

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



**MESOCARPO DO COCO VERDE (*Cocos nucifera*) COMO ADSORVENTE
PARA OS CORANTES: TURQUESA REMAZOL E AZUL REMAZOL**

Mestrando: Janilson Lima Souza

Orientador: Hildo Antonio dos Santos Silva

São Luís – MA
Novembro - 2009

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

**MESOCARPO DO COCO VERDE (*Cocos nucífera*) COMO ADSORVENTE
PARA OS CORANTES: TURQUESA REMAZOL E AZUL REMAZOL**

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 Analítica.

Orientador: Hildo Antonio dos Santos Silva

São Luís – MA
Novembro – 2009

Souza, Janilson Lima

Mesocarpo do coco verde (*Cocos nucífera*) como adsorvente para os corantes: turquesa remazol e azul remazol / Janilson Lima Souza. – São Luís, 2019.

134 f.

Orientador: Hildo Antônio dos Santos Silva
Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2009.

1. Corantes – Adsorção. 2. Indústria têxtil. 3. Contaminação da água. 4. Poluição ambiental. 5. Coco verde. I. Título.

CDU 544.723.22-035.67

**MESOCARPO DO COCO VERDE (*Cocos nucifera*) COMO ADSORVENTE
PARA OS CORANTES: TURQUESA REMAZOL E AZUL REMAZOL**

Mestrando: Janilson Lima Souza

Orientador: Hildo Antonio dos Santos Silva

Aprovada em: ____/____/____

Prof. Dr. Hildo Antonio dos Santos Silva (Orientador)
Departamento de Química - UFMA

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

Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento
Departamento de Química Orgânica e Inorgânica - UFC

Em especial...

Aos meus pais, José da Conceição Souza e Sonia de Jesus Lima Souza que sempre acreditaram nos meus ideais, e que dedicaram toda a sua vida alimentando o meu ser com a mais significativa educação e responsabilidade, incentivando-me a prosseguir, principalmente nos momentos difíceis da vida, fossem quais fossem os obstáculos, mantiveram-se sempre ao meu lado, ensinando-me o caminho da verdade, dedico a minha conquista, com a mais profunda admiração e respeito.

“De tempos em tempos, o céu nos envia alguém que não é apenas humano, mas também divino, de modo que, através de seu espírito e superioridade de sua inteligência, possamos atingir o céu”.

Visari (século XVI). Leonardo da Vinci

“Na hora das incertezas e das derrotas, que as nossas utopias não sejam um refúgio, mas a alavanca para ousar palmilhar o chão do amanhã”

Jean Pierre Leroy

Ambas, a religião e a ciência da natureza envolvem, em seu exercício, a afirmação de Deus.

Max Plank 1857-1947

AGRADECIMENTOS

À Deus, força infinita e verdade absoluta da fé daqueles que acreditam e buscam graça e renovação a cada instante da vida. No seu imenso amor e grandiosidade por nos dar a dádiva da vida, busco o meu refúgio constante.

À Universidade Federal do Maranhão, pela oportunidade de formação e capacitação profissional e à Central Analítica-(CA) pelas análises realizadas. À Universidade de Campinas – UNICAMP – especificadamente o Laboratório de Termoquímica de materiais, TELEMAT, chefiado pelo Prof. Claudio Airoidi por ter possibilitado as análises de CNH, TG e RMN.

Ao professor, Hildo Antonio dos Santos Silva que tanto esteve presente em tantos momentos de minha vida científica apoiando-me e que dedica a sua vida ao ensino, pois cabe ao mestre o mérito de moldar as vocações e incentivar o crescimento de seus discípulos, transformando os seus ideais em realidade.

Ao professor Cícero Wellington e à professora Sirlane Aparecida pelo companheirismo profissional durante toda minha vida científica e pela grande contribuição dada a este trabalho.

Ao grupo de pesquisa em Inorgânica do LPQIA-UFMA e demais colegas que fazem ou fizeram parte da família LPQIA, pelo incentivo e credibilidade, e por durante tantos momentos ter tido o prazer de gozar o companheirismo ímpar de cada amigo(a), marcado pelo estímulo, amor, carinho e compreensão.

A CAPES pela bolsa concedida.

Às minhas irmãs, Patrícia Lima Souza e Delcilene Oliveira Lima, assim como todos os demais familiares que me concederam durante toda minha vida, amor e carinho e que sempre acreditaram no meu contínuo sucesso, incentivando-me a vencer e que estiveram presente em todos os momentos de minha vida, sejam quais foram estes, bons ou ruins, caminharam e compartilharam tristezas e alegrias, cultivando laços eternos de amor e amizade, a todos, meus sinceros agradecimentos.

Aos colegas de vida acadêmica e todos os demais amigos de minha vida, a todos, meus sinceros agradecimentos por contribuírem com o meu ser.

Á Kelys Cristina por todo o amor, carinho, compreensão e afeto que me tem dado desde que a conheci e por estar em todos os momentos ao meu lado.

Agradeço aos grandes amigos Carlos Alexandre (pela grande amizade e contribuição mais que efetiva dada a este trabalho), Otaniel Santos, Erson thiago, Clemilton, Raul Pires, Maykon Lima, Ulisses Alves e Jouberty Leal.

SUMÁRIO

1.0 INTRODUÇÃO -----	1
1.1 Casca de coco verde-----	5
1.2 Corantes têxteis-----	9
1.2.1 Os corantes: Turquesa remazol e azul remazol-----	15
1.3 A geração de efluentes têxteis-----	17
1.4 Processo de adsorção-----	19
1.5 Cinéticas de adsorção-----	21
1.6 Isotermas de adsorção-----	22
1.6.1 Isoterma de Langmuir-----	25
1.6.2 Isoterma de Freundlich-----	26
2.0 REVISÃO DA LITERATURA -----	28
2.1 Adsorção em mesocarpo de coco verde-----	29
3.0 OBJETIVO -----	36
3.1 Geral-----	37
3.2 Específicos-----	37
4.0 PARTE EXPERIMENTAL -----	38
4.1 Preparação do adsorvente mesocarpo de coco verde-----	39
4.2 Composição físico-química e Microanálise (CHN) do adsorvente--	39
4.3 Caracterização da superfície do adsorvente-----	40
4.3.1 Análise Termogravimétrica-----	40
4.3.2 Espectrometria na região do Infravermelho-----	40
4.3.3 Difratometria de Raios-X-----	40
4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura-----	41
4.3.5 Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-----	41
4.4 Os adsorvatos – Turquesa remazol e azul remazol-----	41
4.5 Estudos de extração do adsorvente em função do pH-----	41
4.6 Determinação das concentrações do corante-----	42
4.7 Influência do pH na adsorção dos corantes-----	42
4.8 Os ensaios de adsorção-----	42
4.9 Os ensaios de dessorção dos corantes-----	43
5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO -----	45

5.1 Medidas de condutividade da matéria extraída do adsorvente-----	46
5.2 Composição físico-química e microanálise (CHN) do adsorvente--	47
5.3 Caracterizações da superfície do adsorvente-----	49
5.3.1 Análise Termogravimétrica-----	49
5.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho-----	51
5.3.3 Difratometria de Raios-X-----	52
5.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura-----	53
5.3.5 Ressonância Magnética Nuclear de carbono-----	55
5.4 Estabilidade do mesocarpo de coco verde em função do pH-----	55
5.5 O Ponto zero de carga - pHzpc -----	57
5.6 Espectros eletrônicos na região do UV-visível do corante-----	58
5.7 Efeito do pH na adsorção-----	61
5.8 Cinética de adsorção-----	63
5.9 Modelo cinético de difusão intraparticular-----	69
5.10 Isotermas de adsorção-----	72
5.11 Modelos de adsorção-----	74
5.12 Estudo termodinâmico-----	79
5.13 Dessorção do corante-----	84
6.0 CONCLUSÃO-----	88
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS-----	90
REFERÊNCIAS-----	92
APÊNDICE -----	101
ANEXOS-----	114

LISTA DE ABREVIATURAS

%A = porcentagem de amido

%G = porcentagem de glicose

%L = porcentagem de lipídios

%N = porcentagem de nitrogênio

%P = porcentagem de proteína.

%U = porcentagem de umidade

a = absortividade

Å = Angstrom

A_{adsorvato} = Molécula do adsorvato

Abs = Absorbância

AM = Azul de metileno

C_{ad} = Concentração da espécie adsorvida

C_{de} = Concentração da espécie dessorvida

C_{eq} = concentração no equilíbrio

C_i = concentração do corante no início em solução

CV = Cristal violeta

D = difusividade da partícula em um determinado meio

DTG = Curva termogravimetria diferencial

ECB = Epicarpo de coco babaçu

k = constante de velocidade aparente

K = constante relacionada com a capacidade de adsorção para Freundlich

K₁ = Constante cinética de pseudo-primeira ordem

K₂ = Constante cinética de segunda ordem

K_{ads} = constante de adsorção relacionada ao equilíbrio adsorvato/adsorvente

K_d = Constante de difusão intraparticular

K_{d1} = Constante de difusão intraparticular referente à primeira etapa

K_{d2} = Constante de difusão intraparticular referente à segunda etapa

K_{d3} = Constante de difusão intraparticular referente à terceira etapa

K_L = Constante de adsorção de Langmuir

M = massa do adsorvente

M.O.T = Matéria orgânica total

m_a = massa inicial da amostra

MCB = Mesocarpo de coco babaçu
MCV = Mesocarpo de coco verde
MCVA = Mesocarpo de coco verde tratado com albumina
MCVL = Mesocarpo de coco verde lavado
MCVN = Mesocarpo de coco verde natural
MEV = Microscopia eletrônica de varredura
 m_f = massa final da amostra
 n = constante relacionada com a intensidade de adsorção
 \emptyset = diâmetro
 $^{\circ}\text{C}$ = Temperatura em escala Celsius
 P_a = peso da amostra
 P_c = Peso da cápsula
 pH_{zpc} = pH no ponto de carga zero
 Q_t = Quitosana não modificada
 $Q_t\text{-G}$ = Quitosana modificada com óleo de girassol
 $Q_t\text{-P}$ = Quitosana modificada com pirocatecol
 R = Constante dos gases
 r = raio da partícula
 R^2 = Coeficiente de regressão linear
RBB = Remazol black B
 R_L = Fator de separação de Langmuir
RMN = Ressonância magnética nuclear
S-A = Interação adsorvente/adsorvato
 $S_{\text{adsorvente}}$ = Superfície do adsorvente
 T = Temperatura em escala Kelvin
TCF = 2,4,6-Triclorofenol
TG = curva termogravimétrica
UV = Ultra-violeta
 V = volume da solução
 Γ_e = quantidade adsorvida/g do adsorvente correspondente ao equilíbrio
 $\Gamma_{\text{Máx}}$ = quantidade máxima de adsorção/g do adsorvente correspondente à monocamada
 Γ_t = quantidade adsorvida/g do adsorvente correspondente ao tempo t
 λ = Comprimento de onda
 μ = força iônica

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1:	Espécie <i>Cocos nucifera</i> e seu respectivo fruto (coco verde)-----	5
FIGURA 2:	Morfologia do coco verde ilustrando as principais partes do fruto: Epicarpo, mesocarpo, endocarpo e espermodermis-----	6
FIGURA 3:	Estrutura da celulose e unidades da anidrocelulose-----	8
FIGURA 4:	Fórmulas estruturais da guaiacila e siringila, respectivamente-----	8
FIGURA 5:	Estruturas da β -D-glucose, β -D-manose e β -D-galactose, respectivamente-----	8
FIGURA 6:	Estruturas da β -D-xilopirranose e β -D-arabinopirranose, respectivamente-----	8
FIGURA 7:	Fórmula estrutural do ácido β -D-galactourônico-----	9
FIGURA 8:	Exemplo do grupo funcional de um corante reativo-----	11
FIGURA 9:	Exemplo de corante direto: Vermelho Congo contendo grupos díazó como grupos cromóforos-----	11
FIGURA 10:	Exemplo do corante azóico Marrom Bismark-----	12
FIGURA 11:	Estrutura Molecular do corante ácido Violeta-----	12
FIGURA 12:	Exemplo do processo de redução do corante a cuba com ditonito de sódio-----	13
FIGURA 13:	Possível estrutura química de um corante de enxofre solubilizado--	13
FIGURA 14:	Exemplo de corante solubilizado temporariamente através de reação de hidrólise, Corante Vermelho de Ionamina KA-----	14
FIGURA 15:	Exemplo do corante branqueador fluorescente 32, contendo o grupo triazina usado no branqueador de algodão, poliamida, lã e papel.-----	15
FIGURA 16:	Exemplo do corante pré-metalizado contendo cromo como centro metálico-----	15
FIGURA 17:	Fórmula estrutural do corante turquesa remazol-----	16
FIGURA 18:	Fórmula estrutural do corante azul remazol-----	16
FIGURA 19:	Fluxograma do processo da indústria têxtil de algodão-----	18
FIGURA 20:	Tipos mais comuns de isotermas de adsorção-----	23
FIGURA 21:	Classificação das isotermas segundo Giles e colaboradores-----	24
FIGURA 22:	Condutividade da água residual em função do número de lavagens do material adsorvente mesocarpo do coco verde-----	46
FIGURA 23:	Curva de (a) TG e (b) DTG para o mesocarpo de coco verde em atmosfera inerte de argônio; razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ em um intervalo de 27 a 967°C -----	50
FIGURA 24:	Espectros vibracionais do adsorvente mesocarpo de coco verde em pastilha de KBr na proporção de 1:100.-----	51
FIGURA 25:	Difratograma do mesocarpo de coco verde. -----	53
FIGURA 26:	Micrografias das partículas do mesocarpo de coco verde com aumento de (a) 100 vezes; (b) 200 vezes; (c) 1500 vezes; (d) 2000 vezes-----	54
FIGURA 27:	Espectro de RMN de ^{13}C para o mesocarpo de coco verde-----	55
FIGURA 28:	Espectros eletrônicos na região do UV-Visível para soluções sobrenadantes de vários pH's após contato por 24 horas com 100,0 mg de mesocarpo de coco verde-----	56

FIGURA 29:	Gráfico do pH _{zpc} do mesocarpo de coco verde; em KCl 0,01 mol.L ⁻¹ e 1,0 mol.L ⁻¹ ; tempo de contato 24 horas, t = 27 ± 0,1 °C, velocidade de agitação constante-----	57
FIGURA 30:	Espectros eletrônicos na região do UV-Visível para os corantes (1) turquesa remazol e (2) azul remazol. C = 100 mg.L ⁻¹ , pH = 2,0 (HCl/KCl; μ = 0,1 mol.L ⁻¹)-----	59
FIGURA 31:	Curvas analíticas para o corante turquesa remazol em meio ácido; C = 5,0 a 100,0 mg.L ⁻¹ , t = 27 ± 0,1 °C, pH's 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e 6,0-----	60
FIGURA 32:	Curvas analíticas para o corante azul remazol em meio ácido; C = 5 a 100 mg.L ⁻¹ , t = 27 ± 0,1 °C, pH's 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e 6,0----	61
FIGURA 33:	Gráfico da influência do pH na quantidade adsorvida dos corantes turquesa remazol e azul remazol em mesocarpo de coco verde; C _{corante} = 120 mg.L ⁻¹ , C _{adsorvente} = 10 g.L ⁻¹ , tempo de contato de 1 hora e agitação constante-----	62
FIGURA 34:	Cinética de extração do adsorvente mesocarpo de coco verde em pH 2,0 (HCl/KCl; μ = 0,1 mol.L ⁻¹). t = 27 ± 0,1 °C, velocidade de agitação constante-----	63
FIGURA 35:	Gráfico de (a) absorbância em função do tempo de contato e (b) Curvas cinéticas de adsorção do corante turquesa remazol frente ao adsorvente mesocarpo de coco verde. Concentração inicial do corante = 400 mg.L ⁻¹ , velocidade de agitação constante, pH = 2,0 (HCl/KCl; μ = 0,1 mol.L ⁻¹), t = 10, 20, 30, 40 e 50 °C-----	64
FIGURA 36:	Gráfico de (a) absorbância em função do tempo de contato e (b) Curvas cinéticas de adsorção do corante azul remazol frente ao adsorvente mesocarpo de coco verde. Concentração inicial do corante = 400 mg.L ⁻¹ , velocidade de agitação constante, pH = 2,0 (HCl/KCl; μ = 0,1 mol.L ⁻¹), t = 10, 20, 30, 40 e 50 °C-----	64
FIGURA 37:	Gráfico da % adsorvida no tempo de equilíbrio em função da temperatura no processo de adsorção dos corantes turquesa remazol e azul remazol em mesocarpo de coco verde. Concentração inicial do corante = 400 mg.L ⁻¹ , velocidade de agitação constante, pH = 2,0 (HCl/KCl; μ = 0,1 mol.L ⁻¹), t = 10, 20, 30, 40 e 50 °C-----	65
FIGURA 38:	Gráficos cinéticos de pseudo-primeira ordem para o processo de adsorção do corante: (a) turquesa remazol e (b) azul remazol em mesocarpo de coco verde-----	66
FIGURA 39:	Gráficos cinéticos de segunda ordem para o processo de adsorção do corante: (a) turquesa remazol e (b) azul remazol em mesocarpo de coco verde-----	66
FIGURA 40:	Difusão intraparticular do processo de adsorção do corante turquesa remazol em adsorvente mesocarpo de coco verde, velocidade de agitação constante, pH = 2,0 (HCl/KCl; μ = 0,1 mol.L ⁻¹), t = 10, 20, 30, 40 e 50 °C-----	69
FIGURA 41:	Difusão intraparticular do processo de adsorção do corante azul remazol em adsorvente mesocarpo de coco verde, velocidade de agitação constante, pH = 2,0 (HCl/KCl; μ = 0,1 mol.L ⁻¹), t = 10, 20, 30, 40 e 50 °C-----	70

FIGURA 42:	Isotermas de adsorção do turquesa remazol em relação ao adsorvente mesocarpo de coco verde, a partir de soluções aquosas em pH 2.0 (HCl/KCl; $\mu = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), $t = 10$ a $50 \text{ }^\circ\text{C}$, tempo de contato = 90 min, e agitação constante-----	72
FIGURA 43:	Isotermas de adsorção do azul remazol em relação ao adsorvente mesocarpo de coco verde, a partir de soluções aquosas em pH 2.0 (HCl/KCl; $\mu = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), $t = 10$ a $50 \text{ }^\circ\text{C}$, tempo de contato = 90 min, e agitação constante-----	73
FIGURA 44:	Isotermas de adsorção de Langmuir para a adsorção dos corantes: (a) turquesa remazol e (b) azul remazol, em mesocarpo de coco verde-----	76
FIGURA 45:	Isotermas de adsorção de Freundlich para a adsorção dos corantes: (a) turquesa remazol e (b) azul remazol, em mesocarpo de coco verde-----	76
FIGURA 46:	Gráfico de Van't Hoff referente à adsorção dos corantes turquesa remazol e azul remazol-----	80
FIGURA 47:	Gráfico da variação da energia de Gibbs em função da temperatura termodinâmica referente à adsorção dos corantes (a) turquesa remazol e (b) azul remazol-----	81
FIGURA 48:	Curvas analíticas para os corantes turquesa remazol e azul remazol em meio alcalino, pH = 8,0; $C = 5$ a 100 mg.L^{-1} , $t = 27 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$; turquesa remazol: $Y = 0,0149.X + 0,0236$; azul remazol: $Y = 0,0104.X + 0,0247$ -----	84
FIGURA 49:	Absorbância em função do tempo de contato na dessorção dos corantes turquesa remazol e azul remazol em meio alcalino, pH = 8,0; $t = 1$ a 180 minutos, $t = 27 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ -----	85
FIGURA 50:	Quantidade dessorvida em função do tempo de contato na dessorção dos corantes turquesa remazol e azul remazol em meio alcalino, pH = 8,0; $t = 1$ a 180 minutos, $t = 27 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ -----	86
FIGURA 51:	Porcentagem dessorvida em função do tempo de contato na dessorção dos corantes turquesa remazol e azul remazol em meio alcalino, pH = 8,0; $t = 1$ a 180 minutos, $t = 27 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ -----	86

LISTA DE TABELAS

TABELA 1:	Composição de fibras em % oriundas de cultivo principal e de subprodutos da agricultura.-----	9
TABELA 2:	Características principais dos corantes turquesa remazol e azul remazol - $\lambda_{Máx.}$ da banda principal no UV-visível, classificação quanto ao grupo cromóforo e quanto ao modo de fixação.-----	17
TABELA 3:	Principais características dos processos de adsorção química (quimissorção) e adsorção física (fisissorção)-----	20
TABELA 4:	Composição físico-química do mesocarpo de coco verde -----	47
TABELA 5:	Percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio para o mesocarpo de coco verde. -----	49
TABELA 6:	Dados relativos às principais frequências vibracionais de infravermelho do mesocarpo de coco verde.-----	52
TABELA 7:	Classificação dos poros segundo seu diâmetro-----	53
TABELA 8:	Valores dos pH's iniciais e as respectivas variações de pH (pH _{inicial} – pH _{final}) referente à análise de pH _{zpc} do mesocarpo de coco verde.-----	58
TABELA 9:	Valores das absorvidades, equações da reta e coeficiente de regressão linear do corante turquesa remazol ($\lambda_{max} = 625$ nm) e azul remazol ($\lambda_{max} = 595$ nm) em função do pH. -----	60
TABELA 10:	Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem obtidos em relação à adsorção dos corantes turquesa remazol e azul remazol em mesocarpo de coco verde.-----	67
TABELA 11:	Parâmetros cinéticos de segunda ordem obtidos em relação à adsorção dos corantes turquesa remazol e azul remazol em mesocarpo de coco verde.-----	67
TABELA 12:	Parâmetros cinéticos de segunda ordem reportados na literatura em relação à adsorção em diferentes adsorventes para os corantes turquesa remazol e azul remazol e outros-----	68
TABELA 13:	Parâmetros obtidos com a equação do modelo de difusão intraparticular para a adsorção do corante turquesa remazol pela matriz mesocarpo de coco verde.-----	71
TABELA 14:	Parâmetros obtidos com a equação do modelo de difusão intraparticular para a adsorção do corante azul remazol pela matriz mesocarpo de coco verde.-----	71
TABELA 15:	Valores referentes às quantidades máximas adsorvidas determinadas a partir das isotermas de adsorção do corante turquesa remazol no adsorvente mesocarpo de coco verde em diferentes temperaturas.-----	73
TABELA 16:	Fator de separação e tipo de isoterma referente ao modelo de Langmuir-----	75
TABELA 17:	Parâmetros obtidos segundo os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich para a adsorção dos corantes turquesa remazol e azul remazol em relação ao adsorvente mesocarpo de coco verde em diferentes temperaturas-----	75

TABELA 18:	Eficiência de remoção dos corantes turquesa remazol e azul remazol em relação ao adsorvente mesocarpo de coco verde em diferentes temperaturas-----	77
TABELA 19:	Parâmetros de equilíbrio calculados de acordo com o modelo de Langmuir reportados na literatura em relação à adsorção em diferentes adsorventes para os corantes turquesa remazol e azul remazol e outros-----	78
TABELA 20:	Valores correspondentes ao fator de separação e tipo de isoterma para a adsorção dos corantes turquesa remazol e azul remazol em mesocarpo de coco verde-----	79
TABELA 21:	Valores correspondentes aos parâmetros termodinâmicos em relação à adsorção dos corantes turquesa remazol e azul remazol em mesocarpo de coco verde-----	81
TABELA 22:	Valores correspondentes aos parâmetros termodinâmicos em relação à adsorção do corante turquesa remazol em quitosana não modificada, quitosana modificada com pirocatecol e quitosana modificada com óleo de girassol-----	83
TABELA 23:	Valores correspondentes aos parâmetros termodinâmicos em relação à adsorção do corante azul remazol em quitosana não modificada, quitosana modificada com pirocatecol e quitosana modificada com óleo de girassol-----	83

RESUMO

Neste trabalho o mesocarpo de coco verde foi utilizado como adsorvente para os dois corantes têxteis: Turquesa Remazol e Azul Remazol. O adsorvente foi triturado, submetido à diversas lavagens para extração de matéria solúvel em água, secado e peneirado obtendo uma granulometria entre 0,088 a 0,177 mm. Teores de microanálise determinaram % de C, H e N sendo iguais a 45,20; 6,24 e 0,74 %, respectivamente. Estudos de estabilidade térmica do adsorvente mostraram que este se mantém inalterado até 200 °C. As principais frequências vibracionais apresentaram bandas características de materiais lignocelulósicos. A técnica de raios-X determinou um caráter amorfo, e as micrografias mostraram que a superfície do material apresenta morfologia irregular, com diâmetros de poros entre 10-20 µm e uma estrutura macroporosa. O espectro de RMN de ¹³C é característico de materiais celulósicos. O pH_{zpc} do mesocarpo foi estimado em 4,1, sendo observado uma melhor eficiência de remoção em pH 2,0 para ambos os corantes. As cinéticas foram realizadas em diferentes temperaturas (10, 20, 30, 40 e 50°C) cujas quantidades máximas removidas foram 91,95 % (50 °C) para o turquesa remazol e 97,12 % (10 °C) para o azul remazol, sendo o modelo de pseudo-segunda ordem ($R^2 > 0,999$) o mais adequado com quantidades adsorvidas variando entre 29,93–36,78 mg/g (turquesa remazol) e 38,63–38,29 mg/g (azul remazol) nas faixas de 10 a 50 °C para um tempo de equilíbrio de 90 minutos. O modelo gráfico de adsorção intraparticular apresentou três segmentos lineares, indicando que na adsorção dos dois corantes estão envolvidos três processos: interação adsorvente/adsorvato superficial externa, difusão do adsorvato dentro dos poros do adsorvente e interação do adsorvato com os sítios ativos dentro dos poros. As isotermas de adsorções foram avaliadas, sendo que as quantidades máximas adsorvidas variaram entre 49,27–60,25 mg/g (turquesa remazol) e 84,75–80,64 mg/g (azul remazol) nas faixas de temperatura de 10 a 50 °C. Os resultados obtidos seguiram o modelo de Langmuir ($R^2 > 0,985$). Os parâmetros termodinâmicos confirmaram a espontaneidade para os dois processos de adsorção sendo endotérmico com aumento de entropia para o turquesa remazol e exotérmico com aumento de entropia para o azul remazol. A dessorção dos corantes foi realizada em meio alcalino (pH 8,0), sendo recuperado 41,5 % para o turquesa remazol e 52,5 % para o azul remazol em um tempo de equilíbrio de 90 minutos.

