



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

**MAURO COSME DE CARVALHO GÓES**

**PALHA DA CARNAÚBA (*Copernicia cerifera*) COMO  
REMOVEDOR DOS CORANTES AZUL DE METILENO  
E CRISTAL VIOLETA**



**São Luís  
2013**

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

**PALHA DA CARNAÚBA (*Copernicia cerifera*) COMO REMOVEDOR DOS  
CORANTES AZUL DE METILENO E CRISTAL VIOLETA**

**Mauro Cosme de Carvalho Góes**

**Orientador: Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós - Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Química.

São Luís

2013

Góes, Mauro Cosme de Carvalho.

Palha da carnaúba (*copernicia cerifera*) como removedor dos corantes azul de metileno e cristal violeta/ Mauro Cosme de Carvalho Góes – São Luís, 2013.

102 f.

Impresso por computador (fotocópia).

Orientador: Cícero Wellington Brito Bezerra.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Química Analítica, 2013.

1. Adsorção - Carnaúba. 2. Azul de metileno. 3. Cristal violeta. I. Título.

CDU 544.723.2:582.521.11

**Título: PALHA DA CARNAÚBA (*Copernicia cerifera*) COMO REMOVEDOR  
DOS CORANTES AZUL DE METILENO E CRISTAL VIOLETA**

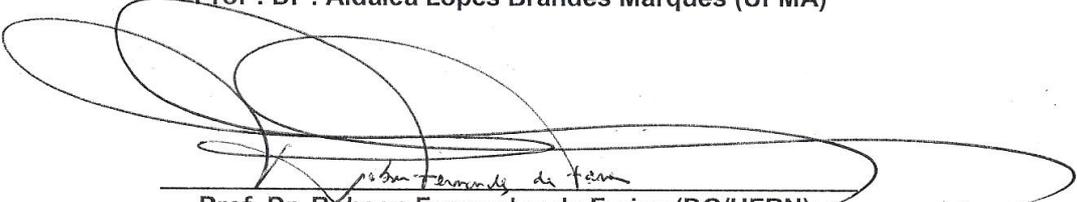
*Mauro Cosme de Carvalho Goes*

*Aprovado em 18 de março de 2013*

**BANCA EXAMINADORA:**

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra (Orientador/UFMA)

  
\_\_\_\_\_  
Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Aldalea Lopes Brandes Marques (UFMA)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Robson Fernandes de Farias (DQ/UFRN);

À minha mãe, Iranise Batista de  
Carvalho, à minha avó, Irmã,  
Poliana, a Fernanda e aos meus  
familiares, pelos momentos vividos.

*“É fazendo os outros felizes, que encontramos a nossa própria felicidade”.*

São Marcellino Champagnat

*“Onde houver a menor possibilidade para a mente humana conhecer, aí pode existir um legítimo objeto de pesquisa para a ciência”*

Karl Pearson

## AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida,

À minha mãe, Iranise Batista de Carvalho, que me orienta em todos os instantes da minha vida.

Ao professor, doutor Cicero Wellington Brito Bezerra, pela contribuição fundamental para o desenvolvimento desta pesquisa.

À professora, doutora Sirlane Aparecida Abreu Santana, pelo suporte dado para o desenvolvimento deste trabalho.

À Universidade Federal do Maranhão, pela oportunidade de formação e capacitação profissional.

Ao irmão Alexandre Lobo, pela compreensão e confiança que me tem depositado.

A um grande amigo que conquistei nos últimos anos, João Soares.

Ao professor Augusto Cesar, pelo apoio dado para a conclusão desta tarefa.

À Fernanda Reis pelo seu grandioso cuidado, amor e companheirismo que tem me proporcionado.

Aos colegas do LPQIA: Janilson Lima, Carlos Holanda, Núbia Marinho, Rosiane Nascimento, Fabiana Melo, Geysse Corrêa, Karlene Marques, Natividade Penha, Adriana Vieira, Willyam Padilha.

Obrigado a todos os que contribuíram de forma direta e indireta para a conclusão desta pesquisa.

## RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade de adsorção da palha da carnaúba *in natura* para remoção dos corantes têxteis azul de metileno e cristal violeta, em de soluções aquosas. Inicialmente o adsorvente foi triturado, lavado, seco a 50°C e peneirado, de modo que o tamanho dos grãos ficasse entre 0,088 – 0,177 mm. O estudo termogravimétrico mostrou que o material começa a sofrer degradação a partir de 150°C. A difratometria de raio-x identificou que a matriz em estudo apresenta caráter amorfo com um índice de cristalinidade de 31,80 % e a espectroscopia na região do infravermelho revelou picos peculiares de materiais lignocelulósicos. Para o  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  obteve-se um valor próximo de 5,5. Observou-se que o pH interfere na adsorção dos dois corantes estudados. No estudo cinético, realizado a 25°C, foi observado para os dois corantes o tempo de equilíbrio próximo de 120 min e um mecanismo compatível com a equação linearizada de segunda ordem ( $R^2 = 0,999$ ). O modelo intrapartícula também foi aplicado e três etapas foram notadas indicando a difusão e o equilíbrio dos corantes com o adsorvente. As isotermas foram construídas nas temperaturas de 25 a 55°C. O aumento da temperatura proporcionou um aumento na quantidade adsorvida do cristal violeta e uma diminuição na quantidade adsorvida do azul de metileno. Os resultados revelaram uma quantidade máxima adsorvida igual a 0,294 mmol g<sup>-1</sup> para o azul de metileno a 25°C e 0,399 mmol g<sup>-1</sup> para o cristal violeta a 55°C. Os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips foram aplicados na avaliação dos resultados experimentais, sendo mais bem descritos pelo modelo de Sips ( $R^2 = 1,000$ ) para os dois corantes. Finalmente, os parâmetros termodinâmicos mostraram variação de entalpia negativa para o azul de metileno ( $\Delta H = - 1,929.10^{-2}$  kJ mol<sup>-1</sup>) e positiva para o cristal violeta ( $\Delta H = 2,259.10^{-2}$  kJ mol<sup>-1</sup>), aumento de entropia e diminuição de energia livre com o aumento da temperatura, tanto para o azul de metileno como para o cristal violeta.

Palavras chave: adsorção, azul de metileno, cristal violeta, carnaúba

## ABSTRACT

The aim of the present work was to evaluate the adsorptive capacity of carnauba straw *in natura* for removal of the textile dyes methylene blue and crystal violet, in aqueous solutions. Initially, the adsorbent was crushed, washed, dried at 50 ° C and sieved, so that the size of the grains come between 0.088 – 0.177 mm. The thermogravimetric study showed that the material begins to suffer from degradation at 150° C. The x-ray diffraction identified in the matrix and presents the amorphous with an index of crystallinity 31,80 % character study with infrared spectroscopy reveals peculiar peaks of lignocellulosic materials. For  $pH_{zpc}$  obtained a value close to 5.5. It was observed that the pH interferes with adsorption of both dyes studied. In kinetic study, performed at 25 ° C was observed for the two dyes close to the equilibrium time of 120 min and a mechanism compatible with the linearized equation of second order ( $R^2 = 0.9999$ ). The model was also applied and intraparticle three stages were noted indicating that the diffusion and equilibration of the dyes with the adsorbent. The isotherms were constructed at temperatures from 25 to 55 ° C. The increase in temperature caused an increase in the adsorbed amount of crystal violet and a decrease in adsorbed amount of methylene blue. The isotherms models of Langmuir, Freundlich and Sips were applied in the evaluation of experimental results, and are best described by the Sips model ( $R^2 = 1.0000$ ) for the two dyes. Finally, the thermodynamic parameters showed negative enthalpy change for methylene blue ( $\Delta H = - 1,929.10^{-2} \text{ kJ mol}^{-1}$ ), and positive for the crystal violet ( $\Delta H = 2,259.10^{-2} \text{ kJ mol}^{-1}$ ), entropy increase and the free energy decrease with increasing temperature, for both the methylene blue as for the crystal violet.

Keywords: adsorption, methylene blue, crystal violet, carnauba

## LISTA DE ABREVIACOES

A	Absorbncia
Ads	Adsorvente
C	Parmetro relacionado ao efeito da interface.
AM <sup>+</sup>	Corante catinico
(AM----AM) <sup>2+</sup>	Dmero
(AM----AM----AM) <sup>3+</sup>	Trmero
(AM----...----AM) <sup>n+</sup>	Agregados maiores
C <sub>eq</sub>	Concentrao no equilíbrio
C <sub>f</sub>	Concentrao final
C <sub>i</sub>	Concentrao inicial
CONAMA	Conselho nacional do meio ambiente
DRX	Difratometria de raio-x
DTG	Derivada Termogravimétrica
G	Granulometria
IV	Infravermelho
k <sub>1</sub>	Constante de velocidade da equao pseudo-primeira ordem
k <sub>2</sub>	Constante de velocidade da equao pseudo-segunda ordem
k <sub>d</sub>	Constante de difusão intrapartícula
K <sub>eq</sub>	Constante de equilíbrio
K <sub>f</sub>	Constante de Freundlich
K <sub>L</sub>	Constante de Langmuir
K <sub>s</sub>	Constante de Sips
m	Massa do adsorvente
n	Parâmetro de adsoro do modelo de Freundlich
n <sub>s</sub>	Fator de heterogeneidade de Sips.
Q	Quantidade adsorvida do adsorvato
Q <sub>eq</sub>	Quantidade de corante adsorvida no equilíbrio
Q <sub>max</sub>	Quantidade máxima adsorvida
Q <sub>t</sub>	Quantidade adsorvida no tempo t

$Q_{\text{teórico}}$	Quantidade teórica adsorvida
$R^2$	Coefficiente de determinação
RPM	Rotações por minuto
$t_{\text{eq}}$	Tempo de equilíbrio
$V_s$	Volume da solução do corante

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estruturas ressonantes do corante azul de metileno .....	23
Figura 2 – Estruturas ressonantes do corante cristal violeta .....	23
Figura 3 – Formação de dímeros, trimeros e agregados maiores para o corante azul de metileno .....	24
Figura 4 – Espectros de absorção: a) corantes azul de metileno b) cristal violeta, em meio aquoso, pH = 5, nas concentrações 2,5; 5,0; 7,5 e 10 mg L <sup>-1</sup> .....	24
Figura 5 – Estruturas do cristal violeta nos pH's a) 1; b) 2; c) próximos de 7 e d) fortemente alcalino.....	25
Figura 6 – Curvas termogravimétrica para a palha da carnaúba <i>in natura</i> .....	56
Figura 7 – Difratoograma para a palha da carnaúba <i>in natura</i> .....	58
Figura 8 – Espectro de absorção na região do infravermelho para a palha da carnaúba <i>in natura</i> .....	60
Figura 9 – Curva do pH <sub>zpc</sub> em KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> após 24 horas de contato a 25°C e agitação constante para palha da carnaúba <i>in natura</i> .....	61

Figura 10 – Absorbâncias das soluções de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> a 275 nm em diversos pH's após 24 horas de contato com a palha da carnaúba *in natura*, a 25°C e agitação constante. ....62

Figura 11 – Espectros eletrônicos das soluções dos corantes a) azul de metileno e b) cristal violeta, concentração 2,5 mg L<sup>-1</sup>, em diversos pH's, meio iônico 0,1 mol L<sup>-1</sup> de KCl / HCl ou NaOH .....63

Figura 12 – Curvas analíticas para os corantes a) azul de metileno e b) cristal violeta, em diversos pH's; concentrações 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 e 12,5 mg L<sup>-1</sup>. Meio iônico 0,1 mol L<sup>-1</sup> de KCl / HCl ou NaOH .....64

Figura 13 – Percentagem de remoção dos corantes azul de metileno e cristal violeta em função do pH. Meio iônico 0,1 mol L<sup>-1</sup> de KCl / HCl ou NaOH, t = 6 h. [AM] = 7,8 x 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>; [CV] = 6,3 x 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>. ....66

Figura 14 – Cinéticas de adsorção dos corantes a) azul de metileno e b) cristal violeta. Concentração 100 mg L<sup>-1</sup> e 1000 mg L<sup>-1</sup>; pH 6; 25° C; v = 25 mL de solução em contato com 100 mg do sólido palha da carnaúba *in natura*. Meio iônico 0,1 mol L<sup>-1</sup> de KCl .....68

Figura 15 – Gráficos cinéticos de pseudo-primeira ordem para os processos de adsorção dos corantes a) azul de metileno e b) cristal violeta. Concentração 100 mg L<sup>-1</sup> e 1000 mg L<sup>-1</sup>; pH 6; 25° C; v = 25 mL de solução em contato com 100 mg do sólido palha da carnaúba *in natura*. Meio iônico 0,1 mol L<sup>-1</sup> de KCl .....69

Figura 16 – Gráficos cinéticos de pseudo-segunda ordem para os processos de adsorção dos corantes a) azul de metileno e b) cristal violeta. Concentração 100 mg L<sup>-1</sup> e 1000 mg L<sup>-1</sup>; pH 6; 25° C; v = 25 mL de solução em contato com 100 mg do sólido palha da carnaúba *in natura*. Meio iônico 0,1 mol L<sup>-1</sup> de KCl .....70

Figura 17 – Gráficos da difusão intrapartícula para os processos de adsorção dos corantes a) azul de metileno 0,28 mmol L<sup>-1</sup> e cristal violeta 0,24 mmol L<sup>-1</sup>, b) azul de metileno 2,80 mmol L<sup>-1</sup> e cristal violeta 2,45 mmol L<sup>-1</sup>; pH 6; 25° C; v = 25 mL de solução em contato com 100 mg do sólido palha da carnaúba *in natura*. Meio iônico 0,1 mol L<sup>-1</sup> de KCl. ....72

Figura 18 – Isotermas de adsorção dos corantes a) azul de metileno e b) cristal violeta. Temperaturas 25°C a 55°C; pH 6; v = 25 mL de solução em contato com 100 mg do sólido palha da carnaúba *in natura*. Tempo de contato 180 min; agitação constante e meio iônico 0,1 mol L<sup>-1</sup> de KCl .....74

Figura 19 – Linearização das isotermas de adsorção dos corantes a) azul de metileno e b) cristal violeta em palha da carnaúba *in natura* de acordo com o modelo de Langmuir .....76

Figura 20 – Linearização das isotermas de adsorção dos corantes a) azul de metileno e b) cristal violeta em palha da carnaúba *in natura* de acordo com o modelo de Freundlich .....77

Figura 21 – Linearização das isotermas de adsorção dos corantes a) azul de metileno e b) cristal violeta em palha da carnaúba *in natura* de acordo com o modelo de Sips, n<sub>s</sub> = 0,2 .....80

Figura 22 – Linearização das isotermas de adsorção dos corantes a) azul de metileno e b) cristal violeta em palha da carnaúba *in natura* de acordo com o modelo de Sips, n<sub>s</sub> = 0,5 .....81

Figura 23 – Linearização das isotermas de adsorção dos corantes a) azul de metileno e b) cristal violeta em palha da carnaúba *in natura* de acordo com o modelo de Sips, n<sub>s</sub> = 0,8 .....82

Figura 24 – Gráficos de van't Hoff para adsorção dos corantes azul de metileno e cristal violeta em palha da carnaúba *in natura*, nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55°C em pH 6. Tempo de contato 180 min; agitação constante e meio iônico 0,1 mol L<sup>-1</sup> de KCl .....85

Figura 25 – Gráficos de Ellingham para adsorção dos corantes azul de metileno e cristal violeta em palha da carnaúba *in natura*, nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55°C em pH 6. Tempo de contato 180 min; agitação constante e meio iônico 0,1 mol L<sup>-1</sup> de KCl .....86

Figura 26 – Prováveis interações entre o corante azul de metileno e a palha da carnaúba *in natura* em pH 6.....89

Figura 27 – Prováveis interações entre o corante cristal violeta e a palha da carnaúba *in natura* em pH 6.....89

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Diversos adsorventes utilizados na remoção dos corantes azul de metileno e cristal violeta: condições experimentais, modelos cinéticos, isotermas e parâmetros termodinâmicos .....	39
Tabela 2 – Composição químico-bromatológica da palha da carnaúba <i>in natura</i>	58
Tabela 3 – Índice de cristalinidade de fibras celulósicas.....	57
Tabela 4 – Resumo das principais freqüências vibracionais do adsorvente palha da carnaúba <i>in natura</i> .....	60
Tabela 5 – Quadro de resumo dos valores dos pH's iniciais (meio iônico KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> ) e ΔpH's relativo ao estudo do pH <sub>zpc</sub> do adsorvente palha da carnaúba <i>in natura</i> .....	62
Tabela 6 – Quadro de resumo das equações da reta, dos valores das absorvidades e coeficientes de regressão linear em função do pH .....	65
Tabela 7 – Quadro de resumo das quantidades adsorvidas em função do pH dos corantes azul de metileno e cristal violeta relativo a figura 13 .....	67
Tabela 8 – Quadro de resumo dos parâmetros cinéticos calculados a partir dos modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, relacionado à adsorção do corante azul de metileno pela palha da carnaúba <i>in natura</i> .....	71

Tabela 9 – Quadro de resumo dos parâmetros cinéticos calculados a partir dos modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, relacionado à adsorção do corante cristal violeta pela palha da carnaúba *in natura* .....71

Tabela 10 – Quadro de resumo dos parâmetros calculados a partir do modelo difusão intrapartícula, relacionado à adsorção dos corantes azul de metileno e cristal violeta pela palha da carnaúba *in natura* .....73

Tabela 11 – Quadro de resumo das quantidades máximas adsorvidas, referente ao processo de adsorção dos corantes azul de metileno e cristal violeta pela palha da carnaúba *in natura*, em diferentes temperaturas .....75

Tabela 12 – Quadro de resumo dos parâmetros calculados a partir do modelo de Langmuir e Freundlich relacionados à adsorção dos corantes azul de metileno e cristal violeta pela palha da carnaúba *in natura* .....79

Tabela 13 – Quadro de resumo dos parâmetros calculados a partir do modelo de Sips relacionados à adsorção dos corantes azul de metileno e cristal violeta pela palha da carnaúba *in natura* .....83

Tabela 14 – Capacidade adsortiva de diferentes sólidos relacionados aos corantes azul de metileno e cristal violeta .....84

Tabela 15 – Quadro de resumo dos parâmetros termodinâmicos calculados relacionados à adsorção dos corantes azul de metileno e cristal violeta pela palha da carnaúba *in natura* .....86

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>19</b>
1.1 Meio ambiente e os corantes	22
1.2 Carnaúba	26
1.3 Adsorção	28
1.3.1 Isoterma de Langmuir	29
1.3.2 Isoterma de Freundlich	30
1.3.3 Isoterma de Sips	31
1.4 Cinética de adsorção	32
1.5 Parâmetros termodinâmicos	33
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA</b>	<b>34</b>
<b>3 OBJETIVOS</b>	<b>47</b>
3.1 Geral	48
3.2 Específicos	48
<b>4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b>	<b>49</b>
4.1 Preparação do adsorvente palha da carnaúba	50
4.2 Caracterização do adsorvente palha da carnaúba	50
4.2.1 Análise termogravimétrica	50
4.2.2 Difratomografia de raio-x (DRX)	50
4.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho	51
4.3 Determinação do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{zpc}}$ )	51
4.4 Reagentes e soluções	51

4.5 Ensaio de adsorção .....	52
4.5.1 Influência do pH na adsorção dos corantes .....	52
4.5.2 Cinéticas de adsorção .....	53
4.5.3 Isotermas de adsorção .....	53
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>55</b>
5.1 Caracterização do adsorvente palha da carnaúba .....	56
5.1.1 Análise termogravimétrica .....	56
5.1.2 Difractometria de Raios-X .....	57
5.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho .....	59
5.2 Determinação do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{zpc}}$ ) .....	61
5.3 Curvas de calibração dos corantes azul de metileno e cristal violeta .....	63
5.4 Influência do pH na adsorção dos corantes .....	66
5.5 Cinéticas de adsorção .....	68
5.6 Isotermas de adsorção .....	74
5.7 Estudo termodinâmico .....	85
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>90</b>
<b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>93</b>
REFERÊNCIAS .....	95

# *Capítulo 1*



## *Introdução*

## 1 INTRODUÇÃO

A poluição do meio ambiente é um problema antigo para a sociedade que se intensificou no século XX devido ao aumento das produções industriais e do consumo da população [1]. Presenciamos um período em que a humanidade se desenvolve cada vez mais rápido e esse desenvolvimento está diretamente ligado à evolução tecnológica que surge para atender a uma comodidade, necessidade, saúde e segurança de um número de consumidores cada vez maior [2,3]. Assim, a evolução tecnológica que vem acompanhada da cultura do consumismo e do descartável, torna os problemas ambientais cada vez mais acentuados, podendo futuramente comprometer a vida no planeta, visto que, a remediação principalmente de aquíferos, é uma tarefa complicada e custosa e esta complexidade é gerada pela mistura de processos, biológicos e geoquímicos, envolvidos a partir do momento em que o contaminante adentra no ambiente. [4]

Emissões gasosas, poluição aquática por metais pesados e substâncias orgânicas ocorrem diariamente, tornando os níveis normais em concentrações cada vez mais elevadas e tóxicas para diversas espécies, até mesmo para o homem. Dessa forma, podemos dizer que as atividades industriais são as principais responsáveis pela degradação do meio ambiente [5].

Entre as substâncias orgânicas poluidoras, podemos citar os corantes. Eles são muito utilizados nas indústrias de tecidos e estima-se que pelo menos 20% deles sejam descartados em efluentes, pois no processo de fixação da tintura às fibras ocorre perda de solução colorida, que diminui a transparência da água. Esses rejeitos bloqueiam a penetração de luz solar no meio aquático, diminuindo a fotossíntese e provocando a diminuição de oxigênio dissolvido, causando lesões às brânquias dos seres aquáticos, prejudicando o desenvolvimento da biota, além de comprometer a qualidade da água para consumo. Quando em contato com o ser humano podem causar sensibilização da pele e das vias respiratórias, dermatites, asma e rinite alérgica. Esses danos ainda são pequenos quando comparados aos danos provocados pela ingestão, pois a maioria deles é cancerígeno [6].

O azul de metileno é um corante orgânico solúvel em água que produz cátions azuis em solução. Quando aquecido pode provocar a formação de óxidos de enxofre e nitrogênio, mais a frente, pode causar efeitos toxicológicos aos seres humanos e aquáticos e interferir também na qualidade da água. Ele é usualmente

empregado na produção de papel e produtos como poliésteres e nylons [7]. O cristal violeta é um corante de grande importância na microbiologia, pois ele é utilizado no método de coloração de Gram, um admirável método utilizado em laboratórios como parte inicial da caracterização de uma amostra de bactérias como Gram-positivas ou Gram-negativas, sendo também um corante de processos industriais [8]. Diante das propriedades destacadas, os corantes azul de metileno e cristal violeta são resíduos de tratamentos complexos e por serem catiônicos apresentam uma reatividade relevante com quase todo substrato.

Na verdade, ainda existe uma carência em pequenas indústrias de uma tecnologia adequada para o tratamento de seus resíduos [9]. Dessa forma, é importante que exista uma procura por tecnologias de baixo custo e de larga aplicabilidade, com o objetivo de minimizar os danos causados por tais substâncias poluidoras do meio ambiente e nocivas à saúde humana [10].

A adsorção é um processo viável no tratamento de efluentes líquidos, pois permite a remoção de grandes quantidades de contaminantes sem destruir os mesmos. Dependendo do material adsorvente, a adsorção apresenta um custo relativamente baixo, um tempo de remoção pequeno, além da possibilidade de reutilização da matriz adsorvente [11].

Os adsorventes geralmente são usados na forma de grãos. Estes materiais devem possuir resistência, uma boa capacidade de adsorção e alta área superficial. Dentre vários destacam-se: zeólitas [12], sílicas [13], aluminas [14], carvões ativados [15], quitosana [16,17] e biomassas, tanto *in natura* [18] como modificado [19].

