN) e tratado (BTM).

Violeta brilhante remazol						
Adsorvente	T (K)	K_{eq} ($L \cdot mol^{-1} \cdot 10^4$)	ΔG° ($kJ \cdot mol^{-1}$)	ΔH° ($kJ \cdot mol^{-1}$)	ΔS° ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)	R
BIN	283	2,31	-23,68	-14,67	31,84	0,9997
	298	1,74	-24,15			
	313	1,27	-24,63			
	328	1,00	-25,11			
BTM	283	1,02	-21,77	-10,12	41,16	0,9965
	298	0,922	-22,38			
	313	0,676	-23,00			
	328	0,575	-23,62			
Turquesa remazol						
Adsorvente	T (K)	K_{eq} ($L \cdot mol^{-1} \cdot 10^4$)	ΔG° ($kJ \cdot mol^{-1}$)	ΔH° ($kJ \cdot mol^{-1}$)	ΔS° ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)	R
BIN	283	3,10	-24,15	35,08	209,29	-0,9970
	298	5,46	-27,29			
	313	11,9	-30,43			
	328	23,2	-33,57			
BTM	283	1,94	-23,19	13,15	128,41	-0,9995
	298	2,49	-25,11			
	313	3,26	-27,04			
	328	4,12	-28,97			

Valores negativos encontrados para ΔG° indicam que as interações entre os corantes e os adsorventes são espontâneas e favoráveis, ocorrendo sem necessidade de elevadas energias de ativação. Valores negativos de ΔH° para o processo de adsorção do corante Violeta brilhante remazol indicaram a natureza exotérmica do sistema, por outro lado valores positivos de ΔH° para o processo de adsorção do Turquesa remazol mostraram a natureza endotérmica da adsorção.

Valores positivos para ΔS° em todos os sistemas estudados indicam que a entropia aumenta durante o processo de adsorção e isto significa que o processo tende a um grau maior de desordem do sistema. Na adsorção de gases em sólidos, geralmente, a entropia diminui como consequência do arranjo mais ordenado das moléculas do gás sobre a superfície sólida. Entretanto, quando o sistema de adsorção for solução/superfície não uniforme o mesmo comportamento nem sempre é observado.

5.5.5 Dessorção

O estudo da dessorção permite, em alguns casos, a recuperação do corante e do adsorvente, tornando a adsorção um processo mais econômico. A dessorção é o processo inverso da adsorção e ocorre sob condições diferentes do processo de adsorção como, por exemplo, pela adição de solvente orgânico, mudanças na temperatura e pH. As interações entre corantes e superfícies sólidas podem envolver a formação de ligações covalentes ou forças físicas como van der Waals ou eletrostáticas.

Os experimentos de dessorção foram conduzidos em meio alcalino (pH 8,0) uma vez que o processo de adsorção ocorre em meio ácido. O cálculo do percentual de dessorção foi realizado utilizando os dados obtidos nas isotermas a 25°C em todos os sistemas estudados. A concentração final foi determinada a partir dos dados obtidos nas curvas analíticas em pH 8,0, ilustradas na Figura 30. As absorvidades dos corantes em meio alcalino são mostradas na Tabela 16.

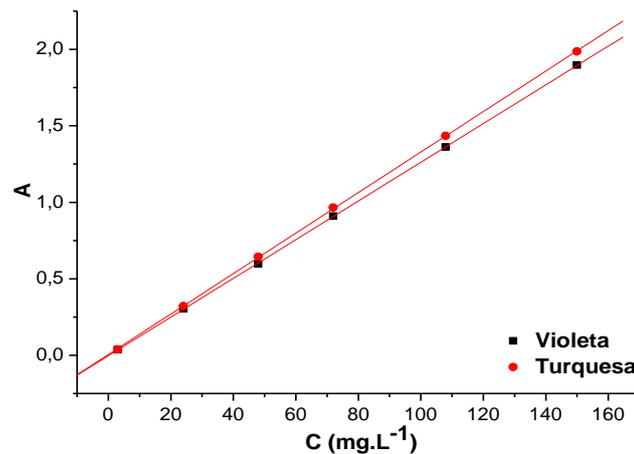


Figura 30: Curvas analíticas dos corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol em meio alcalino (pH 8,0); $C = 3$ a 150 mg.L^{-1} e temperatura de 25°C .