ABSTRACT

In this work the green coconut mesocarp was used as adsorbent towards two textile dyes: Turquoise Remazol and Blue Remazol. The adsorbent was triturated, washed several times with water for extraction of soluble matter, dried in oven and sieved to obtain particle size between 0.088 and 0.177 mm. Determinations of C/H/N content were performed and the obtained results were: 45.20, 6.24 and 0.74%, respectively. The study of the thermal stability showed that adsorbent is mainly affected up to 200 °C. The infrared and ¹³C RMN spectra allowed assigning unambiguously vibrational bands the chemical shift characteristics of lignocellulosic materials. According to X-ray and micrographies techniques the adsorbent has an amorphous and irregular structure. The most of the pores diameter values are around 10 to 20 μm, meaning that it can be classified as a macroporous material. The pHzpc of the mesocarp was estimated in 4.1, and the best removal efficiency and uptake were reached at pH 2.0 for both dyes. The kinetic studies were performed at different temperatures (10, 20, 30, 40, 50 °C) , and the best observed uptake results were 91.95%, at 50 °C, for the Turquoise Remazol, and 97.12%, at 10 °C, for the Blue Remazol. The best kinetic model that fit well with all the experimental results was the pseudo-second order model ($R^2 > 0.999$), and the observed average contact time for the systems reach the equilibrium was 90 min. The graphic model of adsorption intraparticular presented three lineal segments, indicating that in the adsorption of these dyes three processes are involved: external diffusion or superficial interaction adsorbent/adsorbate, diffusion of the adsorbate into the pores of the adsorbent and interaction of the adsorbate with the active sites inside the pores. The adsorption isotherms followed the Langmuir's model, and the maximum adsorption values varied between 49.27 to 60.25 mg/g (Turquoise Remazol) and 84.75 to 80.64 mg/g (Blue Remazol) at the temperature interval from 10 to 50 °C. The thermodynamic parameters confirmed the spontaneity for the two processes of adsorption being endothermic with entropy increase for the Turquoise Remazol and exothermic with entropy increase for the Blue Remazol. The desorption of the dyes were accomplished in alkaline medium (pH 8,0), and the recovered amounts dyes were of 41.5% (turquoise remazol) and 52.5%, for an equilibrium time of 90 minutes.

Capítulo 1



INTRODUÇÃO

1.0 INTRODUÇÃO

Um dos principais assuntos em debate na sociedade é a preservação do meio ambiente em função do considerável nível de degradação que vem ocorrendo nas últimas décadas. Sabe-se que a grande importância da conservação do meio ambiente consiste no bem estar social, no entanto, processos industrializados, queima de combustíveis fósseis e o próprio resíduo gerado pela sociedade de consumo são basicamente os fatores responsáveis pelo agravamento da degradação do meio ambiente. Na atual sociedade é comum nos depararmos com problemas ambientais tais como efeito estufa, assoreamento dos rios, chuvas ácidas, inundações e outros. Neste contexto, encontra-se a poluição das águas, comumente contaminadas por resíduos urbanos, metais pesados oriundos de processos industriais [1] e efluentes provenientes de indústrias têxteis [2].

A poluição dos corpos hídricos, em termos gerais, pode ser definida como sendo a presença ou o lançamento de substâncias das mais diversas naturezas à água em quantidades (concentrações) suficientes para ocasionar um desequilíbrio ambiental inferindo na saúde e no bem estar do homem e da natureza. As indústrias têxteis são as maiores responsáveis pela poluição das águas, especificadamente com o lançamento de efluentes têxteis [2].

Atualmente, existem mais de 10 mil tipos de corantes, sendo que mais de 700 mil toneladas são produzidas anualmente no mundo em escala industrial. Com relação ao Brasil, estima-se que mais de 20 mil toneladas destes produtos são anualmente consumidas pelas indústrias do setor têxtil [3]. O grande problema consiste no fato de que em média, dependendo do processo utilizado, pelo menos 20 % desses corantes é descartado para o meio ambiente [4].

Os corantes geralmente são compostos bastante estáveis e de difícil degradação podendo alterar de maneira significativa a qualidade da água [4, 5]. A contaminação de rios e lagos por estes compostos, provoca, além da poluição visual devido a presença de cor, sérios danos à fauna e a flora, pois a presença de corantes têxteis em águas restringe a passagem da radiação solar [6], diminuindo a atividade fotossintética natural, com posterior redução da oxigenação da água ocasionando possíveis desequilíbrios ecológicos, além do fato de tornar a água indesejável ao consumo provocando alterações na biota aquática [4] e causando toxicidade aguda e

crônica [7], o que oferece riscos aos ecossistemas aquáticos e à população. Um outro fator negativo consiste na toxicidade gerada pelos corantes nos organismos aquáticos, principalmente em relação aos corantes que contêm enxofre, e metais pesados tais como cobre e cromo.

Diante desta perspectiva, há uma crescente preocupação no sentido de desenvolver alternativas viáveis para a recuperação e manutenção do meio ambiente. A sociedade atual já destaca a importância de se alcançar uma sociedade menos consumista, que possa minimizar e até mesmo extinguir práticas agressivas ao meio ambiente, sendo fundamental o desenvolvimento de metodologias de recuperação deste, o emprego de compostos menos agressivos, técnicas adequadas de deposição, assim como o tratamento e reciclagem do lixo de forma eficaz.

Atualmente existem diversos processos que tratam da remoção/degradação dos corantes têxteis em águas residuárias [8]. Em destaque, temos os processos fotoeletroquímicos [7] e biológicos [10], tratamento com ferro zero [11], peróxido [9], ferro zero/H₂O₂ [12], reações de fenton e fotofenton [13], eletrofloculação [14], fotocatalise heterogênea combinada com ozônio [15], tratamento com ozônio e peróxido de hidrogênio combinados com UV [16], coagulação [17].

Estes processos citados baseiam-se na utilização de agentes com poder oxidante com o intuito de acelerar a cinética de decomposição dos corantes. No entanto, estes processos denotam pontos desfavoráveis, a exemplo cita-se o tratamento com o ozônio que dependendo da composição química do efluente há a formação de intermediários com maior grau de toxicidade. Outros pontos negativos destas técnicas consistem principalmente na relação custo/benefício e ainda na efetividade do tratamento.

A adsorção, um fenômeno físico-químico que consiste na concentração espontânea de determinadas espécies (adsorvatos) na superfície de um material (adsorvente) [18], apresenta-se como um processo promissor na remoção de contaminantes aquáticos [8]. Resumidamente, para se obter um processo de adsorção eficiente, é conveniente que o adsorvente tenha alta seletividade, uma alta capacidade de adsorção e longa vida útil [19].

Existem diversos tipos de adsorventes estudados na literatura, dentre eles, os mais comuns são carvões ativos produzidos a partir de diversos materiais [20-22]. Estes são usados no tratamento de efluentes têxteis, no entanto, possuem limitações quanto à

sua aplicabilidade, principalmente para a adsorção de corantes catiônicos, pois os carvões ativos possuem cargas de natureza positiva em sua superfície. Um outro fator que limita a aplicação destes adsorventes em larga escala é o alto custo de produção destes materiais [23], portanto, há um crescente interesse na produção de adsorventes economicamente viáveis e disponíveis em grande escala.

Uma alternativa consiste no estudo, preparação e aplicação de novos materiais de origem sintética ou natural. Neste último caso, o Brasil denota grande potencial, pois possui uma vasta extensão territorial atrelado a um clima tropical favorável à produção de uma grande biomassa [24]. No entanto, a exploração dessa biomassa acarreta na produção de diversos resíduos, a exemplo, citam-se os resíduos agrícolas gerado na produção de alimentos em geral, o bagaço da cana-de-açúcar produzido pelas indústrias de álcool, cascas de coco babaçu, serragens produzidas a partir da extração e beneficiamento nas madeiras, etc. Este potencial pode ser amplamente explorado no sentido de se obter novos adsorventes a partir de materiais alternativos (biomassa) com custo relativamente baixo no que diz respeito à aplicação em larga escala, consistindo, portanto, em uma considerável vantagem em relação aos adsorventes convencionais.

A maior parte dos adsorventes naturais usados com sucesso para a adsorção de corantes em efluentes são compostos orgânicos com grupos polares reativos, responsáveis pela ligação com os corantes iônicos. Podemos citar como exemplos de adsorventes alternativos registrados na literatura, o bagaço de cana-de-açúcar [25], pó de madeira [26], casca e palha de arroz [27], e outros resíduos celulósicos, tais como o coco babaçu [28] e o coco verde [29].

As cascas de coco verde são resíduos agrícolas com alto potencial de aproveitamento, mas infelizmente, com poucas ações implementadas no Brasil [30], sendo que este resíduo vem ocasionando alguns problemas ambientais em virtude da disposição final após o consumo do produto por parte da sociedade, ou seja, as cascas do coco verde são literalmente descartadas em lixões e aterros sanitários diminuindo a vida útil deste, sendo, portanto matéria propícia para a emissão de gás metano em condições anaeróbicas. Já o resíduo do coco seco gerado é largamente usado como combustível para caldeiras, beneficiamento de fibras e estofamentos [30].

Uma solução viável ao problema ambiental gerado pelo descarte da casca de coco verde consiste na aplicação deste resíduo em processos de adsorção de corantes

têxteis em águas contaminadas. No presente trabalho, serão abordadas as potencialidades do mesocarpo do coco verde na capacidade de adsorção do corante turquesa remazol e azul remazol a partir de soluções aquosas do corante.

1.1 Casca de coco verde

O coqueiro denominado *Cocos nucífera* [30] é uma palmeira do gênero *Cocos*. Muitos pesquisadores acreditam que o coqueiro seja natural da América [31] e daí fora espalhado pelo mundo, devido à facilidade das sementes serem levadas pelas correntes marinhas [32]. No Brasil destacam-se várias espécies de coqueiros cultivadas, existem espécies de grande porte que pode atingir até 40 metros de altura, e também espécies de pequeno porte como o coqueiro anão, adjetivo dado em função do seu crescimento lento. A figura 1 ilustra a espécie *Cocos nucífera* e seu respectivo fruto.



FIGURA 1: Espécie *Cocos nucífera* e seu respectivo fruto (coco verde).

Existem vários fatores que influenciam no crescimento desta planta, dentre eles destaca-se o tipo de solo, estação do ano e a quantidade de chuvas. O coqueiro é uma planta de clima tropical, de baixas altitudes, ou seja, requer um clima quente,

exigindo, portanto, grande intensidade solar, solo leve, permeável e silicoso rico em cálcio e fósforo [31].

O coco verde é constituído por quatro partes principais [5, 31, 32]:

- ✓ O epicarpo (exocarpo): Corresponde à parte externa e lisa do fruto.
- ✓ O mesocarpo: Consiste na parte fibrosa e espessa do fruto, localizada entre o exocarpo e o endocarpo.
- ✓ O endocarpo: Casca duríssima e lenhosa do fruto.
- ✓ A espermoderme: Consiste na parte branca comestível.

A figura 2 ilustra uma imagem do coco verde e suas respectivas partes descritas anteriormente.

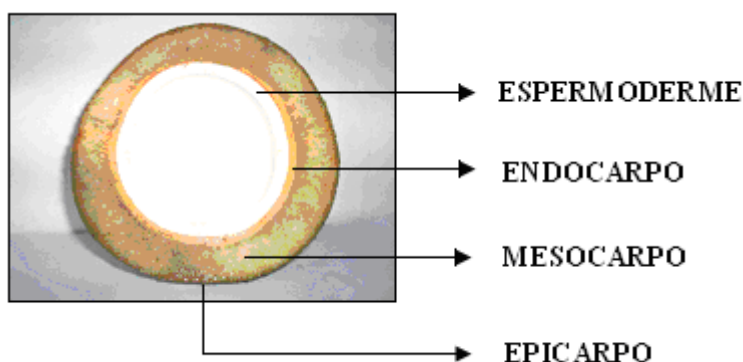


FIGURA 2: Morfologia do coco verde ilustrando as principais partes do fruto: Epicarpo, mesocarpo, endocarpo e espermoderme.

No âmbito mundial, o Brasil se destaca como um grande produtor de coco verde, sendo a região Nordeste responsável por 75% da produção nacional [33], no entanto, a produção nacional é baixa quando comparada com alguns países como a Indonésia, Índia e o Sri Lanka que juntos são responsáveis por mais de 70 % da produção mundial [32]. A necessidade do cultivo deste produto é consequência dos benefícios advindos do consumo dos diversos produtos derivados do coco sendo conhecidos mais de 360 modalidades de aproveitamento industrial [29], tais como a água de coco, o coco ralado, produtos cosméticos e óleos extraídos da parte comestível do fruto.

Com relação ao valor nutritivo do coco, este possui consideráveis índices de sais minerais (potássio, sódio, fósforo e cloro), carboidratos, proteínas, gorduras, vitaminas A, B1, B2, B5 e C, além de magnésio. Uma unidade do fruto verde de

tamanho médio contém cerca de 300 mL de água, isto equivale a 54 calorias, 12 g de carboidratos, 0,4 g de proteínas e 0,4 g de gorduras, portanto, bastante nutritivo, o que implica em um alto nível de consumo do produto, gerando consideráveis quantidades de resíduos (cascas de coco) cujas principais características consistem na baixa capacidade de se degradar, elevada dureza do material, baixo valor nutritivo, e elevado teor de fibras.

Há uma expectativa de que aproximadamente 2 milhões de toneladas de cascas do fruto são geradas anualmente em função do consumo do produto no Brasil [29]. Na literatura existem alguns trabalhos que sugerem aplicações no sentido de se transformar os resíduos gerados após o consumo do coco em oportunidades eco-eficientes [30, 32] sendo que estas aplicações referem-se às cascas de coco seco. Com relação à adsorção, a utilização das cascas de coco verde como adsorvente no tratamento de efluentes contaminados é um campo bastante promissor em função da disponibilidade assim como o baixo custo deste material [34, 35].

Com relação à composição do mesocarpo de coco verde temos que este é constituído basicamente de celulose e lignina [30], o que confere a este material um forte potencial de uso como bioadsorvente [36]. Os teores de celulose e lignina variam respectivamente nas faixas de 36-46 e 20-46 % [30, 31]. Portanto, teores bastante consideráveis em relação aos demais componentes tais como a hemicelulose (0,15–0,25 %), pectina (3,0 %) e cinzas (2,7–10,2 %) [30]. Em destaque, também temos a presença de água (10-12 %).

A celulose consiste em um polímero com estrutura semicristalina constituída de unidades de anidrocélubiose, cujas unidades estão interligadas via ligações β -1 \rightarrow 4. A lignina é um polímero aromático amorfo cujas unidades principais que o constituem são a guaiacila e siringila. A hemicelulose é resultante da interação entre três hexoses (β -D-glucose, β -D-manose e β -D-galactose), duas pentoses (β -D-xilopirranose e β -D-arabinopirranose) e o ácido β -D-galactourônico. As estruturas destas moléculas estão ilustradas respectivamente nas figuras 3 a 7 [24, 30].

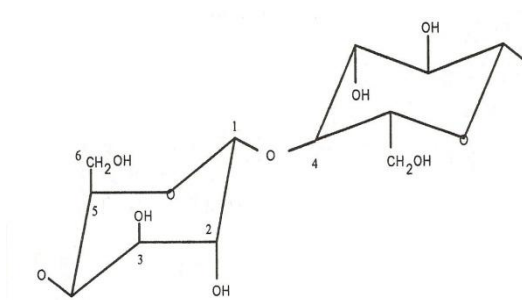


FIGURA 3: Estrutura da celulose e unidades da anidrocelubiose

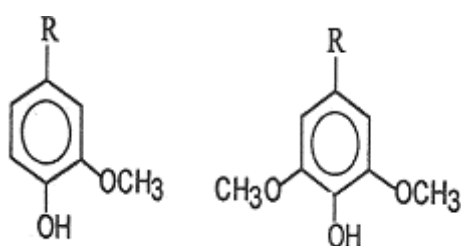


FIGURA 4: Fórmulas estruturais da guaiacila e siringila, respectivamente.

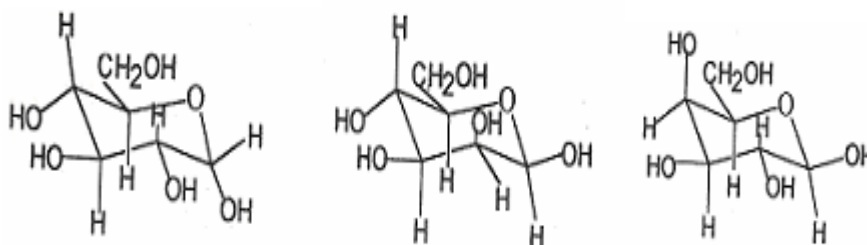


FIGURA 5: Estruturas da β -D-glucose, β -D-manose e β -D-galactose, respectivamente.

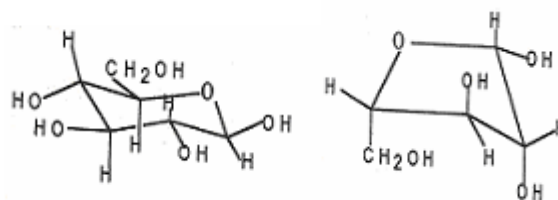
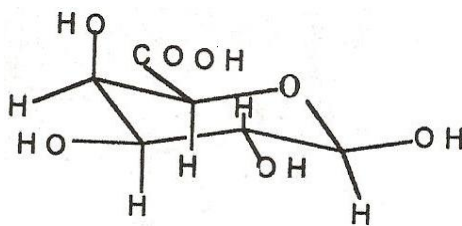


FIGURA 6: Estruturas da β -D-xilopiranosose e β -D-arabinopiranosose, respectivamente.

FIGURA 7: Fórmula estrutural do ácido β -D-galactourônico

A pectina é um polissacarídeo, rico em ácido galacturônico, presente nas paredes celulares e com função aglutinante [30]. Já os componentes minerais são os responsáveis pela formação das cinzas após a incineração das fibras. Para efeitos comparativos, a tabela 1 ilustra a composição de algumas fibras vegetais [30].

TABELA 1: Composição de fibras em % oriundas de cultivo principal e de subprodutos da agricultura [30].

Fonte da fibra	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Pectina	Cinzas	Água
Casca de coco	36–43	0,15–0,25	20–45	3,0	2,7–10,2	10-12
Algodão	82,7	5,7	–	5,7	NA	10,0
Juta	64,4	12,0	11,8	0,2	NA	10,0
Linho	64,1	16,7	2,0	1,8	NA	10,0
Rami	68,6	13,1	0,6	1,9	NA	10,0
Sisal	65,8	12,0	9,9	0,8	NA	10,0
Forragem de milho	38–40	28	7–21	NA	3,6–7,0	9
Folha de abacaxi	70–82	18	5–12	NA	0,7–0,9	10-13
Bagaço de cana	32–48	19–24	23–32	NA	1,5–5	8,8
Folha da bananeira	60–65	6–8	5–10	NA	4,7	10-15
Palha de trigo	33–38	26–32	17–19	NA	6–8	10
Palha de arroz	28–36	23–28	12–14	NA	14–20	6,5
Talo de sorgo	27	25	11	NA	–	8-12
Palha de cevada	31–45	27–38	14–19	NA	2–7	8-12

NA = Não analisado

1.2 Corantes têxteis

Os corantes são utilizados desde os primórdios da humanidade, e atualmente tem sua utilização intensificada pelo setor industrial [3]. Os corantes são compostos químicos caracterizados por sua capacidade de absorver luz na região do visível (400 a

700 nm) [37]. São compostos amplamente utilizados em processos de tingimento referentes a diversos processos industriais, desde o campo da indústria têxtil, produção de cosméticos em geral, e até mesmo na indústria alimentícia.

Os processos industriais no setor têxtil consomem grandes volumes de água e de reagentes químicos de diversos tipos [23] durante os processos de tingimento, e conseqüentemente geram grandes quantidades de águas residuárias. Os corantes possuem considerável solubilidade em água, o que implica em um maior grau de dificuldade em relação à sua remoção [38].

Os corantes têxteis possuem dois grupos principais, um deles é responsável pelo fenômeno de absorção de luz na região do visível e conseqüente emissão da cor, este grupo é denominado grupo cromóforo [18, 37]. O grupo cromóforo mais abundante é o “azo” (correspondem a 60 % de todos os corantes), caracterizado pela estrutura – N=N– ligada a anel aromático [18], sendo que corantes deste tipo são bastante tóxicos [33]. O segundo grupo é denominado de grupo auxocromo [18, 37] cuja principal atribuição consiste na fixação do corante à fibra do tecido, além de intensificar a coloração.

Os grupos auxocromos mais utilizados são: etila, nitro, amino, sulfônico, hidroxila, metóxi, etóxi, cloro e bromo [37]. Assim sendo, os corantes podem ser classificados em função de seu grupo cromóforo ou ainda em termos de grupo fixador. Em relação ao modo de fixação, os corantes podem ser classificados como [40]:

❖ Corantes reativos:

Estes compostos possuem alta solubilidade em água e contêm um grupo eletrofílico (reativo) que forma comumente uma ligação covalente com a fibra conferindo maior estabilidade na cor do tecido tingido quando comparado a outros tipos de corante. A maioria dos corantes reativos contém a função azo e a função antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos. A reação química se processa diretamente através da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose. A figura 8 ilustra um exemplo da interação de um grupo funcional reativo com a hidroxila de um algodão.

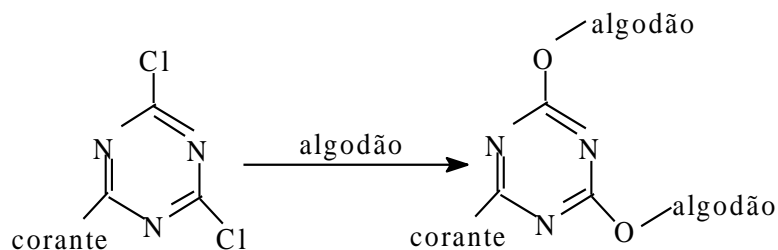


FIGURA 8: Exemplo do grupo funcional de um corante reativo.

❖ Corantes Diretos:

São corantes solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose, etc.) através de interações de Van der Waals. Possuem comumente mais de um grupo azo em sua constituição. O vermelho congô, ilustrado na figura 9, é um corante representativo desta classe.

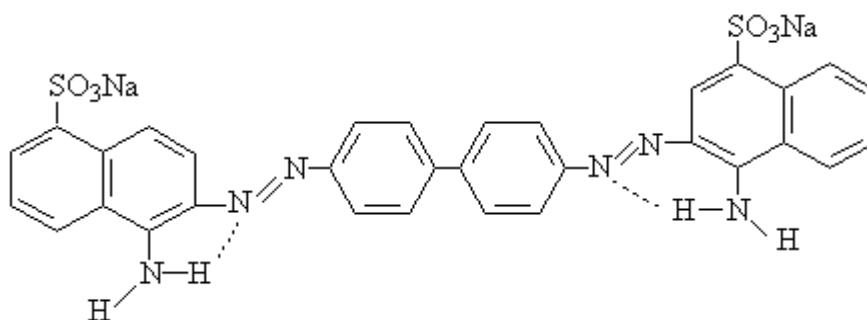


FIGURA 9: Exemplo de corante direto: Vermelho Congo contendo grupos diazo como grupos cromóforos.

❖ Corantes Azóicos:

Estes corantes são sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. Nesse processo a fibra é impregnada com um composto de alta afinidade por celulose e solúvel em água (agente de acoplamento), após esta etapa, adiciona-se sal de diazônio (RN_2^+) provocando uma reação com o agente de acoplamento já fixado na fibra, sintetizando um corante insolúvel em água. Este método permite o tingimento de fibras celulósicas com alto padrão de fixação e alta resistência contra luz e umidade. A figura 10 ilustra um exemplo de um corante azóico.

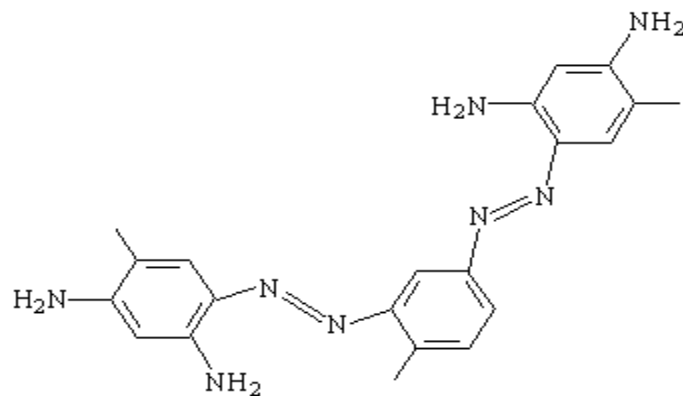


FIGURA 10: Exemplo do corante azóico Marrom Bismark.

❖ Corantes Ácidos:

São corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. Estes grupos substituintes ionizáveis tornam o corante solúvel em água. Na constituição química destes corantes, comumente encontramos estruturas do tipo azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, ketonimina, nitro e nitroso, o que implica em uma ampla faixa de coloração e grau de fixação desta classe de corante. A figura 11 ilustra a estrutura química do ácido violeta, um corante do tipo ácido.

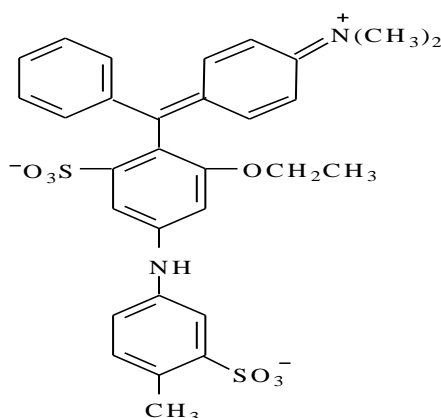


FIGURA 11: Estrutura Molecular do corante ácido Violeta.

❖ Corantes a Cuba:

Estes corantes apresentam ótima resistência à lavagem, luz e transpiração. Comumente podem se encontrar na forma reduzida (leuco) ou oxidada, sendo que estas formas são solúveis e insolúveis em água, respectivamente. São usados principalmente

em estamparia de algodão e fibras celulósicas. A figura 12 ilustra um exemplo desta classe de corante.

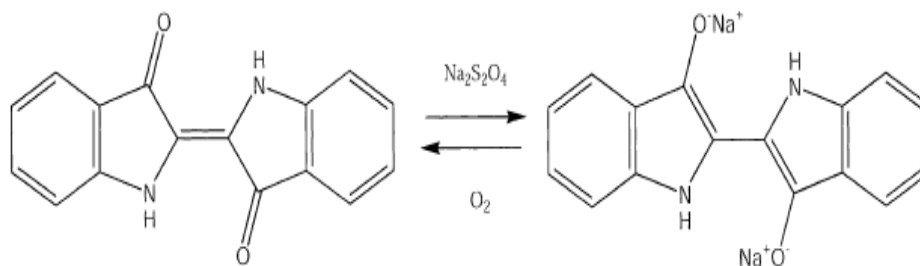


FIGURA 12: Exemplo do processo de redução do corante à cuba com ditionito de sódio.