No ambiente seco da caatinga no Nordeste, principalmente nos estados do Piauí, Ceará e em menor extensão no Maranhão e Rio Grande do Norte, a carnaúba (*Copernicia cerifera*) destaca-se como uma biomassa com enorme potencial de aproveitamento [20]. No início do século XX, foi uma das principais fontes de renda do estado do Piauí. Segundo o ministério do desenvolvimento de indústria e comércio exterior, a cera foi o produto responsável pelo 3º lugar nas exportações do estado piauiense em 2004 [21] e em 2012 levou a um aumento de 25% na produção de cera no Piauí [22]. Méritos que também devem ser atribuídos ao habitat natural favorável.

A carnaúba é popularmente conhecida como árvore da vida, pois dela tudo é aproveitado. As raízes são diuréticas, utilizadas em afecções cutâneas e em

casos de sífilis. Os frutos podem servir como ração animal. Os troncos são usados na construção civil, já as palhas representam a parte da planta com maior aplicabilidade, pois podem ser utilizadas como matéria prima para produtos artesanais. Estas, produzem um pó de onde se extrai a cera que apresenta grande aplicação na indústria química, eletrônica, cosmética, alimentícia e farmacêutica [23,24].

O rendimento médio de uma palha de carnaúba adulta é de 3,3 gramas de cera por palha. No Brasil as exportações anuais chegam a 15000 toneladas e o consumo interno é próximo de 2500 toneladas. Assim, temos uma produção em torno de 17500 a 18000 toneladas por ano do pó cerífero. As palhas secas e desprovidas do pó geram grande quantidade de resíduo e ainda não são aproveitadas, chegando a somar 5 bilhões de palhas cortadas ao ano correspondendo a um peso total de 1600 toneladas [25]. Além das vantagens citadas anteriormente, a coleta, secagem, batição e venda primária da carnaúba gera renda para quase 200 mil trabalhadores nordestinos, seja direta ou indiretamente, daí seu grande valor para a região [20].

Buscando maior aplicabilidade da palha da carnaúba como fibra natural, como por exemplo, para a produção de compósitos eco-eficientes com outras matrizes naturais, Fernandes [26] desenvolveu uma metodologia eficiente para a retirada da camada de cera da palha da carnaúba, empregando os solventes hexano e tetracloreto de carbono. Observou ainda que o tratamento alcalino ocasionou uma mudança acentuada na estrutura da palha, diminuindo a sua estabilidade térmica.

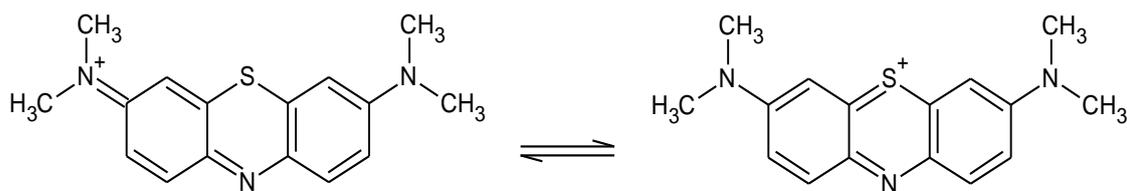
Diante dessa realidade, a proposta geral deste trabalho é avaliar a capacidade de adsorção da palha da carnaúba "*in natura*", em solução aquosa, como forma de acrescentar valor a esse produto. É oportuno enfatizar que na literatura não foi encontrado nenhum trabalho que utilize a palha da carnaúba como bioadsorvente. Foram Escolhidos os corantes azul de metileno e cristal violeta como adsorvatos, pois os mesmos apresentam pureza analítica e os resultados obtidos estarão mais próximos do real. Como parte do trabalho, deseja-se caracterizar os processos de adsorção, estudando alguns parâmetros tais como, cinética de adsorção, isotermas e modelagem, considerando as equações linearizadas de Freundlich, Langmuir e Sips, além do estudo termodinâmico e propor mecanismos das interações adsorvente-adsorvato.

## 1.1 Meio Ambiente e os Corantes

O programa de desenvolvimento das Nações Unidas prevê que, até o ano de 2025, a população que vive em países reprimidos com a pressão de recursos hídricos passará dos 700 milhões atuais para mais de 3 bilhões [27]. O Brasil encontra-se em uma situação privilegiada, pois apresenta 12% da água doce disponível no mundo. Desses, 9,6% se encontram na Amazônia e 2,4% no restante do país, que é responsável por abastecer 95% da população. Apesar disso, toda essa riqueza hídrica está muito fragilizada, pois são vários os poluentes, das diferentes classes, despejados nos rios sem nenhum tratamento prévio. Dentre as substâncias poluidoras podemos destacar: metais pesados, óleos, pesticidas, corantes, tensoativos, entre outros [28].

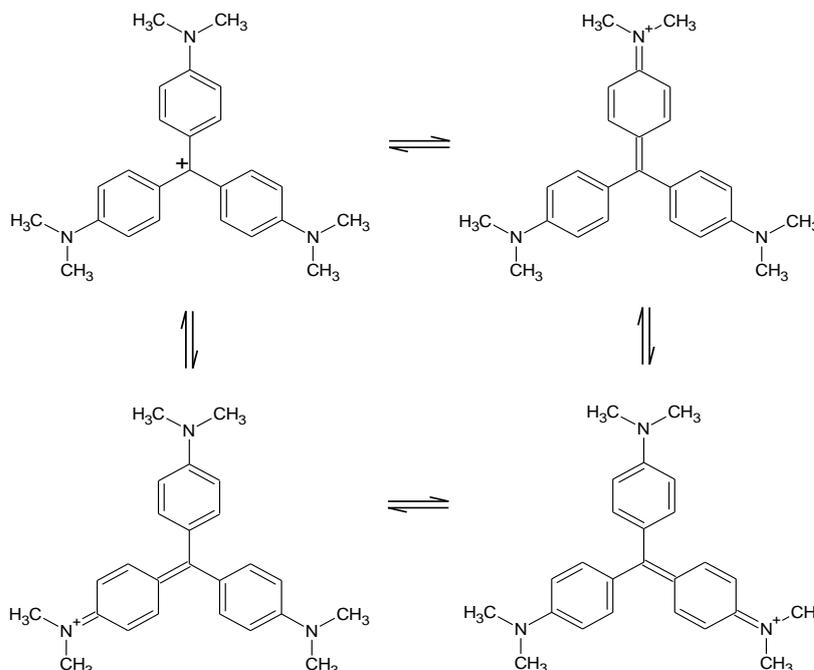
A presença de corantes, procedentes de fontes antrópicas, no meio aquático, representa um grande problema ambiental [29]. Segundo a resolução 357 de 2005 do CONAMA [30], corantes de origem antrópica devem estar virtualmente ausentes. Dessa forma, é de grande valia remover estas substâncias dos efluentes industriais visto que muitos deles, além de colorir, são muito tóxicos para os seres aquáticos e até mesmo para o homem. O grau de toxicidade dessas substâncias está diretamente ligado à sua estrutura, solubilidade e rota metabólica [29].

Um exemplo de corante de origem antrópica é o cloreto de tetrametilitionina, também conhecido como azul básico ou azul de metileno ( $C_{16}H_{18}ClN_3S$ ), apresentado na figura 1. Essa substância apresenta potenciais efeitos negativos à saúde humana, causando dificuldades para a respiração. Quando ingerido, nota-se uma sensação de queima na boca, náusea, vômito, diarreia, dores abdominais, no tórax e na cabeça, confusão mental e metamoglobinemia (síndrome do bebê azul) e em contato com a pele causa fotossensibilização [31]. É usado na indústria de tecidos para tingir lã, seda e algodão, mesmo não apresentando boa solidez à luz e à lavagem [32]. Outra aplicação é seu uso como corante bacteriológico no processo de coloração de Ziehl-Neelsen (técnica de coloração de bactérias como os bacilos da hanseníase e da tuberculose) [33].



**Figura. 1:** Estruturas ressonantes do corante azul de metileno.

Assim como o azul de metileno, o cristal violeta,  $C_{24}H_{30}N_3Cl$ , (figura 2) também é um composto muito tóxico à saúde humana, nocivo quando ingerido, pois é carcinogênico, causa lesões oculares e em ambientes aquáticos pode causar efeitos a longo prazo [34]. Na literatura está registrado que no Estado do Maranhão esse composto está sendo adicionado à aguardente tiquira (derivado da mandioca) na qualidade de corante alimentício [8].



**Figura 2:** Estruturas ressonantes do corante cristal violeta.

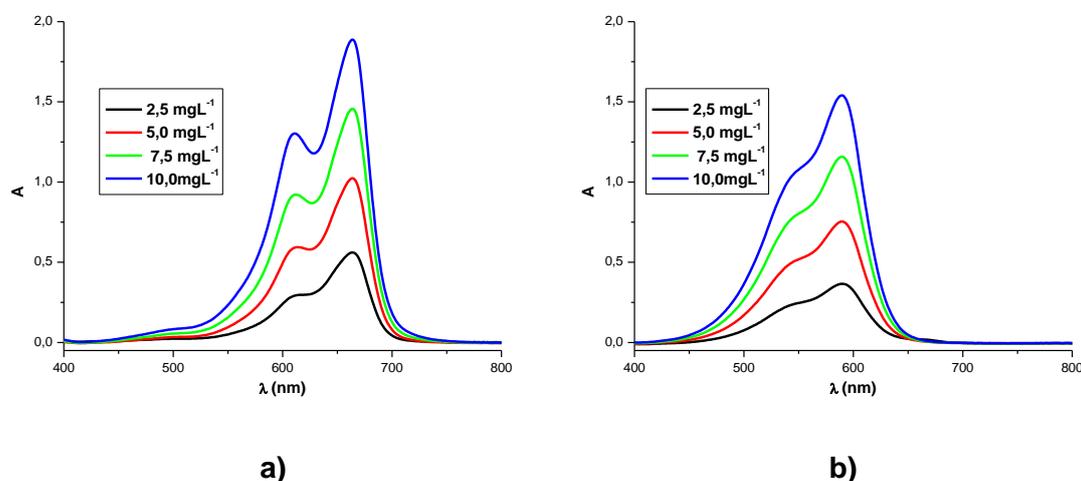
A violeta genciana ou cristal violeta tem a propriedade de destruir células, sendo considerada um moderado “desinfetante” diante de infecções originadas por bactérias gram-positivas, além de ser utilizado como agente anti-séptico empregado no combate a outros microorganismos patógenos, como a Cândia. É comercializada em soluções aquosas nas concentrações de 1% a 2%. É amplamente usado como corante roxo de tecidos, tintas de impressão e para tingir papéis [8].

Os dois corantes estudados no presente trabalho são de natureza catiônica. O azul de metileno apresenta pKa 5,6 [35] e, dependendo da sua concentração no meio, poderá formar agregados, conforme ilustrado na figura 3. As espécies  $AM^+$ ,  $(AM\text{---}AM)^{2+}$ ,  $(AM\text{---}AM\text{---}AM)^{3+}$ ,  $(AM\text{---}\dots\text{---}AM)^{n+}$ , representam as formas monomérica, dimérica e polimérica deste corante. O equilíbrio em meio aquoso tende a estar deslocado para direita (sentido de formação dos agregados iônicos), pois os valores das constantes são da ordem de  $10^4$ , mesmo quando as concentrações giram em torno de  $10^{-4}\text{mol L}^{-1}$  [37].



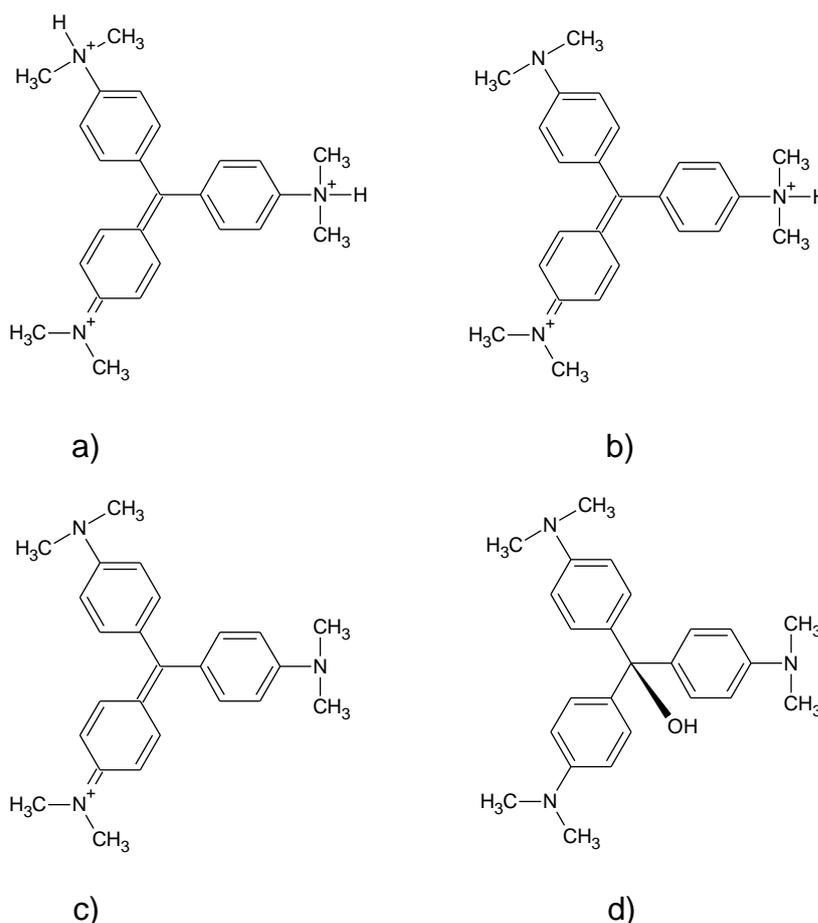
**Figura 3:** Formação de dímeros, trimeros e agregados maiores para o corante azul de metileno.

A forma monomérica do azul de metileno possui espectros eletrônicos diferentes das formas agregadas. Esse fenômeno é chamado de metacromasia. Os espectros do azul de metileno em soluções diluídas apresentam uma banda máxima em aproximadamente 670 nm, correspondente à forma monomérica do corante (figura 4a), e um ombro em torno de 610 nm, correspondente a uma transição com acoplamento vibracional, característico do corante. À medida que aumenta a concentração do corante, aumenta também e de forma gradativa, uma banda em torno de 605 nm, o que corresponde às suas formas agregadas. Outro processo eletrônico surge aproximadamente em 580 nm, à medida que a agregação vai aumentando. Este comportamento é idêntico praticamente para todos os corantes semelhantes ao azul de metileno [37].



**Figura 4:** Espectros de absorção: a) corantes azul de metileno b) cristal violeta, em meio aquoso, pH = 5, nas concentrações 2,5; 5,0; 7,5 e 10 mg L<sup>-1</sup>.

O cristal violeta, ao contrário do azul de metileno, apresenta vários equilíbrios de protonação [36]. Em valores de pH menores e igual a 1, ele adquire coloração verde ( $pK_a = 1,15$ ), com absorvância máxima próximo de 620 nm. Nestas condições, todos os três átomos de nitrogênio apresentam-se carregados positivamente, dois dos quais na forma protonada, de acordo com a ilustração da figura 5a. Para valores de pH próximos de 2 ( $pK_a = 1,8$ ), um dos nitrogênios sofre desprotonação e a molécula fica com duas cargas positivas. Neste pH, o corante adquire coloração azulada e apresenta um máximo de absorção em 595 nm (figura 5b). Quando o pH está próximo de 7 os átomos de nitrogênio estão desprotonados, pois foram liberados para a solução, situação em que o corante apresenta uma carga positiva (figura 5c), coloração violeta e um máximo de absorção em 589 nm. Outro processo ocorrerá em pH próximo a 14, as hidroxilas realizam um ataque nucleofílico ao carbono central, produzindo o trifenilmetanol, o qual é incolor (figura 5d). [36]



**Figura 5:** Estruturas do cristal violeta nos pH's a) 1; b) 2; c) próximos de 7 e d) fortemente alcalino.

## 1.2 Carnaúba

No ano de 1648 Marcgrave e Piso nomearam pela primeira vez a palmeira nativa do norte-nordeste brasileiro em Carnaúba. Pouco mais que um século, no ano de 1810, o pesquisador Arruda Câmara classificou as carnaubeiras em *Corypha cerifera* e Martius chamou-as de *Copernicia cerifera* Mart. Desta maneira, sugerindo uma homenagem ao botânico Arruda Câmara, o também estudioso M. Antonio de Macedo sugeriu que as carnaubeiras deveriam ser chamadas de *Arrudaria cerifera* [23]. Assim sendo, M. Pio Corrêa no seu Dicionário das Plantas Úteis do Brasil descreve a carnaúba da seguinte forma:

– “*Copernicia cerifera* M. (*Corypha cerifera* Arr.am.), da família das Palmáceas. – Espique muito reto, até 40 m. de altura (geralmente metade ou ainda menos, cilíndrico, mais espesso na base e com a dos pecíolos (“Caracas”) aderentes (“carnaúba cuandú”) ou liso (“carnaúba lavada”); folhas pecioladas (pecíolo de 1 m. mais ou menos aculeado, exceto no ápice), orbiculares ou suborbiculares, multifidas (35-55 lacínias de ápice bifido pungente) com limbo de 1 m. verde-brancacentas, aglomeradas em fronde terminal e armadas de espinhos duros curvos e às vezes com raras pontuações avermelhadas, flores campanuladas, amareladas, dispostas em espádices de mais de 2 m. de comprimento e protegidas por espatas tubulosas; ovário ligeiramente liposo, estilo relativamente espesso e estigma 3-lobato, estames formando anel carnoso 6-dentado, os dentes correspondendo ovóide-globosa, de 2 cm, glabra, luzidia, amarelo-esverdeada, roxa-escura na maturação, com albúmem branco e duro, adocicado, adstringente” [23].

Atualmente os dados botânicos da carnaúba são [21]:

**Nome popular:** Carnaúba, Carnaubeira, Carandá

**Família Botânica:** Palmae

**Nome Científico:** *Copernicia cerifera* Mart.

**Sinónímias:** *C. prunifera* Miller, *Corypha cerifera* Arruda

**Origem:** Nordeste do Brasil e Pantanal

Ratificando a carnaúba como árvore da vida, devido suas abundantes aplicações e finalidades integrais, os frutos servem de alimento, os caules na construção civil, as folhas servem para cobrir casas e correspondem a matéria prima para artesanato, as raízes são fontes de fitoterápicos [23,24]. Suas folhas correspondem a parte da planta que chama mais atenção, por produzirem uma camada cerosa que é consequência de uma característica biológica para não perder água no período de estiagem. Sendo que a extração desse material tem se destacado como uma atividade de grande relevância econômica [24]. Essa camada quando extraída transforma-se em um pó tornando-se matéria-prima de diversos produtos industriais como anti-corrosivos, velas, papel carbono, chicletes, lápis de cera, cosméticos, couros, copos descartáveis, polimento para pisos e móveis, tintas (impressões), lubrificantes, batons, produtos farmacêuticos e cera para sapatos.

O único país do mundo em que as carnaubeiras produzem cera é Brasil, e os estados do Piauí, Ceará e Rio Grande do Norte são os principais produtores do Brasil [23]. A exploração dessa palmeira representa uma atividade economicamente viável, pois não é nociva ao meio ambiente, visto que, as folhas retiradas são espontaneamente repostas depois de algum tempo [24].

A exploração não exige cuidados culturais, podendo estar em compatibilidade com outros cultivos. Seu período de corte inicia-se 30 dias após o período pluvial quando o solo dos carnaubais já encontram-se secos e suas palhas crescidas e maduras com preceito de pó. Sua temporada de corte acontece numa época do ano em que a mão de obra referente a outros plantios como arroz, feijão e milho não estão em alta. No entanto, o dono ou arrendatário da terra pode optar por dois períodos de corte ao ano, sendo o primeiro realizado no período que corresponde ao 2º semestre do ano até o início das chuvas e o segundo momento sendo posterior ao plantio das lavras mais especificamente nos meses de fevereiro e março, mas é um corte menor no que diz respeito a quantidade [20].

Além de interesses econômicos, existem também interesses científicos pela carnaúba. Isso é observado no trabalho de Rodrigues [21], que realizou estudo fotoquímico das folhas da carnaúba e encontrou ácidos graxos e hidrocarbonetos de cadeia longa. Em sua pesquisa foi detectado a presença de substâncias com efeitos antibacterianos, atividades antioxidantes e analgésicas.

Desta forma, devido a grande importância da carnaúba, como complemento de renda familiar para algumas comunidades do nordeste, é que este

trabalho vem propor a utilização da palha da carnaúba, “*in natura*”, em processos de adsorção de corantes como forma de agregar valores a este produto, o que prometerá um maior aproveitamento das palhas evitando assim a geração de resíduos agrícolas.

### 1.3 Adsorção

Como já foi mencionado anteriormente, o setor industrial se destaca no que se diz respeito à poluição ambiental. Indústrias como as de papel e de tecidos descartam quantidades expressivas de dejetos que vão desde metais pesados a corantes em leitos de rios e lagos [10].

Desta forma, a adsorção tornou-se, nos últimos anos, um tema de muito relevante, devido seu elevado potencial de aplicação industrial, como separação e remoção de substâncias poluidoras, catálises, cromatografia entre outras. Ela tem sido objeto de estudo por diversos grupos de pesquisa [38-59], com a finalidade de reduzir os impactos ambientais causados pelas mais diversas indústrias.

A teoria da adsorção está baseada na transferência de uma ou mais analitos de um meio para uma dada superfície, sendo assim, considerada um processo de separação. Portanto, a adsorção pode ser definida como a concentração de uma substância na superfície de separação entre fases [60]. Denomina-se adsorvato, a espécie que está sendo transferida à superfície, e adsorvente, a superfície que adsorve o adsorvato [61].

A remoção do adsorvato só irá ocorrer se existir afinidade química entre o material adsorvente e o adsorvato. Esta afinidade dependerá do tipo e da quantidade de sítios ativos existentes na interface do sólido. A natureza das forças que envolvem os processos de adsorção determina o fenômeno em quimissorção ou fisissorção. A principal diferença está nas forças de ligação entre o adsorvato e o adsorvente. Na adsorção física ou fisissorção, os adsorvatos interagem com grupos funcionais existentes na superfície da matriz adsorvente por meio de forças de van der Waals e/ou ligações de hidrogênio. Importante ressaltar que apesar das ligações de hidrogênio serem fortes quando comparadas com as forças de van der Waals, ambas são mais fracas do que uma ligação química. Percebe-se que tais interações são fracas, e isso é ratificado com o baixo valor médio de entalpia de ligação, que é da ordem de  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ . A formação de monocamadas sobrepostas também é uma

característica das adsorções físicas, e à medida que o número de camadas aumenta, a força da adsorção diminui [61,62].

A formação de ligações químicas tanto de natureza covalentes quanto iônicas entre um adsorvente e um adsorvato, corresponde a principal característica de uma quimissorção ou adsorção química. A formação de ligações químicas é confirmada pelo alto valor de entalpia de ligação, entre 250 a 500 kJ mol<sup>-1</sup>. Nesse tipo de adsorção ocorre a formação de uma monocamada, as ligações são de natureza eletrostática e a força da adsorção tende a diminuir com o aumento da extensão da superfície ocupada [61,62].

As isotermas de adsorção são ferramentas gráficas que servem para interpretar um processo adsorptivo, relacionando a quantidade adsorvida com a concentração da solução em equilíbrio com a matriz adsorvente. Tais modelos de isotermas foram propostos a partir de abordagens cinéticas, mecânicas e termodinâmicas. Contudo, os modelos conhecidos atualmente não são capazes de descrever os fenômenos como um todo. Desta forma, isotermas descrevem apenas de forma empírica os fenômenos de adsorção.