Tabela 16: Valores das absorvidades, equações da reta e coeficiente de regressão linear dos corantes Violeta brilhante remazol ($\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ nm}$) e Turquesa remazol ($\lambda_{\text{max}} = 625 \text{ nm}$) em pH 8,0.

Corante	Absorvidade ($\text{L.mg}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	Equação da reta	R^2
Violeta	0,01265	$y = -0,00333 + 0,01265.x$	0,9999
Turquesa	0,01324	$y = 0,00456 + 0,01324.x$	0,9999

Os percentuais de dessorção do corante Violeta pelo pseudocaulo de bananeira *in natura* e tratado foram 44 e 38% respectivamente, enquanto que para o corante Turquesa os percentuais de dessorção foram de 34 e 21% para o material *in natura* e tratado respectivamente, indicando que o corante Turquesa obteve menor capacidade de dessorção. Estes dados comprovam que as forças de interação entre as moléculas dos corantes com os adsorventes são fortes, pois obtivemos baixo percentual de dessorção dos corantes nas diferentes matrizes estudadas.

A literatura relata que baixas taxas de dessorção, em casos particulares, podem sugerir um processo de quimissorção, como sendo o modo principal de remoção do corante pelo adsorvente [84]. Os resultados do estudo termodinâmico, notadamente os valores de ΔH_{ads} , associados aos baixos valores obtidos no estudo de dessorção, são indicativos de que os processos de adsorção para estes corantes envolvem tanto interações físicas quanto químicas.

5.5.6 Mecanismo de adsorção

Com base em todas as discussões deste trabalho, um mecanismo foi proposto para a remoção dos corantes Violeta e Turquesa de soluções aquosas. Primeiramente, antes de iniciar o processo de adsorção realizou-se uma investigação sobre o comportamento das cargas na superfície dos adsorventes. A partir dele podemos inferir que em pH abaixo do pH_{zpc} a superfície está carregada positivamente com íons H^+ favorecendo a adsorção de espécies aniônicas, como é o caso dos corantes Violeta e Turquesa. O estudo do pH confirmou a informação de que a adsorção dos corantes é favorável em meio ácido, indicando que o mecanismo de adsorção dos adsorvatos pelos adsorventes pode ser por atração eletrostática, isto é, os biossorventes, em meio ácido, estão protonados atraindo os grupos sulfônicos dos corantes carregados negativamente.

A partir dos resultados cinéticos podemos perceber que a transferência do corante Turquesa em direção a superfície do adsorvente acontece mais lentamente em relação ao processo de adsorção do corante Violeta, isso pode está associado ao tamanho da estrutura química dos corantes, uma vez que a estrutura do turquesa é mais volumosa. Os resultados também sugerem que a adsorção é dependente da concentração inicial do corante, pois à medida que a concentração da solução do corante aumenta a quantidade adsorvida também aumenta, este fato pode ser justificado pelas constantes de difusão intrapartícula que aumenta à medida que a concentração do corante aumenta.

A relação de equilíbrio entre o corante e o adsorvente apresentou característica de quimissorção e fisissorção. A existência de grupos funcionais com maior nível de energia favorece a quimissorção devido à formação de ligações fortes, enquanto que sítios ativos com menor energia induzem a ocorrência da fisissorção.

O aumento da temperatura favoreceu o processo de adsorção do corante Turquesa, por outro lado a redução da temperatura favoreceu a adsorção do corante Violeta. Os resultados termodinâmicos mostraram a espontaneidade e afinidade do processo.

A recuperação dos corantes pela adição de solução alcalina em pH 8, corroboraram para que o possível mecanismo de adsorção seja por atração eletrostática, entretanto é interessante ressaltar que há mais de um processo de

interação adsorvato/adsorvente envolvido no processo de adsorção dos corantes. Baseado nessas informações uma proposta de mecanismo de adsorção é apresentada na Figura 31, o qual considera apenas parte das interações envolvidas, uma vez que outras interações contribuem para o processo de adsorção.