❖ Corantes de Enxofre:

Estes corantes são insolúveis em água. Antes do processo de tingimento, estes são reduzidos com hidrossulfito de sódio, após o conseqüentemente processo de tingimento, estes são reoxidados sobre a fibra convertendo-se em corantes insolúveis originais. Apresentam boa fixação conferindo cores tais como preto, verde oliva, azul marinho, marrom, entretanto, estes corantes usualmente apresentam caráter tóxico. A figura 13 ilustra uma possível estrutura química de um corante de enxofre solubilizado.

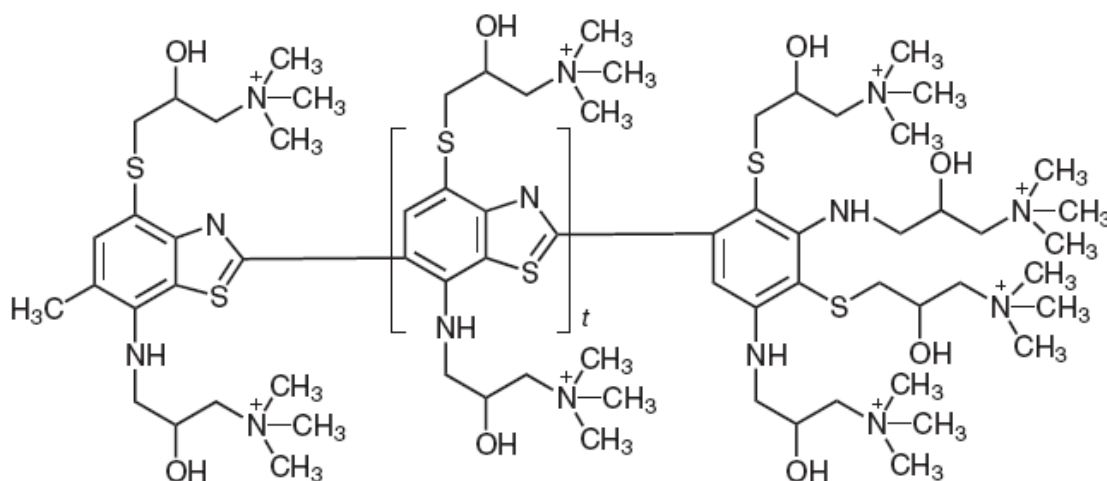


FIGURA 13: Possível estrutura química de um corante de enxofre solubilizado.

❖ Corantes Dispersivos

Constitui uma classe de corantes insolúveis em água aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão. Durante o processo de tintura, o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa sobre o acetato de celulose. Usualmente o processo de tintura ocorre na presença de agentes dispersantes com longas cadeias que normalmente estabilizam a suspensão do corante facilitando o contato entre o corante e a fibra hidrofóbica. Esta classe de corantes tem sido utilizada principalmente para tinturas de fibras sintéticas, tais como: acetato celulose, nylon, polyester e poliacrilonitrila. O corante vermelho de lonamina ka, ilustrado na figura 14 é um representante desta classe.

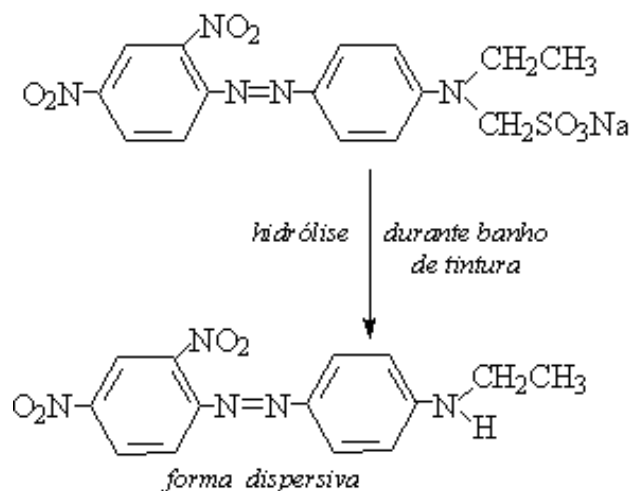


FIGURA 14: Exemplo de corante solubilizado temporariamente através de reação de hidrólise, Corante Vermelho de lonamina KA.

❖ Corantes Branqueadores:

Estes corantes apresentam grupos carboxílicos, azometino (-N=CH-) ou etilênicos (-CH=CH-) aliados a sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos. A oxidação da fibra por estes corantes implica em uma reflexão por fluorescência na região de 430 a 440 nm quando excitados por luz ultravioleta, diminuindo a tonalidade amarelada natural da fibra, originando uma coloração mais branca. Um exemplo desta classe de corante está ilustrado na figura 15.

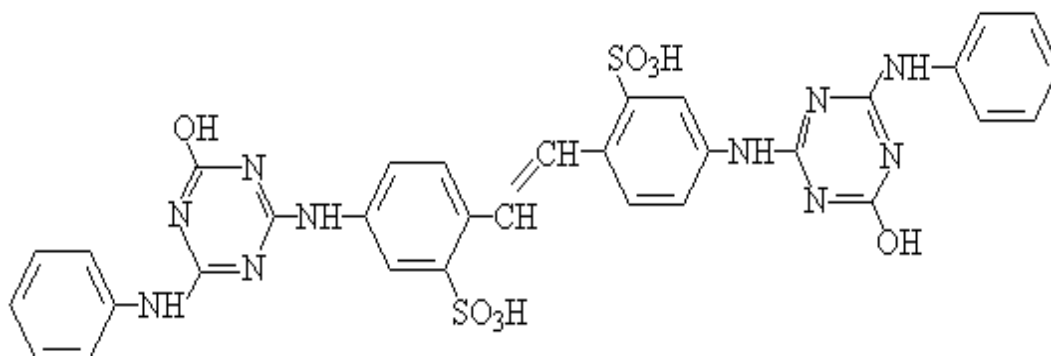


FIGURA 15: Exemplo do corante branqueador fluorescente, contendo o grupo triazina usado no branqueador de algodão, poliamida, lã e papel.

❖ Corantes Pré-metalizados

São caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos. Neste tipo de tintura há uma interação entre o metal e o grupo funcional portadores de pares de elétrons livres presentes nas fibras. A figura 16 ilustra um possível corante pré-metalizado cujo centro metálico é o cromo.

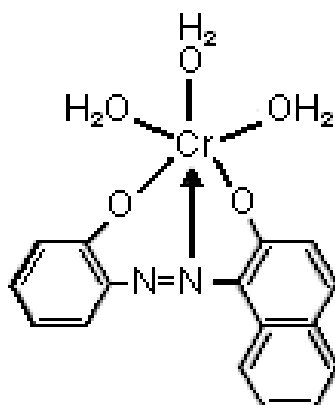


FIGURA 16: Exemplo do corante pré-metalizado contendo cromo como centro metálico.

1.2.1 Os corantes: Turquesa remazol e azul remazol

O turquesa remazol é um corante cujo grupo cromóforo é o ftalocianina, sendo este corante reativo quanto ao modo de fixação [41]. Este corante é amplamente utilizado na indústria têxtil para colorir fibras naturais, sendo que a presença deste

corante no efluente e rejeito industrial é de considerável interesse devido a problemas ecotoxicológicos e ambientais. A estrutura química deste corante está ilustrada na figura 17 [41].

O azul remazol é um corante cujo grupo cromóforo é o antraquinona, sendo este corante também reativo quanto ao modo de fixação [18]. A exemplo do turquesa remazol, este corante é amplamente utilizado na indústria têxtil para colorir fibras naturais, portanto, sendo que a presença deste corante no efluente e rejeito industrial possui considerável interesse ambiental. A estrutura química deste corante está ilustrada na figura 18 [18].

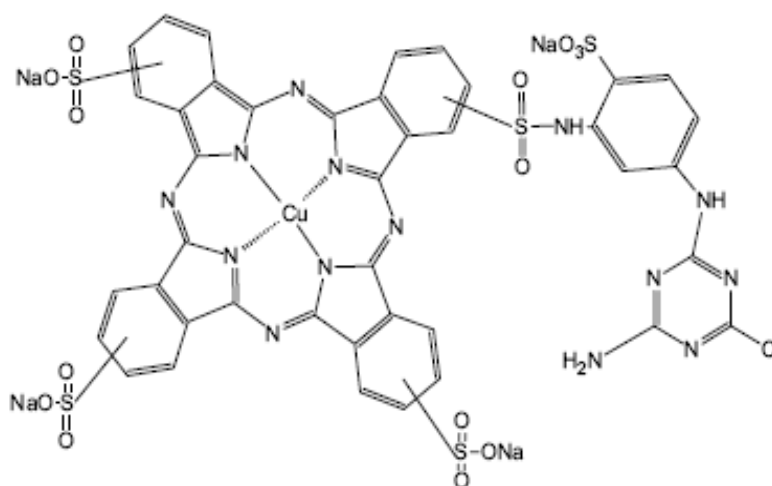


FIGURA 17: Fórmula estrutural do corante turquesa remazol,

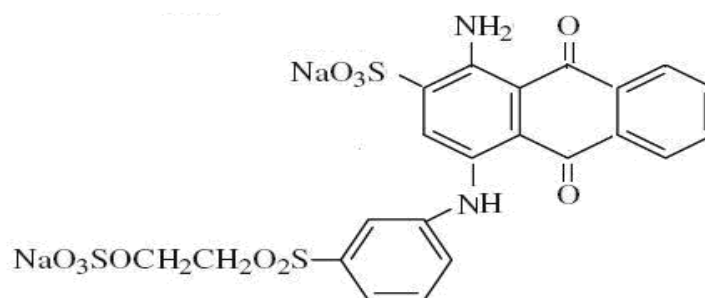


FIGURA 18: Fórmula estrutural do corante azul remazol.

Os comprimentos de onda no qual ocorre a principal banda de absorção na região do ultravioleta, a classificação em relação ao grupo químico, assim como sua respectiva forma de fixação destes corantes estão descritos na tabela 2 [18].

TABELA 2: Características principais dos corantes turquesa remazol e azul remazol - $\lambda_{M\acute{a}x}$. da banda principal no UV-visível, classificação quanto ao grupo cromóforo e quanto ao modo de fixação [18].

Corante	$\lambda_{M\acute{a}x}$	Grupo químico	Modo de fixação.
Turquesa remazol	625 nm	Ftalocianina	Reativo
Azul remazol	595 nm	Antraquinona	Reativo

1.3 A geração de efluentes têxteis

Na indústria têxtil o processo de transformação da fibra de algodão em tecido acabado é composto de várias etapas. Estas etapas se encontram resumidas na figura 19. Nota-se que o processo de produção de fibras envolve três grandes fases: formação do fio, formação dos tecidos e processamento úmido [37].

Na fase de processamento úmido ocorre uma série de etapas que utilizam soluções aquosas com a finalidade de melhorar a aparência, durabilidade e a utilidade de tecidos que ainda não foram tingidos nem acabados. Nesta etapa é gerada uma grande quantidade de águas residuárias. O processamento úmido subdivide-se em outras três etapas:

- 1) Preparação do tecido – Nesta fase ocorrem diversos enxágües que visam remover impurezas naturais ou químicas.
- 2) Tingimento e estampagem – Ocorre a aplicação de corantes e pigmentos no tecido conferindo maior valor agregado ao produto.
- 3) Acabamento - Envolve tratamentos químicos e mecânicos para melhorar a aparência, textura e desempenho do tecido.

Em todas as fases do processamento úmido são geradas águas residuárias, sendo a etapa de tingimento (2^o etapa) responsável por gerar maiores quantidades de efluentes contaminados, ocasionando maiores impactos ambientais em função da presença de coloração e produtos químicos tóxicos.

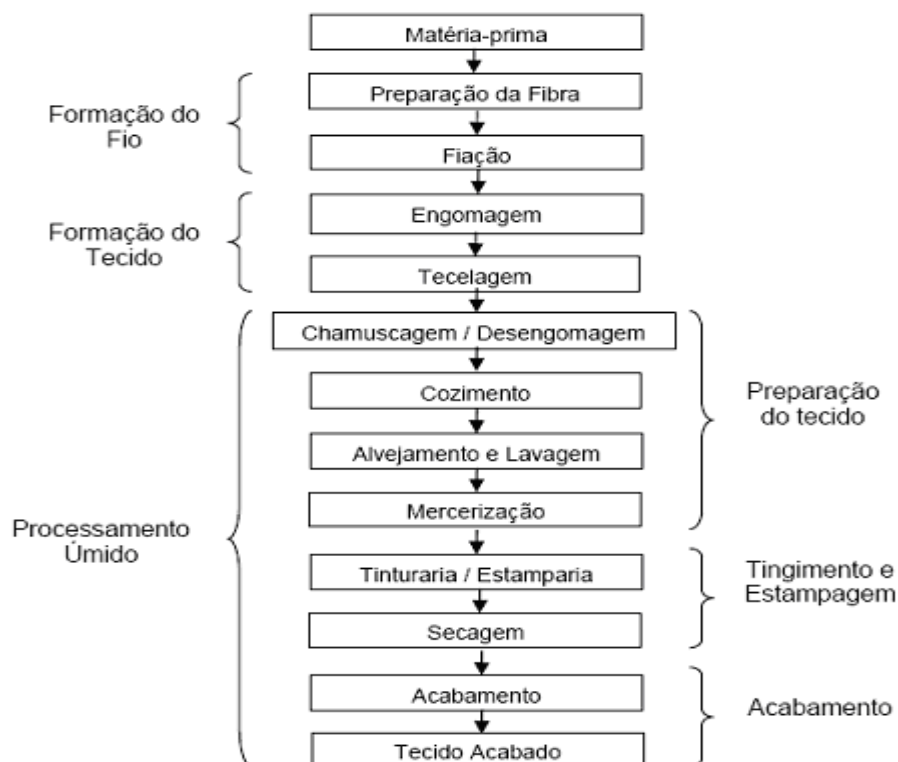


FIGURA 19 Fluxograma do processo da indústria têxtil de algodão.

A complexidade destes efluentes é consequência da diversidade de produtos químicos tais como amidos, proteínas, substâncias gordurosas, surfactantes, produtos auxiliares no tingimento e principalmente os corantes. Além destes, outros fatores conferem alto potencial poluidor aos efluentes da indústria têxtil sendo que o impacto ambiental gerado é consequência de uma ação combinada de uma alta demanda química de oxigênio (DQO), sólidos em suspensão, substâncias dissolvidas, alteração do pH natural do meio [7], presença de cor e toxicidade elevada, ocasionando eutrofização das águas, alterações na demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e no oxigênio dissolvido, redução da fotossíntese [42], devido à diminuição de entrada de luz na água, diferentes graus de toxicidade, mutagênese e carcinogênese [37].

Atualmente, a indústria têxtil é uma das maiores produtoras de efluentes líquidos [12], sendo necessários até 250 L de água para produzir 1 kg de tecido durante a etapa de tingimento [37]. Estima-se que em média 20 % do corante utilizado é perdido para o meio ambiente em função da fixação incompleta ao tecido [3]. Este fato se agrava devido ao tratamento inadequado das águas residuárias em estações de tratamentos convencionais [27], principalmente no que se relaciona à remoção de cor. Assim sendo, destaca-se a importância de aplicação de técnicas mais efetivas no que diz

respeito à remoção destes poluentes. Atrelado a esta perspectiva, temos as legislações que a cada dia se tornam mais rigorosas [14] no sentido de assegurar o tratamento das águas residuárias, minimizando os impactos ambientais.

1.4 Processo de adsorção

A adsorção consiste em um processo bastante viável na remoção de efluentes industriais. Esta técnica possui algumas vantagens em relação às demais técnicas de remoção [23]. As principais vantagens consistem geralmente no baixo custo dos adsorventes, elevada taxa de remoção, e em alguns casos trata-se de um processo reversível o que implica na posterior possibilidade de recuperação do corante.

No processo de adsorção ocorre a concentração de uma espécie química entre duas fases em função de cargas não compensadas, diminuindo, portanto, a energia livre superficial em um determinado material [43, 44]. Este processo pode liberar ou absorver uma quantidade definida de calor [45]. Assim sendo, a adsorção é definida como um processo físico-químico onde ocorre uma transferência de uma quantidade de massa de um meio, geralmente líquido ou gasoso, para uma determinada superfície, geralmente sólida. Denomina-se adsorvato, a espécie que está sendo transferida à superfície, e adsorvente, a superfície que adsorve o adsorvato [46].

O processo é amplamente influenciado pelo grande número de interações que ocorre na região interfacial envolvendo muitas variáveis tais como a solubilidade da espécie no meio, as cargas superficiais existentes no sólido em função do pH, a temperatura do sistema, assim como a própria estrutura química do adsorvente e do adsorvato [45]. Dependendo do grau de interação entre os grupos funcionais do adsorvente responsável pelo processo de remoção do adsorvato, a adsorção pode ser classificada em dois tipos: Adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção) [47]. Tais classificações baseiam-se nas medidas de entalpias de adsorção. Comumente, se a entalpia de adsorção for inferior a 40 kJmol^{-1} , a interação entre o adsorvente e o adsorvato caracteriza-se por uma interação física (fisissorção), ou seja, atrações de natureza eletrostática ou interações do tipo van der Waals e/ou pontes de hidrogênio, a exemplo temos os processos de condensação de um gás em uma superfície sólida [44]. Os processos de adsorção que decorre com baixas entalpias são essencialmente reversíveis e geralmente formam múltiplas camadas [48]. Quando a

entalpia envolvida na interação entre adsorvente e adsorvato for superior a 80 kJmol^{-1} , o processo de interação caracteriza-se por uma adsorção de natureza química (quimissorção), e conseqüentemente o processo é relativamente irreversível. Isto na verdade dependerá da força de ligação associada ao processo [48].

A tabela 3 resume as principais características dos processos adsorptivos referente à fisissorção e a quimissorção [44, 46, 47].

TABELA 3: Principais características dos processos de adsorção química (quimissorção) e adsorção física (fisissorção).

Parâmetro	Adsorção física	Adsorção química
Calor de adsorção	Baixo, < 2 ou 3 vezes o calor latente de evaporação ($-\Delta H$)	Alto, > 2 ou 3 vezes o calor latente de evaporação ($\Delta H_{\text{ads}} = \Delta H_{\text{reação}}$)
Especificidade	Não específica	Altamente específica
Natureza da fase adsorvida	Monocamada ou multicamadas sem dissociação da espécie adsorvida	Monocamada; pode ocorrer quebra na ligação formada.
Faixa de temperatura	Somente significante a temperaturas relativamente baixas	Possível sobre uma ampla faixa de temperatura
Forças de adsorção	Sem transferência de elétrons embora a polarização do adsorvato possa ocorrer	A transferência de elétrons conduz a formação de ligação química entre o adsorvato e o adsorvente
Reversibilidade	Rápida, reversível, não ativada	Ativada, pode ser vagarosa e irreversível.

Para a obtenção de uma grande eficiência em um determinado processo de adsorção, os adsorventes, sejam eles de origem natural ou sintética, devem apresentar algumas propriedades básicas tais como elevada área superficial, baixo poder de aglomeração no meio (o que implica em uma maior quantidade de sítios ativos livres), estabilidade química no sentido de não ocorrer degradação do adsorvente em função, por exemplo, do pH do meio e da temperatura do sistema, boa resistência mecânica, assim como porosidade e seletividade de espécies reativas no meio [5].

1.5 Cinéticas de adsorção

A partir dos resultados experimentais referentes às curvas cinéticas, pode-se sugerir se o processo de adsorção de um adsorvato segue um mecanismo de pseudo-primeira ordem ou de segunda ordem [27, 49, 50, 51] em relação à matriz adsorvente. Tais mecanismos foram baseados em modelos gráficos lineares segundo as equações 1 e 2, respectivamente.

$$\text{Log } (\Gamma_e - \Gamma_t) = \text{Log } \Gamma_e - \frac{k_1}{2,303} \times t \quad \text{Equação 1}$$

$$\frac{t}{\Gamma_t} = \frac{1}{k_2 \Gamma_e^2} + \frac{1}{\Gamma_e} \times t \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

- ✓ Γ_e = quantidade adsorvida no tempo de equilíbrio (mg.g^{-1})
- ✓ Γ_t = quantidade adsorvida no tempo t (mg.g^{-1})
- ✓ k_1 = constante de velocidade de primeira ordem (min^{-1}).
- ✓ k_2 = constante de velocidade de segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

Nota-se que para a equação de pseudo-primeira ordem, se plotarmos um gráfico de $\log (\Gamma_e - \Gamma_t)$ em função do tempo de contato, poderemos determinar um coeficiente angular e linear da reta obtida, e por comparação poderemos determinar a quantidade adsorvida no tempo de equilíbrio (Γ_e) e a constante de velocidade referente ao processo de pseudo-primeira ordem (k_1), respectivamente. De maneira análoga, se plotarmos um gráfico de t/Γ_t em função do tempo de contato t , poderemos determinar um coeficiente angular e linear da reta obtida, e por comparação poderemos determinar a quantidade adsorvida no tempo de equilíbrio (Γ_e) e a constante de velocidade referente ao processo de segunda ordem (k_2), respectivamente.

Outro modelo sugerido é a difusão intraparticular [49, 51, 52]. Neste modelo considera-se que a velocidade de aproximação ao equilíbrio para o sistema de adsorção é regida de acordo com a função $(Dt/r)^{1/2}$. O raio da partícula é representado por r e a difusividade da partícula no meio é simbolizada por D . A constante inicial de

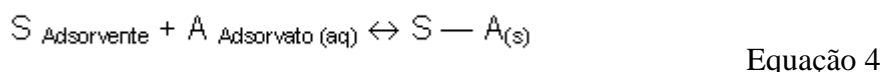
difusão intraparticular pode ser obtida por linearização da curva $q_t = f(t^{1/2})$. A equação 3 descreve o modelo de difusão intraparticular.

$$q_t = k_d t^{1/2} + I \quad \text{Equação 3}$$

Se a difusão intraparticular for o passo limitante que determina a velocidade da adsorção, temos que um gráfico plotado da quantidade de adsorvato adsorvido (q_t) versus a raiz quadrada do tempo de contato durante a adsorção constituirá uma reta cujo coeficiente angular representa a constante de difusão intraparticular k_d ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$). A extrapolação da parte linear do gráfico ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) para o eixo fornece a interseção que é proporcional à extensão da espessura da interface, ou seja, quanto maior a interseção, maior será o efeito da interface [53].

1.6 Isotermas de adsorção

Existem duas formas de se conduzir os experimentos de adsorção: Método dinâmico (ou colunas) e método da batelada. No método da batelada o equilíbrio entre as fases controla a capacidade de um determinado adsorvente em adsorver um determinado adsorvato, sendo que este equilíbrio pode de forma simplificada, ser descrito da seguinte forma:



Na representação acima, “S” simboliza a superfície do adsorvente, e “ $A_{(aq)}$ ” o adsorvato, tal que há uma interação de natureza puramente eletrostática ou com formação de ligação química entre adsorvente e adsorvato simbolizado por $S - A_{(s)}$.

Isoterma de adsorção consiste em modelos gráficos que relacionam a concentração do adsorvato (Γ) em função da concentração de equilíbrio (C_{eq}) [18, 24, 46, 52]. Nota-se que a concentração do adsorvato, após o processo de adsorção, é dada na fase sólida (ou seja, a quantidade da espécie adsorvida, por massa de adsorvente) e a concentração de equilíbrio é dada na fase fluida. Para a obtenção da isoterma, devemos considerar algumas condições básicas tais como tempo de contato (ou equilíbrio) e

temperatura na adsorção. Na adsorção, o pH, a temperatura e, principalmente, o tipo de adsorvente são parâmetros que influenciam na forma da isoterma. A figura 20 apresenta alguns tipos característicos de isotermas [47].

Nota-se claramente na isoterma do tipo I, que a quantidade máxima adsorvida se torna constante a partir de uma dada concentração, ou seja, evidencia a formação de uma monocamada. Isotermas neste perfil são características de adsorção de natureza química, sendo que a capacidade máxima de adsorção corresponde à formação de uma monocamada completa. Estas isotermas são características de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas. As demais isotermas são características de adsorção física. As do tipo II e III correspondem à adsorção em camadas múltiplas sobrepostas e ocorrem em sólidos não porosos ou macroporosos. Isotermas do tipo IV e V correspondem respectivamente às isotermas II e III quando o sólido apresenta mesoporos. Isotermas do tipo VI acontecem em superfícies uniformes não porosas, e representa uma adsorção camada a camada. A altura do degrau corresponde à capacidade da monocamada em cada camada adsorvida.

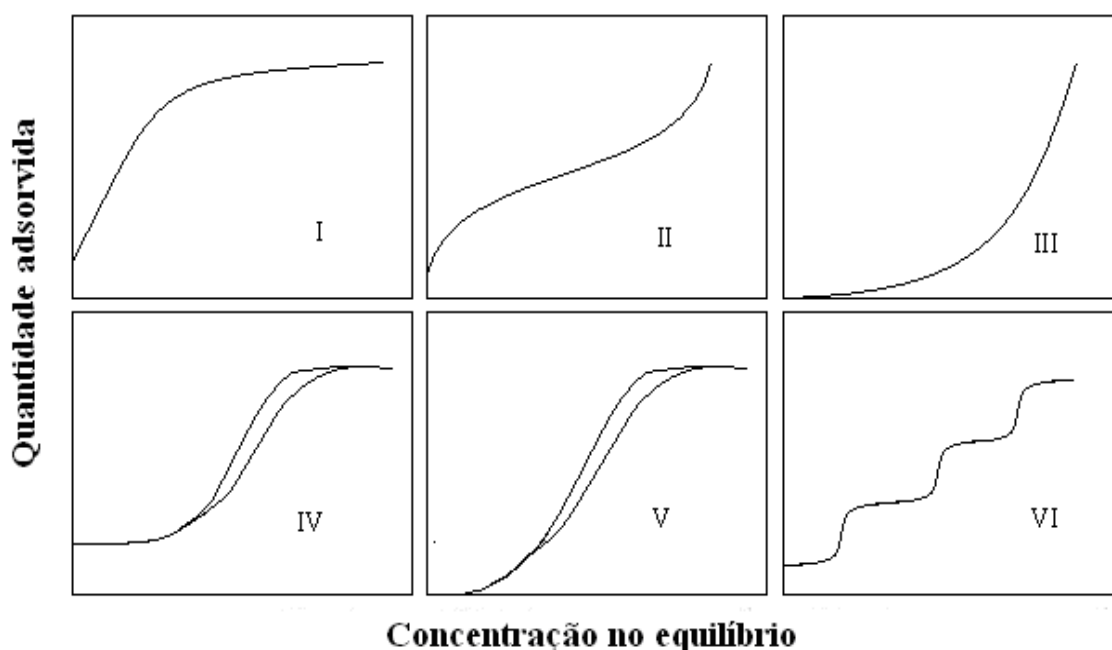


FIGURA 20: Tipos mais comuns de isotermas de adsorção [47].