### 1.3.1 Isoterma de Langmuir

No ano de 1918, Irving Langmuir propôs um modelo empírico de isotermas [63], baseando-se em observações experimentais que apresentava as seguintes suposições:

- A superfície do adsorvente apresenta “partes” específicas para adsorção, chamadas de sítios de adsorção, onde cada sítio poderá adsorver apenas uma molécula;
- Uma substância quando é adsorvida apresenta a mesma energia em qualquer ponto da superfície do adsorvente e não depende da ausência ou da presença de moléculas vizinhas, indicando assim uma superfície energeticamente homogênea em toda sua extensão;
- A adsorção ocorre em monocamadas, assim a quantidade referente à saturação desta camada corresponde a quantidade máxima adsorvida.

A equação 1 corresponde ao modelo matemático de adsorção segundo Langmuir e a equação 1.1 corresponde a sua forma linear:

$$\frac{Q_{eq}}{Q_{max}} = \frac{K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad \text{Eq. 1}$$

$$\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{1}{Q_{max} K_L} + \frac{C_{eq}}{Q_{max}} \quad \text{Eq. 1.1}$$

Onde,  $C_{eq}$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ) representa a concentração no equilíbrio;  $Q_{eq}$  representa a quantidade de corante adsorvida no equilíbrio ( $\text{mol g}^{-1}$ );  $Q_{max}$  a quantidade máxima adsorvida em  $\text{mol g}^{-1}$  e  $K_L$  a constante de Langmuir ( $\text{L mol}^{-1}$ ).

### 1.3.2 Isoterma de Freundlich

A teoria de Freundlich admite uma superfície heterogênea. Assim, a energia de adsorção não é constante. A ideia do modelo é uma função potencial dos sítios para descrever a energia de adsorção, dessa maneira, à medida que a adsorção ocorre na superfície, a energia de adsorção diminui [64]. A isoterma de Freundlich é representada pela equação 2, a equação 2.1 corresponde a sua forma linearizada:

$$Q_{eq} = K_f C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq. 2}$$

$$\log Q_{eq} = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad \text{Eq. 2.1}$$

De acordo com a equação acima,  $K_f$  é a constante de Freundlich que depende da temperatura,  $n$  é um parâmetro de adsorção do modelo de Freundlich ( $\text{g L}^{-1}$ ) e  $C_{eq}$  é a concentração residual do soluto na solução em equilíbrio com  $Q_{eq}$ .

A isotema de Freundlich apresenta algumas restrições. Dentre elas destacam-se:

- Não considera as associações ou dissociações que possivelmente ocorrem na superfície da matriz;

- Aplica-se exclusivamente em adsorções de natureza física;
- Não considera as interações laterais entre as moléculas adsorvidas.

### 1.3.3 Isoterma de Sips

No ano de 1948, Robert Sips verificou energias de adsorção diferentes na superfície dos catalisadores. Ele aplicou uma distribuição estatística semelhante a uma gaussiana. Seu modelo é conhecido como Langmuir-Freundlich, pois associa as teorias tanto de Langmuir com de Freundlich. Suas ideias de isotermas deram origem ao fator de heterogeneidade que está associado à superfície do catalisador. Se o fator estiver entre 0 e 1 caracteriza uma superfície heterogênea (isoterma de Freundlich) e quando o fator for igual a 1 corresponde a uma superfície homogênea (isoterma de Langmuir) [65]. A equação 3 representa a fórmula matemática do modelo proposto por Sips. A equação 3.1 corresponde a forma linear desse modelo:

$$Q_{eq} = \frac{Q_{max} K_s C_{eq}^{\frac{1}{n_s}}}{1 + K_s C_{eq}^{\frac{1}{n_s}}} \quad \text{Eq. 3}$$

$$\frac{C_{eq}^{1/n_s}}{Q_{eq}} = \frac{1}{Q_{max} K_s} + \frac{C_{eq}^{1/n_s}}{Q_{max}} \quad \text{Eq. 3.1}$$

Onde,  $Q_{eq}$  corresponde a quantidade adsorvida ( $\text{mol g}^{-1}$ ),  $Q_{max}$  é a quantidade máxima adsorvida ( $\text{mol g}^{-1}$ ),  $C_{eq}$  corresponde a concentração de equilíbrio do adsorvato ( $\text{mol L}^{-1}$ ),  $K_s$  é a constante de Sips e  $n_s$  é o parâmetro associado à característica dos sítios de adsorção.

A partir das considerações feitas, conclui-se que as isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips são instrumentos gráficos de grande importância na compreensão de processos adsorptivos, pois as mesmas são simples e bem aplicáveis em vários sistemas adsorptivos, que vão desde a adsorção de corantes orgânicos até adsorção de íons metálicos.

## 1.4 Cinética de Adsorção

Os resultados experimentais de curvas cinéticas podem ser avaliados e os processos de adsorção podem estar de acordo com uma cinética de pseudo-primeira ordem ou pseudo-segunda ordem [42,45] em relação ao adsorvente. Existe também outro modelo cinético denominado difusão intrapartícula. Neste modelo, se a difusão for uma etapa determinante da velocidade, a adsorção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo de contato [42, 46]. As equações 4, 5 e 6 descrevem os modelos de pseudo-primeira, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula respectivamente. E as equações 4.1 e 5.1 descrevem as formas lineares dos respectivos modelos de pseudo primeira e segunda ordem.

$$Q_{eq} = Q_t(1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Eq. 4}$$

$$\log(Q_{eq} - Q_t) = \log Q_{eq} - \frac{k_1}{2,303} t \quad \text{Eq. 4.1}$$

$$Q_t = \frac{k_2 Q_{eq}^2 t}{1 + Q_{eq} k_2 t} \quad \text{Eq. 5}$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_{eq}^2} + \frac{t}{Q_{eq}} \quad \text{Eq. 5.1}$$

$$Q_t = C + k_d t^{1/2} \quad \text{Eq. 6}$$

Onde  $Q_{eq}$  ( $\text{mol g}^{-1}$ ) representa a quantidade de corante adsorvida no equilíbrio;  $Q_t$  ( $\text{mol g}^{-1}$ ) equivale a quantidade adsorvida no tempo  $t$  em minutos;  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é constante de velocidade da equação pseudo-primeira ordem;  $k_2$  ( $\text{g mol}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) é constante de velocidade da equação pseudo-segunda ordem;  $k_d$  ( $\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ) indica a constante de difusão intrapartícula e  $C$  é o parâmetro relacionado ao efeito da interface.

## 1.5 Parâmetros Termodinâmicos

Entalpia de adsorção ( $\Delta H^{\circ}_{ads}$ ), energia livre de adsorção ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) e entropia de adsorção ( $\Delta S^{\circ}_{ads}$ ) são conhecidos como parâmetros termodinâmicos. Tais parâmetros revelam informações importantes sobre o processo de adsorção como a espontaneidade, conteúdo energético, se aumenta ou diminui, e grau de desordem na interface sólido / solução.

A equação linearizada de van't Hoff (eq. 7) é uma importante ferramenta para o cálculo dos parâmetros  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  e  $\Delta S^{\circ}_{ads}$ , assim como a equação de Ellingham (eq. 8) é utilizada para o cálculo do  $\Delta G^{\circ}_{ads}$ .

$$\log K_{eq} = \frac{-\Delta H^{\circ}_{ads}}{2,303RT} + \frac{\Delta S^{\circ}_{ads}}{2,303R} \quad \text{Eq. 7}$$

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - T\Delta S^{\circ}_{ads} \quad \text{Eq. 8}$$

Na equação 7,  $K_{eq}$  representa a constante de equilíbrio; R constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) e T (K) a temperatura absoluta. As variações de entalpia, entropia e energia livre são dadas nas unidades  $\text{kJ mol}^{-1}$ ,  $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  e  $\text{kJ mol}^{-1}$ , respectivamente.

## *Capítulo 2*



*Revisão da Literatura*

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

Um dos principais parâmetros nos estudos de adsorção é a quantidade máxima adsorvida, pois a partir deste valor sabe-se se o material adsorvente é ou não viável na remoção do adsorvato. Entretanto, a definição deste valor requer o estabelecimento de condições ótimas de trabalho, ou seja, a definição de parâmetros, tais como: granulometria, tempo de equilíbrio, pH e temperatura.

Na tentativa de resumir os resultados apresentados na literatura, é que a tabela 1 foi elaborada. Ela apresenta alguns dos principais materiais lignocelulósicos que têm sido utilizados para a remoção dos corantes aqui investigados: azul de metileno e o cristal violeta [38-59]. Infelizmente, a diversidade de condições empregadas – o que é natural, tendo em vista as peculiaridades de cada adsorvente – dificulta uma análise detalhada e conclusiva sobre a eficiência dos diversos adsorventes. Entretanto, algumas observações úteis podem ser realizadas.

Para a remoção do azul de metileno temos: casca de pinhão *in natura* e modificado [38], pirofilita e pirofilita ativada com ácido [39], resíduos de capim [40], pó da raiz do tomate e carvão verde [41], serragem de madeira mansônia [42], casca de pomelo [43], lignina modificada do bagaço da cana [44], carvão do mesocarpo do coco [45], carvão ativado dos resíduos de damascos [46], carvão ativado do pó do coco verde [47], algas, algas residuais e materiais compósitos [48], cinzas [49], casca de arroz [50], quitosana modificada [51], folha de árvore [52] e zeólitas isoladas das cinzas do carvão [53]. Para o cristal violeta apresentamos: casca da uva [54], pó da raiz do tomate e carvão verde [41], carvão ativado dos resíduos de damascos [46], bola de argila e bola de argila calcinada [55], cinzas e resíduo industrial do óleo de soja [56], aerogel de carbono derivado de amido [57], espuma de poliuretano [58] e zeólitas de cinzas leves e zeólitas de cinzas pesadas [59].

Alguns autores, por exemplo, não especificam o tamanho dos grãos utilizados em seus trabalhos [41,46,52,53,57-59]. A diminuição do tamanho dos grãos faz com que a área superficial e a porosidade aumentem. Assim, como a adsorção é um fenômeno de superfície, o aumento da área superficial acarreta o aumento da adsorção [39,42,56]. A serragem de madeira mansônia é um exemplo disso. Ela foi preparada nas granulometrias de 150-300, 150-400, 150-500, 150-600  $\mu\text{m}$  e a capacidade adsortiva são 23,80%, 31,39%, 54,04% e 96,59% respectivamente.

Outros pesquisadores fazem modificações com ácido fórmico, anidrido succínico e peróxido de hidrogênio [44,51,56] ou apenas um tratamento com ácido clorídrico, água fervente / acetona e tratamento hidrotérmico alcalino [39,57,59]. O tratamento da matriz com agentes oxidantes eleva a quantidade de grupos funcionais oxigenados e dependendo do pH a adsorção é favorecida. Mori e Cassela [58] inseriram um agente surfactante (dodecilsulfato de sódio) à matriz espuma de poliuretano, com a finalidade de se obter uma matriz com maior capacidade de adsorção. Os resultados mostraram que a adsorção foi dependente da formação de um par iônico entre o agente surfactante e o corante, logo a máxima adsorção foi observada quando a concentração do surfactante era 2,5 vezes maior que a concentração do corante.

O pH da solução é um parâmetro muito importante na adsorção, pois ele altera a superfície da matriz no que diz respeito as cargas, bem como equilíbrios de protonação do corante. Valores baixos de pH deixam a superfície da matriz muito ácida dificultando assim a atração de corantes catiônicos devido a repulsão de cargas de mesmo sinal. Com o aumento do valor do pH [38,39,42,43,47,48-50,54,56,57], o número de sítios desprotonados aumenta facilitando assim a adsorção de cátions.

O carvão ativado apresenta um alto custo no que diz respeito a sua produção e regeneração, pois para o seu preparo necessitam-se de elevadas temperaturas durante longos tempos. Entretanto, ainda é muito utilizado na remoção de poluentes de águas residuais devido a sua eficácia na remoção de corantes de diferentes naturezas iônicas. Seu efeito adsorptivo associa-se a sua elevada área superficial, estrutura e natureza química [66]. O método de preparo e a matéria prima determina a capacidade de adsorção dos carvões ativados. Um exemplo disso é a adsorção do azul de metileno por carvão ativado de origem do mesocarpo do coco ( $5,87 \text{ mg g}^{-1}$ ) [45], carvão ativado dos resíduos de damasco ( $90,5 \text{ mg g}^{-1}$ ) [46] e carvão ativado o pó do coco verde ( $14,36 \text{ mg g}^{-1}$ ) [47].

Os parâmetros cinéticos são de extrema importância no processo de adsorção, pois fornece o tempo necessário de remoção de um poluente e a resistência do adsorvato na interface sólido – líquido, permitindo avaliar a etapa determinante da velocidade.

Sabe-se que corantes em meio aquoso podem sofrer dissociação, e mesmo tratando-se de compostos orgânicos apresentam-se na maioria das vezes na forma de cátions ou ânions. [67] Os adsorventes lignocelulósicos apresentam grupos orgânicos como fenóis, cetonas e carboxilas que em meio aquoso também podem adquirir cargas [18,19,68]. Desta forma, é válido notar que a natureza das interações permite entendermos porque a maioria dos trabalhos pesquisados se enquadra em cinéticas de segunda ordem. [39-43,45-47,49,50,52,54,56,58,59]

Ainda que existam vários modelos de isoterma, é comum observamos que os modelos mais frequentes são os de Langmuir [63] e Freundlich [64]. Langmuir diz que a superfície de um sólido contém um número definido de sítios de adsorção, sendo que cada sítio poderá adsorver somente uma molécula, formando assim, uma monocamada. Dessa forma, à medida que a concentração da solução aumenta, a disponibilidade de sítios diminui. O modelo descreve também que a uma dada temperatura, a taxa de adsorção de uma molécula depende da pressão e do número de sítios vazios. Como os materiais lignocelulósicos apresentam uma grande heterogeneidade, fica fácil notar que a quantidade de sítios irá mudar a cada quantidade de adsorvente medida para ensaios de adsorção. Assim, nota-se uma dificuldade no entendimento do mecanismo de adsorção.

Com relação ao modelo de Freundlich, a teoria admite que a energia de adsorção não seja constante e ela diminui à medida que a adsorção acontece, pois o adsorvente apresenta uma superfície heterogênea. A limitação encontrada é que quando a concentração do adsorvato aumenta, a velocidade de adsorção diminui, dificultando o tempo de equilíbrio a ser atingindo [64]. Outra dificuldade é que o modelo não leva em consideração as interações laterais em moléculas vizinhas. Diante desta realidade observa-se que adsorvente lignocelulósicos geram certa complexidade no mecanismo de adsorção dificultando a adequação de modelos de isotermas.

Observa-se que o estudo termodinâmico não é muito comum, mas está se difundido cada vez mais no estudo de adsorção com adsorventes lignocelulósicos. Dos trabalhos analisados, apenas sete fizeram o devido estudo [41,45,46,51,52,55,56]; mesmo quando se trabalha com diferentes temperaturas, nem sempre os autores realizam o estudo termodinâmico [44]. Entalpia ( $\Delta H^0$ ), entropia ( $\Delta S^0$ ) e energia livre ( $\Delta G^0$ ) são parâmetros importantes no estudo de adsorção, pois descrevam características finais sobre o sistema. Esses parâmetros

permitem saber se termodinamicamente os processos são ou não favoráveis, espontâneos, se o fenômeno ocorre com liberação ou absorção de energia, entender sobre catálise, corrosão e remoção de poluentes.

**Tabela 1:** Diversos adsorventes utilizados na remoção dos corantes azul de metileno e cristal violeta: condições experimentais, modelos cinéticos, isotermas e parâmetros termodinâmicos

Azul de metileno											
a adsorvente; b granulometria; c ponto zero de carga; d tempo de equilíbrio; e quantidade máxima adsorvida											
Ads <sup>a</sup>	G <sup>b</sup> / c pH <sub>ZPC</sub>	Condições experimentais	Cinética		Equilíbrio		Termodinâmica				Ref.
			<sup>d</sup> t <sub>eq</sub> min	Modelo	<sup>e</sup> Q <sub>max</sub> mg g <sup>-1</sup>	Modelo	T °C	ΔH <sup>o</sup> kJ mol <sup>-1</sup>	ΔS <sup>o</sup> J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	-ΔG <sup>o</sup> kJ mol <sup>-1</sup>	
Casca de pinhão <i>in</i> <i>natura</i>	≤ 250 μm / 4,73	t = 25°C; pH = 8,5 carbonização com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> conc. m <sub>ads</sub> = 60 mg.	360	Ordem fracionaria	252	Sips	-	-	-	-	Ref. 38
Casca de pinhão modificado	≤ 250 μm / 3,85		240		529						
Pirofilita (P)	21,4 μm / 2,3	t = 20°C; pH = 7; ativação: HCl 0,55 mol/L a 80°C durante 6 h.	5-40	Segunda ordem	3,7	-	-	-	-	-	Ref. 39
P-ativada com ácido	7,2 μm				3,8						
P- molda	5,6 μm				3,9						
P-ativada com ácido e molda	5,6 μm				4,2						

Continuação tabela 1

Azul de metileno											
Ads <sup>a</sup>	G <sup>b</sup> / c pH <sub>zpc</sub>	Condições experimentais	Cinética		Equilíbrio		Termodinâmica				Ref.
			<sup>d</sup> t <sub>eq</sub> min	Modelo	<sup>e</sup> Q <sub>max</sub> mg g <sup>-1</sup>	Modelo	T °C	ΔH <sup>o</sup> kJ mol <sup>-1</sup>	ΔS <sup>o</sup> J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	-ΔG <sup>o</sup> kJ mol <sup>-1</sup>	
Resíduos de capim	250-355 μm	30 °C; meio aquoso; 130 rpm.	70 mg/L 40 e 380mg/L 140	Segunda ordem	457,64	Langmuir	-	-	-	-	Ref. 40
Pó da raiz do tomate	-	t = 30°C; pH = 3-4; preparo do cavão verde: 100 mg em reator a 250°C durante 3 h.	15	Segunda ordem	210	Langmuir e Freundlich 200mg para 50mL de solução	40	66	218	3	Ref. 41
Carvão verde							50			5	
	60	7									
	70	9									
			35-45	-			-	-	-		
Serragem de madeira mansônia	150-300 150-400 150-500 150-600 μm	t = 26°C; pH = 10; 200 rpm Ci = 120mg/L e 0,004g /L de adsorvente.	140	Segunda ordem	28,977 16,212 9,417 7,140 respectivos	-	-	-	-	-	Ref. 42
Casca de pomelo	0,5-1,0 mm	t = 30°C; pH = 7; 100 rpm; Ci = 50, 100, 200, 300, 400 e 500 mg/L.	207- 258,6	Segunda ordem	344,83	Langmuir	-	-	-	-	Ref. 43

Continuação tabela 1

Azul de metileno											
Ads <sup>a</sup>	G <sup>b</sup> / c pH <sub>zpc</sub>	Condições experimentais	Cinética		Equilíbrio		Termodinâmica				Ref.
			<sup>a</sup> t <sub>eq</sub> min	Modelo	<sup>e</sup> Q <sub>max,1</sub> mg g <sup>-1</sup>	Modelo	T °C	ΔH <sup>o</sup> kJ mol <sup>-1</sup>	ΔS <sup>o</sup> J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	-ΔG <sup>o</sup> kJ mol <sup>-1</sup>	
Lignina modif. do bagaço da cana	100 mesh	pH = 5,8 e 4,5 tampão ác. Acético acetato; t = 30, 40, 50 e 60°C; μ = 0,1-1,0. Extração com hexano, álcool e água; modificado com ácido fórmico.	Melhor 720	-	34,2	Langmuir	-	negativo	-	-	Ref. 44
Carvão do mesocarpo do coco	250-500 μm / 8,0	t = 35°C; 200 rpm; Ci = 10, 20, 30, 40 mg/L.	30, 60, 100 e 100 respec.	Segunda ordem	5,87	Langmuir e Tempkim	35	30,88	117,2	5,27	Ref. 45
							40			5,72	
							50			6,5	
							60			7,64	
Carvão ativado dos resíduos de damascos	-	t = 30 e 40°C; 400 rpm; meio aquoso.	60	Segunda ordem	79,28-90,5 com aumento da temp.	-	30	38,614	-131,74	1,385	Ref. 46
							40			2,511	
							50			4,849	
Carvão ativado do pó do coco verde	100 mesh	t = 25 ± 3°C; pH = 4-8; Ci = 10 <sup>-5</sup> mol/L.	20	Segunda ordem	14,36	-	-	-	-	Ref. 47	

Continuação tabela 1

Azul de metileno											
Ads <sup>a</sup>	G <sup>b</sup> / c pH <sub>zpc</sub>	Condições experimentais	Cinética		Equilíbrio		Termodinâmica				Ref.
			<sup>d</sup> t <sub>eq</sub> min	Modelo	<sup>e</sup> Q <sub>max</sub> <sup>-1</sup> mg g <sup>-1</sup>	Modelo	T °C	ΔH <sup>o</sup> kJ mol <sup>-1</sup>	ΔS <sup>o</sup> J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	-ΔG <sup>o</sup> kJ mol <sup>-1</sup>	
Algas	0,25-1,0 mm	t = 20°C; pH = 6,0; Ci = 40-800 mg/L; 100 rpm.	60	Primeira e segunda ordem	171	Langmuir	-	-	-	-	Ref. 48
Algas residuais			20		104		-	-	-	-	
Materiais compósitos			20		74		-	-	-	-	
Carvão ativado e Cinzas	93% > 75 mesh	pH = 7,5; 120 rpm; t = 30, 40, 50°C; Ci = 0,2 g/L	40_4g/L e 60_8g/L	Primeira ordem	9,81 3,07	Langmuir	-	-	-	-	Ref. 49
Casca de arroz	60-80 mesh	pH = 8; t = 32; 800 rpm; Ci = 50, 70 e 100 mg/L.	Irregular 40-150	Segunda ordem	40,5833	Langmuir	-	-	-	-	Ref. 50

Continuação tabela 1

Azul de metileno											
Ads <sup>a</sup>	G <sup>b</sup> / c pH <sub>zpc</sub>	Condições experimentais	Cinética		Equilíbrio		Termodinâmica				Ref.
			<sup>d</sup> t <sub>eq</sub> min	Modelo	<sup>e</sup> Q <sub>max</sub> <sup>-1</sup> mg g <sup>-1</sup>	Modelo	T °C	ΔH <sup>o</sup> kJ mol <sup>-1</sup>	ΔS <sup>o</sup> J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	-ΔG <sup>o</sup> KJ mol <sup>-1</sup>	
Quitosana modificada	80-200 mesh	t =25°C; pH = 5,5; modificação feita com anidrido succínico.	180	-	1210,026	Langmuir- Freundlich	-	2,47±0,002	66±3	22,1±0,002	Ref. 51
Folha de árvore ( <i>Azadirachta indica</i> )	-	O pH não influencia na adsorção; t = 27°C; Ci = 40 g / L; 2 g/L de adsorvente	-	Primeira ordem	3,67	Langmuir e Freundlich	-	4,62 - 16,74	54,22 - 90,23	10,33 - 13,62	Ref. 52
Zeólitas isoladas das cinzas do carvão	-	pH = 5	120	-	3,39	Langmuir e Freundlich	-	-	-	-	Ref. 53

Continuação tabela 1

Cristal violeta											
Ads <sup>a</sup>	G <sup>b</sup> / c pH <sub>zpc</sub>	Condições experimentais	Cinética		Equilíbrio		Termodinâmica				Ref.
			<sup>d</sup> t <sub>eq</sub> min	Modelo	<sup>e</sup> Q <sub>max</sub> <sup>-1</sup> mg g <sup>-1</sup>	Modelo	T °C	ΔH <sup>o</sup> kJ mol <sup>-1</sup>	ΔS <sup>o</sup> J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	-ΔG <sup>o</sup> kJ mol <sup>-1</sup>	
Casca da uva	0,85-1,0 mm	t = 20, 30 e 45°C; pH = 6; 100 rpm.	60	Segunda ordem	254	Langmuir	-	-	-	-	Ref. 54
Pó da raiz do tomate	-	t = 30°C; pH = 3-4; preparo do carvão verde: 100 mg em reator a 250°C durante 3h.	15	Segunda ordem	210	Langmuir e Freundlich 200mg para 50mL de solução	40	107	359	5	Ref. 41
Carvão verde							50			9	
	Carvão ativado dos resíduos de damascos	-	35-40	-	-	-	60	49,356	-16150	12	Ref. 46
70							16				
Carvão ativado dos resíduos de damascos	-	t = 30 e 40°C; 400 rpm; meio aquoso.	60	Segunda ordem	52,86-63,35 com aumento da temp.	-	30	49,356	-16150	-0,587	Ref. 46
							40			2,396	
							50			2,644	