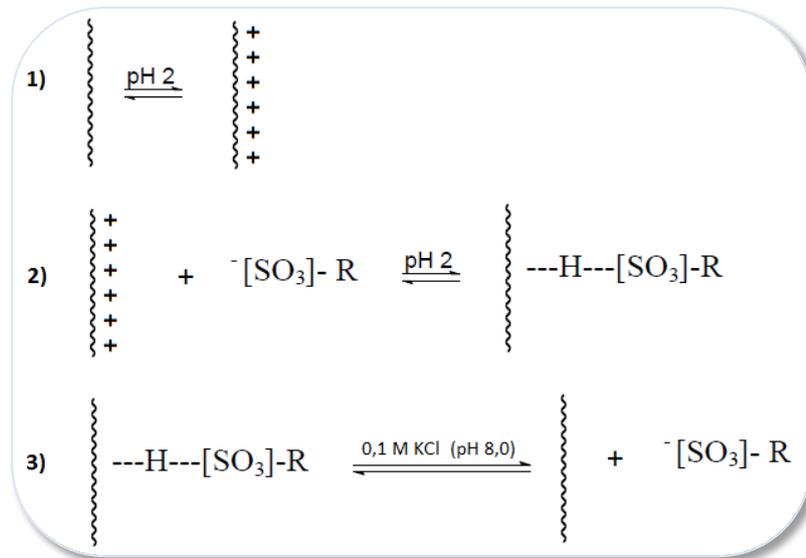


Figura 31: Mecanismo de adsorção proposto.



6 CONCLUSÃO

Com base nos resultados experimentais apresentados neste trabalho pode-se afirmar que a utilização do pseudocaule de bananeira *in natura* e tratado com metanol como adsorventes apresentaram eficiência na remoção dos corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol. As principais conclusões a partir dos resultados obtidos são as seguintes:

Os resultados de caracterização do adsorvente BTM não apresentaram mudança significativa. Entretanto, a eficiência do tratamento pode ser confirmada pelo aumento da quantidade adsorvida dos corantes em relação ao material *in natura*.

O ponto de carga zero (pH_{zpc}) do material *in natura* foi de 5,1 e do material tratado foi de 4,3. Essa redução no valor de pH_{zpc} é um indicativo de alteração química sofrida na superfície do adsorvente.

Na avaliação do efeito do pH na adsorção dos corantes verificou-se que em meio ácido ocorre maior quantidade removida. Isso pode ser justificado pelo valor do ponto de carga zero dos materiais, pois abaixo do valor de pH_{zpc} a superfície dos materiais está carregada positivamente com íons H^+ favorecendo a adsorção de espécies aniônicas, pois verificamos que ocorre uma maior eficiência na remoção dos corantes em pH's 1,0 e 2,0.

Estudos cinéticos revelaram que o processo de adsorção é dependente do tempo de contato entre o corante e o adsorvente, sendo necessários 120 minutos (Violeta) e 300 minutos (Turquesa) para o sistema atingir o equilíbrio. O modelo de segunda ordem foi o que melhor representou a cinética de remoção dos corantes nas duas concentrações estudadas.

Os coeficientes de regressão linear das isotermas sugerem que a adsorção do corante Violeta pelos materiais BIN e BTM seguem o modelo de isoterma de Freundlich, enquanto que os dados experimentais de adsorção do corante Turquesa pelo material BIN seguiram o modelo de Langmuir e BTM seguiu ambos os modelos.

Os parâmetros termodinâmicos ΔG° e ΔS° indicaram que o processo de adsorção é espontâneo e que os adsorvatos têm afinidade pelos adsorventes. Por

outro lado valores de ΔH° confirmaram a natureza exotérmica e endotérmica para o processo de adsorção dos corantes Violeta e Turquesa, respectivamente.

Os percentuais de dessorção do corante Violeta pelo material BIN e BTM foram 44 e 38% respectivamente, enquanto que para o Turquesa no material BIN foram 34% e para o material BTM foram 21%. Este estudo mostrou que é possível recuperar uma pequena parcela dos corantes por equilíbrio de protonação, isto sugere que outras interações estão envolvidas no processo de adsorção.

Os adsorventes em questão apresentam-se como uma alternativa promissora na concepção de um processo ambientalmente correto, visando à redução do impacto ambiental da emissão de corantes pelas indústrias têxteis nos mananciais hídricos.