Outra classificação foi sugerida por Giles e colaboradores [54, 55]. Eles dividiram as isotermas de adsorção em quatro tipos baseando-se na sua inclinação inicial. A figura 21 ilustra o perfil das quatro isotermas descritas anteriormente. A seguir, temos os modelos descritos:

- ✓ Isotermas do tipo S (Spherical): Possui inclinação linear e convexa em relação à abscissa, sendo que a adsorção inicial é geralmente baixa e aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta, ou seja, ocorre uma adsorção cooperativa (associação entre as moléculas adsorvidas).
- ✓ Isoterma do tipo L (Langmuir): Possui inclinação não linear e côncava. Há uma diminuição dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta.
- ✓ Isoterma do tipo H (High affinity): É um caso particular da curva do tipo L, sendo observada quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo adsorvato.
- ✓ Isoterma do tipo C (Constant partition): Corresponde a uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente, gerando uma curva de aspecto linear.

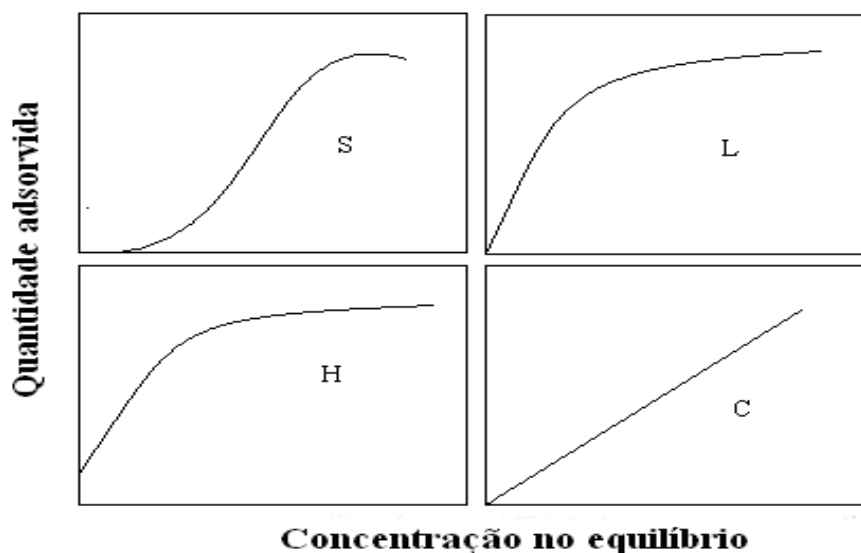


FIGURA 21: Classificação das isotermas segundo Giles e colaboradores [54, 55].

Na literatura existem diversos modelos teóricos que descrevem o comportamento da concentração do adsorvato na superfície em função da concentração desta espécie no equilíbrio. Tais modelos são descritos por equações matemáticas que determinam parâmetros de adsorção, tais como: quantidade máxima adsorvida e constante de adsorção. As isotermas permitem também o cálculo da área de superfície e volume dos poros do adsorvente [56]. Dentre os modelos de isotermas propostos, os mais empregados são os de Langmuir (1918), Freundlich (1906) e Brunauer-Emmett-

Teller (1938), conhecido pelas iniciais dos nomes dos autores [57]. Para processos de adsorção do tipo sólido-líquido, os dois primeiros modelos são os mais utilizados.

1.6.1 Isoterma de Langmuir

Langmuir sugeriu no ano de 1918 a primeira equação matemática no sentido de explicar as observações experimentais em relação às isotermas de adsorção. Em seu modelo, Langmuir baseava-se em determinadas hipóteses tais como:

- Para que ocorra a adsorção deverá ocorrer interação entre o adsorvato e o adsorvente em pontos específicos denominados de sítios de adsorção;
- A superfície de um sólido contém um número definido de sítios de adsorção sendo que cada sítio poderá adsorver somente uma molécula;
- Há a formação de apenas uma camada (monocamada) no processo de adsorção, portanto, a quantidade referente a esta monocamada, é a quantidade máxima de adsorção.
- No processo de adsorção não há interação entre uma molécula e moléculas vizinhas, ou seja, a adsorção independe da presença ou ausência de espécies adsorvidas na sua vizinhança.
- A entalpia de adsorção independe do grau de cobertura, assim, energeticamente todos os sítios são homogêneos e uniformes, ou seja, a energia é distribuída de maneira igual em relação a todos os sítios de adsorção.
- No equilíbrio, em uma determinada condição de pressão e temperatura, a fração de sítios ocupados é dada pela razão entre números de moléculas adsorvida/número de sítios totais.
- A uma dada temperatura, a taxa de adsorção de uma molécula depende da pressão e do número de sítios vazios e a taxa de dessorção depende do número de sítios ocupados.

A equação 5 descreve o modelo matemático sugerido por Langmuir. Tal modelo se baseou nas considerações citadas anteriormente.

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\max} C_{eq} K_{ads}}{1 + K_{ads} C_{eq}}$$

Equação 5

Na equação anterior temos que Γ é a quantidade da espécie adsorvido/massa do adsorvente (mg.g^{-1}), $\Gamma_{\text{Máx}}$ representa a quantidade máxima da espécie adsorvida/massa do adsorvente (mg.g^{-1}), C_{eq} é a concentração de equilíbrio do adsorvato (mg.L^{-1}) e K_{ads} é a constante de adsorção de Langmuir relacionada ao equilíbrio químico adsorvato/adsorvente (L.mg^{-1}) [58, 59]. Se resolvermos a equação 5 para C_{eq}/Γ , temos a forma linearizada da isoterma de Langmuir. Logo:

$$\frac{C_{\text{eq}}}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\text{máx}} K_{\text{ads}}} + \frac{C_{\text{eq}}}{\Gamma_{\text{máx}}} \quad \text{Equação 6}$$

Nota-se claramente que se plotarmos um gráfico de C_{eq}/Γ em função de C_{eq} , podemos determinar um coeficiente angular e linear da reta gerada, correspondentes a $1/\Gamma_{\text{máx}}$ e $1/(\Gamma_{\text{máx}} \cdot K_{\text{ads}})$, respectivamente. No entanto, esta condição será válida apenas se o processo de adsorção seguir o modelo de Langmuir, condição esta avaliada pelo coeficiente de regressão linear [24].

Hoje admitimos que o modelo de Langmuir contenha algumas falhas quanto às suposições feitas na época. Por exemplo, temos a homogeneidade energética dos sítios de adsorção sendo que na verdade estes sítios não possuem a mesma energia, uma vez que os sítios possuem comumente estruturas diferenciadas umas das outras. A entalpia de adsorção depende do grau de cobertura uma vez que moléculas adsorvidas interferem na adsorção de sítios vizinhos. Outro aspecto diz respeito à formação de apenas monocamada, quando na verdade é literalmente possível a formação de camadas múltiplas [24, 57].

1.6.2 Isoterma de Freundlich

A equação de Freundlich surgiu a partir de observações experimentais de processos de adsorção. Este modelo sugere uma função logarítmica para descrever a energia no processo de adsorção, assim sendo, à medida que o adsorvato vai sendo adsorvido na superfície, a energia de adsorção diminui. Contudo, podemos teoricamente considerar que o decréscimo na energia de adsorção com o aumento da superfície coberta pelo adsorvato é devido à heterogeneidade da superfície. Logo, o modelo de

Freundlich corresponde a uma superfície não uniforme, na qual o calor de adsorção diminui com log de Γ . Este modelo [24] pode ser expresso pela equação 7:

$$\Gamma = K C_{eq}^{1/n}$$

Equação 7

As variáveis K (mg.g^{-1}) e n são parâmetros relacionados com a capacidade de adsorção e com a intensidade de adsorção, respectivamente. Aplicando logaritmos em ambos os membros da equação 7 e rearranjando a equação para $\text{Log}\Gamma$, temos a equação linearizada de Freundlich [55], equação 8.

$$\log \Gamma = \frac{1}{n} \log C_{eq} + \log K$$

Equação 8

Os valores de K e n podem ser obtidos através do gráfico linear de $\text{Log}\Gamma$ em função de $\text{Log } C_{eq}$, onde o coeficiente angular é igual a $1/n$ e o coeficiente linear igual à $\text{Log } K$ [58, 59].

Capítulo 2



REVISÃO DA LITERATURA

2.0 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Adsorção em mesocarpo de coco verde

Com relação à adsorção utilizando o coco verde como adsorvente, poucos trabalhos têm sido registrados na literatura. A seguir estão resumidos os principais trabalhos investigados em relação às aplicações das cascas de coco verde como adsorvente.

LEAL [5] estudou a remoção do corante Remazol Black B a partir de soluções aquosas em pH 4,0 utilizando como adsorvente o mesocarpo do coco verde tratado com albumina que segundo a autora, reduz a quantidade de taninos aumentando o rendimento na adsorção. Neste trabalho admitiu-se que o processo de adsorção segue um mecanismo de segunda ordem, e os estudos de equilíbrio foram ajustáveis segundo o modelo de Langmuir, tendo como capacidade máxima de adsorção na monocamada igual a $2,93 \text{ mg.g}^{-1}$.

SANTOS [60] submeteu o pó de mesocarpo de coco a sucessivas lavagens com água desionizada e posterior tratamento com H_3PO_4 $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e verificou que houve mudança na carga superficial do adsorvente avaliando o pH_{zpc} da amostra não modificada ($\text{pH}_{\text{zpc}} = 4,0$) e modificada ($\text{pH}_{\text{zpc}} = 1,0$). No entanto, verifica por titulação que o H_3PO_4 dissolve e afirma ser duvidosa a modificação. Este mesmo autor aplica o mesocarpo de coco verde *in natura* para a adsorção dos corantes turquesa remazol e azul remazol em pH 3,0 e temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Os resultados experimentais demonstraram que a cinética segue um mecanismo de segunda ordem e o melhor modelo para os estudos de equilíbrio foi o de Langmuir com capacidade máxima correspondente à monocamada igual a $14,03 \text{ mg.g}^{-1}$ e $14,06 \text{ mg.g}^{-1}$ respectivamente, para o azul remazol e turquesa remazol.

ASSUNÇÃO [61] aplicou o mesocarpo de coco verde *in natura* para a adsorção dos corantes azul de metileno e cristal violeta. Estudos cinéticos de pseudo primeira ordem e segunda ordem, e os modelos de Langmuir e Freundlich foram investigados. A cinética de adsorção para o corante cristal violeta e azul de metileno seguem o modelo da equação de pseudo segunda ordem ($R = 1$). Os resultados de equilíbrio para os dois corantes foram coerentes com o modelo de Freundlich, sugerindo, portanto, uma adsorção física.

HAMEED et. al. [62] aplicaram o pó de cascas de coco verde como adsorvente para a remoção do corante azul de metileno. O adsorvente utilizado foi preparado apenas lavando o material com água desionizada, ou seja, nenhum tratamento físico-químico foi aplicado ao material. Foram investigados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, segunda ordem e intraparticular, assim como os modelos de equilíbrio segundo as equações de Langmuir, Freundlich e Temkin. Os principais resultados experimentais mostraram que em pH 2,0 a adsorção é de 13 mg.g^{-1} em relação a uma concentração inicial de 100 mg.L^{-1} do corante, sendo que a medida que o meio se torna mais alcalino, há um aumento na quantidade adsorvida, tal que em pH 12,0 a adsorção foi de 85 mg.g^{-1} para a mesma concentração inicial do corante, no entanto, para as análises cinéticas e de equilíbrio, as soluções foram analisadas em pH aproximadamente 6,5 – 7,5. Em relação à cinética de adsorção, esta segue o modelo de segunda ordem, sendo que o processo de adsorção não é governado apenas pela difusão intraparticular. Com relação aos estudos em equilíbrio, os melhores ajustes foram para o modelo de Langmuir, sendo que a capacidade máxima de adsorção para a monocamada foi de $70,92 \text{ mg.g}^{-1}$ a 30°C .

MACEDO et. al. [21] prepararam carvão ativado com ZnCl_2 a partir de cascas de coco e aplicaram na remoção dos corantes têxteis azul de metileno e amarelo remazol em meio aquoso (pH's 4,0; 6,0; 7,0 e 8,0). Neste trabalho investigaram-se as cinéticas de pseudo-primeira ordem e segunda ordem, assim como o modelo cinético de difusão intraparticular. Os resultados para a adsorção dos dois corantes adequaram-se ao modelo cinético de segunda ordem com uma contribuição significativa de difusão intraparticular sendo o tempo de equilíbrio aproximadamente igual a 30 minutos. Estudos calorimétricos revelaram que a interação entre o corante e a superfície do adsorvente são correlacionados com o pH do meio. Um aumento de pH promove um processo endotérmico para o amarelo remazol e um processo exotérmico para o azul de metileno.

TAN et. al. [63] prepararam carvão ativado de cascas de coco a partir do método de ativação físico-químico que consistiu no tratamento com hidróxido de potássio e gaseificação com dióxido de carbono. O principal objetivo do trabalho foi investigar condições ótimas para a preparação do adsorvente aplicando a técnica de metodologia de superfície de resposta. As variáveis estudadas foram: temperatura de ativação, tempo de ativação e a proporção da substância química empregada (KOH),

sendo que a resposta analisada consistiu na capacidade de adsorção do corante azul de metileno. As condições ótimas para o preparo de carbono ativado a partir de cascas de coco foram: temperatura de ativação igual a 816 ° C, tempo de ativação de 1 h e relação de impregnação do KOH de 3.9.

Em um outro trabalho [64], estes mesmos autores (TAN et. al.) investigaram as cinéticas e as isotermas de adsorção de azul de metileno em carvão ativado preparado da casca de coco. Os efeitos do tempo de contato (1-30 h), concentração inicial do corante (50-500 mg.L⁻¹) e temperatura da solução (30-50 ° C) foram investigado. Os dados de equilíbrio de adsorção foram investigados segundo os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich. Os resultados obtidos foram mais adequados para o modelo de Langmuir, sendo que a capacidade de adsorção máxima correspondente à monocamada foi de 434,78 mg.g⁻¹. Os dados cinéticos foram investigados segundo os modelos de pseudo-primeira-ordem, segunda ordem e difusão intraparticular, sendo que os melhores ajustes foram para cinética de segunda-ordem. Parâmetros termodinâmicos (ΔH° , ΔS° e ΔG°) foram calculados e os resultados confirmaram a espontaneidade da adsorção e um caráter exotérmico do sistema.

SHARMA et. al. [65] investigaram a adsorção do corante azul de metileno a 30, 40 e 50 ° C sobre carvão ativado produzido a partir de coco por ativação térmica a 700 ° C e posterior tratamento com solução de ZnCl₂. Neste trabalho foi investigado o efeito do tempo de contato e temperatura na remoção do corante sendo que os resultados demonstraram um mecanismo cinético de pseudo primeira-ordem. Os resultados de equilíbrio foram ajustados aos modelos Langmuir, Freundlich, Temkin, e Dubinin-Radushkevich. Verificou-se que a remoção do corante aumenta de 74,20 para 93,58 % com a diminuição da concentração do corante de 100 para 60 mg.L⁻¹ em 30 ° C, 150 rpm e pH 5,3. Os parâmetros termodinâmicos demonstraram que o processo de adsorção é espontâneo e endotérmico.

KAVITHA e NAMASIVAYAM [66] estudaram a potencialidade do carbono produzido a 700 ° C a partir de cascas de coco na remoção do corante azul de metileno. Os parâmetros tais como tempo de agitação, concentração do corante, quantidade do adsorvente, pH do meio e temperatura foram avaliados em diferentes condições. Uma maior porcentagem de remoção foi observada com a diminuição da concentração inicial do corante e aumento da massa do adsorvente. Os resultados experimentais foram estudados segundo os modelos cinéticos de pseudo-primeira

ordem, segunda ordem, e difusão intraparticular. As curvas isotérmicas de equilíbrio foram analisadas segundo os modelos de Langmuir, Freundlich, Dubnin–Radushkevich, e Tempkin. Os resultados mostraram que a adsorção segue um mecanismo de segunda ordem com influência da difusão da espécie aos poros, e adsorção de acordo com o modelo de Langmuir com capacidade de adsorção máxima igual a $5,87 \text{ mg.g}^{-1}$.

JAIN e SHRIVASTAVA [67] aplicaram carbono ativado para a remoção do corante tropaeoline 000. Na preparação do adsorvente, estes autores submeteram cascas de coco a lavagem com solução de peróxido de hidrogênio por 24 horas, e posterior aquecimento a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora em vácuo. Foi investigada a adsorção em diferentes valores de pH, temperaturas, quantidade de adsorvente, tempo de contato, concentração do adsorvato e granulometria. Os principais resultados demonstraram que a cinética de adsorção segue um mecanismo de segunda ordem, e os estudos de equilíbrio foram razoavelmente adequados aos modelos de Langmuir e Freundlich em diferentes temperaturas (30 , 40 e $50 \text{ }^\circ\text{C}$). Os parâmetros termodinâmicos calculados confirmaram a espontaneidade e a endotermicidade do processo de adsorção.

JÚNIOR [19] utilizou o mesocarpo do coco verde como matéria prima para produção de carvões ativados através do tratamento a vapor d'água. A metodologia de superfície de resposta foi utilizada para estudar a influência das variáveis do processo de produção de carvão ativado sobre sua capacidade de adsorção. As variáveis, temperatura e tempo de ativação foram otimizadas a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ e 25 minutos de ativação. Este carvão foi aplicado na remoção do corante reativo remazol black B e os resultados experimentais obtidos foram ajustados ao modelo de adsorção de Langmuir-Freundlich fornecendo uma capacidade máxima de adsorção de 143 mg.g^{-1} .

HAMEED et. al. [68] investigaram a adsorção do 2,4,6-triclorofenol (TCF) em coco carbono ativado produzido a partir da casca do coco. Os parâmetros investigados foram a concentração do adsorvato, tempo de agitação e pH do meio. Neste trabalho foi verificado que a adsorção aumenta com aumento da concentração inicial do adsorvato e também com o tempo de agitação. Com relação ao pH, a adsorção é mais favorável em meio ácido. Dados de equilíbrio foram analisados segundo o modelo de Langmuir, Freundlich, Temkin e modelos de Redlich-Peterson usando a técnica de regressão não-linear. Os dados de equilíbrio foram representados melhor pela curva isotérmica de Langmuir, sendo que a capacidade de adsorção máxima correspondente à monocamada foi de $716,10 \text{ mg.g}^{-1}$ a $30 \text{ }^\circ\text{C}$. A cinética de adsorção

seguiu um mecanismo cinético de segunda-ordem, sendo que o estudo gráfico do modelo de adsorção intraparticular sugere que a adsorção do TCF é governada principalmente pela difusão da partícula.

DIN et. al. [69] investigaram a adsorção do fenol em fase líquida sobre carbono ativado preparado a partir de cascas de coco por ativação físico-química a 850 ° C sobre a influência de fluxo de CO₂ e posteriormente saturado com KOH. O adsorvente produzido foi aplicado na adsorção do fenol cujas concentrações iniciais variaram entre 100 e 500 mg.L⁻¹ em 30° C e pH 7,0. As isotermas foram adequadas simultaneamente aos modelos de Langmuir ($R^2 = 0,9379$) e Freundlich ($R^2 = 0,9336$) sendo que a capacidade máxima de adsorção correspondente à monocamada foi de 205,84 mg.g⁻¹. Estudos cinéticos revelaram que a adsorção segue um mecanismo de segunda ordem.

PHAN et. al. [70] prepararam diferentes carbonos ativados a partir de fibras naturais, dentre elas a casca de coco. A preparação do carvão consistiu no tratamento térmico das fibras naturais a 950 ° C e posterior ativação com CO₂ à mesma temperatura. A ativação química consistiu na saturação das fibras com ácido fosfórico e aquecimento a 900 °C em atmosfera inerte. O carvão preparado foi aplicado na remoção de fenol, o corante vermelho ácido e íons Cu²⁺. Estes pesquisadores demonstraram que o rendimento na adsorção destas espécies melhorou após as ativações física e química e que estes adsorventes possuem um bom rendimento na remoção de poluentes.

No trabalho realizado por NOGUEIRA et. al. [71] foi verificada a eficiência do bagaço de casca de coco natural e quimicamente modificada com soluções de HNO₃, HCl, H₃PO₄ e NaOH, na remoção de fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol em meio aquoso. Neste trabalho a cinética de adsorção foi investigada em pH 6,0 e temperatura de 28 ° C, e estudos de equilíbrio foram investigados em três temperaturas diferentes: 28, 40 e 50 ° C. Outros parâmetros investigados foram a massa do adsorvente e o pH do meio. Os resultados mostraram que após o tratamento ácido o adsorvente não apresentou mudanças significativas em relação à eficiência na remoção do fenol e dos nitrofenóis. Os estudos de equilíbrios apresentaram resultados experimentais razoáveis em relação ao modelo de adsorção de Freundlich (R^2 variando entre 0,93 e 0,99), o que concorda com a natureza heterogênea da superfície celulósica adsorvente.

SURESHKUMAR e NAMASIVAYAM [72] modificaram o coco usando o surfactante catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio e aplicaram o produto

modificado na adsorção dos corantes vermelho direto 12B (tintura ácida) e Rodamina B (tintura básica). Alguns efeitos foram estudados tais como o tempo de contato, a concentração dos corantes, a dosagem do adsorvente, a temperatura e o pH, abordando os parâmetros cinéticos e termodinâmicos do processo. Os resultados obtidos em relação à cinética de adsorção obedeceram a um mecanismo de segunda ordem, e os dados de adsorção de equilíbrio foram coerentes com os três modelos de adsorção: Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich, sendo que a capacidade máxima de adsorção foi de 76,34 e 14,90 mg.g⁻¹ a 32 °C, respectivamente para o vermelho direto 12B e Rodamina B. Estudos termodinâmicos indicaram que os processos de adsorção para estas espécies são espontâneos e endotérmicos. Estes autores também estudaram a dessorção dos corantes em meio ácido e básico e verificaram uma baixa taxa de dessorção (aproximadamente 10 %) admitindo, portanto, que os adsorvatos interagem quimicamente com o adsorvente modificado.

FERNANDES [73] investigou a capacidade de adsorção de íon cloreto em carvão de endocarpo de coco verde ativado quimicamente com ZnCl₂ e fisicamente com vapor d'água, com posterior tratamento com H₃PO₄ concentrado. Resultados experimentais demonstraram uma capacidade de adsorção de cloretos em torno de 64% em relação a um padrão de NaCl, porém com tempo de equilíbrio muito grande (15 horas). O processo obedece à lei cinética de segunda ordem, sendo o processo de adsorção espontâneo e exotérmico com valores de entalpia que evidenciam uma adsorção física. Resultados referentes ao equilíbrio foram melhor ajustados ao modelo de Langmuir sendo que a capacidade de adsorção na monocamada foi de 0,2327 mmol.g⁻¹.

SOUSA [31] utilizou o mesocarpo de coco verde tratado com NaOH 0,1mol.L⁻¹ por 3 horas na remoção de metais pesados em pH 5,0, granulometria de 60-99 mesh, concentração de 40g.L⁻¹. O estudo cinético demonstrou que o equilíbrio de adsorção multielementar foi atingido em 5 minutos, e segue um mecanismo de segunda ordem. As capacidades máximas de adsorção observadas a partir dos estudos de equilíbrio para um sistema multielementar foram iguais a 7,89; 1,72; 3,24; 13,26 e 5,09 mg.g⁻¹ para Pb²⁺; Ni²⁺; Cd²⁺; Zn²⁺ e Cu²⁺, respectivamente. A análise das isotermas simples mostrou que o modelo de Langmuir descreveu adequadamente o mecanismo de adsorção para os íons Pb²⁺; Cd²⁺ e Cu²⁺, enquanto que o íon Zn²⁺ a isoterma de Freundlich foi melhor ajustada. Em contrapartida, o íon Ni²⁺ se ajusta bem a ambos os

modelos de adsorção. Já para um sistema multi, observou-se que o efeito competição está presente para todos os metais e que modelo de Langmuir descreveu adequadamente o mecanismo de adsorção para os íons Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} , entretanto para Zn^{2+} e Cu^{2+} a isoterma de Freundlich melhor se ajustou. O mesmo trabalho é registrado na literatura em outra referência [29] deste mesmo autor.

CAMBUIM [53] descreve a produção de carvão de endocarpo de coco verde ativado quimicamente com H_3PO_4 e fisicamente com vapor d'água e aplicação na remoção de ferro. O carvão apresentou boa capacidade de adsorção de ferro total a pH 3,0 ocorrendo a adsorção de todas as espécies com tempo de equilíbrio igual a 5 min. A % de adsorção para ferro total foi praticamente independente do tc, sendo que a adsorção aumenta com o aumento na temperatura. Os modelos de Langmuir e Freundlich não explicaram o comportamento da adsorção do ferro. A interação do Ferro nas formas Fe^{2+} e Fe^{3+} , com o carvão ativo foi do tipo química através de um mecanismo de troca iônica. Os processos de adsorção para todas as espécies de ferro foram espontâneos, endotérmicos e com aumento da desordem. Todos os processos de adsorção seguiram o modelo cinético de pseudo segunda-ordem e a etapa de difusão intrapartícula não foi a única determinante da velocidade da adsorção.

Como foi observado, poucas aplicações do mesocarpo de coco verde natural foram registrados na literatura, portanto, é de fundamental interesse pesquisar o potencial deste na remoção de poluentes, especificadamente corantes têxteis.

Capítulo 3



OBJETIVOS

3.0 OBJETIVO

3.1 Geral

Avaliar a capacidade de adsorção do mesocarpo de coco verde frente aos corantes têxteis: turquesa remazol e azul remazol.

3.2 Específicos

- Caracterizar o mesocarpo de coco verde quanto à composição físico-química (Teor de umidade, cinzas, proteínas, amido, carboidrato total, lipídios e nitrogênio.), principais grupos funcionais, estrutura e morfologia da superfície do adsorvente;
- Realizar estudos de estabilidade química do adsorvente em função do pH;
- Realizar estudos de cinéticas de adsorção (em diferentes temperaturas) adequando-os aos modelos de pseudo-primeira e segunda ordem, assim como o modelo intraparticular;
- Realizar estudos de isotermas de adsorção (em diferentes temperaturas) adequando-os aos modelos de Langmuir e Freundlich;
- Calcular os parâmetros termodinâmicos de adsorção
- Realizar estudos de dessorção dos corantes.