Continuação tabela 1

Cristal violeta															
Ads <sup>a</sup>	G <sup>b</sup> / c pH <sub>zpc</sub>	Condições experimentais	Cinética		Equilíbrio		Termodinâmica				Ref.				
			<sup>d</sup> t <sub>eq</sub> min	Modelo	<sup>e</sup> Q <sub>max</sub> mg g <sup>-1</sup>	Modelo	T °C	ΔH <sup>o</sup> kJ mol <sup>-1</sup>	ΔS <sup>o</sup> J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	-ΔG <sup>o</sup> kJ mol <sup>-1</sup>					
Bola de argila	200 msh	pH = 5,8; 150 rpm; m <sub>ads</sub> = 0,05g; Ci = 4,9.10 <sup>-5</sup> e 7,35.10 <sup>-4</sup> mol/L. preparo: lavada com água por 2h e seca a 120°C. Calcinação a 900°C por 6h. Tempo de contato 4h.	-	-	0,06528	Langmuir e Redlich- Peterson	30	7,21	104,29	24,45	Ref. 55				
							40			24,29					
							50			26,54					
Bola de argila calcificada					30		0,07752	-	-	Langmuir e Redlich- Peterson		40	17,46	112,30	26,56
												50			27,79
												29,47			
Cinzas	36 100 170 mesh	pH = 8; t = 30, 40, 50°C; m <sub>ads</sub> = 0,01g. Impurezas oxidadas por 24h com peróxido de hidrogênio.	~240	Segunda ordem	0,069	Langmuir Freundlich Tempkin e Dubnin- Radushkevich	30	40,95	36,53	3,30	Ref. 56				
							40			3,40					
							50			40,95					
Resíduo industrial do óleo de soja					0,068		30	-	-	Langmuir e Redlich- Peterson		40	59,02	36,66	3,28
												50			3,40
												3,52			

Continuação tabela 1

Cristal violeta											
Ads <sup>a</sup>	G <sup>b</sup> / c pH <sub>zpc</sub>	Condições experimentais	Cinética		Equilíbrio		Termodinâmica				Ref.
			<sup>d</sup> t <sub>eq</sub> min	Modelo	<sup>e</sup> Q <sub>max</sub> mg g <sup>-1</sup>	Modelo	T °C	ΔH <sup>o</sup> kJ mol <sup>-1</sup>	ΔS <sup>o</sup> J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	-ΔG <sup>o</sup> kJ mol <sup>-1</sup>	
Aerogel de carbono derivado de amido	-	pH = 10; t = 25°C; 200 rpm. Preparo: 10,0 g de amido para 50mL de água fervente, agitação constante por 30 min. Tratado com acetona e seco a 50°C.	90	Primeira e segunda ordem	1543,53	Langmuir e Redlich-Peterson	-	-	-	-	Ref. 57
Espuma de poliuretano	-	pH = 3,5-4,0; dodecilsulfato de sódio como surfactante; Ci = 2.10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> .	90	Segunda ordem	17	Freundlich	-	-	-	-	Ref. 58
Zeólitas de cinzas leves	-	pH = 5,0; 120 rpm. Tratamento hidrotérmico alcalino.	8-10	Segunda ordem	19,6	Langmuir	-	-	-	-	Ref. 59
Zeólitas de cinzas pesadas	-				17,6	Freundlich	-	-	-	-	

## *Capítulo 3*



## *Objetivos*

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo Geral

Verificar a aplicação e viabilidade da palha da carnaubeira *in natura* como adsorvente dos corantes azul de metileno e cristal violeta em soluções aquosas.

#### 3.2 Objetivos específicos

- ✓ Verificar a estabilidade térmica do material;
- ✓ Caracterizar os principais grupos funcionais e morfologia da superfície.
- ✓ Determinar o ponto de carga zero do adsorvente ( $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ );
- ✓ Estabelecer os efeitos do pH, tempo de contato e da temperatura nas adsorções;
- ✓ Propor modelos que justifiquem a cinética e os dados de equilíbrio;
- ✓ Estimar os parâmetros termodinâmicos das adsorções.
- ✓ Propor mecanismo que justifique as interações adsorvente / adsorvato.

# *Capítulo 4*



## *Procedimentos Experimentais*

## 4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

A metodologia bem como os materiais, equipamentos e reagentes empregados neste trabalho estão expostos a seguir:

### 4.1 Preparação do adsorvente palha da carnaúba

A palha da carnaúba, utilizada como adsorvente nesta pesquisa, foi adquirida na cidade de Barreirinhas no Estado do Maranhão. Da palha, foi retirada a cera, depois a palha foi triturada e lavada com água destilada durante 20 minutos. A seguir o material foi seco a 50°C por 24 horas e peneirado de modo que sua granulometria ficasse compreendida entre 0,088 mm-0,177mm.

### 4.2 Caracterização do adsorvente palha da carnaúba

Com relação às caracterizações da matriz palha da carnaúba *in natura*, foram efetivadas análises termogravimétricas (TG), difratometria de raio-x (DRX) e espectroscopia na região do infravermelho (IV). Todas foram realizadas no Instituto de Química – UNICAMP.

#### 4.2.1 Análise termogravimétrica

A termogravimetria teve como objetivo a análise da estabilidade térmica do material adsorvente. Os termogramas foram determinados em um instrumento TG instruments, modelo Hi-Res TGA 2950, numa faixa de temperatura de 30°C até 790°C em uma razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, sob atmosfera inerte de nitrogênio.

#### 4.2.2 Difratometria de raios-X

Os difratogramas de raio-x foram realizados em um instrumento Shimadzu modelo XRD-7000, com a utilização de uma voltagem de 40kV, corrente 30 mA, cobre como fonte de radiação (CuK $\alpha$ ,  $\alpha$  = 154,06 pm) e varredura de 1,4 a 70° com variação de 5° min<sup>-1</sup>.

O índice de cristalinidade do material foi calculado segundo Segal e colaboradores [69] (1959) utilizando a seguinte equação:

$$\%I_c = \left[ \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \right] \times 100 \quad \text{Eq. 9}$$

Onde:

$I_{002}$  corresponde à intensidade no pico cristalino aproximadamente  $2\theta = 22^\circ$ ,  $I_{am}$  corresponde à intensidade da parte representativa a região amorfa em aproximadamente  $2\theta = 18^\circ$  e  $\%I_c$  indica o índice de cristalinidade do material.

### 4.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho

O espectro de absorção na região do infravermelho foi obtido usando um espectrofotômetro FTIR Bomem da série MB, utilizando pastilha de KBr, na região entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 16  $\text{cm}^{-1}$ .

### 4.3 Determinação do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{zpc}$ )

O método da adição de sólidos foi utilizado para determinar o  $\text{pH}_{zpc}$  do adsorvente palha da carnaúba *in natura* [70]. Doze amostras de 100 mg da matriz foram colocadas em erlenmeyers contendo 25 mL de solução cada, com pH's variando de 1 a 12, em meio iônico 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  de cloreto de potássio. Os valores de pH tinham sido anteriormente ajustados com soluções de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio. Após 24 horas de contato, as soluções foram filtradas e os pH's finais foram determinados por um peagômetro Digimed, modelo DM - 31.

As alterações nas soluções com relação aos extrativos foram monitoradas por espectrofotometria eletrônica.

### 4.4 Reagentes e soluções

Todos os reagentes empregados foram de grau analítico: azul de metileno (ISOFAR), cristal violeta (ISOFAR), cloreto de potássio, KCl (MERCK), ácido clorídrico, HCl (MERCK), hidróxido de sódio, NaOH (MERCK). As soluções foram preparadas em água destilada e as concentrações dos corantes foram determinadas

por um espectrofotômetro na região do UV-visível marca UV-visible Shimadzu 2550. Utilizou-se cubeta de quartzo com 1 cm de caminho óptico. Monitorou-se a absorção nos comprimentos de onda mais adequados, 664 nm para o azul de metileno e 589 nm para o cristal violeta. A lei de Lambert-Beer foi usada [49] para calcular as concentrações das soluções. Construíram-se curvas de calibração de cada corante nos pH's de 1,0 ao 10,0.

#### 4.5 Ensaios de adsorção

Os ensaios de adsorção foram feitos em batelada, em erlenmeyers de 100 mL contendo 100 mg do adsorvente palha da carnaúba *in natura* com 25 mL de solução dos corantes azul de metileno e cristal violeta. Todos os experimentos foram realizados sob pressão e agitação constante. As quantidades adsorvidas foram determinadas pela equação:

$$Q = \frac{C_i - C_f}{m} \times V_s \quad \text{Eq. 10}$$

Onde  $C_i$  e  $C_f$  correspondem à concentração inicial e final dos corantes em  $\text{mg L}^{-1}$ , respectivamente;  $m$  equivale a massa do adsorvente em gramas;  $V_s$  ao volume da solução dos corantes em litro e  $Q$  é a quantidade adsorvida do adsorvato em  $\text{mg g}^{-1}$  do adsorvente.

##### 4.5.1 Influência do pH na adsorção dos corantes

O estudo do pH foi realizado na faixa de 1,0 a 10,0. As concentrações iniciais dos corantes eram de  $250 \text{ mg L}^{-1}$  em meio iônico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de cloreto de potássio. Foram usadas soluções de ácido clorídrico e hidróxido de sódio para ajustar os pH's. As soluções dos corantes ficaram em suspensão com 100 mg do adsorvente em temperatura e agitação constante por 6 horas. Após este tempo, filtraram-se as misturas e amostras das soluções sobrenadantes dos corantes foram submetidas à leitura no espectrofotômetro na região do uv-visível.

#### 4.5.2 Cinética de adsorção

Os experimentos cinéticos ocorreram no pH mais adequado de remoção. Colocou-se 25 mL de solução com concentração inicial de 100 mg L<sup>-1</sup> dos corantes em contato com 100 mg da matriz palha da carnaúba *in natura* nos seguintes intervalos de tempo: 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300 e 360 minutos. De forma análoga fizeram-se experimentos cinéticos utilizando a concentração inicial dos adsorvatos igual a 1000 mg L<sup>-1</sup>. A temperatura e agitação foram constantes durante todo processo.

As determinações das concentrações finais dos corantes foram feitas por espectrofotometria eletrônica na região do UV-visível, tomando como referência as curvas analíticas previamente construídas.

Os resultados obtidos foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (eq. 4.1), pseudo-segunda ordem (eq. 5.1) e ao modelo intrapartícula (eq. 6) [42,45,56].

#### 4.5.3 Isotermas de adsorção

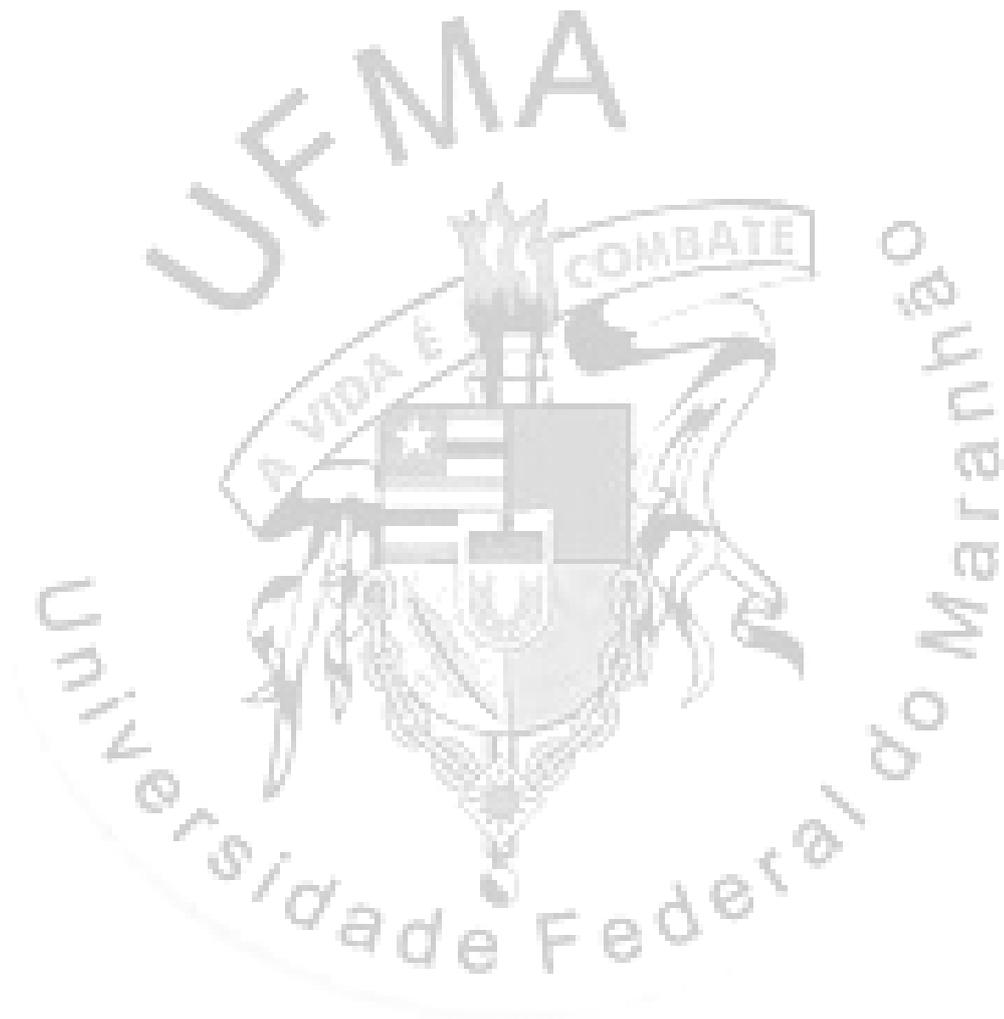
De forma semelhante à descrita anteriormente foram construídas as curvas de adsorção, porém as concentrações dos adsorvatos foram o que variaram de 0,1 a 2,0 mmol L<sup>-1</sup> em intervalos de 0,1 mmol L<sup>-1</sup>. Realizaram-se experimentos em quatro temperaturas diferentes: 25, 35, 45 e 55°C, no tempo de equilíbrio previamente definido nos experimentos cinéticos, pH mais adequado de remoção, sob agitação mecânica constante.

Os resultados foram ajustados aos modelos de Langmuir [63] (eq.1.1), Freundlich [64] (eq. 2.1) e Sips (eq. 3.1) [65]. As constantes de equilíbrio foram avaliadas a partir da equação 11 [71]. Foram construídos também, os gráficos de van't Hoff (eq. 7) e Ellingham (eq. 8) que permitiram a obtenção das entalpias, entropias e energias livre para os processos de adsorção a fim de avaliar a termodinâmica do fenômeno [71].

$$K_{eq} = \frac{Q_{eq}}{Q_{max} - Q_{eq}} \cdot \frac{1}{C_{eq}} \quad \text{Eq. 11}$$

Onde  $C_{eq}$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ) representa a concentração no equilíbrio;  $Q_{eq}$  representa a quantidade de corante adsorvida ( $\text{mol g}^{-1}$ );  $Q_{max}$  a quantidade máxima adsorvida no equilíbrio em  $\text{mol g}^{-1}$  e  $K_{eq}$  a constante de equilíbrio.

# *Capítulo 5*



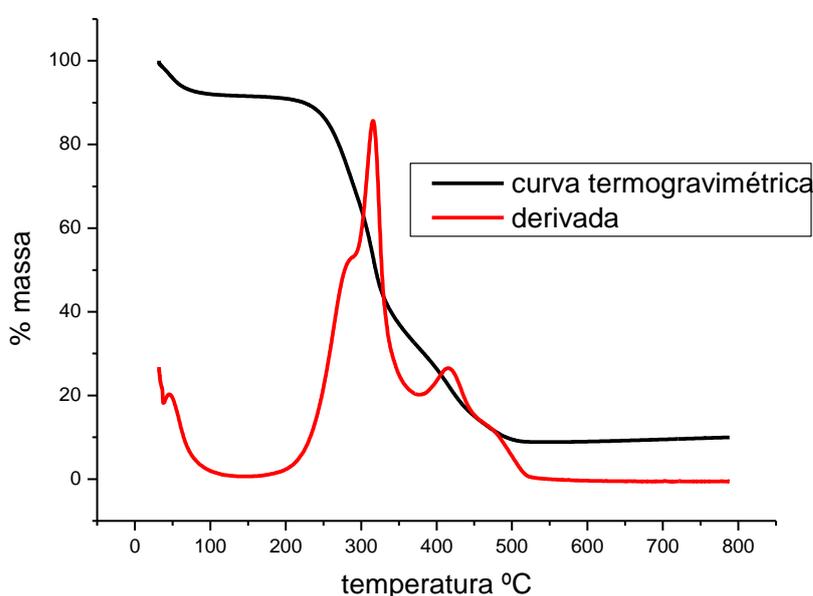
## *Resultados e Discussão*

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização do adsorvente palha da carnaúba

#### 5.1.1 Análise termogravimétrica

A curva termogravimétrica e sua derivada para a palha da carnaúba *in natura*, em atmosfera de nitrogênio, estão apresentadas na figura 6.



**Figura 6:** Curvas termogravimétricas para a palha da carnaúba *in natura*.

Notam-se no processo perdas de massa nas temperaturas máximas de 46°C, 316°C e 416°C. O primeiro processo inicia-se em baixas temperaturas e vai até 150°C e pode ser atribuído à desidratação do sólido, ou a perda de água adsorvida na superfície do material [72]. Aproximadamente 8,5% da massa da matriz são perdidas nessa primeira etapa. Esse percentual está de acordo com o valor apresentado na tabela 2.

**Tabela 2\*:** Composição químico-bromatológica da palha da carnaúba *in natura*.

COMPONENTES	PORCENTAGEM (%)	COMPONENTES	PORCENTAGEM (%)
Matéria seca	86,0	Celulose	39,9
Matéria orgânica	94,3	Lignina	10,6
Umidade	8,3	Proteína bruta	8,04
Cinzas	5,74	Tanino	12,2
Hemicelulose	18,5	Fibras	51,2 – 69,7

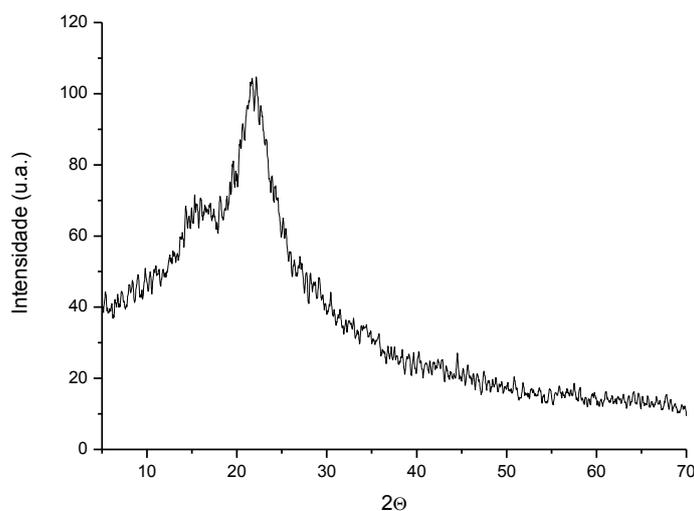
\* Pesquisa agropecuária brasileira – Brasília [73].

O pico de valor 316°C está na faixa de temperatura responsável pela perda de 70% da massa da palha da carnaúba e pode ser atribuída à eliminação de água da constituição, degradação da hemicelulose e celulose [74]. O terceiro pico representa o evento com perda de massa próxima a 90%, representando a combustão final da celulose e lignina [74]. Depois dessas etapas, a massa restante representa um percentual aproximadamente de 9% da massa inicial e está relacionada com a quantidade de sólidos formados, entre eles, cinzas. Este resultado está acima do valor apresentado na tabela, provavelmente devido ao fato do experimento ter sido realizado em atmosfera inerte. As ocorrências acima observadas estão de acordo com outros trabalhos mostrados na literatura [18, 19].

### 5.1.2 Difractometria de Raios-X

A difração de raio-x (DRX) é uma técnica referente à identificação da cristalinidade de compostos. Os difratogramas são registros da intensidade de raios difratados versus o dobro do ângulo de difração ( $2\theta$ ). Empregou-se esta técnica com a finalidade de verificar a cristalinidade da palha da carnaúba *in natura*. A figura 7 mostra a análise realizada por difratometria de raio-x para esse adsorvente.

Observa-se um pico com  $2\theta$  igual a 22,18° que pode ser atribuído à presença de celulose [75]. Nota-se também, a presença de um ombro em  $2\theta$  igual a 18,14° que pode ser conferido à hemicelulose e ao teor elevado de lignina [74].



**Figura 7:** Difratograma da palha da carnaúba *in natura*.

A cristalinidade da palha da carnaúba *in natura* foi determinada usando-se o método de difratometria de Segal [69]. Trata-se de um método empírico relacionado com a intensidade de interferências no plano 002 e o espalhamento amorfo em  $2\theta = 18^\circ$  [69]. A figura 6 mostra o pico principal da palha da carnaúba *in natura* em  $22,18^\circ$  correspondente ao plano (002) de difração da celulose. O segundo pico a  $18,14^\circ$  está relacionado aos planos (101) e (10-1). A tabela 3 apresenta a cristalinidade de algumas fibras celulósicas reportadas da literatura.

**Tabela 3:** Índice de cristalinidade de fibras celulósicas.

Fibra celulósica	Índice de cristalinidade (%)	Ref.
Celulose algodão	$81,00 \pm 0,04$	76
Celulose eucalipto	$74,00 \pm 0,05$	76
IAC 17	60,50	77
IAC 19	60,85	77
IAC 20	59,19	77
Fibra do tururi	60,6	78
Fibra da pupunha	70,0	78
Populus deltoides	45,1	80
<b>Palha da carnaúba <i>in natura</i></b>	<b>31,80</b>	<b>Neste trabalho</b>

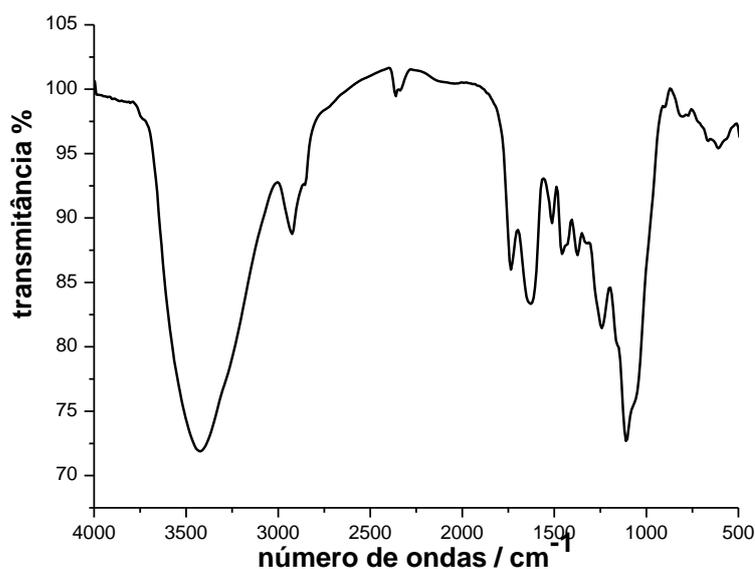
A cristalinidade da celulose varia conforme sua origem. Aquela que é oriunda do algodão apresenta cadeias mais ordenadas e seu índice de cristalinidade é aproximadamente 70%. Já a celulose de árvores, geralmente, apresenta cristalinidade em torno de 40% [79,80].