REFERÊNCIAS

- [1] BANAT, I. M.; NIGAM, P.; SINGH, D.; MARCHANT, R. Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: a review. **Bioresource Technology**, v. 58, p. 217-227, 1996.
- [2] CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1061-1085, 2006.
- [3] ALI, M.; SREEKRISHNAN, T. R. Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review. **Advances in Environmental Research**, v. 5, p. 175-196, 2001.
- [4] ARSLAN, I.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. W. Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO₂/UV-A processes. **Dyes and Pigments**, v. 47, p. 207-218, 2000.
- [5] SILVA, M. R. A.; OLIVEIRA, M. C.; NOGUEIRA, R. F. P. Estudo da aplicação do processo foto-Fenton solar na degradação de efluentes de indústria de tintas. **Eclética Química**, v. 29 (2), p. 19-26, 2004.
- [6] GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.
- [7] CHUNG, K.T.; STEVENS, S.E.J. Degradation of azo dyes by environmental microorganisms and helminths. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 12 (11), p. 2121–2132, 1993.
- [8] WEISBURGER, J. H. Comments on the history and importance of aromatic and heterocyclic amines in public health. **Mutation Research - Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis**, 2002.
- [9] HONG-YANWANG; MA, L.; LI, T.; ZHANG, Y.; GAO, H. Preparation and characterization of silver thiocyanate – tetrabromo-tetrachlorofluorescein inclusion material and its adsorption to synthetic dye. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 333, p. 126–132, 2009.
- [10] ZAMORA, P.; KUNZ, A. P.; MORAES, S. G.; DURAN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, p. 78 – 82, 2002.
- [11] GOLOB, V.; VINDER, A.; SIMONIC, M. Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dye bath effluents. **Dyes and Pigments**, v. 67, p. 93-97, 2005.
- [12] AHMADA, A.L.; PUASAB, S.W.; ZULKALIA, M.M.D. Micellar-enhanced ultrafiltration for removal of reactive dyes from an aqueous solution. **Desalination**, v. 191, p. 153-161, 2006.

- [13] SHI, B. Y.; LI, G. H.; WANG, D. S.; FENG, C. H.; TANG, H. X. Removal of direct dyes by coagulation: the performance of preformed polymeric aluminum species. **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, p. 567–574, 2007.
- [14] ZHOU, Y.; LIANG, Z.; WANG, Y. Decolorization and COD removal of secondary yeast wastewater effluents by coagulation using aluminum sulfate. **Desalination**, v. 225, p. 301–311, 2008.
- [15] BARRAGAN, B. E.; COSTA, C.; MARQUEZ, C. M. Biodegradation of azo dyes by bacteria inoculated on solid media. **Dyes Pigments**, v. 75, p. 73–81, 2007.
- [16] FRIJTERS, C. T. M. J.; VOS, R. H.; SCHEFFER, G.; MULDER, R. Decolorizing and detoxifying textile wastewater, containing both soluble and insoluble dyes, in a full scale combined anaerobic/aerobic system. **Water Research**, v. 40, p. 1249–1257, 2006.
- [17] PEREIRA, M. F. R.; SOARES, S. F.; ORFAO, J. J. M.; FIGUEIREDO, J. L. Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups. **Carbon**, v. 41, p.811–821, 2003.
- [18] TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L.; HAMEED, B. H. Preparation of activated carbon from coconut husk: optimization study on removal of 2,4,6-trichlorophenol using response surface methodology. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p. 709–717, 2008.
- [19] ANNADURAI, G. Adsorption of basic dye on strongly chelating polymer: batch kinetics studies. **Iranian Polymer Journal**, v.11, p. 237-244, 2002.
- [20] BANSAL, R. C.; GOYAL, M. Activated Carbon Adsorption. *Taylor e Francis Group*, **Boca Raton**, 2005.
- [21] IMAMURA, K.; IKEDA, E.; NAGAYASU, T.; SAKIYAMA, T.; NAKANISHI, K. Adsorption behavior of methylene blue and its congeners on a stainless steel surface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 245, p. 50–57, 2002.
- [22] MALL, I. D. Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash kinetic study and equilibrium isotherm analyses. **Dyes and Pigments**, v. 69, p. 210-223, 2006.
- [23] BATZIAS, F.A. Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems. **Bioresource Technology**, v.98 , p. 1208–1217, 2007.
- [24] HODA, N. Kinetic and equilibrium studies on the removal of acid dyes from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon cloth, **Journal of Hazardous Materials**, v.137, p. 344–351, 2006.
- [25] BABEL, S.; KURNIAWAN, T.A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. B97, p. 219–243, 2003.