Capítulo 4



PARTE EXPERIMENTAL

4.0 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Preparação do adsorvente mesocarpo de coco verde

O mesocarpo foi retirado do próprio fruto adquirido em comércio local (São Luis - MA), triturado em moinho de bolas modelo Puverizete 14, da Fritsch e em seguida peneirado para a devida obtenção da granulometria entre $0,088 < x < 0,177$ mm.

O mesocarpo utilizado foi submetido a constantes lavagens com água desionizada com o intuito de dissolver matéria solúvel em água e maximizar o número de sítios livres na superfície do material adsorvente. As lavagens foram executadas sempre na proporção em massa 10:1 (água/adsorvente) por um intervalo de tempo igual a 30 minutos e agitação constante.

Após este processo de lavagem a amostra foi seca em estufa a 50 °C por 24 horas, e em seguida novamente peneirada para obtenção das respectivas granulometrias descritas anteriormente, haja vista que o processo de lavagem do adsorvente altera consideravelmente o tamanho inicial do grão através do processo de aglomeração de partículas.

4.2 Composição físico-química e Microanálise (CHN) do adsorvente

As análises físico-químicas do mesocarpo de coco verde foram: umidade, cinzas, proteínas, amido, carboidrato total, lipídios e nitrogênio, segundo as normas sugeridas pelo Instituto Adolfo Lutz [74, 75]. Estes procedimentos se encontram descritos em anexos.

As análises do teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio contidos no mesocarpo de coco verde foram realizadas em um Perkin Elmer, modelo 2400. Esta análise é um método baseado na oxidação em alta temperatura dos compostos orgânicos, que converte os elementos em moléculas gasosas. Os produtos obtidos são CO₂, H₂O e N₂. A amostra é oxidada em uma atmosfera de oxigênio puro usando reagentes clássicos e os elementos como os halogênios e enxofre são removidos por reagentes na zona de combustão. Os gases resultantes são homogeneizados, depressurizados e posteriormente separados através de colunas específicas. A detecção

é feita em função das condutividades térmicas e convertida, por cálculos estequiométricos, em porcentagens de C, H, e N na amostra.

4.3 Caracterização da superfície do adsorvente

Com relação às caracterizações do material adsorvente (mesocarpo de coco verde) foram realizadas análises termogravimétrica (TG), espectroscopia na região do infravermelho (IV), difratometria de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{13}C no estado sólido. Os resultados obtidos a partir de tais análises deram suporte para toda a discussão a respeito do processo adsorptivo do corante estudado em relação ao mesocarpo de coco verde.

4.3.1 Análise Termogravimétrica

Os termogramas foram obtidos empregando-se o aparelho termogravimétrico TG Instruments, modelo Hi-Res TGA 2950. O intervalo de temperatura explorado foi de 25 a 967 °C a uma razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob atmosfera inerte de argônio.

4.3.2 Espectrometria na região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram medidos na faixa espectral de 4000 a 400 cm⁻¹ em um espectrômetro Bomem-Hartmann & Braun, modelo MB-series, com transformada de Fourier, resolução de 4 cm⁻¹ empregando-se uma pastilha de KBr.

4.3.3 Difratometria de Raios-X

As análises de raios-X foram realizadas no difratômetro de Raios-X da Shimadzu modelo XRD-7000, utilizando-se voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA, com fonte de radiação CuK α ($\lambda = 154,06$ pm) e varredura padrão (5-50°).

4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica que possibilita obter informações a respeito da forma das partículas e tamanho dos grãos. A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons colimado e monocromático na superfície da amostra, sob condições de vácuo.

As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura Jeol modelo JSM-6360 LS. As amostras foram preparadas da seguinte forma: foi feita uma prévia limpeza do “porta amostra” com Kaol (solvente) e colado em cima deste um pedaço de fita de carbono, em seguida depositado a amostra sobre a fita e metalizadas com uma camada de ouro por 400s.

4.3.5 Ressonância Magnética Nuclear de Carbono

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) dos núcleos de ^{13}C foram obtidos no espectrômetro Bruker AC300, utilizando-se as técnicas de polarização cruzada, rotação do ângulo mágico (CP/MAS), com tempo de contato de 3 minutos e 3 s de tempo de repetição. As frequências utilizadas foram de 75,47 MHz.

4.4 Os adsorvatos – Turquesa remazol e azul remazol

Os corantes empregados neste estudo foram cedidos pela Indústria Toalhas São Carlos, localizada na cidade de São Carlos no Estado de São Paulo. Foram utilizadas soluções aquosas dos corantes com concentrações fixas (estudos cinéticos) e variadas (estudo de isotermas) em diversas temperaturas, monitorando suas respectivas concentrações por espectrofotometria eletrônica.

4.5 Estudos de extração do adsorvente em função do pH

É possível que algum composto no adsorvente seja extraído em função do pH do meio. Assim, para a avaliação da estabilidade do mesocarpo em diversas condições de pH (1,0 - 12,0), amostras de 100,0 mg do adsorvente foram colocadas em

equilíbrio (24 hs) com 10,0 mL de soluções cujos pH's foram previamente ajustados com HCl ou NaOH. Os reagentes utilizados foram todos P.A.

As alterações nas soluções em função da extração de compostos do adsorvente foram monitoradas por espectrofotometria eletrônica.

4.6 Determinação das concentrações do corante

As concentrações dos corantes foram determinadas por espectrofotometria no UV-visível, monitorando-se a absorção nos comprimentos de onda mais adequados de acordo com a Lei de Lambert-Beer [76]. Utilizou-se célula de quartzo de caminho ótico igual a 1 cm e um Espectrofotômetro UV-visible Varian Cary 50.

4.7 Influência do pH na adsorção dos corantes

Este estudo consistiu no monitoramento da variação das absorbâncias nos comprimentos de ondas de 625 e 595 nm, respectivamente para as espécies turquesa remazol e azul remazol, em relação a 10,0 mL de soluções de concentração inicial 120 mg.L⁻¹, em amostras de 100,0 mg de mesocarpo de coco verde durante um tempo de contato de 1 hora. Foram realizados ensaios de adsorção variando-se o pH das soluções dos corantes na faixa de 1,0 a 6,0: pH 1,0 e 2,0 (KCl/HCl); pH 3,0 e 4,0 (bifalato de potássio/HCl); pH 5,0 e 6,0 (bifalato de potássio/NaOH) [28]. A partir do pH de maior eficiência de adsorção, foram realizadas as demais análises. Todos os reagentes utilizados foram P.A

4.8 Os ensaios de adsorção

Para determinar a capacidade de adsorção do mesocarpo de coco verde em relação ao corante turquesa remazol, utilizou-se o método de batelada. Para os experimentos de cinética, amostras de 100,0 mg do adsorvente mesocarpo de coco verde foram colocadas em contato com 10,0 mL da solução aquosa do corante de concentração inicial 400 mg.L⁻¹, nos seguintes intervalos de tempo: 1, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120 e 180 minutos, sob agitação mecânica constante. Logo após, a mistura foi filtrada e feita a determinação da concentração final do corante por espectrofotometria

eletrônica na região do UV-visível monitorando a absorvância da amostra no comprimento de onda 625 nm (Turquesa remazol) e 595 nm (Azul remazol), e tomando como referência a curva analítica previamente estabelecida. As cinéticas obtidas, para as temperaturas de 10, 20, 30, 40 e 50 °C foram adequadas aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e segunda ordem, assim como o modelo intraparticular. Analogamente, foram obtidas as curvas de adsorção nas mesmas temperaturas, porém variando-se as concentrações do corante entre 50,0 a 1000,0 mg.L⁻¹, no tempo de equilíbrio definido a partir dos experimentos cinéticos. Todos os experimentos foram realizados em banho térmico dentro de um recipiente de isopor, sendo a temperatura monitorada durante todo o tempo de análise utilizando um termômetro de tal modo que as temperaturas não variaram mais que ± 0,5 °C. Todos os ensaios foram feitos sob pressão e agitação constante e no pH de melhor eficiência de remoção. Os resultados obtidos foram adequados aos modelos de isothermas de adsorção de Langmuir e de Freundlich.

Os parâmetros cinéticos e termodinâmicos referentes aos processos de adsorção do turquesa remazol e azul remazol em mesocarpo de coco verde foram calculados a partir dos resultados obtidos nas cinéticas e isothermas de adsorção. As quantidades adsorvidas por grama de adsorvente foram obtidas pela expressão definida pela equação 9 [28].

$$\Gamma = \frac{C_i - C_{eq} \cdot V}{M} \quad \text{Equação 9}$$

Onde:

- ✓ C_i e C_{eq} correspondem às concentrações em mg.L⁻¹ iniciais e de equilíbrio (finais) do corante, respectivamente;
- ✓ M equivale à massa em g do adsorvente mesocarpo de coco verde;
- ✓ V ao volume em L da solução dos corantes utilizada
- ✓ Γ é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente, mg.g⁻¹.

4.9 Os ensaios de dessorção dos corantes

Para determinar a capacidade de recuperação dos corantes adsorvidos em mesocarpo de coco verde, utilizou-se o método de batelada. Para os experimentos de

cinética de dessorção, colocou-se em contato aproximadamente 100,0 mg do adsorvente mesocarpo de coco verde (saturado com corante a 30 °C em 180 minutos) em contato com 10,0 mL da solução aquosa alcalina, pH 8,0, variando o tempo de contato em 1, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120 e 180 minutos, sob agitação mecânica constante. Logo após, a mistura foi filtrada e feita a determinação da concentração final do corante por espectrofotometria eletrônica na região do UV-visível monitorando a absorbância da amostra no comprimento de onda mais adequado, e tomando como referência a curva de analítica previamente estabelecida. As cinéticas de dessorção foram obtidas, em temperatura ambiente (27,0 °C) e a partir dos respectivos resultados foram calculadas as eficiências de remoção dos corantes turquesa remazol e azul remazol.

Capítulo 5



RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Medidas de condutividade da matéria extraída do adsorvente

A quantidade de matéria gerada pela extração foi monitorada através de medidas de condutividade. A figura 22 ilustra o comportamento da condutividade da água residual em função do número de lavagens.

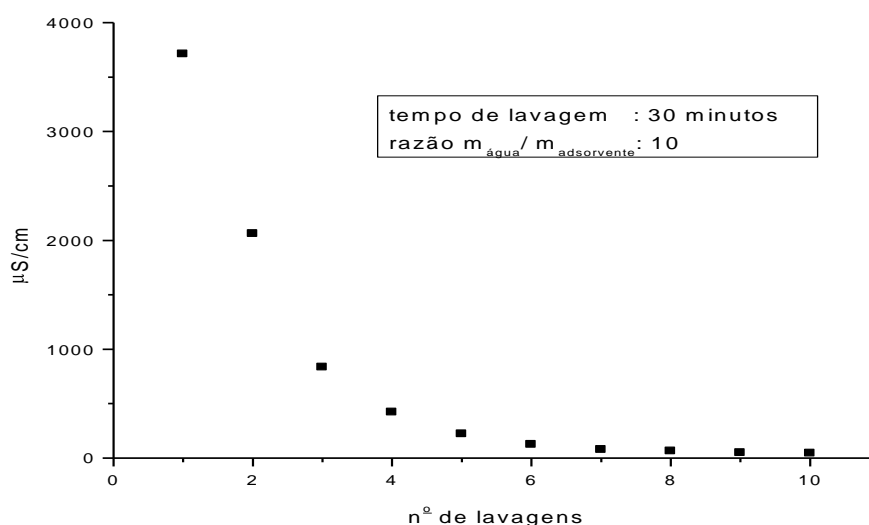


FIGURA 22 Condutividade da água residual em função do número de lavagens do material adsorvente mesocarpo do coco verde.

Nota-se que após um determinado número de lavagens a condutividade torna-se constante (em torno de $23 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) e próxima da condutividade da água desionizada ($18 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). A lavagem é um fator importante, pois se minimiza a influência de compostos solúveis em água que contribuem para a alteração da força iônica durante as análises de adsorções. Outro fator consiste na maximização do número de sítios ativos.

No entanto, ressalta-se que esta instabilidade química do adsorvente consiste em um fator negativo se considerarmos que durante uma possível aplicação em amostras reais, o próprio adsorvente se aplicado de maneira inadequada poderá agravar a contaminação no meio devido à matéria extraída. Na literatura, praticamente todos os trabalhos publicados aplicam adsorventes para remoção de espécies contaminantes sem a devida preocupação de se estudar a estabilidade química do adsorvente em relação às condições do meio no qual este adsorvente é aplicado. Leal [5] e HAMEED et al. [62]

utilizaram o mesocarpo de coco para a adsorção de corantes, sendo que estes autores apenas afirmam que lavaram o adsorvente com o intuito de retirar matéria solúvel em água, no entanto, estes autores não deixam claro se a lavagem foi suficiente para extrair grande parte da matéria solúvel. Assunção [61] aplicou este adsorvente diretamente na remoção dos corantes cristal violeta e azul de metileno sem a devida preocupação com relação à extração. SANTOS [60] demonstra a preocupação em minimizar a influência da matéria solúvel lavando o mesocarpo de coco verde até condutividade constante antes da aplicação na adsorção dos corantes têxteis azul remazol e turquesa remazol.

5.2 Composição físico-química e microanálise (CHN) do adsorvente

Os resultados referentes à caracterização físico-química do mesocarpo de coco verde se encontram resumidos na tabela 4. Para efeitos comparativos, esta tabela também ilustra os teores reportados na literatura [5, 30, 32, 60, 70, 77] para a mesma matriz.

TABELA 4: Composição físico-química do mesocarpo de coco verde.

Caracterização Físico-química	%Valor Determinado	%Valor Literatura	Ref
Umidade	9,22	6,65	[5]
		10 - 12	[30]
		6,30	[60]
		12	[70]
Cinzas	0,98	91,58	[5]
		2,7 – 10,2	[30]
		0,74	[70]
Proteínas	5,42	M.O.T = 72,58	[60]
Amido	30, 89		[77]
Carboidratos	34,32		
Lipídios	0,72		
Nitrogênio	0,94	0,51*	[32]

M.O.T = Matéria Orgânica Total; * Nitrogênio total.

Com relação aos valores referentes à composição físico-química do mesocarpo de coco verde, ressalta-se que esta composição varia conforme a fonte, a época do ano e a quantidade de chuvas [78]. Com relação à umidade, este parâmetro é consideravelmente influenciado pelo modo de preparação do adsorvente, ou seja, é variável em função dos processos de secagem e moagem da casca do coco verde [77], sendo possível reduzir o teor de umidade em aproximadamente 85 % do seu valor inicial. Com relação ao teor de umidade encontrado neste trabalho (9,22%), tais valores são coerentes com os valores reportados na literatura por LEAL [5], PASSOS [30], SANTOS [60] e PHAN et. al. [70] que definem os teores de umidade respectivamente iguais a 6,65 %, 10–12 %, 6,30 % e 12 %. Um baixo teor de umidade é um fator positivo, haja a vista que a baixa umidade favorece a adsorção, pois provavelmente libera os sítios ativos.

O baixo teor de cinzas presente no mesocarpo de coco verde (0,98 %) indica uma forte predominância de matéria orgânica. A quantidade de matéria orgânica total é definida na literatura por ROSA e colaboradores [77] como sendo aproximadamente 72,58 %. Estes dados são totalmente discordantes com os valores apresentados por LEAL [5] que sugere uma predominância de 91,58 % de cinzas. PASSOS [30] determina o teor de cinzas variável entre 2,7 – 10,2 %, ou seja, um valor mais coerente com o determinado neste trabalho. Em adsorção, um alto teor de cinzas é indesejável uma vez que um alto teor de cinzas implica em uma redução na adsorção por bloquear a porosidade da matriz e adsorver preferencialmente água, devido a seu caráter hidrofílico [79].

Observou-se que esta matriz apresentou um elevado teor de amido (30,89 %), característica favorável a uma possível aplicação deste produto para fins alimentícios. No entanto, o baixo conteúdo protéico apresentado (5,42 %) torna esta aplicação pouco satisfatória. Um baixo teor de proteínas também foi reportado por Santos [60] sendo igual a 4,30 %. A presença de amido é um indicativo de grupos funcionais oxigenados na superfície, os quais poderiam ser responsáveis pela adsorção. A matriz apresentou ainda um baixo teor de matéria lipídica (0,72 %) e um considerável teor de carboidratos (34,32 %). Baseando-se nos valores de proteínas, amido, carboidratos totais e lipídios determinados, podemos estimar a matéria orgânica total como sendo 71,35 %. Este valor é coerente com o reportado por ROSA e colaboradores [77] que sugere uma predominância de 72,58 %.

Em contrapartida, a quantidade de nitrogênio é muito baixa, sendo aproximadamente 0,94 %, um valor um pouco acima do encontrado por SENHORAS [32] que define este parâmetro em 0,51 %. A presença de nitrogênio em uma matriz adsorvente é de fundamental interesse uma vez que este pode atuar como sítios ativos durante o processo de adsorção, especificadamente para íons de metais de transição.

Outra caracterização da superfície do mesocarpo de coco verde foi feita através da análise elementar (teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio) cujos resultados estão apresentados na Tabela 5.

TABELA 5: Percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio para o mesocarpo de coco verde.

Análises	% encontrada	Ref [31]	Ref [70]
Carbono	45,20 %	42,59	45,94
Hidrogênio	6,24 %	5,10	5,79
Nitrogênio	0,74 %	0,87	0,30
Oxigênio	---	51,33	42,84

Os resultados obtidos para as composições de carbono, hidrogênio e nitrogênio em relação ao mesocarpo de coco verde estão de acordo com os resultados obtidos por SOUSA [31] e PHAN et. al [70] para esta mesma matriz. Nota-se que o teor de nitrogênio determinado por esta metodologia é um teor coerente com o determinado pelo teste físico-químico.

5.3 Caracterizações da superfície do adsorvente

5.3.1 Análise Termogravimétrica

A estabilidade térmica de um material pode ser observada a partir da análise termogravimétrica. Na figura 23 estão representadas as curvas de TG e DTG em atmosfera inerte de argônio e a sua respectiva derivada para o mesocarpo de coco verde.

A partir da figura 23 é possível identificar três eventos distintos. Observa-se uma perda de massa inicial de aproximadamente 15 %, que se inicia a partir de aproximadamente 70 °C até 200 °C, a qual foi atribuída à eliminação de água presente

neste material. Nota-se que o valor de umidade obtido por esta técnica apresentou uma divergência de aproximadamente 5 % em relação ao valor ilustrado na tabela 4 para este parâmetro que define uma porcentagem igual a 9,22 %. Após aproximadamente 220 °C inicia-se um segundo processo de decomposição ocorrendo perda de massa de 18 % até 400 °C, sendo que a literatura [82] confirma a degradação da hemicelulose e celulose a partir de 220 °C e 290 °C, respectivamente. Posteriormente, um terceiro evento na faixa de temperatura de 400 °C – 600 °C com perda de massa de aproximadamente 13 % correspondente à degradação final da celulose e degradação da lignina [80]. Em temperaturas superiores ocorre perda de aproximadamente 8 % referente a componentes voláteis [82]. Os 46 % restantes correspondem aos resíduos. Para alguns lignocelulósicos tais como bagaço de cana de açúcar, resíduo de madeira e capim elefante são registrados termogramas em atmosfera de argônio. Para este três resíduos são registrados respectivamente perdas de massa de 70, 60 e 55 % entre 120 °C e 450 °C [80]. No caso do mesocarpo de coco verde temos que para esta mesma faixa de temperatura a perda é de aproximadamente 27 %, isto denota a capacidade do mesocarpo de coco verde em gerar maior quantidade de resíduos sólidos em relação aos lignocelulósicos citados.

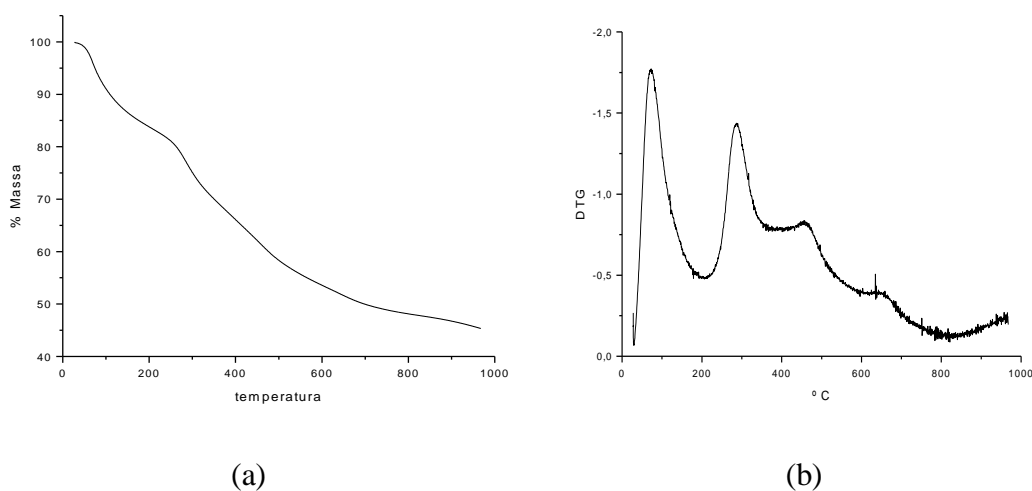


FIGURA 23 Curva de (a) TG e (b) DTG para o mesocarpo de coco verde em atmosfera inerte de argônio; razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em um intervalo de 27 a 967 °C.

Verifica-se, portanto, que a estrutura principal do mesocarpo de coco verde permanece inalterada até a temperatura de aproximadamente 200 °C. A literatura confirma que este perfil é bastante similar ao de outros lignocelulósicos reportados [80].

5.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho

O espectro vibracional do mesocarpo de coco verde se encontra ilustrado na figura 24. Este espectro possui fundamental importância no sentido de identificação de grupos funcionais no adsorvente. Para as atribuições das frequências vibracionais, compararam-se os valores obtidos a partir dos espectros destes, com os valores das frequências vibracionais reportadas na literatura. Os valores referentes às principais frequências vibracionais, assim como as atribuições sugeridas, se encontram listados na tabela 6. O espectro do mesocarpo de coco verde apresentou bandas bem características de materiais que contém celulose reportada na literatura [18, 62, 81].

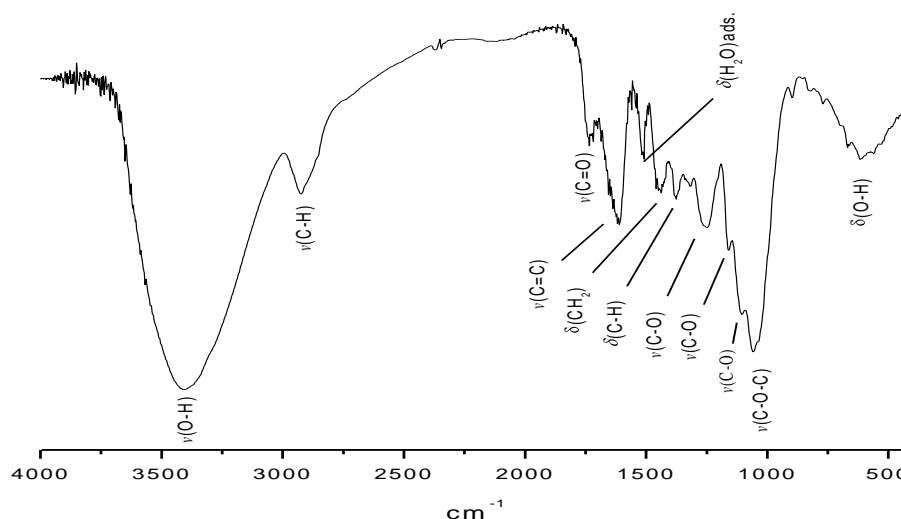


FIGURA 24: Espectros vibracionais do adsorvente mesocarpo de coco verde em pastilha de KBr na proporção de 1:100.

A presença de grupos OH na superfície do mesocarpo de coco verde é confirmada por uma faixa larga no espectro, compreendida entre as frequências 3750 e 3200 cm^{-1} que envolve diversos modos de vibração do grupo OH de compostos carboidratos principalmente $\nu(\text{O-H})$. A banda que surge entre 3000 e 2840 cm^{-1} refere-se ao estiramento $\nu(\text{C-H})$ de grupos metílicos e metilênicos comuns em estruturas lignocelulósicas. Os estiramentos localizados na faixa compreendida entre 1735 a 1685 cm^{-1} são atribuídos ao estiramento $\nu(\text{C=O})$ de carbonilas típicas de grupos cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos.

Em 1610 cm^{-1} tem-se uma frequência típica flexão $\delta(\text{H}_2\text{O})$ de água adsorvida, enquanto o estiramento em $1517\text{-}1508\text{ cm}^{-1}$ refere-se às vibrações $\nu(\text{C}=\text{C})$ em aromáticos. As vibrações em 1458 cm^{-1} consiste na deformação assimétrica $\delta(\text{C-H})$ dos grupos metoxilas e 1448 cm^{-1} são atribuídos a deformação $\delta(\text{CH}_2)$. Em 1374 cm^{-1} temos a deformação $\delta(\text{C-H})$ por vibração. As respectivas frequências em 1159 cm^{-1} de vibração de valência assimétrica do grupo C-O, e 1257 cm^{-1} e 1105 cm^{-1} referente ao estiramento $\nu(\text{C-O})$ do anel pirano, além da frequência de estiramento $\nu(\text{C-O-C})$ do éter alifático (β 1-4) em 1059 cm^{-1} também foram verificadas. Uma banda larga em torno de $600\text{ a }670\text{ cm}^{-1}$ representa a flexão de grupos OH fora do plano.

TABELA 6: Dados relativos às principais frequências vibracionais do mesocarpo de coco verde.

Frequência (cm^{-1})	Atribuição	Referência
3750 - 3200	$\nu(\text{O-H})$	[81]
3000 - 2840	$\nu(\text{C-H})$	[81, 62]
1735 - 1685	$\nu(\text{C=O})$	[81, 62]
1610	$\delta(\text{H}_2\text{O})_{\text{ads.}}$	[18]
1517 – 1508	$\nu(\text{C=C})$	[18]
1458	$\delta(\text{CH}_2)$	[81]
1375	$\delta(\text{C-H})$	[81]
1257	$\nu(\text{C-O})$	[18]
1159	$\nu(\text{C-O})$	[81]
1105	$\nu(\text{C-O})$	[81]
1059	$\nu(\text{C-O-C})$	[81]
600 - 670	$\delta(\text{O-H})$	[18]

A técnica de infravermelho mostrou-se bastante útil para a identificação de grupos funcionais existentes na composição do mesocarpo de coco verde.

5.3.3 Difractometria de Raios-X

Esta técnica foi empregada no intuito de verificar a cristalinidade do mesocarpo de coco verde. Em relação ao difratograma obtido na figura 25, nota-se a presença de um ombro em torno de $16\text{ a }18\ 2\theta$, estes ombro segundo TSEKRI et. al.