### 5.1.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho é uma técnica utilizada para identificar a composição de uma amostra. Esse método é assim chamado por fazer uso do infravermelho e fundamenta-se no fato de que ligações químicas apresentam frequências de vibração particulares.

A figura 8 mostra o espectro de absorção na região do infravermelho para uma amostra da palha da carnaúba *in natura*. Observou-se nesse espectro uma banda larga entre 3600 e 3200  $\text{cm}^{-1}$  que pode ser atribuída à presença de OH na superfície do material. Outra banda, só que pequena, aparece compreendida entre 3000 e 2870  $\text{cm}^{-1}$  e está relacionada a grupos metílicos e metilênicos (C-H) existentes em materiais lignocelulósicos. Também foi observado um estiramento em 1735  $\text{cm}^{-1}$  e pode ser conferido a carbonilas (C=O) comuns em grupos cetonas, aldeídos e carboxilas. Água adsorvida pode ser notada em 1630  $\text{cm}^{-1}$ . Em 1512  $\text{cm}^{-1}$  atribui-se a ligações C=C, presentes em aromáticos.

Em 1458  $\text{cm}^{-1}$  e 1373  $\text{cm}^{-1}$  são deformações dos grupos metoxilas (H-O-C) e C-H de polissacarídeos fora do plano, respectivamente. A deformação em 1242  $\text{cm}^{-1}$  está associada ao OH no carbono seis; a frequência de estiramento em 1105  $\text{cm}^{-1}$  refere-se a éter alifático ( $\beta$  1-4). A banda existente entre 670 e 600  $\text{cm}^{-1}$  simula a flexão do grupo hidróxido (OH) fora do plano.



**Figura 8:** Espectro de absorção na região do infravermelho para a palha da carnaúba *in natura*.

O espectro acima foi importante na identificação dos grupos existentes na matriz. As frequências apresentadas são semelhantes àquelas descritas no trabalho de Fernandes *et. al* [26], em que apresenta a caracterização espectroscópica na região do infravermelho da palha da carnaúba *in natura*. A tabela 4 apresenta os valores das frequências vibracionais assim como os grupos sugeridos.

**Tabela 4:** Resumo das principais frequências vibracionais do adsorvente palha da carnaúba *in natura*.

Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Grupo	Ref.	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Grupo	Ref.
3600-3200	OH	47	1458	H-O-C	26
3000-2870	C-H	47	1373	C-H	80
1735	C=O	80	1242	OH (C6)	26
1630	H <sub>2</sub> O ads	26	1105	C-O-C	81
1512	C=C	80	670-600	OH (fora do plano)	81

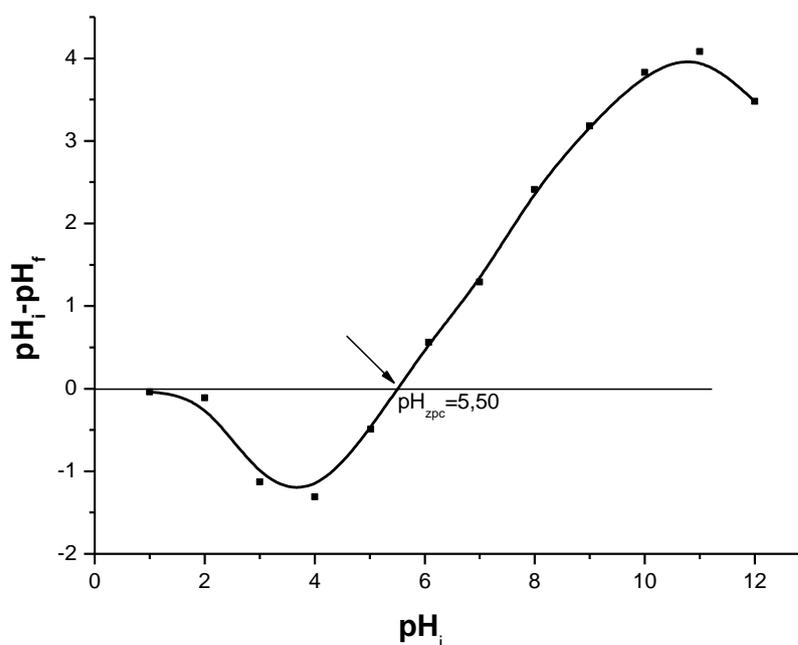
Observações dos resultados mostra que a matriz estudada não difere significativamente de outros sólidos de origem lignocelulósicos, no que diz respeito aos grupos funcionais existentes [18,19,68].

## 5.2 Determinação do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{zpc}}$ )

Para a estimativa do valor do  $\text{pH}_{\text{zpc}}$ , construiu-se um gráfico  $\text{pH}_i$  versus  $\Delta\text{pH}$  ( $\text{pH}_i - \text{pH}_f$ ), onde  $\text{pH}_{i,f}$  correspondem aos valores de pH inicial e final, respectivamente, isto é, antes e após o contato da solução com a matriz adsorvente.

O ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{zpc}}$ ) corresponde ao valor do pH em que a soma das cargas na superfície do adsorvente é igual a zero. Neste ponto, a solução apresenta  $\text{pH}_i$  igual a  $\text{pH}_f$ . A carga líquida na superfície do adsorvente será positiva quando  $\text{pH}_i$  da solução for menor do que o  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  ( $\text{pH}_i < \text{pH}_{\text{zpc}}$ ) e, negativa, quando a situação for oposta, ou seja,  $\text{pH}_i > \text{pH}_{\text{zpc}}$ .

A figura 9 traduz as mudanças nos valores de pH's, ocorridas nos experimentos, e a tabela 5 resume os valores de pH's, antes e depois do contato entre adsorvente e soluções em diversos pH's.



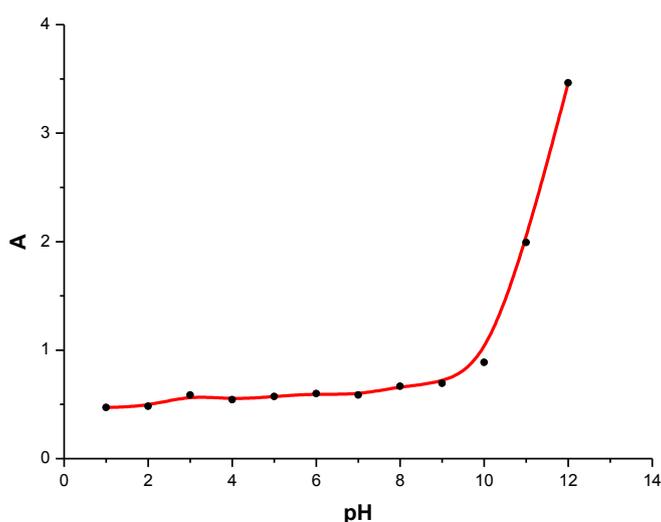
**Figura 9:** Curva do  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  em  $\text{KCl}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  após 24 horas de contato a  $25^\circ\text{C}$  e agitação constante para palha da carnaúba *in natura*.

**Tabela 5:** Quadro de resumo dos valores dos pH's iniciais (meio iônico KCl 0,1 molL<sup>-1</sup>) e  $\Delta$ pH's relativo ao estudo do pH<sub>zpc</sub> do adsorvente palha da carnaúba *in natura*.

pH <sub>inicial</sub>	$\Delta$ pH = pH <sub>i</sub> - pH <sub>f</sub>	pH <sub>inicial</sub>	$\Delta$ pH = pH <sub>i</sub> - pH <sub>f</sub>
1,0	-0,04	7,0	1,29
2,0	-0,11	8,0	2,41
3,0	-1,13	9,0	3,18
4,0	-1,31	10,0	3,83
5,0	-0,49	11,0	4,08
6,0	0,56	12,0	3,48

Os resultados indicam um valor de pH<sub>zpc</sub> em torno de 5,5 para a palha de carnaúba. Abaixo desse valor, a superfície do material adsorvente estará carregada positivamente, isto é, protonada, e acima deste valor ela se apresentará com cargas negativas em alguns dos seus grupamentos superficiais.

Outra questão relativa ao pH, é a possibilidade do lignocelulósico liberar extrativos para o meio. A figura 10 apresenta as absorbâncias em 750 nm das soluções empregadas nos estudos de pH<sub>zpc</sub> após contato com a palha da carnaúba.



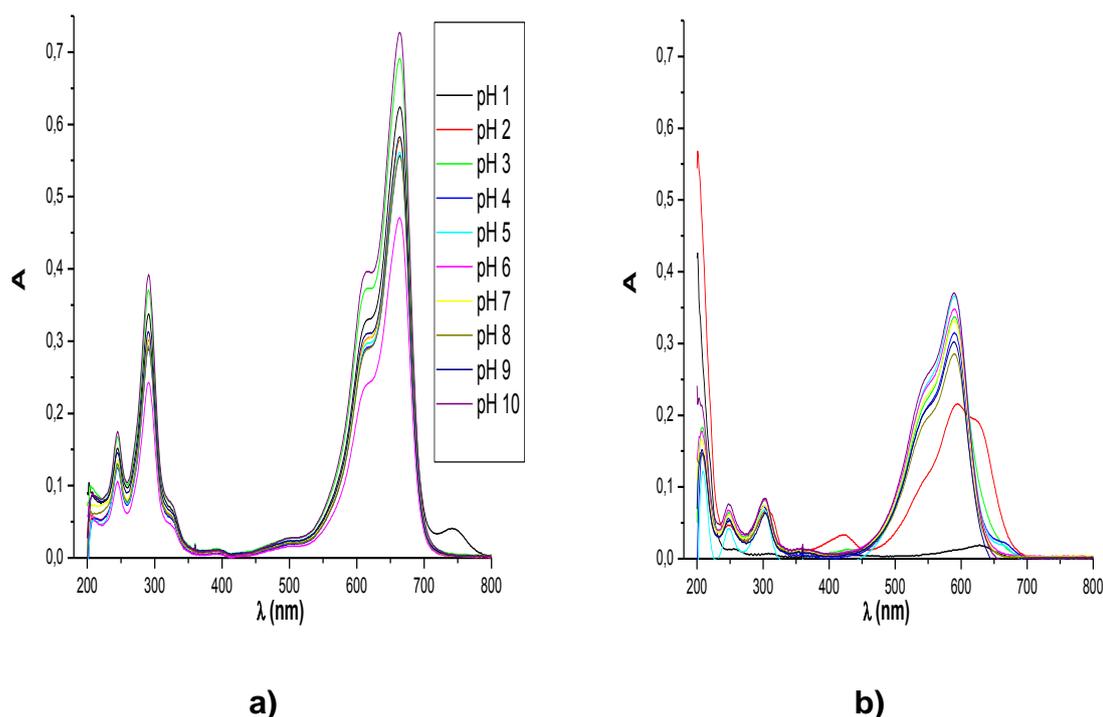
**Figura 10:** Absorbâncias das soluções de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> a 275 nm em diversos pH's após 24 horas de contato a com palha da carnaúba *in natura*, a 25°C e agitação constante.

Percebe-se que ocorre maior solubilização da matriz à medida que o pH aumenta, provavelmente devido a neutralização de compostos fenólicos e tanínicos, o que pode vir a ser uma limitação da aplicação do material como adsorvente.

A presença de extrativos indica também uma limitação na determinação do valor do  $\text{pH}_{\text{zpc}}$ , uma vez que os mesmos participam também do equilíbrio ácido-base. Portanto, este valor deve ser interpretado apenas como uma estimativa.

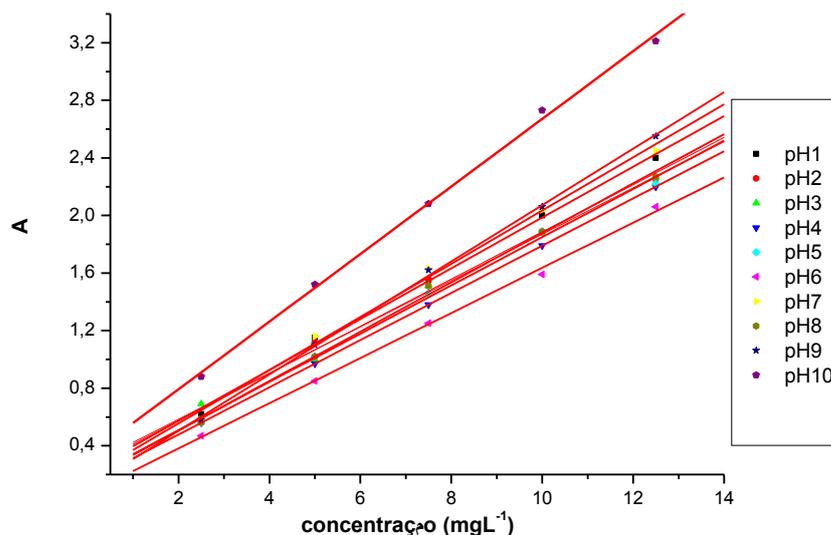
### 5.3 Curvas de calibração dos corantes azul de metileno e cristal violeta

Utilizou-se a lei de Lambert – Beer [82] para calcular as absortividades dos corantes no comprimento de onda mais adequado em função do pH. O perfil dos espectros eletrônicos dos corantes azul de metileno e cristal violeta nos pH's de 1 ao 10 e meio iônico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl, é mostrado na figura 11.

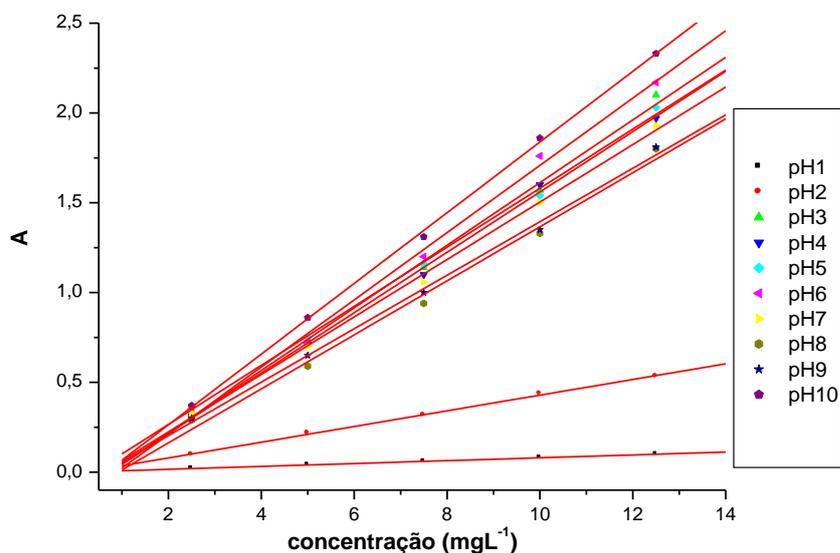


**Figura 11:** Espectros eletrônicos das soluções dos corantes a) azul de metileno e b) cristal violeta, concentração  $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ , em diversos pH's, meio iônico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl / HCl ou NaOH.

As absorvidades do corante azul de metileno foram calculadas em 664 nm para todos os pH's. Com relação ao cristal violeta as bandas utilizadas foram 628 nm em pH=1, 595 nm em pH=2 e 589 nos outros pH's. A figura 12 ilustra as curvas analíticas e a tabela 6 apresenta as equações das retas nos pH's de 1 a 10 para os dois corantes.



a)



b)

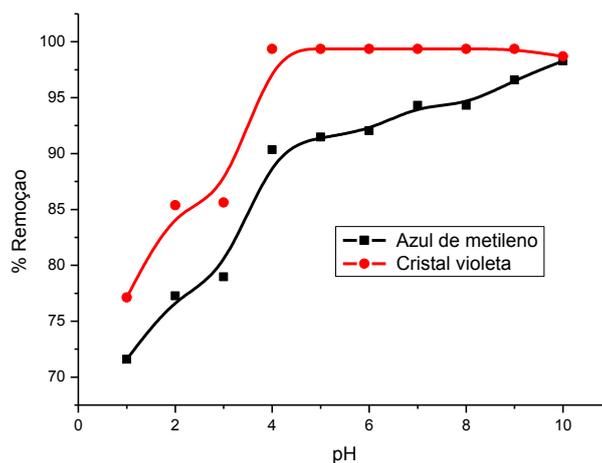
**Figura 12:** Curvas analíticas para os corantes a) azul de metileno e b) cristal violeta, em diversos pH's; concentrações 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 e 12,5 mg L<sup>-1</sup>. Meio iônico 0,1 mol L<sup>-1</sup> de KCl / HCl ou NaOH.

**Tabela 6:** Quadro de resumo das equações das retas, dos valores das absorvidades e coeficientes de regressão linear em função do pH.

pH	Equação da reta Azul de metileno	Absortividade ( $\epsilon$ ; L.cm <sup>-1</sup> .mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
1,0	$Y = 0,221 + 0,1764.X$	0,1764	0,9974
2,0	$Y = 0,246 + 0,1640.X$	0,1640	0,9904
3,0	$Y = 0,262 + 0,1608.X$	0,1608	0,9957
4,0	$Y = 0,150 + 0,1640.X$	0,1640	1,0000
5,0	$Y = 0,173 + 0,1676.X$	0,1676	0,9966
6,0	$Y = 0,068 + 0,1568.X$	0,1568	0,9979
7,0	$Y = 0,186 + 0,1848.X$	0,1848	0,9941
8,0	$Y = 0,163 + 0,1716.X$	0,1716	0,9966
9,0	$Y = 0,112 + 0,1960.X$	0,1960	0,9991
10,0	$Y = 0,323 + 0,2348.X$	0,2348	0,9979
pH	Equação da reta Cristal violeta	Absortividade ( $\epsilon$ ; L.cm <sup>-1</sup> .mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
1,0	$Y = 1,39.10^{-17} + 8.10^{-3}.X$	0,0080	1,0000
2,0	$Y = - 0,008 + 0,0437.X$	0,0437	0,9988
3,0	$Y = - 0,132 + 0,1744.X$	0,1744	0,9962
4,0	$Y = - 0,120 + 0,1680.X$	0,1680	0,9981
5,0	$Y = -0,063 + 0,1644.X$	0,1644	0,9978
6,0	$Y = -0,164 + 0,1872.X$	0,1872	0,9958
7,0	$Y = -0,096 + 0,1600.X$	0,1600	0,9979
8,0	$Y = -0,138 + 0,1504.X$	0,1504	0,9927
9,0	$Y = -0,094 + 0,1488.X$	0,1488	0,9965
10,0	$Y = -0,130 + 0,1968.X$	0,1968	0,9992

#### 5.4 Influência do pH na adsorção dos corantes

A eficiência do processo de adsorção dos corantes frente à matriz palha da carnaúba *in natura* em função do pH encontra-se ilustrada na figura 13. A tabela 7 sintetiza os valores experimentais em função dos pH's.



**Figura 13:** Percentagem de remoção dos corantes azul de metileno e cristal violeta em função do pH. Meio iônico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl / HCl ou NaOH,  $t = 6 \text{ h}$ .  $[\text{AM}] = 7,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[\text{CV}] = 6,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

Observam-se valores elevados de adsorção para ambos os corantes e em todas as faixas de pH, com tendência a aumentar a adsorção à medida em que o pH se desloca para a região alcalina. O cristal violeta, em concentração levemente inferior ao azul de metileno, adsorveu mais em toda a extensão de pH investigada, bem como apresentou um patamar de saturação a partir de pH aproximadamente 4.

Considerando o valor estimado para o  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  de 5,5, admite-se que o adsorvente, em solução cujo pH estiver abaixo deste valor, apresentará seus sítios ácidos protonados. Neste caso, é difícil justificar a adsorção com corantes catiônicos via tais grupamentos. Assim, para valores abaixo do  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  do sólido, sugerem-se interações via sítios não protonados do suporte, por exemplo as carbonilas, anéis aromáticos, etc. Estes sítios, em pH 1, respondem por 71 e 77%, respectivamente, da adsorção dos corantes azul de metileno e cristal violeta. Para este valor de pH, o cristal violeta, por exemplo, apresenta-se com três cargas positivas e dois nitrogênios protonados. A interação poderia ser via os anéis aromáticos e, em menor extensão, por ligações de hidrogênio, considerando um grupamento oxigenado (não

protonado) na superfície da palha de carnaúba. Esta última contribuição se existir, entretanto, deve ser pequena, tendo em vista que, com o aumento do pH e desprotonação dos nitrogênios deste corante, não houve diminuição na quantidade adsorvida. Mais de 99% do cristal violeta foi removido em pH próximo de 4. Neste pH, o corante apresenta-se com um nitrogênio com carga positiva, mas nenhum dos seus nitrogênios protonados. A matriz também apresenta menos sítios protonados. Estes 22% de aumento na adsorção (em relação ao pH 1) podem ser devido a interação de grupos hidroxilas da superfície com os nitrogênios não protonados do corante. Como o corante manterá esta mesma forma até pH 14, e em meio alcalino não há alteração nos grupos hidroxilas do suporte, há a definição de um platô indicando a saturação da superfície.

**Tabela 7:** Quadro de resumo das quantidades adsorvidas em função do pH dos corantes azul de metileno e cristal violeta relativo a figura 13.

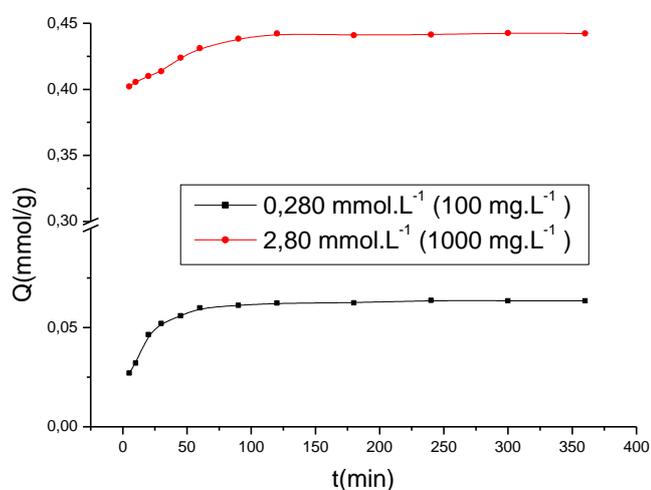
pH	Azul de Metileno Q (mmol g <sup>-1</sup> )	Cristal Violeta Q (mmol g <sup>-1</sup> )
1	0,126 (71,59%)	0,118 (77,12%)
2	0,136 (77,27%)	0,131 (85,38%)
3	0,139 (78,97%)	0,149 (85,62%)
4	0,159 (90,34%)	0,152 (99,35%)
5	0,161 (91,47%)	0,152 (99,35%)
6	0,162 (92,04%)	0,152 (99,35%)
7	0,166 (94,31%)	0,152 (99,35%)
8	0,167 (94,32%)	0,152 (99,35%)
9	0,170 (96,59%)	0,152 (99,35%)
10	0,173 (98,29%)	0,151 (98,69%)

O azul de metileno, além dos equilíbrios de protonação, formação de agregados, apresenta uma carga ressonante ora no enxofre, ora no nitrogênio, o que dificulta a sua interpretação. Esta variedade de formas, pode ser a causa principal para o formato da curva de remoção em função do pH.