- [26] ARAMI, M.; LIMAEE, N. Y.; MAHMOODI, N. M.; TABRIZI, N. S. Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by soy meal hull. **Journal of Hazardous Materials**, v. B135, p. 171-179, 2006.
- [27] GARG, V. K; GUPTA R.; YADAV A. B KUMAR, R. Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. **Bioresource Technology**, v. 89, p. 121-124, 2003.
- [28] MALIK, P. K. Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of acid yellow 36. **Dyes Pigments**, v. 56, p. 239–249, 2003.
- [29] MOHAMED, M. M. Acid dye removal: comparison of surfactant-modified mesoporous FSM-16 with activated carbon derived from rice husk, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 272, p. 28–34, 2004.
- [30] ROBINSON, T; CHANDRAN, B; NIGAM, P. Removal of dyes from an artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues, corncob and barley husk. **Environment International**, v. 28, p. 29–33, 2002.
- [31] HAMEED, B.H.; MAHMOUD, D.K.; AHMAD, A. L. Sorption equilibrium and kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, p. 499–506, 2008.
- [32] ANNADURAI, G.; JUANG, R.S.; LEE, D.J. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. B92, p. 263-274, 2002.
- [33] WENG, C. H; LIN, Y. T; TZENG, T. W. Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder, **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, p. 417–424, 2009.
- [34] VIEIRA, A. P.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S. S.; CHAVES, J. A. P.; MELO, J. C. P.; FILHO, E. C. S.; AIROLDI, C. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 1272–1278, 2009.
- [35] YOSHIMURA, T.; MATSUO, K.; FUJIOKA, R. Novel biodegradable superabsorbent hydrogels derived from cotton cellulose and succinic anhydride: synthesis and characterization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 99, p. 3251–3256, 2006.
- [36] NOMURA, E. S.; FUZITANI, E. J.; GARCIA, V. A.; JUNIOR, E. R. D.; MARIOTTO, G. A. Aclimatização de mudas de bananeira em substratos contendo resíduo de mineração de areia. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 58, n.4, p. 481-486, jul/ago, 2011.
- [37] IBGE- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br>>. Acessado em: 12 dezembro 2010.

- [38] NADA, A.M.A.; EL-GENDY, A.A.; MOHAMED, S.H. Banana leaves as adsorbents for removal of metal ions from waste water. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, p. 1025–1030, 2010.
- [39] KADIRVELU, K.; KAVIPRIYA, M.; KARTHIKA, C.; RADHIKA, M.; VENNILAMANI, N.; PATTABHI, S. Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. **Bioresource Technology**, v. 87, p. 129–132, 2003.
- [40] ÉLIO, A. J. A cultura da banana, Aspectos técnicos, socioeconômico e agroindustriais. **EMBRAPA**. 2ª Edição revisada. Brasília, 1999.
- [41] BORGES, A. L.; SOUSA, L. S.; MACIEL, Z. J. **EMBRAPA**: Mandioca e Fruticultura Tropical. Cruz das Almas, BA, novembro, 2006.
- [42] NOELINE, B.F.; MANOHAR, D.M.; ANIRUDHAN, T.S. Kinetic and equilibrium modelling of lead(II) sorption from water and wastewater by polymerized banana stem in a batch reactor. **Separation and Purification Technology**, v. 45, p. 131–140, 2005.
- [43] DURÁN, N.; ESPÓSITO, E. Potential applications of oxidative enzymes and phenoloxidase-like compounds in wastewater and soil treatment: a review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 28, p. 83-99, 2000.
- [44] OSUGI, M. E.; UMBUZEIRO, G. A.; MARC, A. A.; ZANONI, M. V. B. Degradation of metallophthalocyanine dye by combined processes of electrochemistry and photoelectrochemistry. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 5261–5269, 2005.
- [45] LOURENÇO, N. D.; NOVAIS, J.M.; PINHEIRO, H.M.; Kinetic studies of reactive azo dye decolorization in anaerobic/aerobic sequencing batch reactors. **Biotechnology Letters**, v. 28, p. 733- 739, 2006.
- [46] PENHA, F. G.; SPIER, V. C.; DEBACHER, N. A. Adsorção de xantatos sobre pirita, **Química Nova**, v. 24, n°. 5, p. 612-615, 2001.
- [47] DABROWSKI, A. Adsorption from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135–224, 2001.
- [48] LAGERGREN, S. **About the theory of so-called adsorption of soluble substances**, Kungliga Suensk Vetenskapsakademiens Handlingar, v. 24, p. 1–39, 1898.
- [49] AKSU, Z.; TEZER, S. Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol Black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: effect of temperature. **Process Biochemistry**, v. 36, p. 431-439, 2000.
- [50] HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes, **Process Biochemical**, v. 34, p. 451–465, 1999.