[82] sugere um alto teor de lignina e também a presença de hemicelulose no material. Destaca-se um pico em 2θ iguais a $22,4^\circ$, o qual pode ser atribuído à presença de celulose [24]. O caráter amorfo do adsorvente é constatado devido a presença de uma banda alargada, isto ocorre devido à composição variada do material.

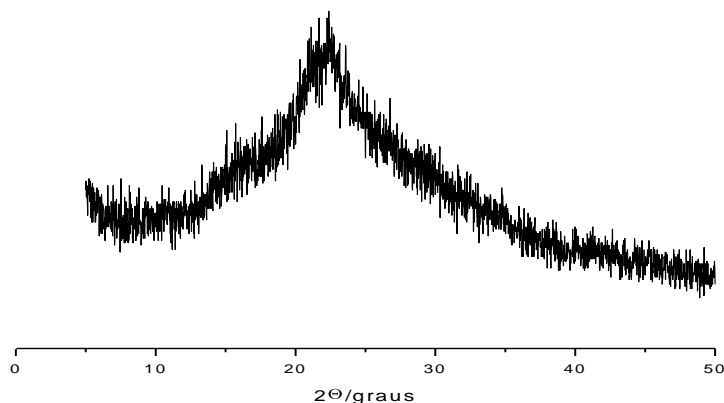


FIGURA 25: Difratograma do mesocarpo de coco verde.

5.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

Outro fator fundamental na adsorção são a forma e a distribuição do tamanho do poro. De acordo com o seu tamanho, os poros podem ser classificados em microporos, mesoporos ou macroporos. A Tabela 7 apresenta os tamanhos de cada tipo de poro [53, 73].

TABELA 7: Classificação dos poros segundo seu diâmetro

Classificação	Diâmetro (Å)
Microporo	$\varnothing < 20$
Mesoporo	$20 < \varnothing < 500$
Macroporo	$\varnothing > 500$

A forma e o tamanho da partícula referente ao mesocarpo de coco verde foram avaliados através da técnica de microscopia eletrônica de varredura. É possível observar e caracterizar diferentes tipos de materiais a partir da micrografia do mesmo, sendo que a caracterização consiste no aspecto morfológico da amostra analisada. A figura 26 ilustra as micrografias obtidas em relação ao mesocarpo de coco verde.

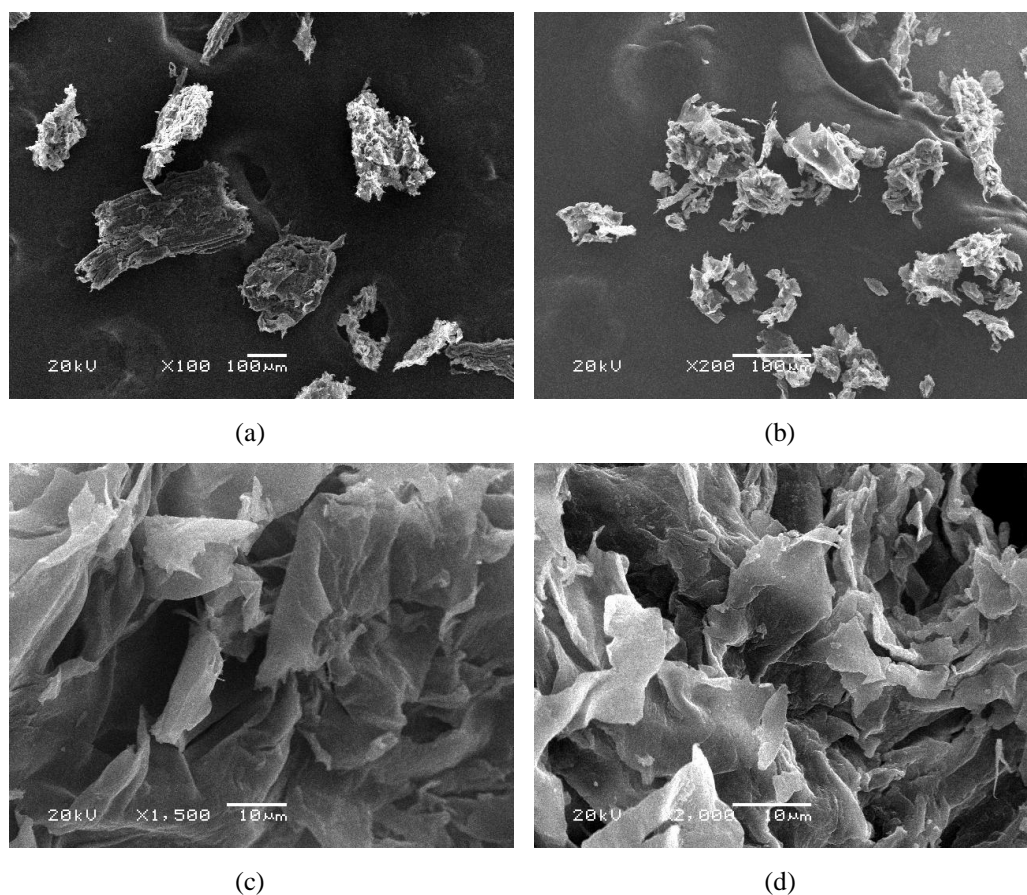


FIGURA 26: Micrografias das partículas do mesocarpo de coco verde com aumento de (a) 100 vezes; (b) 200 vezes; (c) 1500 vezes; (d) 2000 vezes.

As micrografias mostram que a superfície do material apresenta uma morfologia irregular, com presença de cavidades, cujos diâmetros variam na faixa de 10-20 μm . A porosidade do adsorvente mesocarpo de coco verde foi bastante pronunciada, sendo que esta matriz apresentou granulometria variável em torno de 50 - 200 μm sendo classificada como macroporosa em função dos diâmetros de poros de acordo com a tabela 7. SOUSA [31] também apresenta resultados semelhantes com relação à morfologia da superfície do coco verde, relatando uma superfície bastante porosa com diâmetros de poros entre 40 – 60 μm .

Em relação à morfologia heterogênea, este fato poderá refletir em uma divergência energética entre os sítios ativos de adsorção implicando, conseqüentemente, em um fator negativo à modelagem de adsorção em relação ao modelo de Langmuir.

5.3.5 Ressonância Magnética Nuclear de carbono

O espectro de RMN de ^{13}C para o mesocarpo de coco verde está ilustrado na figura 27. Os sinais observados apresentaram semelhança em relação a materiais celulósicos [81, 89], como segue: O sinal em 21,2 ppm refere-se ao grupo CH_2 . O sinal em 56 ppm refere-se ao grupo éster carboxílico. Os sinais a 62,8 (amorfo) e 65 (cristalino) ppm são atribuídos ao carbono 6. Os sinais em 84,2 e 88,8 ppm referem-se ao carbono 4, notadamente em regiões de caráter amorfo (84,2 ppm) e cristalina (88,8 ppm). A região compreendida entre os sinais 72,6 e 74,9 ppm são decorrentes dos carbonos 2, 3 e 5 em ambientes químicos semelhantes, enquanto o sinal a 105,3 ppm refere-se ao carbono 1, sendo que este é o primeiro indicativo de um caráter parcial em relação a cristalinidade. A região compreendida entre 105 e 160 ppm são atribuídos aos carbonos aromáticos da lignina. O sinal em torno de 174 ppm é característico do grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$) em regiões amorfas.

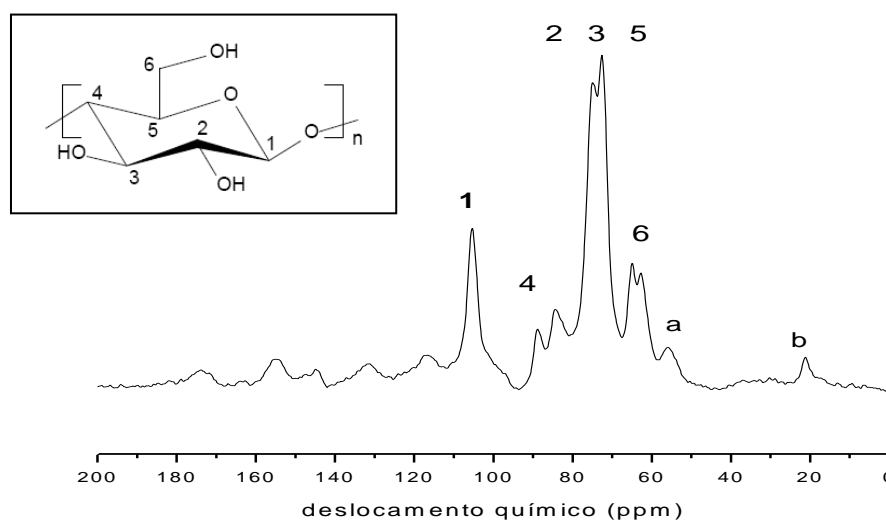


FIGURA 27: Espectro de RMN de ^{13}C para o mesocarpo de coco verde.

5.4 Estabilidade do mesocarpo de coco verde em função do pH

Em relação ao estudo de estabilidade do adsorvente, a figura 28 ilustra o comportamento da absorvância desta amostra em vários pH's. Nesta figura, observa-se que há um forte deslocamento de bandas no sentido de maiores comprimento de ondas à

medida que há um aumento de pH, sugerindo um aumento no grau de extração de compostos em função do caráter mais básico da solução. Em relação à matéria solúvel, segundo LEAL [5] temos a presença de taninos que interfere na adsorção. ROSA e colaboradores [77] determinaram uma concentração de 42 ppm de taninos presente em uma amostra de mesocarpo de coco, e afirma ainda que considerável parte deste composto pode ser lixiviado em função da lavagem do mesocarpo.

Observa-se também que se compararmos o meio ácido em relação ao meio básico, no meio ácido a extração é menos pronunciada.

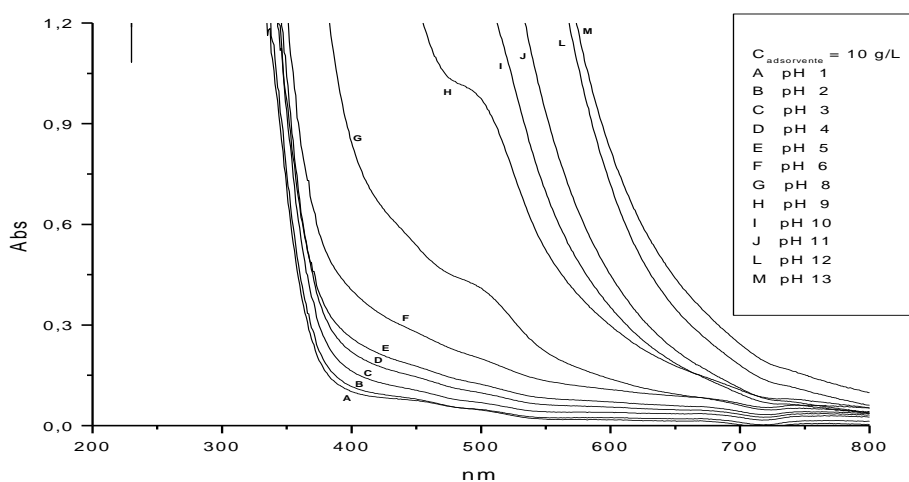


FIGURA 28: Espectros eletrônicos na região do UV-Visível para soluções sobrenadantes de vários pH's após contato por 24 horas com 100,0 mg de mesocarpo de coco verde.

Como a extração é bastante pronunciada em meio alcalino, o estudo de pH foi restrito aos pH's entre 1,0 e 6,0. Ou seja, neste caso a faixa correspondente ao meio básico não será estudada uma vez que neste meio uma parte dos constituintes do mesocarpo são extraídos em função do excesso de hidroxilas, afetando no processo de adsorção.

Este estudo é bastante interessante, no entanto pouco explorado na literatura. Os diversos adsorventes são aplicados na adsorção sem considerar a extração, fenômeno pelo qual o adsorvente pode acabar por contaminar o meio se aplicado indevidamente.

A literatura registra algumas aplicações deste adsorvente não modificado para a remoção de corantes. Leal [5] aplicou o mesocarpo de coco verde para a remoção do corante remazol black B em pH 4,0 e HAMEED et al. [62] utilizaram este mesmo adsorvente na remoção do azul de metileno em pH 6,5 - 7,0.

5.5 O Ponto zero de carga - pHzpc

Graficamente, podemos determinar o pHzpc através da variação de pH de soluções (cujo pH inicial é conhecido) em equilíbrio de protonação com o adsorvente. Considerando o equilíbrio entre as cargas presentes no meio, temos que para as soluções cujas variações de pH ($\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{inicial}} - \text{pH}_{\text{final}}$) após o tempo de equilíbrio foram negativas, admite-se que houve adsorção de íons H^+ , já que $\text{pH}_{\text{inicial}} < \text{pH}_{\text{final}}$. Analogamente, para a situação em que houve variação positiva de pH, isto é $\text{pH}_{\text{inicial}} > \text{pH}_{\text{final}}$, admite-se que houve adsorção de íons OH^- . Para ambos os casos, adsorção de H^+ e adsorção de OH^- , existem cargas superficiais em excesso no adsorvente de natureza positiva e negativa, respectivamente. No entanto, nota-se que existe um valor de pH no qual há um equilíbrio de cargas de tal modo que $\Delta\text{pH} = 0$, ou seja, neste pH não há carga superficial em excesso. Temos que este ponto é denominado “Ponto Zero de Carga” (do inglês Zero Point Charge) [28].

O resultado obtido a partir da análise das alterações nos pH's de 12 soluções após contato com 100,0 mg do mesocarpo de coco verde por 24 horas se encontram ilustrados na figura 29.

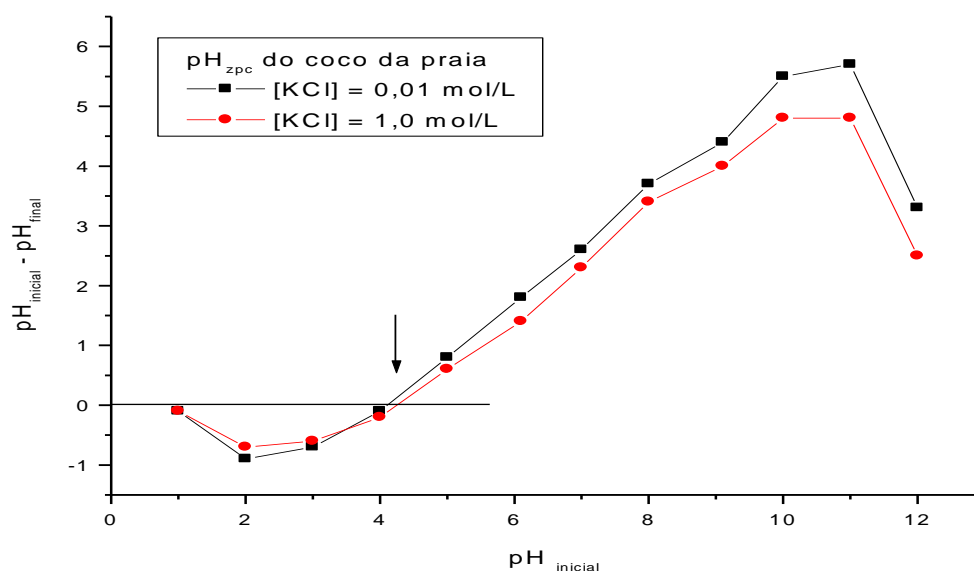


FIGURA 29: Gráfico do pHzpc do mesocarpo de coco verde; em KCl 0,01 mol.L⁻¹ e 1,0 mol.L⁻¹; tempo de contato 24 horas, $t = 27 \pm 0,1$ °C, velocidade de agitação constante

A tabela 8 resume os valores de pH's iniciais e finais para cada amostra. No sentido de avaliar a influência da força iônica, realizaram-se experimentos em duas concentrações de KCl: 0,01 e 1,0 mol.L⁻¹.

TABELA 8: Valores dos pH's iniciais e as respectivas variações de pH ($\text{pH}_{\text{inicial}} - \text{pH}_{\text{final}}$) referente à análise de pH_{zpc} do mesocarpo de coco verde

$\text{pH}_{\text{inicial}}$	ΔpH	
	KCl = 0,01 mol.L ⁻¹	KCl = 1,0 mol.L ⁻¹
1,0	-0,1	-0,1
2,0	-0,9	-0,7
3,0	-0,7	-0,6
4,0	-0,1	-0,2
5,0	0,8	0,6
6,1	1,8	1,4
7,0	2,6	2,3
8,0	3,7	3,4
9,1	4,4	4,0
10,0	5,5	4,8
11,0	5,7	4,8
12,0	3,3	2,5

De acordo com o resultado obtido, o pH_{zpc} pode ser estimado em 4,1. Abaixo deste valor de pH a superfície do coco estará carregada positivamente e acima do pH_{zpc} definido haverá excesso de carga superficial negativa no adsorvente. Santos [60] também encontrou o mesmo valor de pH_{zpc} para esta mesma matriz.

Verificou-se ainda que o ponto zero de carga não sofre influência da variação da força iônica do sistema. Deste modo, admite-se que a matéria extraída não altera o equilíbrio de carga próximo a este ponto, o problema seria na região mais alcalina onde a quantidade extraída é bem maior.

5.6 Espectros eletrônicos na região do UV-visível do corante

Espectros eletrônicos na região do UV-visível foram utilizados para a determinação das concentrações dos corantes turquesa remazol e azul remazol nos experimentos de adsorção. Para a determinação das absorvidades das espécies, foram feitas curvas analíticas no comprimento de onda mais adequado em função do pH. A

figura 30 ilustra o perfil dos espectros eletrônicos obtidos em pH 2,0 para estes corantes, sendo que as curvas nos demais pH's apresentaram comportamento semelhante.

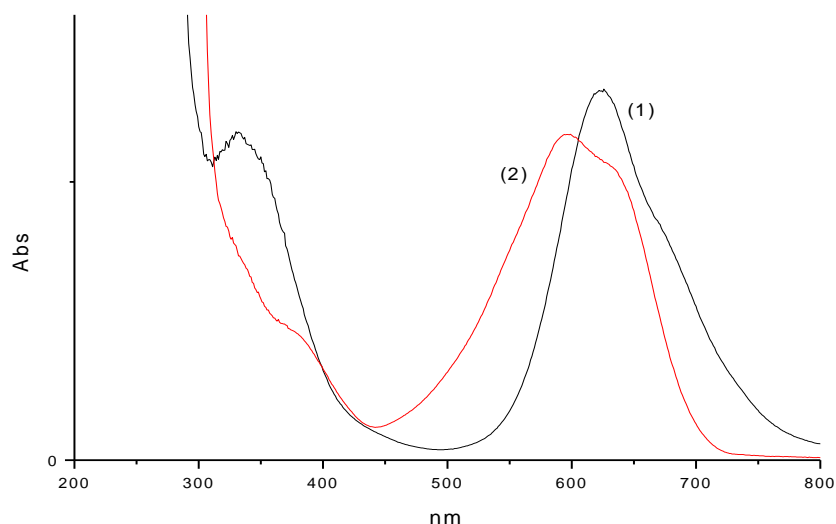


FIGURA 30: Espectros eletrônicos na região do UV-Visível para os corantes (1) turquesa remazol e (2) azul remazol. $C = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 2,0$ (HCl/KCl ; $\mu = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$).

A banda em 625 serviu como referência para calcular as respectivas absorvâncias em todos os pH's. Com relação ao corante azul remazol a banda monitorada foi a de 595 nm. Assim sendo, foram efetuadas curvas analíticas para cada pH e a partir do coeficiente angular de cada reta obtida, determinado os coeficientes de absorvâncias. Estes coeficientes, as respectivas equações das retas para cada pH, assim como os coeficientes de regressão linear se encontram listados na tabela 9. As figuras 31 e 32 ilustram os perfis das curvas analíticas em meio ácido, pH variando entre 1,0 e 6,0 para os dois corantes em estudo.

A determinação da concentração de cada corante foi feita de acordo com a Lei de Lambert – Beer [76].

TABELA 9: Valores das absorvidades, equações da reta e coeficiente de regressão linear do corante turquesa remazol ($\lambda_{\max} = 625 \text{ nm}$) e azul remazol ($\lambda_{\max} = 595 \text{ nm}$) em função do pH.

Turquesa Remazol			
pH (meio ácido)	Absortividade (a; $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Equação da reta	R^2
1,0	0,0119	$Y = 0,0119\cdot x + 0,0111$	0,9999
2,0	0,0132	$Y = 0,0132\cdot x + 0,0060$	0,9997
3,0	0,0139	$Y = 0,0139\cdot x + 0,0065$	0,9998
4,0	0,0139	$Y = 0,0139\cdot x + 0,0055$	0,9998
5,0	0,0145	$Y = 0,0145\cdot x + 0,0042$	0,9998
6,0	0,0156	$Y = 0,0156\cdot x + 0,0092$	0,9997
Azul remazol			
pH (meio ácido)	Absortividade (a; $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Equação da reta	R^2
1,0	0,0108	$Y = 0,0108\cdot x + 0,0198$	0,9990
2,0	0,0115	$Y = 0,0115\cdot x + 0,0193$	0,9990
3,0	0,0118	$Y = 0,0118\cdot x + 0,0216$	0,9988
4,0	0,0125	$Y = 0,0125\cdot x + 0,0170$	0,9995
5,0	0,0124	$Y = 0,0124\cdot x + 0,0254$	0,9998
6,0	0,0126	$Y = 0,0126\cdot x + 0,0221$	0,9994

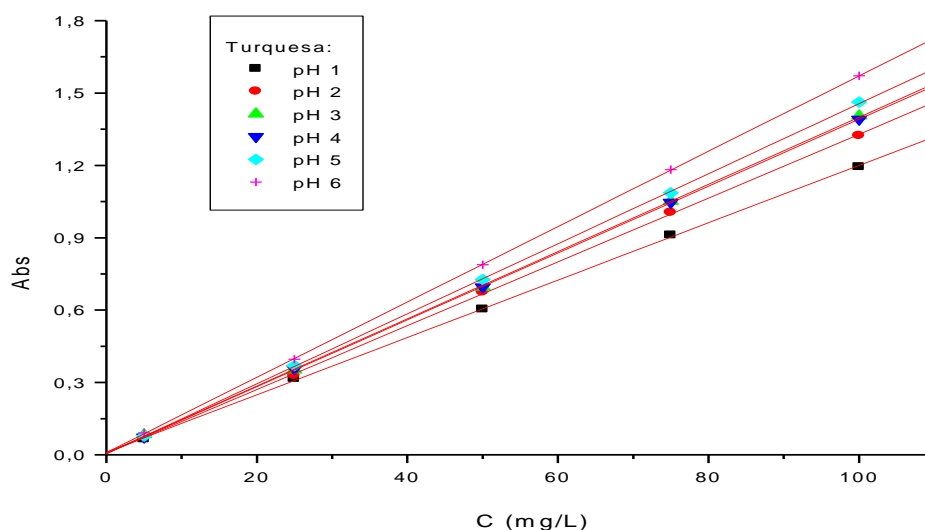


FIGURA 31: Curvas analíticas para o corante turquesa remazol em meio ácido; $C = 5$ a $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 27 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$, pH's 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e 6,0.

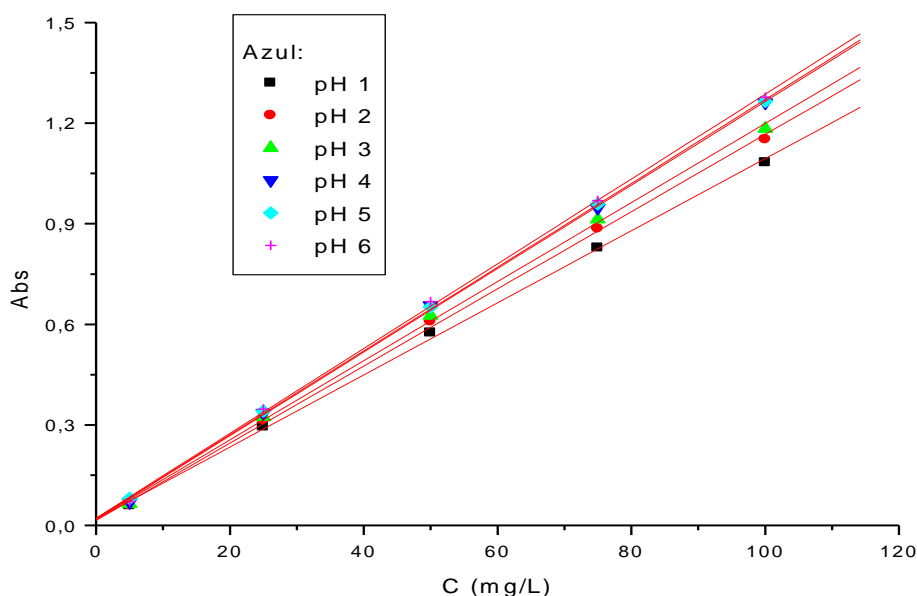


FIGURA 32: Curvas analíticas para o corante azul remazol em meio ácido; $C = 5$ a 100 mg.L^{-1} , $t = 27 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$, pH's 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e 6,0.

5.7 Efeito do pH na adsorção

Os comportamentos das quantidades adsorvidas em função do pH estão ilustrados na figura 33. Nota-se claramente que há forte influência deste parâmetro (pH) nos processos de adsorção para os dois corantes em estudo, sugerindo que o equilíbrio entre as espécies iônicas presentes, assim como as respectivas interações neste sistema são afetados pela mudança de pH do meio.

As diferenças nas quantidades adsorvidas em relação aos diversos pH's analisados podem ser atribuídas à complexidade química do adsorvente tais como natureza da carga superficial e diferenças energéticas entre os sítios ativos. Com relação aos pH's 1,0 e 2,0, neste caso os pH's de melhor eficiência na remoção tanto para o turquesa remazol quanto para o azul remazol pelo mesocarpo de coco verde, é possível que o excesso de cargas positivas na superfície do adsorvente tenha exercido forte atração em relação aos corantes analisados, implicando em uma maior adsorção destas espécies. Notadamente, à medida que se eleva o pH o número de sítios positivos diminui, e conseqüentemente o número de sítios de cargas negativas aumentam implicando em uma maior repulsão eletrostática e menor adsorção dos corantes, uma

vez que os corantes turquesa remazol e azul remazol são corantes sulfônicos, ou seja, aniônicos, portanto, possuem afinidade por superfícies positivas. Notadamente, de acordo com o relatado a partir da análise do pH_{zpc} , temos que abaixo de pH 4,0 a carga superficial é positiva, justificando uma maior eficiência na adsorção em pH 's 1,0 e 2,0 ilustradas na figura 33.