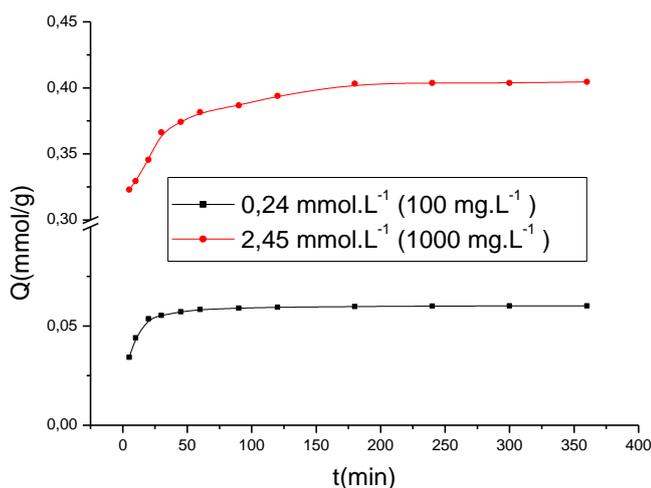
Considerando a facilidade com que a matriz dispensa extrativos para o meio, e a eficiência de remoção de ambos corantes, o pH 6 foi escolhido para os demais estudos de adsorção.

## 5.5 Cinéticas de adsorção

A capacidade adsortiva do sólido palha da carnaúba *in natura* em função do tempo de contato está apresentado na figura abaixo (figura 14).



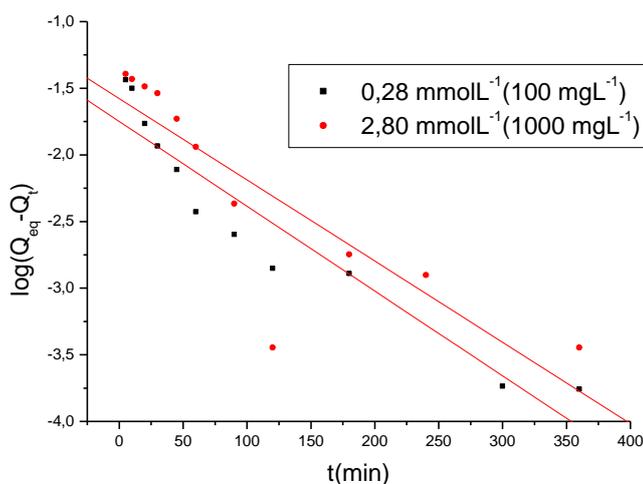
a)



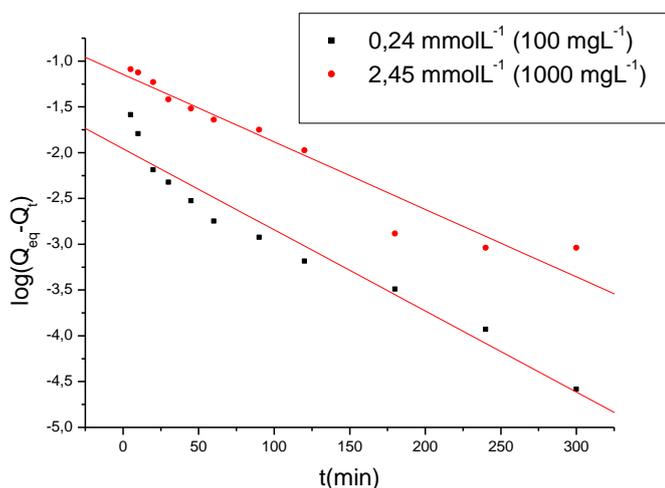
b)

**Figura 14:** Cinéticas de adsorção dos corantes a) azul de metileno e b) cristal violeta. Concentração  $100 \text{ mg L}^{-1}$  e  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH 6;  $25^\circ \text{C}$ ;  $v = 25 \text{ mL}$  de solução em contato com  $100 \text{ mg}$  do sólido palha da carnaúba *in natura*. Meio iônico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl.

Analisando o perfil da curva cinética (figura 14) percebe-se que o tempo de equilíbrio é de aproximadamente 120 minutos para os dois corantes, nas duas concentrações. Fez-se também um estudo cinético adequando os resultados obtidos às equações linearizadas dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e intrapartícula [42,45,56]. A construção dos gráficos  $\log(Q_{eq} - Q_t)$  vs  $t$ ,  $t/Q_t$  vs  $t$  e  $Q_t$  vs  $t^{1/2}$  representados nas figuras 15,16 e 17 permitiram os cálculos dos parâmetros cinéticos (tabelas 8, 9 e10) dos respectivos modelos.

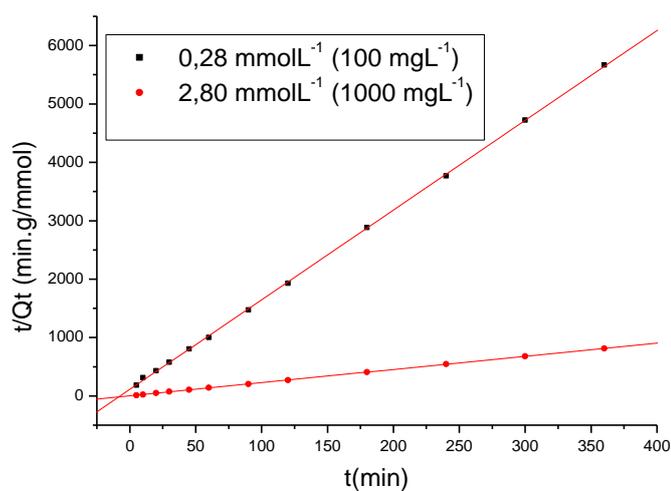


a)

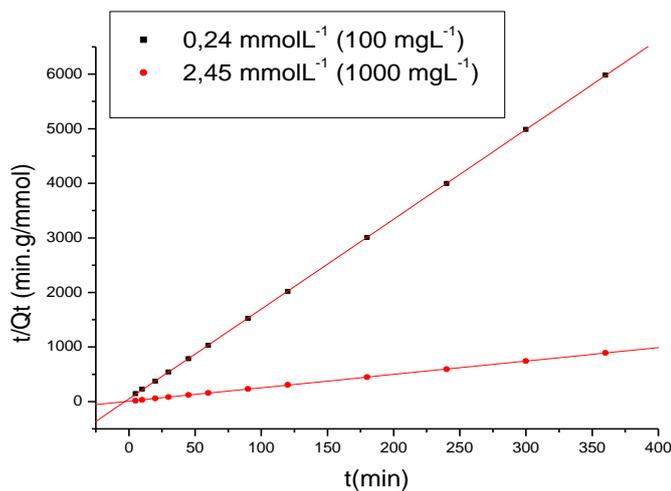


b)

**Figura 15:** Gráficos cinéticos de pseudo-primeira ordem para os processos de adsorção dos corantes a) azul de metileno e b) cristal violeta. Concentração  $100 \text{ mg L}^{-1}$  e  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH 6;  $25^\circ \text{C}$ ;  $v = 25 \text{ mL}$  de solução em contato com  $100 \text{ mg}$  do sólido palha da carnaúba *in natura*. Meio iônico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl.



a)



b)

**Figura 16:** Gráficos cinéticos de pseudo-segunda ordem para os processos de adsorção dos corantes a) azul de metileno e b) cristal violeta. Concentração  $100 \text{ mg L}^{-1}$  e  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH 6;  $25^\circ \text{ C}$ ;  $v = 25 \text{ mL}$  de solução em contato com  $100 \text{ mg}$  do sólido palha da carnaúba *in natura*. Meio iônico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl.

**Tabela 8:** Quadro de resumo dos parâmetros cinéticos calculados a partir dos modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, relacionado à adsorção do corante azul de metileno pela palha da carnaúba *in natura*.

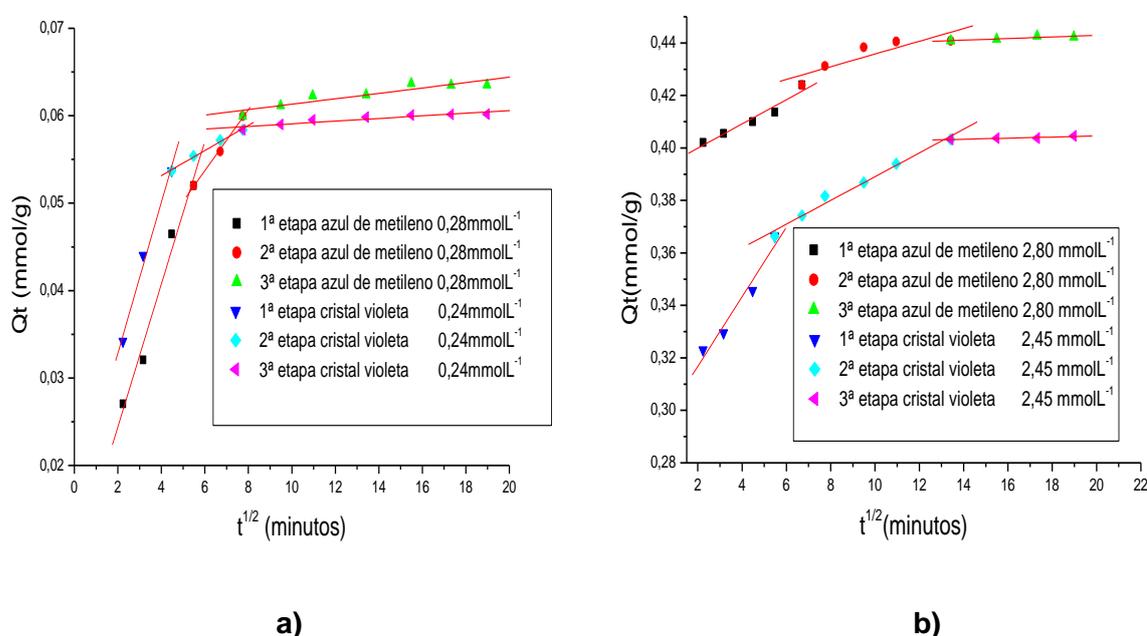
<b>Azul de metileno pseudo-primeira ordem</b>				
Concentração (mmol L <sup>-1</sup> )	Q <sub>exp.</sub> (mmol g <sup>-1</sup> )	Q <sub>teórico</sub> (mmol g <sup>-1</sup> )	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
0,28 (100 mgL <sup>-1</sup> )	0,064	0,018	0,013	0,9083
2,80 (1000 mgL <sup>-1</sup> )	0,443	0,026	0,012	0,7374
<b>Azul de metileno pseudo-segunda ordem</b>				
Concentração (mmol L <sup>-1</sup> )	Q <sub>exp.</sub> (mmol g <sup>-1</sup> )	Q <sub>teórico</sub> (mmol g <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
0,28 (100 mgL <sup>-1</sup> )	0,064	0,065	2,140	0,9998
2,80 (1000 mgL <sup>-1</sup> )	0,443	0,444	1,601	0,9999

**Tabela 9:** Quadro de resumo dos parâmetros cinéticos calculados a partir dos modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, relacionado à adsorção do corante cristal violeta pela palha da carnaúba *in natura*.

<b>Cristal violeta pseudo-primeira ordem</b>				
Concentração (mmol L <sup>-1</sup> )	Q <sub>exp.</sub> (mmol g <sup>-1</sup> )	Q <sub>teórico</sub> (mmol g <sup>-1</sup> )	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
0,24 (100 mgL <sup>-1</sup> )	0,060	0,011	0,018	0,9478
2,45 (1000 mgL <sup>-1</sup> )	0,405	0,072	0,015	0,9441
<b>Cristal violeta pseudo-segunda ordem</b>				
Concentração (mmol L <sup>-1</sup> )	Q <sub>exp.</sub> (mmol g <sup>-1</sup> )	Q <sub>teórico</sub> (mmol g <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
0,24 (100 mgL <sup>-1</sup> )	0,060	0,061	5,526	0,9999
2,45 (1000 mgL <sup>-1</sup> )	0,405	0,408	0,734	0,9999

Nota-se que as melhores correlações aconteceram com o modelo pseudo-segunda ordem. Isso pode ser percebido a partir dos valores dos coeficientes de correlação ( $R^2$ ), que são bem próximos da unidade, e a partir da comparação dos valores das quantidades adsorvidas experimentalmente ( $Q_{\text{exp}}$ ) com as quantidades adsorvidas teóricas ( $Q_{\text{teórico}}$ ). Dessa forma, podemos dizer que a cinética de adsorção depende da concentração do corante e do número de sítios disponíveis na superfície da matriz adsorvente. O mesmo não ocorre quando se comparam estes parâmetros calculados a partir do modelo pseudo-primeira ordem.

Com relação ao modelo intrapartícula, a figura abaixo ilustra os gráficos plotados segundo este modelo e a tabela 9 apresenta os parâmetros calculados.



**Figura 17:** Gráficos da difusão intrapartícula para os processos de adsorção dos corantes a) azul de metileno 0,28 mmol L<sup>-1</sup> e cristal violeta 0,24 mmol L<sup>-1</sup>, b) azul de metileno 2,80 mmol L<sup>-1</sup> e cristal violeta 2,45 mmol L<sup>-1</sup>; pH 6; 25° C; v = 25 mL de solução em contato com 100 mg do sólido palha da carnaúba *in natura*. Meio iônico 0,1 mol L<sup>-1</sup> de KCl.

Um processo de adsorção de uma espécie por um sólido pode ser dividido em três etapas: transporte da espécie até à interface, difusão da mesma pela interface e, por último, a difusão da espécie para o interior da fase sólida. Nesta primeira etapa, a adsorção é rápida e tende a diminuir gradativamente até atingir a saturação. Acredita-se que os sítios com maior afinidade e mais disponíveis são logo ocupados. Na segunda etapa, mais lenta, outros sítios com menor afinidade e menos disponíveis são tomados. Na primeira etapa do processo observa-se um

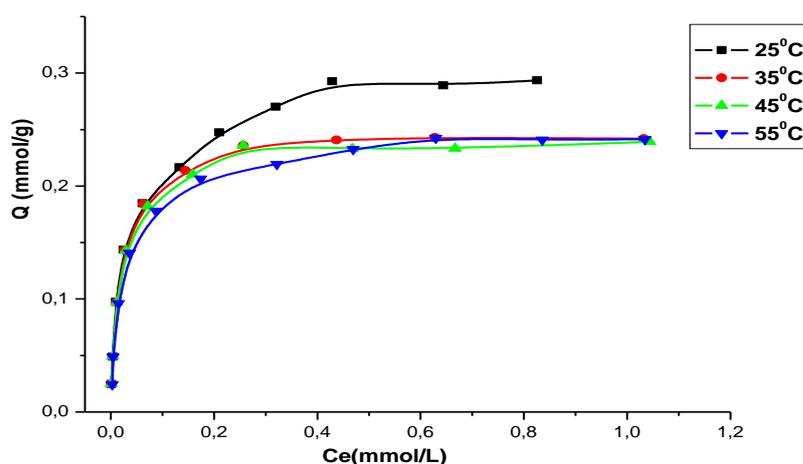
aumento de  $Q_t$  em um pequeno intervalo de tempo, a agitação constante ajuda nesta etapa [58]. Uma boa agitação faz com que a espessura do filme diminua e momentaneamente a resistência do filme deve ser eliminada. Se compararmos as três etapas observa-se que existe um aumento no valor de  $C$ , isso significa dizer que a resistência interfacial aumenta ocasionando uma dificuldade na difusão dos corantes pela interface. Compreende-se, então, a causa do tempo de equilíbrio ser em torno de 120 min. Na terceira etapa, observa-se uma diminuição considerável no valor de  $k_d$  e na quantidade adsorvida mas, um valor alto para  $C$ , confirmando então a situação de equilíbrio, visto que a resistência da interface deve ser máxima nesta etapa. Observa-se que no tempo correspondente a raiz quadrada do tempo de equilíbrio ( $\sim 11$ ) ainda existe uma pequena adsorção, para os dois corantes. Assim, conclui-se que esta deve ser a etapa que determina a velocidade de ocorrência do fenômeno de adsorção. Os adsorventes lignocelulósicos frequentemente apresentam este comportamento, forças de ligações fracas, ou seja, adsorção de natureza física.

**Tabela 10:** Quadro de resumo dos parâmetros calculados a partir do modelo difusão intrapartícula, relacionado à adsorção dos corantes azul de metileno e cristal violeta pela palha da carnaúba *in natura*.

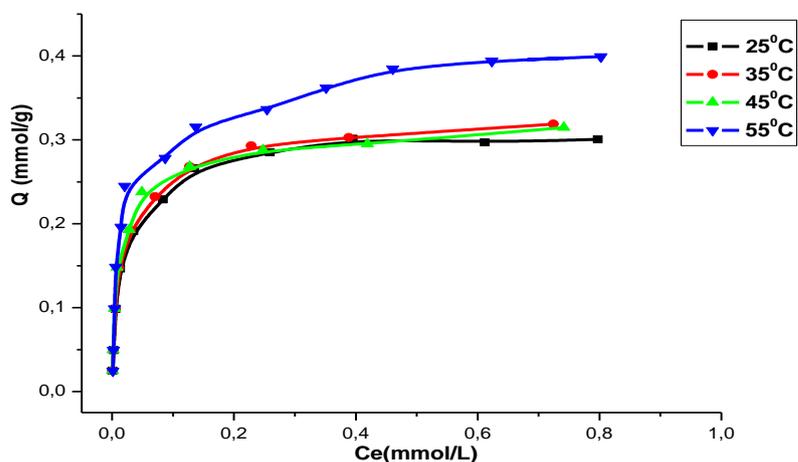
Difusão intrapartícula	Parâmetros calculados na concentração de 100 mg.L <sup>-1</sup>					
	Azul de metileno			Cristal violeta		
Etapas	$k_d \times 10^{-3}$ mmol g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup>	$C \times 10^{-2}$ mmol g <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	$k_d \times 10^{-3}$ mmol g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup>	$C \times 10^{-2}$ mmol g <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
1ª etapa	8,16	0,809	0,9806	8,62	1,559	0,9893
2ª etapa	3,49	3,276	0,9967	1,44	4,740	0,9931
3ª etapa	0,31	5,822	0,8557	0,15	5,756	0,8657
Difusão intrapartícula	Parâmetros calculados na concentração de 1000 mg.L <sup>-1</sup>					
	Azul de metileno			Cristal violeta		
Etapas	$k_d \times 10^{-3}$ mmol g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup>	$C \times 10^{-1}$ mmol g <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	$k_d \times 10^{-2}$ mmol g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup>	$C \times 10^{-1}$ mmol g <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
1ª etapa	4,62	3,907	0,9503	1,326	2,903	0,9609
2ª etapa	2,43	4,115	0,7823	0,452	3,438	0,9833
3ª etapa	0,30	4,368	0,7896	0,021	4,004	0,8082

## 5.6 Isotermas de adsorção

Uma vez definido o pH e descoberto o tempo de equilíbrio, experimentos de adsorção foram feitos, variando apenas as concentrações, a fim de avaliar as quantidades adsorvidas e obter as isotermas de adsorção. Foram construídas as isotermas em quatro temperaturas: 25°C, 35°C, 45°C e 55°C, para cada corante. A figura 18 esboça os resultados alcançados.



a)



b)

**Figura 18:** Isotermas de adsorção dos corantes a) azul de metileno e b) cristal violeta. Temperaturas 25°C a 55°C; pH 6;  $v = 25$  mL de solução em contato com 100 mg do sólido palha da carnaúba *in natura*. Tempo de contato 180 min; agitação constante e meio iônico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl.

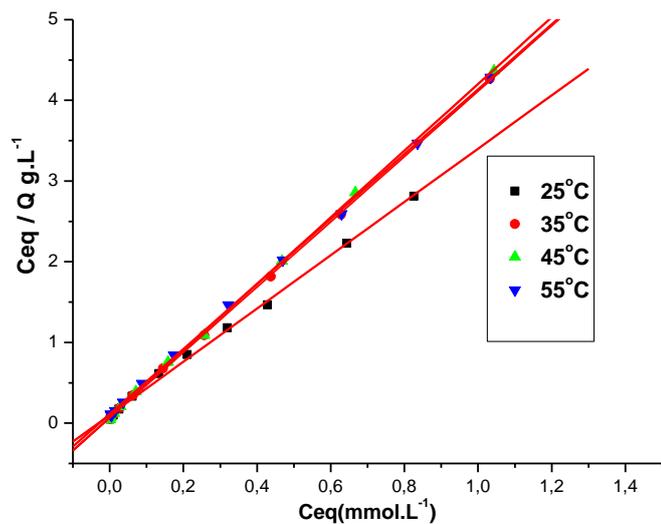
A análise das isotermas permite ressaltar que as mesmas são do tipo I. Nesse tipo de isoterma ocorre a formação de uma monocamada das moléculas adsorvidas. Assim, à medida que a adsorção ocorre, o número de sítios na superfície da matriz diminui, saturando-a e dessa forma, a quantidade adsorvida torna-se constante. Isso fica evidente com a formação de um patamar a partir de 0,3 mmol L<sup>-1</sup> para os dois corantes. A tabela 11 sintetiza os valores das quantidades máximas adsorvidas, bem como as porcentagens a cada temperatura estudada.

**Tabela 11:** Quadro de resumo das quantidades máximas adsorvidas, referente ao processo de adsorção dos corantes azul de metileno e cristal violeta pela palha da carnaúba *in natura*, em diferentes temperaturas.

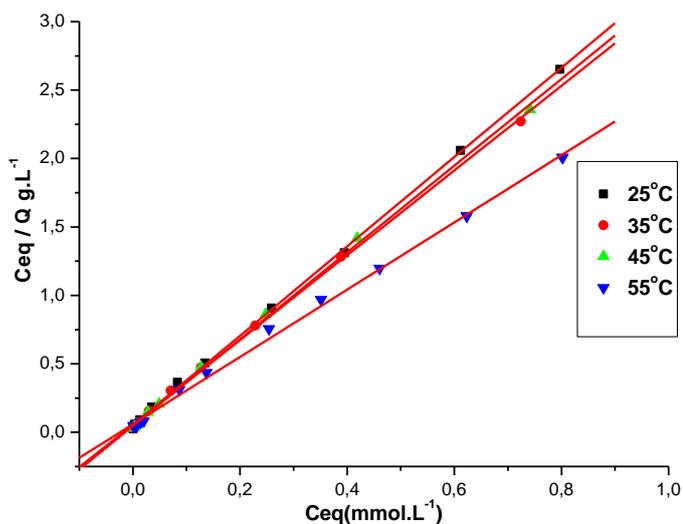
T (°C)	Quantidade adsorvida (mmol g <sup>-1</sup> ) / % de remoção	
	Azul de metileno	Cristal violeta
25	0,294 / 58,8	0,301 / 60,2
35	0,243 / 48,6	0,319 / 63,8
45	0,239 / 47,8	0,315 / 63,0
55	0,243 / 48,6	0,399 / 79,8

Considerando as quantidades máximas adsorvidas pode ser observado que houve uma remoção de, aproximadamente, 58,8% no teor de azul de metileno e 60,2% para o teor de cristal violeta, quando se utilizou a matriz palha da carnaúba *in natura* à temperatura ambiente.

As isotermas de adsorção obtidas foram adequadas aos modelos de Langmuir [63], Freundlich [64] e Sips [65]. Os gráficos  $C_{eq} / Q$  vs  $C_{eq}$ ,  $\log Q$  vs  $\log C_{eq}$  e  $C_{eq}^{1/ns} / Q$  vs  $C_{eq}^{1/ns}$  foram construídos para os respectivos modelos. As adequações lineares se encontram nas figuras 19, 20, 21, 22 e 23. As tabelas 12 e 13 ilustram os parâmetros calculados pelos ajustes.