- [51] HAMEED, B.H.; AHMAD, A.A.; AZIZ, N. Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash. **Chemical Engineering Journal**, v.133, p. 195–203, 2007.
- [52] WEBER, W.J.; MORRIS, J.C., Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 89, p.31–60, 1963.
- [53] CHEN, J. P.; WU, S.; CHONG, K-H. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid enhancement of copper adsorption. **Carbon**, v. 41, p. 1979-1986, 2003.
- [54] FRANCISCHETTI, J. **Remoção de metais pesados em efluentes líquidos através da filtração adsorptiva**. Florianópolis: 91f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 2004.
- [55] 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.
- [56] LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, p. 1361 – 1403, 1918.
- [57] AL-ANBER, M.; AL-ANBER, Z.A. Utilization of natural zeolite as ion-exchange and sorbent material in the removal of iron. **Desalination**, v. 225, p. 70-78, 2008.
- [58] FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385 – 470, 1906.
- [59] ALOK, M.; MITTAL, J.; MALVIYA, A.; KAUR, D.; GUPTA, V.K. Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 343, p. 463-473, 2010.
- [60] CESTARI, A. R.; VIEIRA, E. F. S.; VIEIRA, G. S.; COSTA, L. P.; TAVARES, A. M. G.; LOH, W.; AIROLDI, C. The removal of reactive dyes from aqueous solutions using chemically modified mesoporous silica in the presence of anionic surfactant - The temperature dependence and a thermodynamic multivariate analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 307–316, 2009.
- [61] RAJORIYA, R. K.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M.; WASEWAR, K. L. Adsorption of benzaldehyde on granular activated carbon: kinetics, equilibrium and thermodynamic. **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly**, v. 21, p. 219–226, 2007.
- [62] SRIVASTAVA, V. C.; SWAMY, M. M; MALL, I. D.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 272, p. 89–104, 2006.
- [63] MALL, I. D., SRIVASTAVA, V. C., AGARWAL, N. K. "Removal of Orange-G and

Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash – kinetic study and equilibrium isotherm analyses” **Dyes and Pigments**, v. 69, p. 210-223, 2006.

[64] ARAMI, M.; LIMAEE, N. Y.; MAHMOODI, N. M.; TABRIZI, N. S. Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetic studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 288, p. 371-376, 2005.

[65] MAHMOODI, N. M.; HAYATI, B.; ARAMI, M.; LAN, C. Adsorption of textile dyes on Pine Cone from colored wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Desalination**, v. 268, p.117–125, 2011.

[66] HAMEED, B.H.; HAKIMI, H. Utilization of durian (*Durio zibethinus* Murray) peel as low cost sorbent for the removal of acid dye from aqueous solutions. **Biochemical Engineering Journal**, v. 39, p. 338–343, 2008.

[67] GONG, R.; DING, Y.; LI, M.; YANG, C.; LIU, H.; SUN, Y. Utilization of powdered peanut hull as biosorbent for removal of anionic dyes from aqueous solution. **Dyes and Pigments**, v. 64, p. 187-192, 2005.

[68] MONTEIRO, M. S. **Mesocarpo de coco verde (*Coco conífera*) e pó de serragem de tatajuba (*Bagassaguianesis*Aubl) como adsorventes em meio aquoso**. São Luís: Maranhão, 108f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica), Universidade Federal do Maranhão, São Luís – MA, 2010.

[69] COSTA, E. P.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; SCHULTZ, M. S. Uso da casca de arroz como adsorbente na remoção do Corante têxtil vermelho remazol 5R. **Caderno de Pesquisa**, v. 16, n. 2, p. 44-50, 2009.

[70] SOUZA, J. L. **Mesocarpo do coco verde (*Cocos nucífera*) como adsorbente para os corantes: turquesa remazol e azul remazol**. São Luís: UFMA, 2009. 134 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química Analítica, Universidade Federal da Maranhão, São Luís - MA, 2009.

[71] TUNÇ, O.; TANACI, H.; AKSU, Z. Potential use of cotton plant wastes for the removal of Remazol Black B reactive dye. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 187–198, 2009.

[72] KHAN, M. M. R.; RAY, M.; GUHA, A. K. Mechanistic studies on the binding of Acid Yellow 99 on coir pith. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 2394–2399, 2011.

[73] PANDA, G. C.; DAS, S. K.; GUHA, A.K. Jute stick powder as a potential biomass for the removal of congo red and rhodamine B from their aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 374–379, 2009.