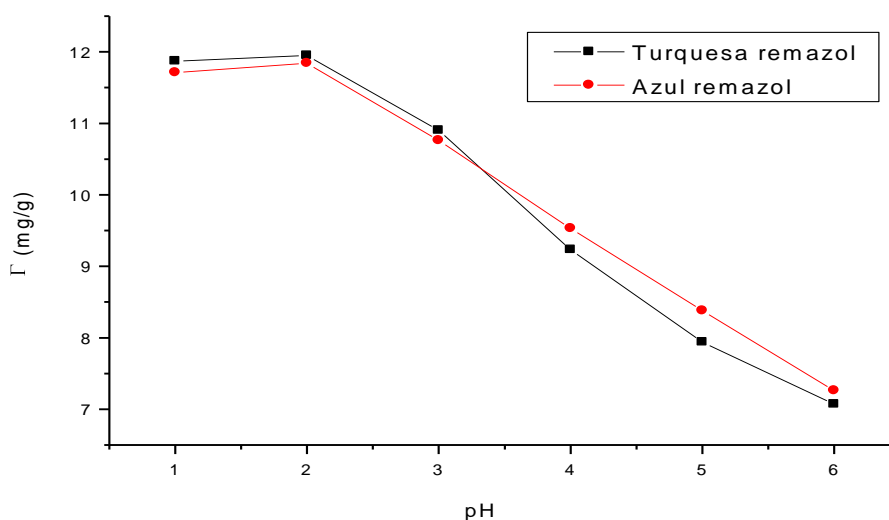


FIGURA 33: Gráfico da influência do pH na quantidade adsorvida dos corantes turquesa remazol e azul remazol em mesocarpo de coco verde; $C_{\text{corante}} = 120 \text{ mg.L}^{-1}$, $C_{\text{adsorvente}} = 10 \text{ g.L}^{-1}$, tempo de contato de 1 hora e agitação constante.

Para verificar se a matéria extraída do adsorvente em pH 2,0 alteraria a resposta espectral dos corantes, o seguinte experimento foi realizado: 100,0 mg do adsorvente mesocarpo foram colocadas em contato com 10,0 mL de soluções de pH 2,0 por um período de 60 minutos, tal que a absorvância foi monitorada a cada 3 minutos.

A figura 34 ilustra o perfil da variação das absorvâncias para a matéria extraída do mesocarpo em pH 2,0. Neste gráfico, nota-se que embora haja extração observa-se que as espécies extraídas não absorvem nos comprimentos de onda investigados: 625 e 595 nm, região de absorção dos corantes turquesa remazol e azul remazol, portanto, as quantificações das absorvâncias destes corantes serão pouco influenciadas pela matéria solúvel no meio proveniente do mesocarpo de coco verde, no entanto, pode ser que a matéria extraída interaja com o próprio corante formando pares iônicos impedindo a adsorção deste. A matéria extraída também influencia na força iônica da solução, no pH e no cálculo do pH_{zpc} . O efeito do material extraído

sobre a quantidade de carga do sistema é minimizado devido a presença do KCl nas soluções preparadas.

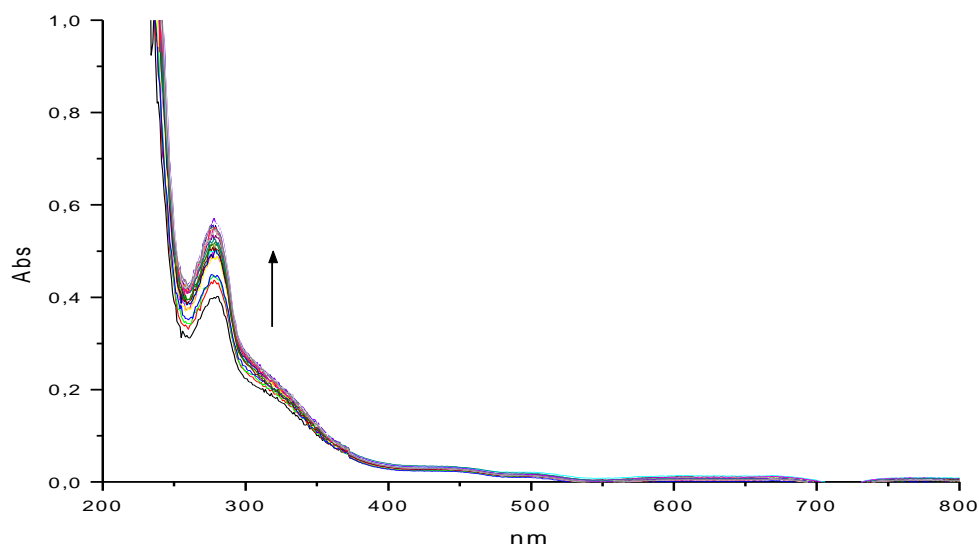


FIGURA 34: Cinética de extração do adsorvente mesocarpo de coco verde em pH 2,0 (HCl/KCl; $\mu = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). $t = 27 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidade de agitação constante.

5.8 Cinética de adsorção

As figuras 35 e 36 ilustram: (a) o monitoramento das absorbâncias nos processos de adsorções e (b) cinéticas de adsorção (quantidades adsorvidas em função do tempo) para estes mesmos sistemas, respectivamente para os corantes turquesa remazol e azul remazol.

Com relação ao perfil das curvas cinéticas obtidas verifica-se que o tempo de equilíbrio para adsorções nas cinco temperaturas é de aproximadamente 90 minutos para o corante turquesa remazol e de 60 minutos para o corante azul remazol. Estes tempos foram escolhidos para os estudos das respectivas isotermas de adsorção.

Com relação à influência da temperatura no processo de adsorção, nota-se claramente na figura 35 (b) que a quantidade adsorvida do corante turquesa remazol aumenta à medida que há um aumento na temperatura, ou seja, sugere um processo endotérmico. Neste caso podemos justificar que o aumento de temperatura favorece a difusão do corante no meio, uma vez que a molécula do turquesa remazol é bastante volumosa. Em relação ao corante azul remazol, neste caso um corante menos volumoso,

nota-se na figura 36 (b) que o aumento da temperatura ocasiona uma pequena diminuição na eficiência de remoção sugerindo um processo de adsorção exotérmico. Neste caso, podemos atribuir que um aumento na temperatura poderá favorecer a dessorção da espécie adsorvida em função da elevada energia térmica do meio.

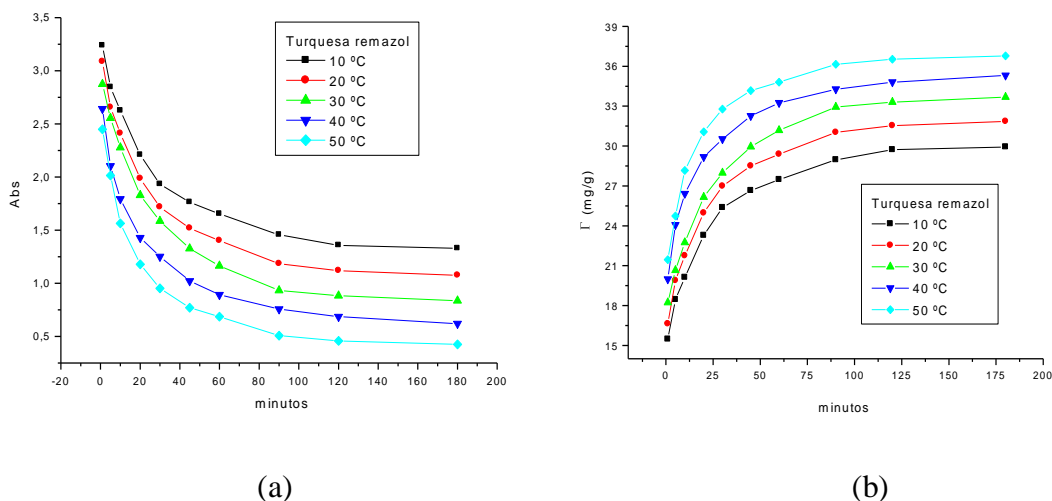


FIGURA 35: Gráfico de (a) absorbância em função do tempo de contato e (b) Curvas cinéticas de adsorção do corante turquesa remazol frente ao adsorvente mesocarpo de coco verde. Concentração inicial do corante = 400 mg.L^{-1} , velocidade de agitação constante, $\text{pH} = 2,0$ (HCl/KCl ; $\mu = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), $t = 10, 20, 30, 40$ e $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

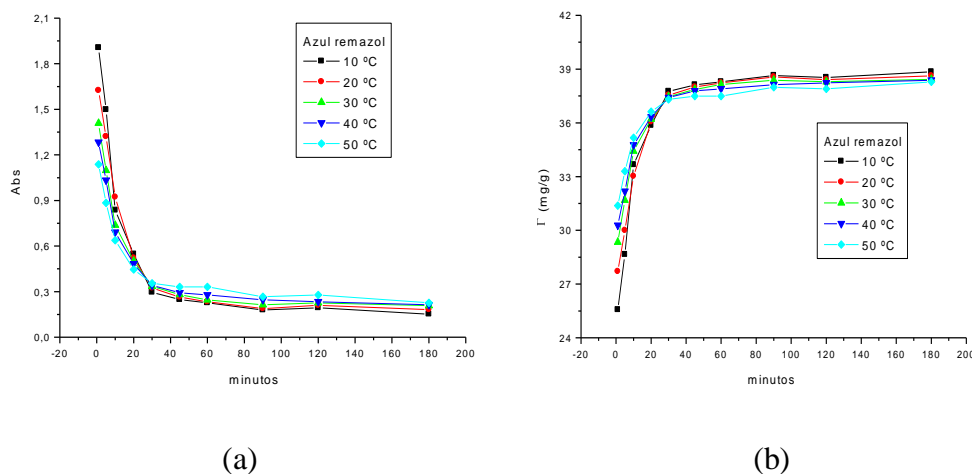


FIGURA 36: Gráfico de (a) absorbância em função do tempo de contato e (b) Curvas cinéticas de adsorção do corante azul remazol frente ao adsorvente mesocarpo de coco verde. Concentração inicial do corante = 400 mg.L^{-1} , velocidade de agitação constante, $\text{pH} = 2,0$ (HCl/KCl ; $\mu = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), $t = 10, 20, 30, 40$ e $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para efeitos comparativos, a figura 37 ilustra as porcentagens adsorvidas no tempo de equilíbrio em função da temperatura. Nota-se que se compararmos as quantidades removidas entre 10 °C e 50 °C para o turquesa remazol, esta variação corresponde a aproximadamente 17,5 %, sendo que para a adsorção do azul remazol esta variação corresponde a menos de 1 %. Ou seja, notadamente a adsorção para o azul remazol é pouco influenciada pela variação da temperatura.

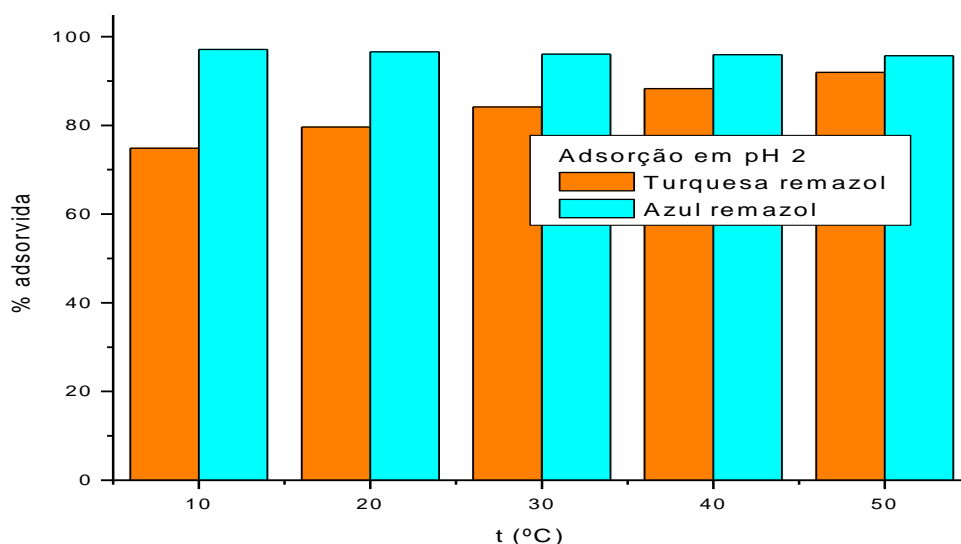


FIGURA 37: Gráfico da % adsorvida no tempo de equilíbrio em função da temperatura no processo de adsorção dos corantes turquesa remazol e azul remazol em mesocarpo de coco verde. Concentração inicial do corante = 400 mg.L^{-1} , velocidade de agitação constante, pH = 2,0 (HCl/KCl; $\mu = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), t = 10, 20, 30, 40 e 50 °C.

As figuras 38 e 39 ilustram os respectivos gráficos de pseudo-primeira e segunda ordem, obtidos a partir de resultados experimentais. As tabelas 10 e 11 ilustram os resultados obtidos para as quantidades adsorvidas (Γ_e), constantes de velocidade aparente (k) e coeficientes de regressão linear (R^2), respectivamente, para as cinéticas de pseudo-primeira ordem e segunda ordem.

Os melhores ajustes dos processos de adsorções ao modelo de segunda ordem podem ser visualizados a partir de comparações entre os valores das quantidades máximas adsorvidas teóricas e experimentais ilustrados nas tabelas 10 e 11. Avaliando os valores dos coeficientes de regressões lineares, nota-se que os melhores ajustes foram para os modelos de segunda ordem ($R_2 > R_1$). Este fato sugere que a cinética de reação é dependente da concentração do adsorvato (neste caso, os corantes turquesa remazol e

azul remazol) e também do número de sítios ativos presente no adsorvente mesocarpo de coco verde.

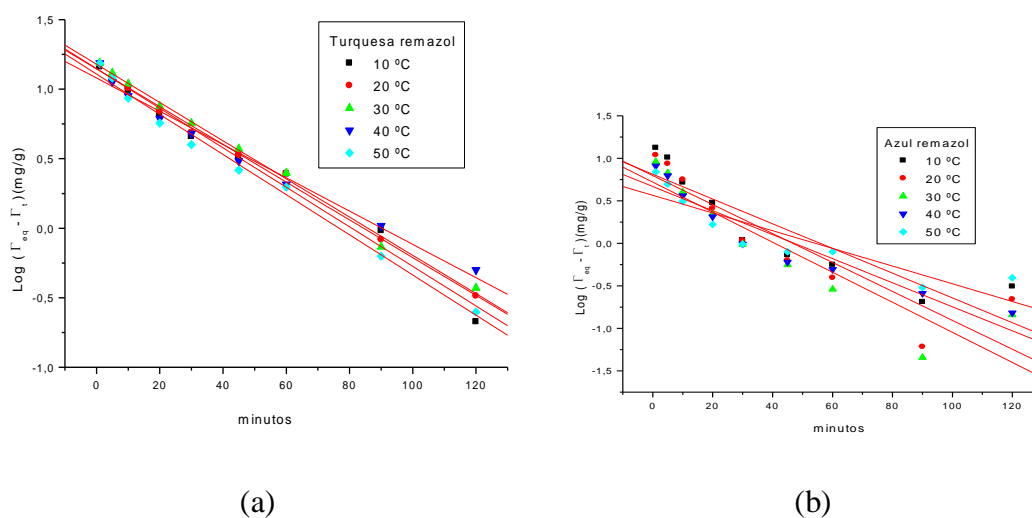


FIGURA 38: Gráficos cinéticos de pseudo-primeira ordem para o processo de adsorção do corante: (a) turquesa remazol e (b) azul remazol em mesocarpo de coco verde.

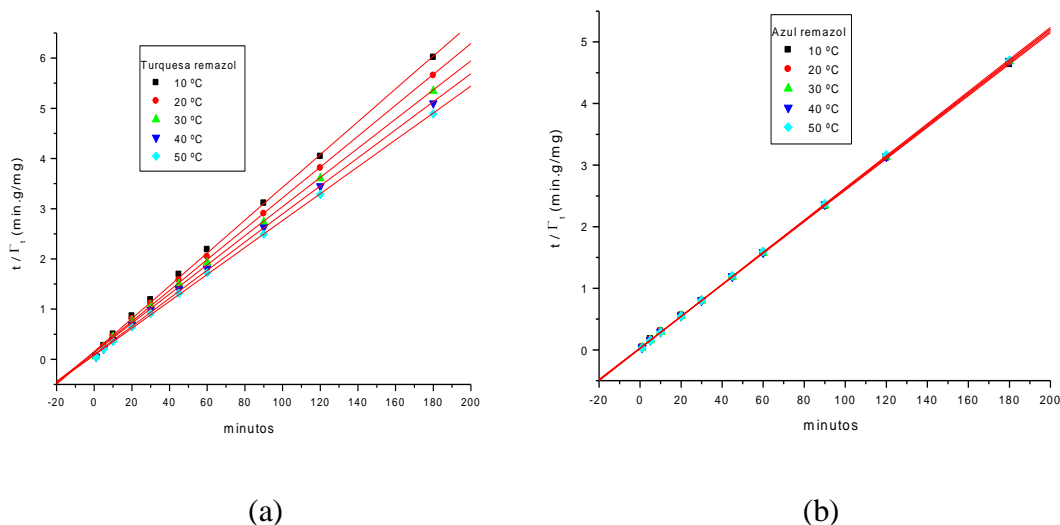


FIGURA 39: Gráficos cinéticos de segunda ordem para o processo de adsorção do corante: (a) turquesa remazol e (b) azul remazol em mesocarpo de coco verde.

Se compararmos os valores obtidos entre as temperaturas de 10 °C a 50 °C nota-se claramente que há um aumento na constante de velocidade referente ao processo de segunda ordem para o azul remazol, evidenciando um aumento na velocidade de adsorção em função do aumento da temperatura. Efeito pouco pronunciado na adsorção do turquesa remazol, ou seja, a variação nos valores das

constantes são menos efetivas, portanto, sugere uma menor velocidade na adsorção deste corante.

TABELA 10: Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem obtidos em relação à adsorção dos corantes turquesa remazol e azul remazol em mesocarpo de coco verde

Corante	T °C	k_1 (min^{-1})	$\Gamma_{\text{Teórica}}$ (mg.g^{-1})	$\Gamma_{\text{Experimental}}$ (mg.g^{-1})	R^2
Turquesa remazol	10	0,0328	12,83	29,93	0,9847
	20	0,0313	14,00	31,86	0,9958
	30	0,0317	15,12	33,67	0,9958
	40	0,0276	12,03	35,30	0,9855
	50	0,0333	14,06	36,78	0,9909
Azul remazol	10	0,0335	6,51	38,85	0,8166
	20	0,0392	6,27	38,63	0,8186
	30	0,0407	5,27	38,43	0,8473
	40	0,0326	4,66	38,39	0,8998
	50	0,0240	3,68	38,29	0,8091

TABELA 11: Parâmetros cinéticos de segunda ordem obtidos em relação à adsorção dos corantes turquesa remazol e azul remazol em mesocarpo de coco verde

Corante	T °C	$k_2 \times 10^{-3}$ ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	$\Gamma_{\text{Teórica}}$ (mg.g^{-1})	$\Gamma_{\text{Experimental}}$ (mg.g^{-1})	R^2
Turquesa remazol	10	6,79	30,60	29,93	0,9990
	20	6,65	32,54	31,86	0,9991
	30	6,03	34,45	33,67	0,9990
	40	7,75	35,80	35,30	0,9994
	50	8,48	37,34	36,78	0,9996
Azul remazol	10	19,15	39,11	38,85	0,9999
	20	21,65	38,89	38,63	0,9999
	30	27,89	38,64	38,43	0,9999
	40	28,37	38,55	38,39	0,9999
	50	30,30	38,34	38,29	0,9999

A tabela 12 ilustra uma breve comparação destes resultados obtidos com sistemas descritos na literatura em relação à cinética de adsorção. De um modo geral, podemos ressaltar que se compararmos as referidas constantes de velocidade dos sistemas estudados com demais constantes reportadas na literatura temos que a adsorção do turquesa remazol apresentou um baixo valor de constante cinética, enquanto a adsorção do azul remazol apresentou um valor de constante cinética razoável. No entanto, ressaltam-se as limitações desta comparação em função das diferentes condições (tais como pH, temperatura, concentrações iniciais dentre outras) nas quais os sistemas foram investigados na literatura

TABELA 12: Parâmetros cinéticos de segunda ordem reportados na literatura em relação à adsorção em diferentes adsorventes para os corantes turquesa remazol e azul remazol e outros.

Ref	Adsorvente	Corante	Parâmetros cinéticos de segunda ordem			
			T ° C	k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	pH	R^2
[46]	Quitosana	Turquesa	28	0,6032	6,0	0,9961
[46]	Qt-P	Turquesa	28	0,7132	6,0	0,9961
[46]	Qt-G	Turquesa	28	0,0144	6,0	0,9975
[18]	MCB	Turquesa	27	0,0033	6,0	0,9999
[18]	ECB	Turquesa	27	$2,9 \times 10^{-4}$	6,0	0,9997
[60]	Coco verde	Turquesa	25	0,0230	3,0	1,0000
Este trabalho	MCVL	Turquesa	30	0,0060	2,0	0,9990
[46]	Quitosana	Azul	28	0,1150	6,0	0,9992
[46]	Qt-P	Azul	28	0,1150	6,0	0,9992
[46]	Qt-G	Azul	28	0,3074	6,0	0,9949
[18]	MCB	Azul	27	0,0049	6,0	0,9999
[18]	ECB	Azul	27	$1,6 \times 10^{-5}$	6,0	0,9999
[60]	MCVL	Azul	25	0,0038	3,0	1,0000
Este trabalho	MCVL	Azul	30	0,0278	2,0	0,9999
[62]	MCVL	AM	30	$4,5 \times 10^{-4}$	~7,0	0,994
[61]	MCVN	CV	27	0,0021	6,0	0,9999
[61]	MCVN	AM	27	0,0028	6,0	0,9999

Qt-P = Quitosana modificada com pirocatecol; Qt-G = Quitosana modificada com óleo de girassol; MCB = Mesocarpo de coco babaçu; ECB = Epicarpo de coco babaçu; MCVL = Mesocarpo de coco verde lavado; MCVN = Mesocarpo de coco verde natural; CV = Cristal violeta; AM = Azul de metileno.

5.9 Modelo cinético de difusão intraparticular

As Figuras 40 e 41 ilustram os gráficos de q_t versus $t^{1/2}$, em relação à adsorção dos corantes turquesa remazol e azul remazol em mesocarpo de coco, respectivamente.

Normalmente, a primeira etapa do gráfico indica a adsorção na superfície externa do adsorvente, a segunda etapa linear, é característica da velocidade da adsorção na região em que a difusão intrapartícula é determinante da velocidade, e a etapa final indica o equilíbrio de adsorção, devido à baixa concentração do íon em solução, como também pouco número de sítios de adsorção [53]. A extrapolação da parte linear do gráfico para o eixo fornece a interseção que é proporcional à extensão da espessura da interface, ou seja, quanto maior a interseção, maior será o efeito da interface. O desvio da curva da origem também indica que o transporte intraparticular não é a única etapa determinante do mecanismo de adsorção [1, 83, 84].

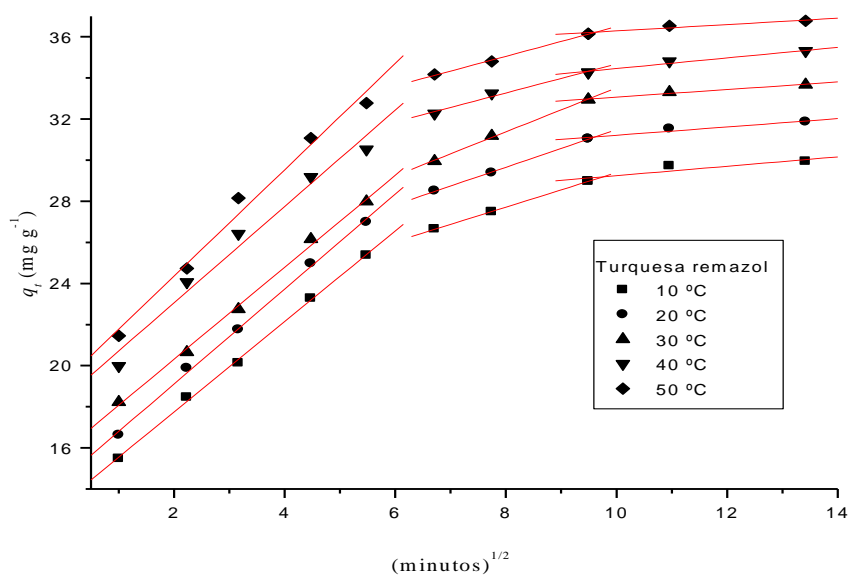


FIGURA 40: Difusão intraparticular do processo de adsorção do corante turquesa remazol em adsorvente mesocarpo de coco verde, velocidade de agitação constante, pH = 2,0 (HCl/KCl; $\mu = 0,1 \text{ mol,L}^{-1}$), $t = 10, 20, 30, 40$ e $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

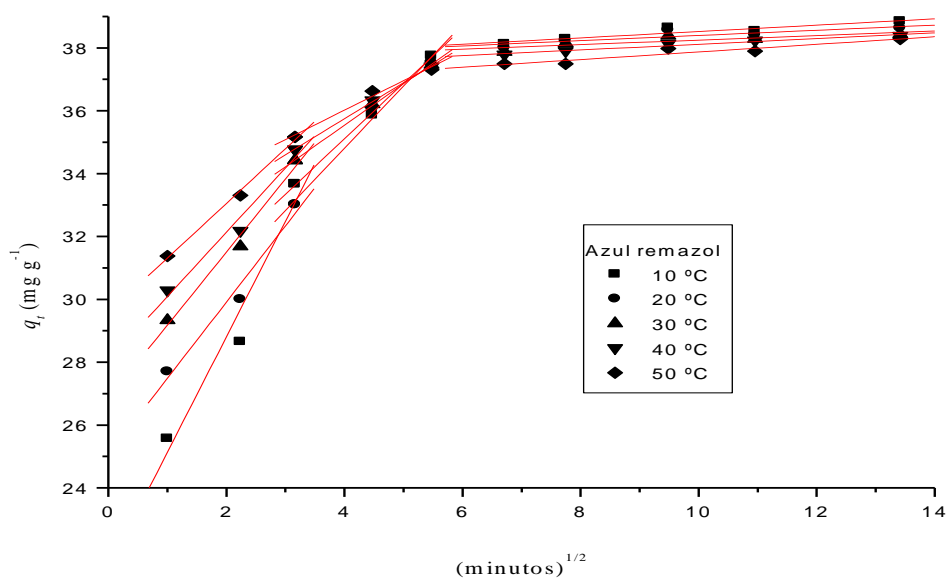


FIGURA 41: Difusão intraparticular do processo de adsorção do corante azul remazol em adsorvente mesocarpo de coco verde, velocidade de agitação constante, pH = 2,0 (HCl/KCl; $\mu = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), $t = 10, 20, 30, 40$ e $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

Observa-se que ambos os gráficos apresentam três segmentos lineares, indicando que estão envolvidos três processos. A primeira parte (a de maior declive) da curva para ambos os gráficos, corresponde à fase de adsorção no qual a interação entre o adsorvente mesocarpo de coco verde e o adsorvato é superficial externa, sendo que após esta etapa têm-se a difusão dentro dos poros (segunda etapa). A próxima etapa consiste na interação do adsorvato com os sítios ativos do adsorvente dentro dos poros. Nota-se que à medida que a adsorção vai ocorrendo, a difusão intraparticular vai abrandando, pois, a concentração do soluto em solução vai diminuindo.