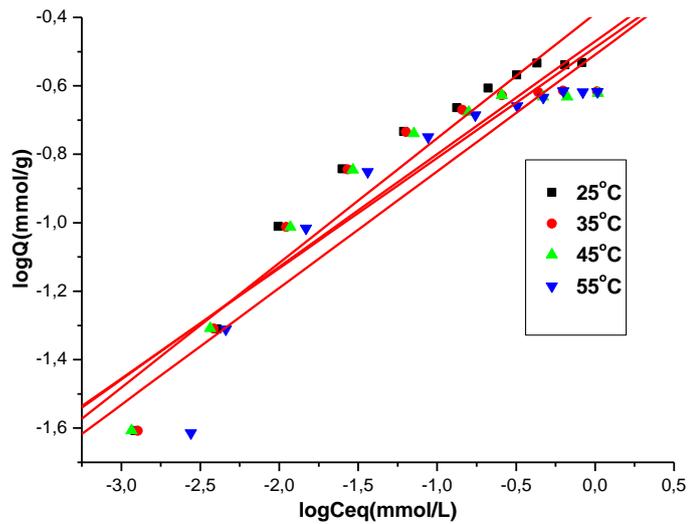


a)

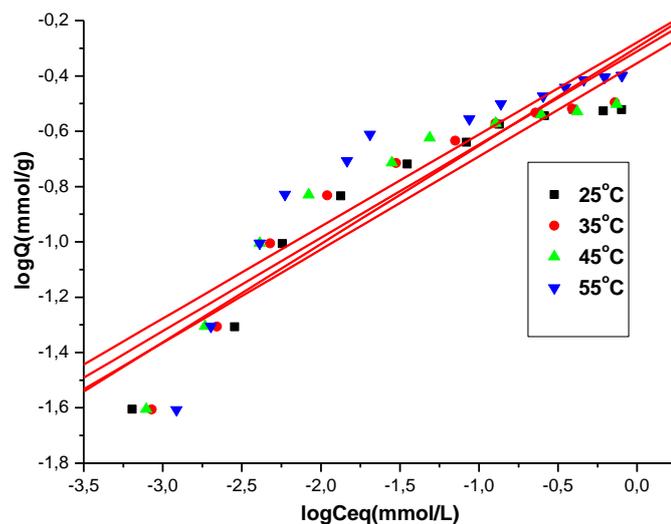


b)

**Figura 19:** Linearização das isothermas de adsorção dos corantes a) azul de metileno e b) cristal violeta em palha da carnaúba *in natura* de acordo com o modelo de Langmuir.



a)



b)

**Figura 20:** Linearização das isotermas de adsorção dos corantes a) azul de metileno e b) cristal violeta em palha da carnaúba *in natura* de acordo com o modelo de Freundlich.

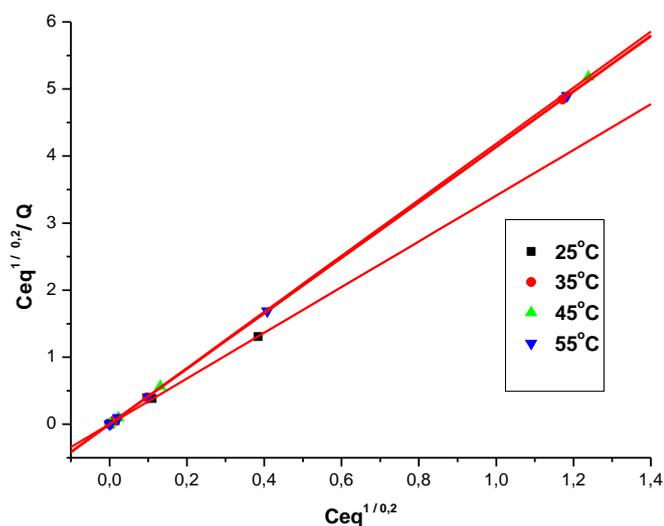
Avaliando os dados existentes na tabela 12, percebe-se claramente que o ajuste ocorreu melhor segundo o modelo de Langmuir, visto que os coeficientes de correlação estão bem próximos da unidade. Isso corrobora com uma adsorção de natureza química entre os corantes e o adsorvente em estudo. O parâmetro  $R_L$  é o fator de separação, e indica a natureza da isoterma. Se  $R_L > 1$  a adsorção não é favorável; se  $R_L = 1$  a adsorção é linear; se  $0 < R_L < 1$  a adsorção é favorável e se

$R_L = 0$  a adsorção é irreversível. Em todas as isotermas, o valor de  $R_L$  está dentro da faixa que considera adsorção favorável, ou seja,  $0 < R_L < 1$ .

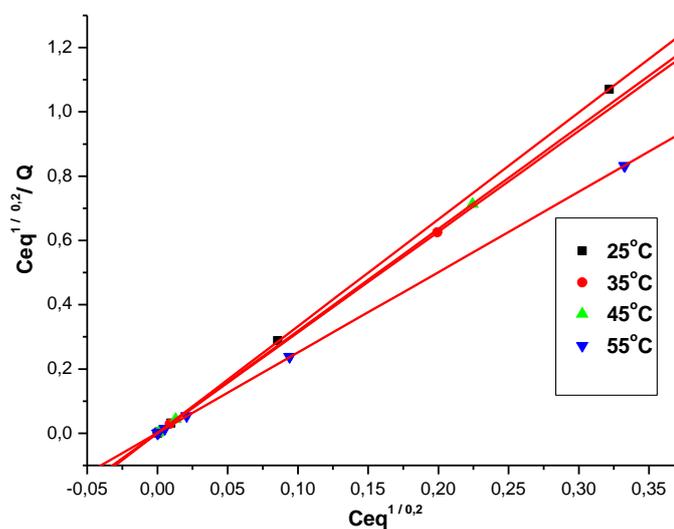
**Tabela 12:** Quadro de resumo dos parâmetros calculados a partir do modelo de Langmuir e Freundlich relacionados à adsorção dos corantes azul de metileno e cristal violeta pela palha da carnaúba *in natura*.

MODELO			LANGMUIR				FREUNDLICH			
Parâmetros	T °C	$Q_{(m\acute{a}x\ exp.)}$ $mmol\ g^{-1}$	$Q_{m\acute{a}x}$ $mmol\ g^{-1}$	$K_L$ $L\ mmol^{-1}$	$R_L$	$R^2$	n	$g\ L^{-1}$	$K_f$ $mmol\ g^{-1}$	$R^2$
<b>Azul de metileno</b>	25	0,294	0,303	33,029	0,091	0,9979	2,745	0,408	0,9318	
	35	0,243	0,247	61,012	0,062	0,9998	3,035	0,339	0,8876	
	45	0,239	0,242	57,815	0,067	0,9997	3,102	0,325	0,8957	
	55	0,243	0,249	35,249	0,102	0,9995	2,933	0,31	0,8803	
<b>Cristal violeta</b>	25	0,301	0,307	61,187	0,051	0,9995	2,968	0,443	0,9019	
	35	0,319	0,323	55,744	0,053	0,9990	2,813	0,505	0,8886	
	45	0,315	0,316	66,749	0,045	0,9989	2,966	0,488	0,8611	
	55	0,399	0,407	41,532	0,056	0,9981	3,004	0,527	0,8400	

A teoria de Sips considera um fator de heterogeneidade ( $n_s$ ) associada à superfície do catalisador. Seu modelo é conhecido como Langmuir – Freundlich, pois sua teoria abrange as teorias sugeridas por ambos. Com relação a esse modelo, atribuíram-se valores de  $n_s$  iguais a 0,2; 0,5 e 0,8.

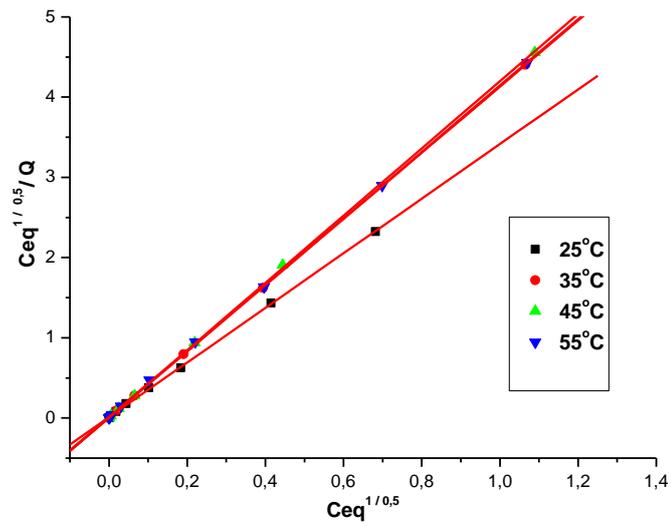


a)

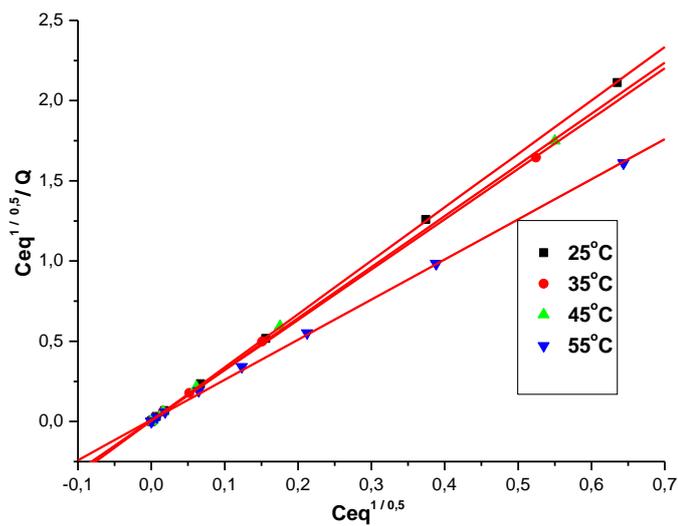


b)

**Figura 21:** Linearização das isothermas de adsorção dos corantes a) azul de metileno e b) cristal violeta em palha da carnaúba *in natura* de acordo com o modelo de Sips,  $n_s = 0,2$ .

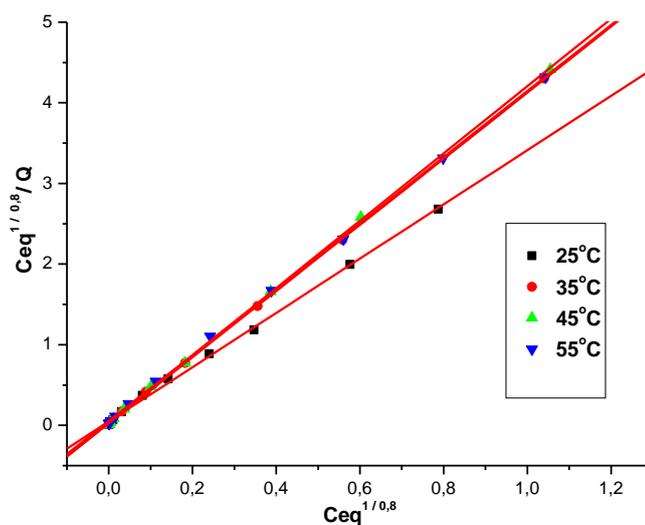


a)

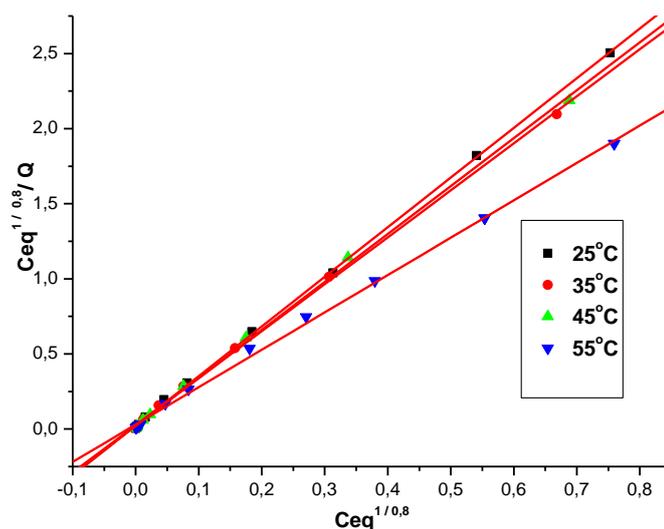


b)

**Figura 22:** Linearização das isothermas de adsorção dos corantes a) azul de metileno e b) cristal violeta em palha da carnaúba *in natura* de acordo com o modelo de Sips,  $n_s = 0,5$ .



a)



b)

**Figura 23:** Linearização das isothermas de adsorção dos corantes a) azul de metileno e b) cristal violeta em palha da carnaúba *in natura* de acordo com o modelo de Sips,  $n_s = 0,8$ .

Pode-se observar que o modelo de Sips apresentou melhor correlação que o de Langmuir para os dois corantes quando  $n_s = 0,2$ . À medida que o valor de  $n_s$  aumenta, a razão  $1 / n_s$  tende a unidade e o modelo corresponde ao de Langmuir.

Diante destes resultados e das comparações apresentadas na tabela 14, podemos observar que a matriz em estudo se apresenta como uma fonte viável para a remoção dos corantes em meio aquoso.

**Tabela 13:** Quadro de resumo dos parâmetros calculados a partir do modelo de Sips relacionados à adsorção dos corantes azul de metileno e cristal violeta pela palha da carnaúba *in natura*.

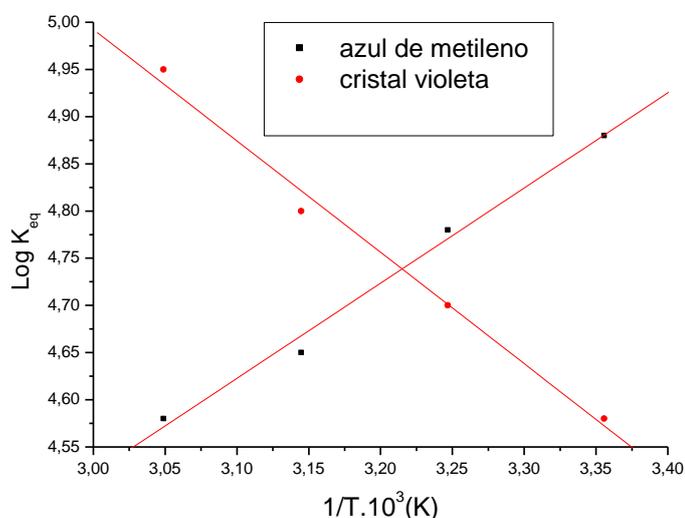
		PARÂMETROS									
		SIPS ( $n_s = 0,2$ )			SIPS ( $n_s = 0,5$ )			SIPS ( $n_s = 0,8$ )			
Corante	T (°C)	$Q_{(m\acute{a}x\ exp.)}$ mmol g <sup>-1</sup>	$Q_{m\acute{a}x}$ mmol g <sup>-1</sup>	$K_s \cdot 10^3$ (mmol L <sup>-1</sup> ) <sup>-1/n<sub>s</sub></sup>	R <sup>2</sup>	$Q_{m\acute{a}x}$ mmol g <sup>-1</sup>	$K_s \cdot 10^3$ (mmol L <sup>-1</sup> ) <sup>-1/n<sub>s</sub></sup>	R <sup>2</sup>	$Q_{m\acute{a}x}$ mmol g <sup>-1</sup>	$K_s \cdot 10^3$ (mmol L <sup>-1</sup> ) <sup>-1/n<sub>s</sub></sup>	R <sup>2</sup>
Azul de metileno	25	0,294	0,293	6,176	0,9999	0,294	0,322	0,9997	0,297	70,286	0,9986
	35	0,243	0,242	49,483	1,0000	0,242	1,251	0,9999	0,244	156,944	0,9999
	45	0,239	0,239	2,535	1,0000	0,239	0,498	0,9999	0,239	131,637	0,9998
	55	0,243	0,241	8,110	1,0000	0,242	0,328	0,9999	0,244	76,872	0,9996
Cristal violeta	25	0,301	0,301	12,314	0,9999	0,300	904,543	0,9999	0,303	148,750	0,9997
	35	0,319	0,319	17,444	1,0000	0,319	556,255	0,9997	0,320	124,060	0,9992
	45	0,315	0,315	10,008	0,9999	0,314	518,161	0,9995	0,313	143,657	0,9989
	55	0,399	0,399	3,778	0,9999	0,400	279,258	0,9996	0,402	83,231	0,9986

**Tabela 14:** Capacidade adsorptiva de diferentes sólidos relacionados aos corantes azul de metileno e cristal violeta.

Corante	Adsorvente	$Q_{\max}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	Ref.
Azul de metileno	Carvão betuminoso	0,495	83
Azul de metileno	Carvão vegetal	0,176	83
Azul de metileno	Carvão ativado	0,028	83
Azul de metileno	Casca de pinhão	0,708	38
Azul de metileno	Pirofilita	0,010	39
Azul de metileno	Casca de pomelo	0,969	43
Azul de metileno	Lignina modificada do bagaço da cana	0,096	44
Azul de metileno	Carvão do mesocarpo do coco	0,016	45
Azul de metileno	Carvão ativado dos resíduos de damascos	0,254	46
Azul de metileno	Carvão ativado do pó do coco verde	0,040	47
Azul de metileno	Casca de arroz	0,114	50
Azul de metileno	Zeólitas das cinzas do carvão	0,010	53
Azul de metileno	Algas	0,480	48
Azul de metileno	Algas residuais	0,292	48
Azul de metileno	Materiais compósitos	0,208	48
<b>Azul de metileno</b>	<b>Palha da carnaúba</b>	0,294	<b>Este trabalho</b>
<b>Cristal violeta</b>	<b>Palha da carnaúba</b>	0,301	<b>Este trabalho</b>
Cristal violeta	Casca da uva	0,623	54
Cristal violeta	Carvão ativado dos resíduos de damascos	0,155	46
Cristal violeta	Bola de argila	$1,6 \cdot 10^{-4}$	55
Cristal violeta	Bola de argila calcinada	$1,9 \cdot 10^{-4}$	55
Cristal violeta	Zeólitas de cinzas leves	0,048	59
Cristal violeta	Zeólitas de cinzas pesadas	0,043	59
Cristal violeta	Aerogel de carbono derivado de amido	3,783	57

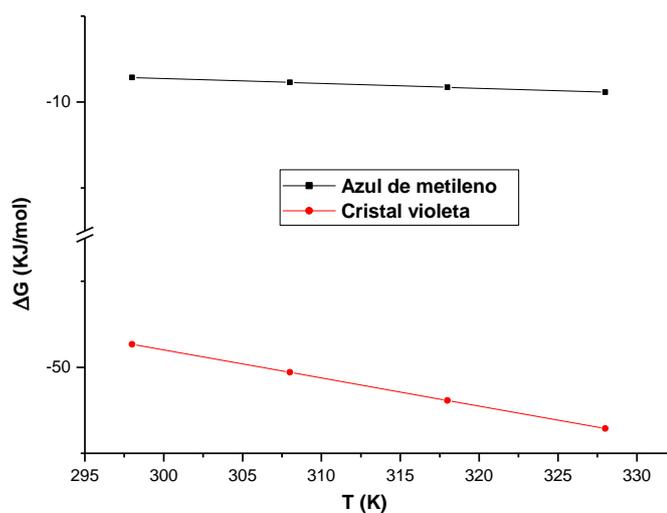
## 5.7 Estudo termodinâmico

Os parâmetros termodinâmicos energia livre ( $\Delta G^0$ ), variação de entalpia ( $\Delta H^0$ ) e variação de entropia ( $\Delta S^0$ ) também foram estudados nos processos de adsorção dos corantes azul de metileno e cristal violeta pela palha da carnaúba *in natura*. A ilustração apresentada na figura 24 corresponde aos gráficos de van't Hoff para os processos em estudo.



**Figura 24:** Gráficos de van't Hoff para adsorção dos corantes azul de metileno e cristal violeta em palha da carnaúba *in natura*, nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55°C, em pH 6. Tempo de contato 180 min; agitação constante e meio iônico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl.

A construção dos gráficos de van' Hoff permitiu calcular, a partir dos coeficientes angulares e lineares, os valores de  $\Delta H$  e  $\Delta S$ , respectivamente. Dessa forma, foram possíveis os cálculos dos valores de  $\Delta G$  a cada temperatura. Os valores negativos das energias livres revelam que os processos de adsorção dos corantes são espontâneos. Estas espontaneidades também são mostradas na figura 25. A tabela 15 contém os valores termodinâmicos calculados. Numa visão mais precisa, a entalpia e a entropia também variam com a temperatura. Contudo, tal variação é bem pequena. Dessa forma, têm-se tais grandezas praticamente constantes, fazendo com que a energia livre seja praticamente linear com a temperatura. Esta independência da entalpia e da entropia com a temperatura ocorre porque a capacidade térmica do material é baixa [84].



**Figura 25:** Gráficos de Ellingham para adsorção dos corantes azul de metileno e cristal violeta em palha da carnaúba *in natura*, nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55°C em pH 6. Tempo de contato 180 min; agitação constante e meio iônico 0,1 mol L<sup>-1</sup> de KCl.

**Tabela 15:** Quadro de resumo dos parâmetros termodinâmicos calculados relacionados à adsorção dos corantes azul de metileno e cristal violeta pela palha da carnaúba *in natura*.

CORANTE	T (K)	Keq. (L mol <sup>-1</sup> ).10 <sup>4</sup>	ΔG <sup>0</sup> (kJ mol <sup>-1</sup> )	ΔH <sup>0</sup> (kJ mol <sup>-1</sup> ).10 <sup>-2</sup>	ΔS <sup>0</sup> (J mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
AZUL DE METILENO	298	7,5269	- 8,567			
	308	6,0310	- 8,854			
	318	4,4912	- 9,141	- 1,929	28,683	0,9910
	328	3,8162	- 9,427			
CRISTAL VIOLETA	298	3,8108	- 48,664			
	308	5,0889	- 50,298			
	318	6,3350	- 51,932	2,259	163,378	0,9897
	328	8,9117	- 53,565			

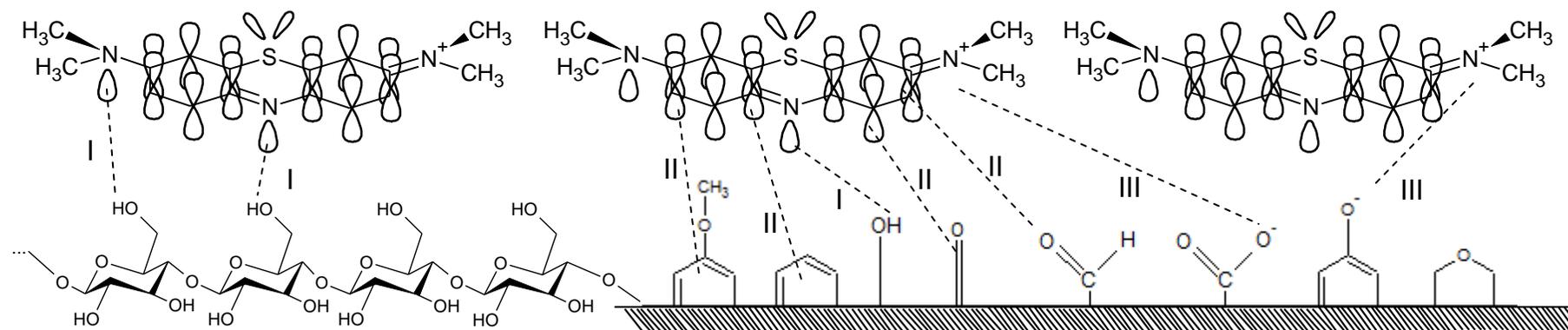
Observa-se que, com o aumento da temperatura, existe uma diminuição do  $\Delta G$ , para os dois corantes, e um aumento da constante de equilíbrio apenas para o cristal violeta, visto que, a adsorção é endotérmica. Em outras palavras, quando as variações de entalpia e entropia são positivas, o aumento da temperatura absoluta, sempre acarretará numa diminuição da energia livre sempre que a variação de entropia for maior do que a variação de entalpia ( $\Delta S > \Delta H$ ). É normal pensarmos que o aumento da temperatura ocasiona uma dilatação nos poros da matriz, aumentando o número de sítios disponíveis, causando também uma maior mobilidade na molécula do corante, favorecendo assim a adsorção [85].

No caso do azul de metileno temos entalpia negativa e entropia positiva. Neste caso, em qualquer temperatura sempre teremos  $\Delta G < 0$ . O aumento da temperatura ocasiona uma diminuição na adsorção, pois o processo é exotérmico.