[74] ONG, S. T.; LEE, C. K.; ZAINAL, Z. Removal of basic and reactive dyes using ethylenediamine modified rice hull. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2792–2799, 2007.

- [75] SIVARAJ, R.; NAMASIVAYAM, C.; KADIRVELU, K. Orange peel as a adsorbent in the removal of Acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions. **Waste Management**, v. 21, p. 105-110, 2001.
- [76] HOLANDA, C. A. **Aguapé (*Eichhorniacrassipes*) como bioadsorvente do corante turquesa remazol**. São Luís: Maranhão, 108f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica), Universidade Federal do Maranhão, São Luís – MA, 2010.
- [77] BRITO, S. M. O.; ANDRADE, H. M. C.; SOARES, L. F.; AZEVEDO, R. P. Brazil nut shells as a new biosorbent to remove methylene blue and indigo carmine from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 84–92, 2010.
- [78] DENIZ, F.; SAYGIDEGER, S.D. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of Acid Orange 52 dye biosorption by Paulownia tomentosa Steud. leaf powder as a low-cost natural biosorbent. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 5137–5143, 2010.
- [79] NAMASIVAYAM, C.; KUMAR, M. D.; SELVI, K.; BEGUM, R. A.; VANATHI, T.; YAMUNA, R.T. Waste coir pith-a potential biomass for the treatment of dyeing wastewaters. **Biomass and Bioenergy**, v. 21, p. 477- 483, 2001.
- [80] PINTO, T. F. **Adsorção de corante têxtil (violeta brilhante 5R remazol) por serragem de madeira modificada com anidrido succínico**. São Luís: Maranhão, 108f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica), Universidade Federal do Maranhão, São Luís – MA, 2010.
- [81] SURESHKUMAR, M.V.; NAMASIVAYAM, C. Adsorption behavior of Direct Red 12B and Rhodamine B from water onto surfactant-modified coconut coir pith **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 317, p. 277–283, 2008.
- [82] GONG, R.; ZHU, S.; ZHANG, D.; CHEN, J.; NI, S.; GUAN, R. Adsorption behavior of cationic dyes on citric acid esterifying wheat straw: kinetic and thermodynamic profile. **Desalination**, v. 230, p. 220–228, 2008.
- [83] SILVA, F. M.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B; SILVA, H. A. S. Adsorção do corante têxtil Azul de Remazol R por pseudocaule da bananeira (*musa sp*). **Caderno de pesquisa**, São Luís, v. 17, n. 3, set/dez. 2010.
- [84] NAMASIVAYAM, C.; PRABHA, D.; KUMUTHA, M. Removal of Direct Red and Acid Brilliant Blue by Adsorption on to Banana Pith. **Bioresource Technology**, v. 64, p. 77-79, 1998.
- [85] GONG, R.; SUN, Y.; CHEN, J.; LIU, H.; YANG, C. Effect of chemical modification on dye adsorption capacity of peanut hull. **Dyes and Pigments**, v. 67, p. 175-181, 2005.
- [86] MEMON, J.R.; SAIMA, Q.M.; BHANGER, M.I.; MEMON, G. Z.; EL-TURKI, A.; GEOFFREY, C. A. Characterization of banana peel by scanning electron microscopy and FT-IR spectroscopy and its use for cadmium removal, **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 66, p. 260–265, 2008.

- [87] HARRIS, D. C. **Química analítica**. 5 ed. New York: W. H. Freeman and Company, 1999
- [88] BALISTRIERI, L. S.; MURRAY, J. W. The surface chemistry of goethite (α – FeOOH) in major ion seawater. **American Journal of Science**, v. 281, p.788-806, 1981.
- [89] CHIOU, M. S.; HO, P. Y.; LI, H. Y. Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. **Dyes and Pigments**, v. 60, p. 69–84, 2004.
- [90] BAEK, M.; IJAGBEMI, C. O.; SE-JIN, O.; KIM, D. Removal of Malachite Green from aqueous solution using degreased coffee bean. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, p. 820–828, 2010.
- [91] COLOM, X.; CARRASCO, F.; PAGÉS. P.; CAÑAVATE, J. Effects of different treatments on the interface of HDPE/lignocellulosic fiber composites. **Composites Science and Technology**, v. 63, p. 161-169, 2003.
- [92] TSERKI, V.; MATZINOS, P.; KOKKOU, S.; PANAYIOTOU, C. Novel biodegradable composites based on treated lignocellulosic waste flour as filler. Part I. Surface chemical modification and characterization of waste flour. **Composites: Part A**, v. 36, p. 965–974, 2005.
- [93] HAN, R.; ZHANG, L.; SONG, C.; ZHANG, M.; ZHU, H.; ZHANG, L. Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue adsorption in batch mode. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, p. 1140–1149, 2010.
- [94] NASUHA, N.; HAMEED, B.H.; DIN, A. T. M. Rejected tea as a potential low-cost adsorbent for the removal of methylene blue. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, p. 126–132, 2010.
- [95] SMITS, J.; GRIEKEN, R. V. **Analytica Chimica Acta**, v. 9, p. 123, 1981.
- [96] LIU, C.F.; SUN, R.C.; ZHANG, A.P.; REN, J.L. Preparation of sugarcane bagasse cellulosic phthalate using an ionic liquid as reaction medium. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, p. 17–25, 2007.
- [97] CHANG, S. T.; CHANG, H. T. Comparisons of the photostability of esterified wood. **Polymer Degradation and Stability**, v. 71, p. 261-266, 2001.
- [98] MELO, J. C. P. **Síntese e caracterização de derivados da celulose modificada com anidridos orgânicos – adsorção e termodinâmica de interação com cátions metálicos**. Campinas – São Paulo, 95f. Dissertação Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo – SP, 2007.
- [99] LIU, C. F.; SUN, R.C; QIN, M. H.; ZHANG, A.P.; REN, J. L.; XU, F.; YE, J.; WU, S. B. Chemical modification of ultrasound-pretreated sugarcane bagasse with maleic anhydride. **Industrial Crops and Products**, v. 26, p. 212–219, 2007.

- [100] ATALLA, R.H. **The structure of cellulose**: recent development. In: Soltes EJ, editor. Wood and agricultural residues e research on use for feed, fuels, and chemicals. New York: Academic, p. 59 - 77, 1983.
- [101] IKOMA, T.; KOBAYASHI, H.; TANAKA, J.; WALSH, D.; MANN, S. Microstructure, mechanical, and biomimetic properties of fish scales from *Pagrus major*. **Journal of Structural Biology**, v. 142, p. 327–333, 2003.
- [102] BATZIAS F.A.; SIDIRAS D.K. Simulation of dye adsorption by beech sawdust as affected by pH. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, p. 668–679, 2007.
- [103] KUMARA, K. V.; PORKODI, K. Mass transfer, kinetics and equilibrium studies for the biosorption of methylene blue using *Paspalum notatum*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, p. 214–226, 2007.
- [104] JANOS, P.; COSKUN, S.; PILAROVÁ, V.; REJNEK, J. Removal of basic (Methylene Blue) and acid (Egacid Orange) dyes from waters by sorption on chemically treated wood shavings. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 1450–1453, 2009.
- [105] AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent, **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 927-935, 2000.
- [106] YANG, X.; AL-DURI, B. Kinetic Modeling of Liquid-Phase Adsorption of Reactive Dyes on Activated Carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, p. 25-34, 2005.
- [107] BHATTACHARYYA, K. G.; SHARMA, A. Azadirachta indica leaf powder as an effective biosorbent for dyes: a case study with aqueous Congo Red solutions. **Journal of Environmental Management**, v. 71, p. 217–229, 2004.
- [108] CHAVES, J. A. P. **Adsorção de corantes têxteis sobre quitosana condições, modelagem e otimização**. João Pessoa: UFPB, 2009. 96 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Química Analítica, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Paraíba, 2009.
- [109] OZCAN, A. S.; OZCAN, A. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276 p. 39–46, 2004.
- [110] PONNUSAMI, V.; VIKRAM, S.; SRIVASTAVA, S. N. Guava (*Psidium guajava*) leaf powder: Novel adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v.152, p. 276–286, 2008.
- [111] HO, S.Y.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering journal**, v. 70, p. 115-124, 1998.
- [112] IMMICH, A. P. S., SOUZA, A. A. U.; SOUZA, S. M. A. G. U. Removal of Remazol Blue RR dye from aqueous solutions with Neem leaves and evaluation of

their acute toxicity with *Daphnia magna*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 1580–1585, 2009.

[113] ACHAK, M.; HAFIDI, A.; OUAZZANI, N.; SAYADI, S.; MANDI, L. Low cost biosorbent “banana peel” for the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater: Kinetic and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, v.166, p. 117-125, 2009.