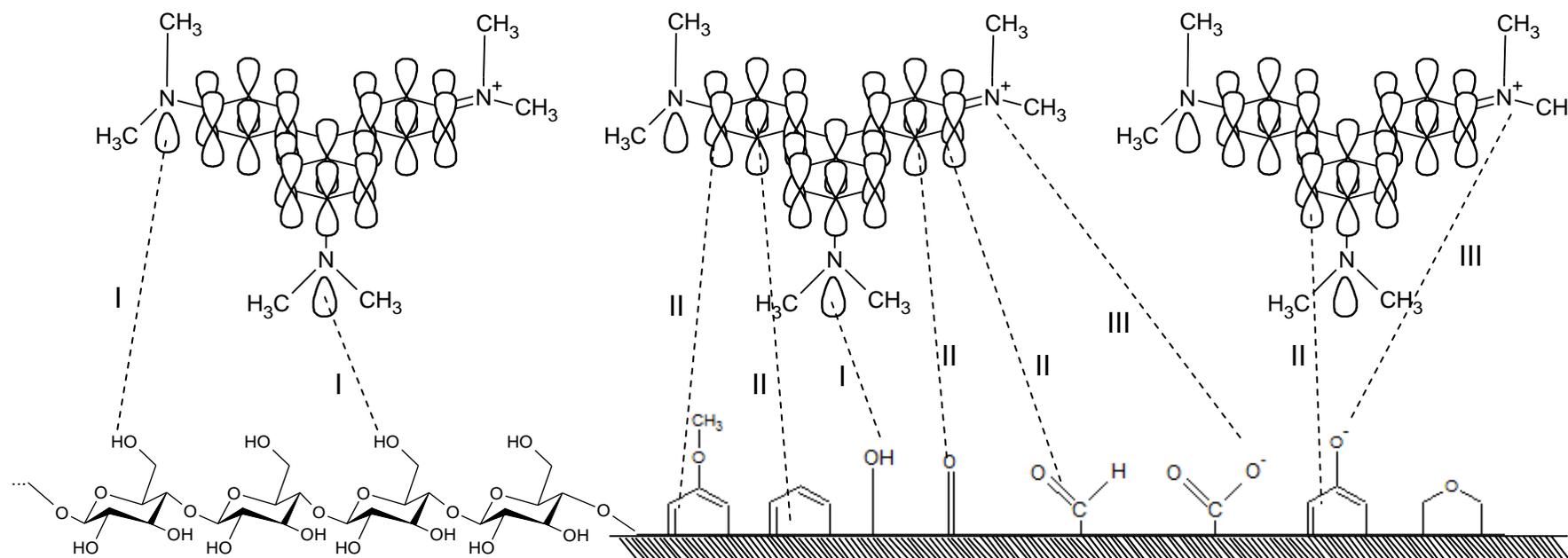
Valores positivos de entropia podem ser conferidos à liberação de moléculas de água na quebra da esfera de solvatação dos corantes, ou a retirada de água adsorvida nos sítios da matriz. Dessa forma, o aumento de entropia pode estar ligado a um maior número de moléculas no meio após a adsorção. O cristal violeta migra mais rápido do seio da solução para a matriz adsorvente por isso sua constante de difusão,  $k_d$ , apresenta maior valor ( seção 5.5 tabela 10). Tais relações ajudam-nos a compreendermos as diferenças acentuadas nos valores de entropia. Baixas variações de entalpia nos sugerem interações de natureza física entre a matriz e os adsorvatos [86,87].

A ausência de esclarecimentos mais precisos no processo de adsorção dos corantes pode ser atribuída ao fato da superfície do material ser muito heterogênea, também por apresentar um grande número de grupos funcionais (seção 5.1.3). O  $pH_{zpc}$  desse material foi estimado em 5,5. Assim, quando o meio é fortemente ácido ( $pH$  1) tal superfície estará positivamente carregada, enquanto em  $pH$  6 podemos considerar a superfície desprotonada. Os adsorvatos estudados são de natureza catiônica e em  $pH$ 's próximos da neutralidade, tanto o azul de metileno como o cristal violeta estarão desprotonados (seção 1.1). O cristal violeta, como já foi mencionado, em  $pH$ 's próximos de 6 os dois  $H^+$  deixam os átomos de nitrogênio ficando apenas um dos três com carga positiva (figura 5). Assim, as figuras 26, 27 apresentam um esquema simplificado de adsorção dos corantes azul de metileno e cristal violeta frente à palha da carnaúba *in natura* e estão de acordo com as

discussões realizadas no estudo do pH na seção 5.4. Nas figuras, I representa ligações de hidrogênio, II simula interações pi - pi e III indica atrações eletrostáticas.



**Figura 26:** Prováveis interações entre o corante azul de metileno e a palha da carnaúba *in natura* em pH 6.



**Figura 27:** Prováveis interações entre o corante cristal violeta e a palha da carnaúba *in natura* em pH 6.

## *Capítulo 6*



*Conclusão*

## 6 CONCLUSÃO

Os experimentos realizados no estudo de adsorção dos corantes azul de metileno e cristal violeta utilizando a matriz palha da carnaúba permitem concluir que:

- ✓ O sólido apresenta-se estável termicamente até temperatura próxima a 150 °C, uma superfície heterogênea, amorfa, constituída por compostos com grupamentos oxigenados tais como: hidroxila, carbonila, lactona, carboxila.
- ✓ O valor estimado para o  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  foi 5,5, sendo este valor influenciado pela liberação de extrativos para o meio, a qual se intensifica com o aumento do pH.
- ✓ Ambos os corantes são bastante adsorvidos pela palha da carnaúba e mais de 70% desta adsorção parecem independender do pH do meio.
- ✓ A remoção dos corantes aumenta em função do pH, sendo que o cristal violeta há o estabelecimento de uma saturação a partir do pH 4.
- ✓ Os mecanismos de adsorção correspondem a uma cinética de segunda ordem, com um tempo de equilíbrio aproximadamente 120 minutos para os dois corantes, e que a primeira etapa da difusão é predominante no início da adsorção, sendo a última etapa a de maior contribuição na cinética.
- ✓ Os resultados de adsorção foram favoravelmente modelado a equação de Sips, de modo que os valores das quantidades máximas adsorvidas dos corantes pela palha da carnaúba, teórica e experimental, estão coesos.
- ✓ Estudos termodinâmicos mostraram que a adsorção ocorreu de maneira espontânea com variação de entropia positiva, ou seja, aumento de

desordem. A adsorção é de natureza exotérmica para o azul de metileno e endotérmica para o cristal violeta.

A palha da carnaúba aparece como uma alternativa economicamente viável diante dos adsorventes comerciais, visto que estes materiais apresentam um alto custo pertinente à produção, sobretudo carvões ativados. Outro ponto relevante dessa biomassa é a sua disponibilidade, sendo esta também, uma fonte renovável. Dessa forma, é de grande interesse ambiental o uso da palha da carnaúba na remoção de corantes.

## *Capítulo 7*



*Sugestões Para Estudos Futuros*

## 7 SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

- ✓ Realizar modificações na palha da carnaúba para diminuir a quantidade de extrativos e avaliar sua viabilidade para remoção de corantes.
- ✓ Empregar a matriz *in natura* e modificada para a remoção de corantes têxteis (aniônicos) e íons de metais.
- ✓ Estudar a recuperação dos adsorvatos e reuso do adsorvente.
- ✓ Aplicar a palha da carnaúba em amostras reais (efluentes industriais, por exemplo).



## *Referências*

## REFERÊNCIAS

- 1 – ROSEIRO, M. N.; Angela Maria Magosso TAKAYANAGUI, A. M.M. Meio ambiente e poluição atmosférica: o caso da cana-de-açúcar. **Saúde**, v. 30 (1-2), p. 76 – 83, 2004.
- 2 – MACEDO, J. S. **Aproveitamento dos resíduos do beneficiamento de fibras de coco na obtenção de um eco-material: carbono ativado mesoporoso**. Sergipe: UFSE, 2005. 88 f. dissertação (Mestrado) Núcleo de Pós - Graduação em Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão. 2005.
- 3 – KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78–82, 2002.
- 4 – COUTINHO, R. C. P.; GOMES, C. C. Técnicas para remediação de aquíferos contaminados por vazamentos de derivados de petróleo em postos de combustíveis. **XVII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos**.
- 5 – JIMENEZ, R. S.; DAL, B. S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolécita – influencia da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 734–738, 2004.
- 6 – ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. O descarte dos corantes têxteis. **Ciência Hoje**, v. 29, n. 174, p. 61–64, 2001.
- 7 – POGGERE, P. A. *et al.* Azul de metileno: propriedades e tratamentos. Anais do III ENDICT – Encontro de Divulgação Científica e Tecnológica ISSN 2176-3046 Universidade Tecnológica Federal do Paraná UTFPR. Campus Toledo. 19 a 21 de Outubro de 2011. [www.utfpr.edu.br/toledo](http://www.utfpr.edu.br/toledo).
- 8 – SANTOS, G. da S. *et al.* Identificação e quantificação do cristal violeta em aguardentes de mandioca (tiquira). **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 583–586, 2005.
- 9 – As Micro e pequenas empresas comerciais e de serviços no Brasil: 2001 / **IBGE**, Coordenação de Serviços e Comércio. – Rio de Janeiro: IBGE, 2003. 102p. – Estudos e pesquisas. Informação econômica, ISSN; n. 1.
- 10 – PEREIRA, W. S.; FREIRE, R. S. Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 130–136, 2005.
- 11 – DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L.C.A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 433–437, 2005.
- 12 – BERTOLINI, T. C. R.; FUNGARO, D. A. Estudos de equilíbrio e modelagem cinética da adsorção do corante cristal violeta sobre zeólitas de cinzas leve e pesada de carvão. **3<sup>rd</sup> International workshop advances in cleaner production. “Cleaner**

**Production Initiatives and Challenges for a Sustainable World**". São Paulo – Brazil – May 18<sup>th</sup>-20<sup>nd</sup> – 2011.

13 – ICHIMURA, K. *et al.* Solid phase adsorption of crystal violet lactone on silica nanoparticles to probe mechanochemical surface modification. **Langmuir**, v. 24, p. 6470-6479, 2008.

14 – SCHERER, R. P. *et al.* Estudo de adsorção de compostos sulfurados utilizando um diesel comercial dopado com benzotiofeno edibenzotiofeno. **Química Nova**, v. 32, n.1, p. 34-37, 2009.

15 – LIMA, A. J. B. *et al.* Emprego do carvão ativado para remoção de cobre em cachaça. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 247-250, 2006.

16 – 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.

17 – LIMA, I. S.; RIBEIRO, E. S.; AIROLDI, C. O emprego de quitosana quimicamente modificada com anidrido succínico na adsorção de azul de metileno. **Química Nova**, v. 29, n. 3, p. 501–506, 2006.

18 – SOUZA, J. L. **Mesocarpo do coco verde (*Cocos nucifera*) como adsorvente 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 do Maranhão, São Luís - MA, 2009.

19 – RIBEIRO, G. A. C. **Remoção dos corantes têxteis violeta brilhante remazol e turquesa remazol por adsorção em casca de arroz**. São Luís: UFMA, 2012. 108 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química Analítica, Universidade Federal do Maranhão, São Luís - MA, 2012.

20 – JACOB, M. T. **Manual da atividade de colheita e beneficiamento da carnaúba**. PVP, sociedade anônima. 12 f.

21 – RODRIGUES, V. P. **Copernicia cerifera mart.: aspectos químicos e farmacológicos de uma palmeira brasileira**. Rio de Janeiro: UFRJ, 2004. 129 f. Dissertação (Mestrado em ciências farmacêuticas / Faculdade de Farmácia) Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ, 2004.

22 – Disponível em: < <http://www.portalcostanorte.meionorte.com/exportacao-de-carnauba-bate-recorde-no-piaui-em-2012/> > acesso em 18 out. 2012.

23 – CARVALHO, J. B. de M. **Ensaio sobre a carnaúba**. Disponível em: <[http://colecaomossoroense.org.br/acervo/ensaio\\_sobre\\_a\\_carnaubeira.pdf](http://colecaomossoroense.org.br/acervo/ensaio_sobre_a_carnaubeira.pdf)> acesso em 18 out. 2012.

24 – CARVALHO, P. A. C. de; GOMES, J. M. A. Eco-eficiência na produção de cera de carnaúba no município de Campo Maior, Piauí, 2004. **Revista de economia e sociedade rural**, v. 46, n. 2, p. 421– 453, 2008.

25 – **Associação brasileira das indústrias de química fina, biotecnologia e suas especialidades.**

Disponível em: < <http://www.abifina.org.br/informaNoticia.asp?cod=80> >. Acesso em 18 out. 2012.

26 – FERNANDES, J. E. *et al.* Carnauba straw: characterization and chemical treatments. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 000, 000–000, 2011.

27 – **Meio ambiente recursos hídricos.**

Disponível em: < <http://www.brasil.gov.br/sobre/meio-ambiente/recursos-hidricos> > Acesso em 19 out. 2012.

28 – SCHNEIDER, Ivo André H. **Plantas aquática: adsorventes naturais para a melhoria da qualidade das águas.** XIX Prêmio Jovem Cientista. 2003 – Água Fonte de Vida.

29 – ZANONI, M. V. B.; GUARATINI, C. C. I. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71–78, 2000.

30 – **Resolução – CONAMA nº 357, de 2005.**

Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf> > Acesso em 20 out. 2011.

31 – Rev. Março de 2003. **Azul de metileno.** Revisado pela coordenação de tratamentos de efluentes – professora Maria Lucila Ujvari de Teves. Disponível em: < <http://www.oswaldocruz.br/download/fichas/Azul%20de%20metileno2003.pdf> > Acesso em 19 out. 2012.

32 – FABRÍCIO, T. N. R. *et al.* **Produção de biossurfactante e biodegradação no cultivo de *Geobacillus Stearothermophilus* com corante azul de metileno.**

Disponível em:  
<<http://connepi.ifal.edu.br/ocs/index.php/connepi/CONNEPI2010/paper/viewFile/1280/821>> Acesso em 19 out. 2012.

33 – GROENEN G.; SANDERSON P. **Como realizar um esfregaço cutâneo para a lepra. Guia de aprendizagem n. 3 ILEP.** Disponível em:

<[http://www.ilep.org.uk/fileadmin/uploads/Documents/Learning\\_Guides/lq3brport.pdf](http://www.ilep.org.uk/fileadmin/uploads/Documents/Learning_Guides/lq3brport.pdf)> Acesso em 20 out. 2012.

34 – **Ficha de segurança.** De acordo com a norma NBR 14725: 2001. Disponível em: < <http://www.cpact.embrapa.br/fispg/pdf/CristalVioleta.pdf> > Acesso em 20 out. 2011.

35 – SCOTTI, R. *et al.* Azul de metileno imobilizado na celulose/TiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>: propriedades eletroquímicas e planejamento fatorial. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 208–212, 2006.

36 – Disponível em: [http://en.wikipedia.org/wiki/Crystal\\_violet](http://en.wikipedia.org/wiki/Crystal_violet) Acesso em 23 jan. 2012.

37 – NEUMANN, M. G. *et al.* Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. **Química Nova**, v. 23, n. 6, 818–824, 2000.

38 – CARDOSO, N. F. **Remoção do corante azul de metileno de efluentes aquosos utilizando casca de pinhão in natura e carbonizada como adsorvente.** Porto Alegre: UFRGS, 2010. 42f. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós – Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2010.

39 – SHENG, J.; XIE, Y.; ZHOU, Y. Adsorption of methylene blue from aqueous solution on pyrophyllite. **Applied Clay Science**, v.46, p. 422–424, 2009.

40 – HAMEED, B.H. Grass waste: A novel sorbent for the removal of basic dye from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 233–238, 2009.

41 – KANNAN, C.; BUVANESWARI, N.; PALVANNAN, T. Removal of plant poisoning dyes by adsorption on Tomato Plant Root and green carbon from aqueous solution and its recovery. **Desalination**, v. 249 p. 1132–1138, 2009.

42 – OFOMAJA, A. E. Kinetic study and sorption mechanism of methylene blue and methyl violet onto mansonia (*Mansonia altissima*) wood sawdust. **Chemical Engineering Journal**, v. 143, p. 85–95, 2008.

43 – HAMEED, B. H.; MAHMOUD, D. K.; AHMAD, A. L. Sorption of basic dye from aqueous solution by pomelo (*Citrus grandis*) peel in a batch system. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 316, p. 78–84, 2008.

44 – FILHO, N. C. *et al.* Methylene blue adsorption onto modified lignin from sugar cane bagasse. **Eclética Química**, v. 32, n. 4, p. 63-70, 2007.

45 – KAVITHA, D.; NAMASIVAYAM, C. Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 14–21, 2007.

46 – ÖNAL, Y. Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. **Journal of Hazardous Materials**. v.137, p. 1719–1728, 2006.

47 – MACEDO, J. de S. *et al.* Kinetic and calorimetric study of the adsorption of dyes on mesoporous activated carbon prepared from coconut coir dust. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 298, p. 515–522, 2006.

48 – VILAR, V. J. P.; BOTELHO, C. M. S.; BOAVENTURA, R. A. R. Methylene blue adsorption by algal biomass based materials: Biosorbents characterization and process behavior. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, p. 120–132, 2007.

49 – RAO, V.V. B.; RAO, S. R. M. Adsorption studies on treatment of textile dyeing industrial effluent by flyash. **Chemical Engineering Journal**, v.116, p. 77–84, 2006.

50 – VADIVELAN, V.; KUMAR, K. V. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, p. 90–100, 2005.

51 – LIMA, I. S.; RIBEIRO, E. S.; AIROLDI, C. O emprego de quitosana quimicamente modificada com anidrido succínico na adsorção de azul de metileno. **Química Nova**, v. 29, n. 3, p. 501–506, 2006.

52 – BHATTACHARYYA, K. G.; SHARMA, A. Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption on neem (*Azadirachta indica*) leaf powder. **Dyes and Pigments**, v. 65 p. 51–59, 2005.

53 – FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C.; ALMEIDA, R. S. Remoção de compostos tóxicos de solução aquosa por adsorção com zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão. **Eclética Química**, v. 30, n. 2, p. 31–35, 2005.

54 – SAEED, A.; SHARIF, M.; IQBAL, M. Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: Kinetics, equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, p. 564–572, 2010.

55 – MONASH, P.; NIWAS, R.; PUGAZHENTHI, G. Utilization of ball clay adsorbents for the removal of crystal violet dye from aqueous solution. **Clean Techn Environ Policy**. Original Paper, published on line: 10 april 2010.

56 – MITTAL, A. *et al.* Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 343, p. 463–473, 2010.

57 – CHANG, X.; CHEN, D.; JIAO, X. Starch-derived carbon aerogels with high-performance for sorption of cationic dyes. **Polymer**, v. 51, p. 3801–3807, 2010.

58 – MORI, M.; CASSELLA, R. J. Estudo da sorção do corante catiônico violeta cristal por espuma de poliuretano em meio aquoso contendo dodecilsulfato de sódio. **Química Nova**, v. 32, n. 8, 2039–2045, 2009.

59 – BERTOLINI, T. C. R.; FUNGARO, D. A. Estudos de equilíbrio e modelagem cinética da adsorção do corante cristal violeta sobre zeólitas de cinzas leve e pesada de carvão. **3<sup>rd</sup> International workshop advances in cleaner production. “Cleaner Production Initiatives and Challenges for a Sustainable World”**. São Paulo – Brazil – May 18<sup>th</sup>-20<sup>nd</sup> – 2011.

60 – SERQUEIRA, S.; Portugal, I. **Adsorção do cristal violeta em areia: uma experiência simples para ilustrar os conceitos de adsorção**. Atividades no laboratório. p. 83–86.

Disponível em: < [http://www.spq.pt/boletim/docs/BoletimSPQ\\_087\\_083\\_11.pdf](http://www.spq.pt/boletim/docs/BoletimSPQ_087_083_11.pdf) >

61 – ATKINS, P. W.; Físico-Química, volume 3, sexta edição, LTC-Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 1999.

62 – AIROLDI, C., FARIAS, R. O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. **Química Nova**, v. 23, n. 4, 496–503, 2000.

63 – 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.

64 – FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385 – 470, 1906.

65 – SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, p. 490 – 495, 1948.

66 – CUEVAS, L. A. S. **Adsorção de corantes em turfa de origem Magalhânica**. Campinas: UNICAMP, 2011. 203f. Tese (Doutorado) Faculdade de Engenharia Química Área de Concentração - Desenvolvimento de Processos Biotecnológicos. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.2011.

67 – GUARATINI, C. I.; ZANONI, M. V. Corantes têxteis. Revisão. **Química Nova**, v.23, n. 1, p. 71–78, 2000.

68 – HOLANDA, C. A. **Aguapé (Eichhornia crassipes) como bioadsorvente do corante turquesa remazol**. São Luís: UFMA, 2010. 105 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química Analítica, Universidade Federal do Maranhão, São Luís - MA, 2010.

69 – SEGAL, *et al.* An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal, Princeton**, v. 29, n. 10, p. 786-794, 1959.

70 – BALISTRERI, L. S., MURRAY, J. W. The surface chemistry of goethite ( $\alpha$  – FeOOH) in major ion seawater, **American Journal of Science**, v. 281, n. 6, p. 788-806, 1981.

71 – CESTARI, A. R. *et al.* 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**, 161, 307–316, 2009.

72 – MIRANDA, I. C. de. **Aproveitamento energético a partir de resíduos de biomassa: bagaço e palha de cana-de-açúcar**. Rio de Janeiro: UFRJ, 2009. 175 f. dissertação (Mestrado) Programa de Pós – Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2009.

73 – GOMES, J. A. F. *et al.* Resíduo agroindustrial da carnaúba como fonte de volumoso para a terminação de ovinos. **Pesquisa agropecuária brasileira - Brasília**, v.44, n.1, p. 58–67, 2009.

74 – 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**, 36, 965-974, 2005.

- 75 – PENHA, R. S. **Casca de arroz para adsorvente para íons de metais pesados: Caracterização e modificação química**. São Luís: UFMA, 2008. 105 f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós – Graduação em Química. Universidade Federal do Maranhão, São Luís. 2008.
- 76 – OGEDA, T L. **Hidrólise enzimática de celuloses pré-tratadas**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2011. 92f. Dissertação (Mestrado). Departamento de Química Fundamental. São Paulo. 2011.
- 77 – TOMAZ, R. M. A. G. *et al.* Determinação dos índices de cristalinidade de fibras celulósicas. **Bragantia**, v. 53, n. 1, p. 121- 126. 1994.
- 78 – Certificado digital 0921875/CA. Fibras Ligno-celulósicas. Disponível em: < [http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/19405/19405\\_3.PDF](http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/19405/19405_3.PDF) >
- 79 – Silva, R *et al.* Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**. v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.
- 80 – [GOSWAMI](#), T; [SAIKIA](#), C.N., [BARUAH](#), R.K. Characterization of pulp obtained from Populus deltoides plants of different ages using IR, XRD and SEM. **Bioresource Technology**. v. 57, p. 209–214,1996.
- 81 – AIROLD, C. *et al.* Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 1272–1278, 2009.
- 82 – HARRIS, D. C. **Química analítica**. 5 ed.W. H. Freeman and Company, New York, 1999.
- 83 – RAFATULLAH, M. *et al.* Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 70–80, 2010.
- 84 – SIMONI, J. A.; CHAGAS, A. P. Diagramas de Ellingham e de Van't Hoff: algumas considerações. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 501–504, 2007.
- 85 – KARTHIKEYAN, G.; ANBALAGAN, K.; ANDAL, N.M.; Adsorption dynamics and equilibrium studies of Zn(II) onto chitosan. **Journal of Chemical Sciences**. 116: 119, 2004.
- 86 – BEKÇI, Z.; SEKI, Y.; CAVAS, L. Removal of malachite green by using an invasive marine alga *Caulerpa racemosa var. Cylindracea*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 1454 – 1460, 2009.
- 87 – CECHELERO, G. S. e S. **Sensores eletroquímicos para detecção de íons e medida de pH baseados em filmes de silício poroso**. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2007. 81 f. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo, São Paulo. 2007.