Os valores de kd_1 , kd_2 e kd_3 , correspondentes à caracterização das três etapas dos processos de difusão intraparticular durante os processos de adsorções dos corantes turquesa remazol e azul remazol são mostrados nas Tabelas 13 e 14.

Nota-se que se compararmos as três etapas, observa-se que o coeficiente k_d , diminui significativamente quando se processa cada etapa. Esta diminuição pode ser atribuída à diminuição do caminho livre disponível para a difusão ou ainda pela saturação da superfície dos adsorventes. Apesar de a difusão intraparticular contribuir no início do processo de adsorção, globalmente a adsorção é controlada por processos químicos, em acordo com os mecanismos de segunda ordem.

TABELA 13: Parâmetros obtidos com a equação do modelo de difusão intraparticular para a adsorção do corante turquesa remazol pela matriz mesocarpo de coco verde.

Difusão intraparticular	Turquesa remazol			
	Parâmetros calculados			
Temperatura	Etapas	R ²	k _d (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	I (mg.g ⁻¹)
10 °C	1º etapa	0,9993	2,201	13,341
	2º etapa	0,9998	0,839	21,000
	3º etapa	0,8972	0,228	26,962
20 °C	1º etapa	0,9990	2,310	14,484
	2º etapa	0,9996	0,915	22,338
	3º etapa	0,9647	0,202	29,191
30 °C	1º etapa	0,9985	2,237	15,836
	2º etapa	0,9990	1,070	22,817
	3º etapa	0,9903	0,183	31,237
40 °C	1º etapa	0,9879	2,344	18,368
	2º etapa	0,9913	0,706	27,623
	3º etapa	0,9862	0,258	31,881
50 °C	1º etapa	0,9928	2,587	19,183
	2º etapa	0,9982	0,721	29,290
	3º etapa	0,9657	0,154	34,750

TABELA 14: Parâmetros obtidos com a equação do modelo de difusão intraparticular para a adsorção do corante azul remazol pela matriz mesocarpo de coco verde.

Difusão intraparticular	Azul remazol			
	Parâmetros calculados			
Temperatura	Etapas	R ²	k _d (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	I (mg.g ⁻¹)
10 °C	1º etapa	0,9760	3,677	21,452
	2º etapa	0,9994	1,762	28,057
	3º etapa	0,9349	0,101	37,508
20 °C	1º etapa	0,9870	2,427	25,059
	2º etapa	0,9930	1,975	26,907
	3º etapa	0,8592	0,083	37,566
30 °C	1º etapa	0,9920	2,326	26,849
	2º etapa	0,9997	1,318	30,267
	3º etapa	0,8454	0,072	37,529
40 °C	1º etapa	0,9852	2,045	28,046
	2º etapa	0,9995	1,145	31,166
	3º etapa	0,9847	0,091	37,208
50 °C	1º etapa	0,9973	1,741	29,569
	2º etapa	0,9919	0,935	32,279
	3º etapa	0,9435	0,121	36,659

5.10 Isotermas de adsorção

Definido o tempo de equilíbrio como sendo aproximadamente 90 minutos, foram realizados experimentos de adsorções neste tempo de equilíbrio a partir de soluções com diferentes concentrações no intuito de se obter a isoterma de adsorção. As isotermas de adsorções foram avaliadas em cinco temperaturas diferentes (10, 20, 30, 40 e 50 °C) sendo empregada a mesma faixa de concentração. Os resultados obtidos estão ilustrados nas figuras 42 e 43.

A partir do perfil do gráfico obtido para adsorções nas cinco temperaturas estudadas, podemos inferir que se trata de isotermas do tipo I, pois a quantidade máxima adsorvida se torna constante a partir de uma determinada concentração, ou seja, evidencia a formação de uma monocamada. Neste caso, a capacidade máxima de adsorção corresponde à formação de uma monocamada completa, definida pela formação de um platô, pois à medida que ocorre a adsorção, mais sítios serão ocupados, diminuindo a velocidade da reação, uma vez que esta depende da quantidade de sítios disponíveis na superfície do adsorvente, e, portanto, possibilita a saturação da superfície.

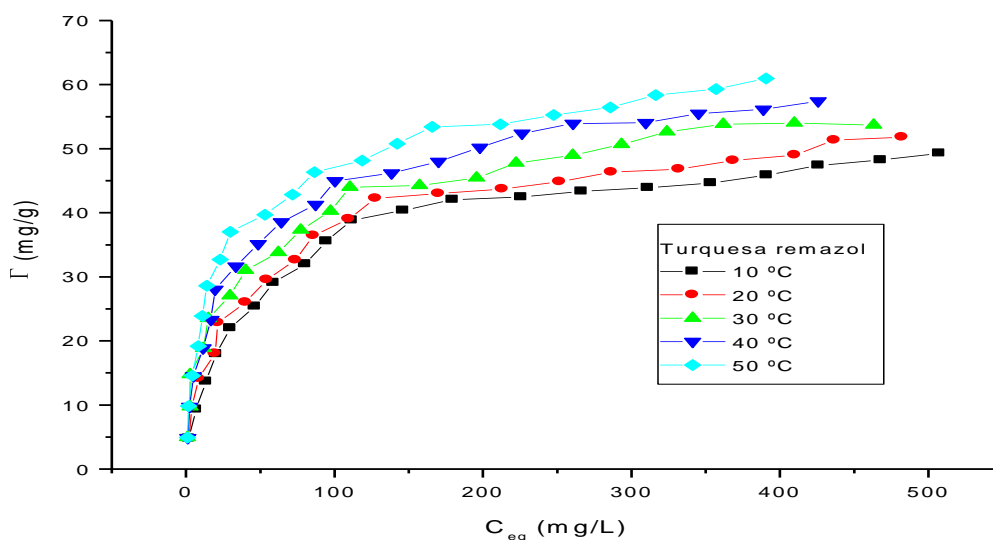


FIGURA 42: Isotermas de adsorção do turquesa remazol em relação ao adsorvente mesocarpo de coco verde, a partir de soluções aquosas em pH 2.0 (HCl/KCl; $\mu = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), t = 10 a 50 °C, tempo de contato = 90 min, e agitação constante.

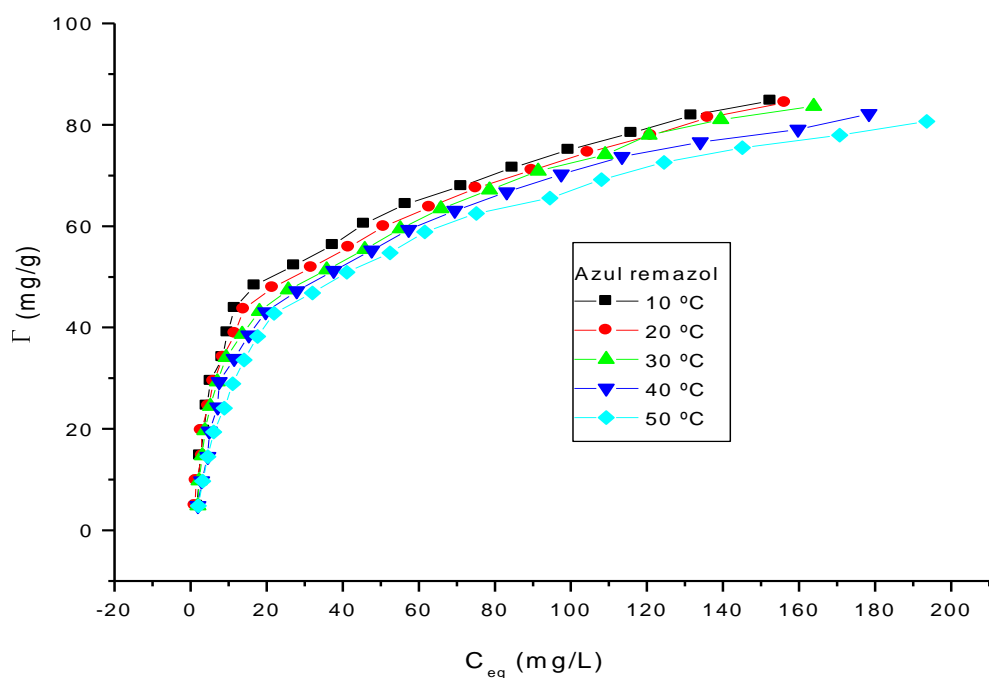


FIGURA 43: Isotermas de adsorção do azul remazol em relação ao adsorvente mesocarpo de coco verde, a partir de soluções aquosas em pH 2.0 (HCl/KCl; $\mu = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), $t = 10$ a $50 \text{ }^\circ\text{C}$, tempo de contato = 90 min, e agitação constante

Isotermas neste perfil são adsorções favoráveis, características de adsorção de natureza química. A partir da análise das curvas obtidas, determinaram-se experimentalmente as quantidades máximas adsorvidas no equilíbrio. A tabela 15 ilustra os referentes valores das quantidades máximas adsorvidas assim como as respectivas temperaturas estudadas.

TABELA 15: Valores referentes às quantidades máximas adsorvidas determinadas a partir das isotermas de adsorção do corante turquesa remazol no adsorvente mesocarpo de coco verde em diferentes temperaturas

T $^\circ\text{C}$	Turquesa remazol $\Gamma \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	Azul remazol $\Gamma \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$
10	49,27	84,75
20	51,79	84,37
30	53,69	83,62
40	57,41	82,17

50	60,95	80,64
----	-------	-------

Nota-se que o efeito da variação da temperatura pouco influencia na quantidade adsorvida para o corante azul remazol. Em relação ao adsorvente mesocarpo de coco verde a ordem de adsorção observada em função da temperatura pode ser sugerida como sendo:

- Adsorção do turquesa: $50\text{ }^{\circ}\text{C} > 40\text{ }^{\circ}\text{C} > 30\text{ }^{\circ}\text{C} > 20^{\circ}\text{C} > 10^{\circ}\text{C}$.
- Adsorção do azul: $10\text{ }^{\circ}\text{C} > 20\text{ }^{\circ}\text{C} > 30\text{ }^{\circ}\text{C} > 40^{\circ}\text{C} > 50^{\circ}\text{C}$.

Nota-se claramente que as adsorções do turquesa remazol e azul remazol em mesocarpo de coco verde são endotérmicas e exotérmicas, respectivamente. A partir das isotermas de adsorções, podemos adequar os resultados experimentais de acordo com modelos de adsorções que fazem previsões a respeito da natureza da interação entre o adsorvente e o adsorvato. Tratam-se dos modelos de Langmuir e Freundlich cujas equações são bastante simples, mas que possuem bastante aplicabilidade em estudos de adsorção.

5.11 Modelos de adsorção

Baseando-se nas equações 6 e 8, assim como nos resultados obtidos nas isotermas de adsorções em diferentes temperaturas, foram plotados os respectivos gráficos de ajustes lineares e determinado os parâmetros referentes aos modelos de Langmuir e Freundlich [51, 85, 86, 87].

No modelo de Freundlich a constante K ilustrada depende da temperatura e da área superficial específica do adsorvente. A constante n também depende da temperatura. O expoente $1/n$ dá uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável. Valores de $1/n$ no intervalo de $0,1 < 1/n < 1$ representam condições de adsorção favorável. Quanto mais próximo de 1 for o valor de $1/n$, mais favorável é a adsorção, ou seja, o adsorvato possui maior afinidade pela matriz adsorvente.

A isoterma de Langmuir também pode ser avaliada em termos de um fator de separação adimensional ou parâmetro de equilíbrio, R_L , definido pela equação 10 que possibilita avaliar a forma da isoterma conforme mostra a tabela 16.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L Q_{\max}}$$

Equação

10

Onde:

 K_L = Constante de adsorção de Langmuir Q_{\max} = quantidade máxima de adsorção na monocamada

TABELA 16: Fator de separação e tipo de isoterma referente ao modelo de Langmuir

Fator de separação R_L	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Os ajustes lineares para os modelos de Langmuir e Freundlich se encontram ilustrados nas figuras 44 e 45. A tabela 17 resume os principais parâmetros determinados por estes ajustes lineares.

TABELA 17: Parâmetros obtidos segundo os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich para a adsorção dos corantes turquesa remazol e azul remazol em relação ao adsorvente mesocarpo de coco verde em diferentes temperaturas

Parâmetros Calculados	Langmuir			Freundlich			
	Γ_{\max} mg.g^{-1}	K_{ads} L.mg^{-1}	R^2	n g.L^{-1}	K mg.g^{-1}	R^2	
Turquesa	10 °C	51,31	0,025	0,9969	0,415	9,597	0,9471
	20 °C	53,53	0,028	0,9953	0,404	9,736	0,9412
	30 °C	56,08	0,036	0,9938	0,360	8,359	0,9443
	40 °C	59,24	0,037	0,9961	0,390	7,321	0,9450
	50 °C	61,61	0,047	0,9958	0,383	6,573	0,9286
Azul	10 °C	89,85	0,059	0,9871	2,108	0,026	0,8502
	20 °C	88,11	0,060	0,9891	2,165	0,017	0,9107
	30 °C	90,25	0,047	0,9852	2,045	0,004	0,8809

40 °C	89,85	0,042	0,9919	1,923	0,008	0,8917
50 °C	89,05	0,037	0,9945	1,963	0,005	0,9018

Analisando os dados referentes à tabela anterior, os resultados sugerem uma melhor adequação ao modelo de adsorção segundo a equação de Langmuir, enfatizado pelo coeficiente de regressão linear próximo de 1. Neste caso, os resultados evidenciam uma adsorção cuja interação entre o adsorvato turquesa remazol e o mesocarpo de coco verde é de natureza química.

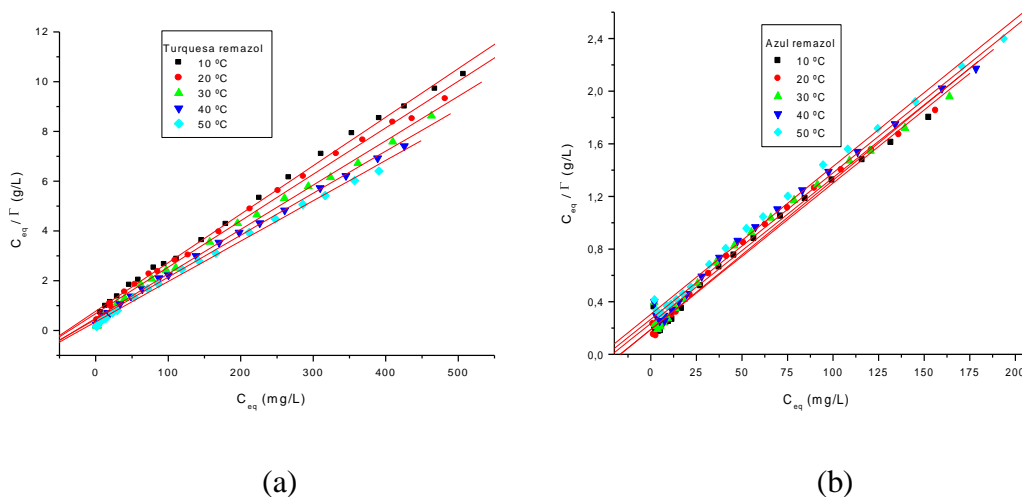


FIGURA 44: Isotermas de adsorção de Langmuir para a adsorção dos corantes: (a) turquesa remazol e (b) azul remazol, em mesocarpo de coco verde.

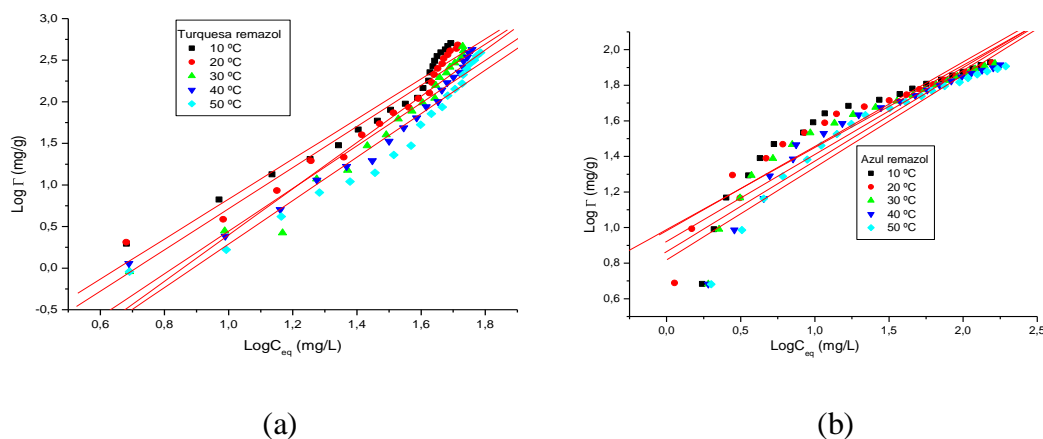


FIGURA 45: Isotermas de adsorção de Freundlich para a adsorção dos

corantes: (a) turquesa remazol e (b) azul remazol, em mesocarpo de coco verde.

A tabela anterior ilustra as quantidades máximas adsorvidas segundo o modelo de Langmuir. A partir destes valores é possível calcular a eficiência de remoção para os dois corantes em estudo, dado que a quantidade máxima possível seria de 100 mg.g⁻¹, correspondente a uma concentração de 1000 mg.L⁻¹ em 0,1000 g de adsorvente.

A tabela 18 ilustra as respectivas eficiências de remoção para os dois sistemas estudados. Nota-se que obteve-se um máximo de 60,95 % de remoção a 10 °C para o corante turquesa remazol e 84,75 % de remoção a 50 °C para o corante azul remazol.

TABELA 18: Eficiência de remoção dos corantes turquesa remazol e azul remazol em relação ao adsorvente mesocarpo de coco verde em diferentes temperaturas

T °C	Turquesa remazol % de remoção	Azul remazol % de remoção
10	49,27	84,75
20	51,79	84,37
30	53,69	83,62
40	57,41	82,17
50	60,95	80,64

A tabela 19 ilustra uma comparação com dados reportados na literatura para estes mesmos corantes adsorvidos em diferentes matrizes. Nota-se que para o corante turquesa remazol foram removidos 56,08 mg.g⁻¹, sendo que CHAVES [40] obteve uma maior eficiência de remoção para este adsorvato utilizando quitosana não modificada (Qt), quitosana modificada com pirocatecol ((Qt-P) e quitosana modificada com óleo de girassol (Qt-G) sendo removido respectivamente, 175,42, 245,10 e 267,38 mg.g⁻¹. Em relação ao corante azul remazol foram removidos 90,25 mg.g⁻¹, sendo que CHAVES [40] também investigou a remoção deste mesmo adsorvato obtendo também uma maior eficiência de remoção utilizando os mesmos adsorvente citados anteriormente: quitosana não modificada (Qt), quitosana modificada com pirocatecol ((Qt-P) e

quitosana modificada com óleo de girassol (Qt-G) sendo removido respectivamente, 952,38, 909,01 e 919,05 mg.g⁻¹.

No entanto, ressalta-se que para uma possível aplicação em escala industrial, a capacidade de remoção não é o fator único decisivo, sendo que outros fatores tais como disponibilidade da matéria prima e custo de produção consistem em fatores importantes para uma aplicação em larga escala. Neste caso, a viabilidade de aplicação será função da relação custo/benefício, e portanto, o mesocarpo de coco verde é uma alternativa bastante viável.

TABELA 19: Parâmetros de equilíbrio calculados de acordo com o modelo de Langmuir reportados na literatura em relação à adsorção em diferentes adsorventes para os corantes turquesa remazol e azul remazol e outros.

Ref	Ads.	Corante	Modelo de Langmuir				
			T ° C	$\Gamma_{\text{máx}}$ mg.g ⁻¹	Kads L.mg ⁻¹	pH	R ²
[46]	Qt	Turquesa	28	175,42	0,1754	6,0	0,9958
[46]	Qt-P	Turquesa	28	245,10	0,1854	6,0	0,9958
[46]	Qt-G	Turquesa	28	267,38	0,0520	6,0	0,9903
[60]	MCV	Turquesa	25	14,06	0,0598	3,0	0,9920
Este trabalho	MCV	Turquesa	30	56,08	0,036	2,0	0,9938
[46]	Qt	Azul	28	952,38	0,0754	6,0	0,9998
[46]	Qt-P	Azul	28	909,01	0,0884	6,0	0,9993
[46]	Qt-G	Azul	28	919,05	0,0871	6,0	0,9994
[60]	MCV	Azul	25	14,03	0,0685	3,0	0,9970
Este trabalho	MCV	Azul	30	90,25	0,047	2,0	0,9852
[62]	MCV	AM	30	70,92	0,029	~7,0	0,9999
[5]	MCVA	RBB	30	2,93	0,26	4,0	0,9953

Qt = Quitosana não modificada; Qt-P = Quitosana modificada com pirocatecol; Qt-G = Quitosana modificada com óleo de girassol; MCV = Mesocarpo de coco verde; MCVA = Mesocarpo de coco verde tratado com albumina; AM = Azul de metileno; RBB = Remazol black B.

A tabela 20 resume os valores correspondentes de R_L para a adsorção segundo o modelo de Langmuir. Nota-se que as isotermas para os processos adsorptivos dos corantes em estudo demonstraram-se isotermas favoráveis nas faixas de

temperaturas estudadas, assim sendo, sugere-se que o respectivo adsorvato possui considerável afinidade pela matriz adsorvente.

TABELA 20: Valores correspondentes ao fator de separação e tipo de isoterma para a adsorção dos corantes turquesa remazol e azul remazol em mesocarpo de coco verde

Temperatura °C	Fator de separação R_L		Tipo de Isoterma
	Turquesa remazol	Azul remazol	
10	0,436	0,158	Favorável
20	0,403	0,159	Favorável
30	0,331	0,190	Favorável
40	0,312	0,211	Favorável
50	0,256	0,234	Favorável

5.12 Estudo termodinâmico

Os processos de adsorção dos corantes turquesa remazol e azul remazol sobre mesocarpo de coco verde também foram estudados em relação aos parâmetros termodinâmicos. Assim sendo, determinou-se variações de energia livre (ΔG°), entalpia de adsorção (ΔH°) e entropia (ΔS°). As equações 11, 12 e 13 foram utilizadas para os referidos cálculos termodinâmicos [88].

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad \text{Equação 11}$$

$$\text{Log } K_{\text{eq}} = \frac{-\Delta H^\circ}{2,303 R \cdot T} + \frac{\Delta S^\circ}{2,303 \cdot R} \quad \text{Equação 12}$$

$$K = \frac{Q_e}{Q_e^{\text{max}} - Q_e} \frac{1}{C_{\text{eq}}} \quad \text{Equação 13}$$

Nas equações citadas, C_{eq} representa a concentração do corante presente na solução em equilíbrio (mol.L^{-1}), Q_e representa a quantidade de corante adsorvida (mol.g^{-1}), $Q_e^{\text{Máx}}$ representa a quantidade máxima de corante adsorvida (mol.g^{-1}), T é a temperatura termodinâmica da solução (K) e R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Nota-se claramente que se plotarmos um gráfico de $\log K_{eq}$, onde versus o inverso da temperatura termodinâmica será obtido um gráfico linear cujo coeficiente angular será igual a $-\Delta H^\circ/2,303.R$ e um coeficiente linear igual a $\Delta S^\circ/2,303.R$. Uma vez obtidos os valores de ΔH° e ΔS° para o processo de adsorção, é possível o cálculo da energia livre ΔG° . Estes parâmetros foram calculados em relação à adsorção dos corantes turquesa remazol e azul remazol, sendo a constante K_{eq} a constante média em cada isoterma de adsorção para os dois corantes analisados. Para o cálculo da constante K_{eq} média, excluíram-se os três primeiros pontos e os quatro últimos pontos de cada isoterma, isto devido a alta dispersão dos valores de K .

Os valores termodinâmicos calculados se encontram listados na tabela 21. A figura 46 ilustra o comportamento linear segundo o gráfico de Van't Hoff para estes mesmos sistemas. A figura 47 ilustra o comportamento da energia de Gibbs em função da temperatura termodinâmica.

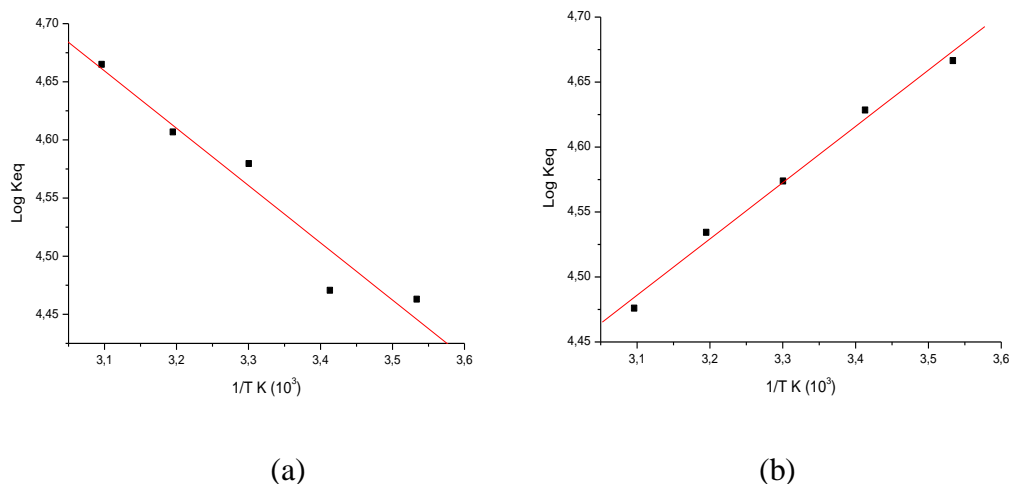


FIGURA 46: Gráfico de Van't Hoff referente à adsorção dos corantes (a) turquesa remazol e (b) azul remazol.

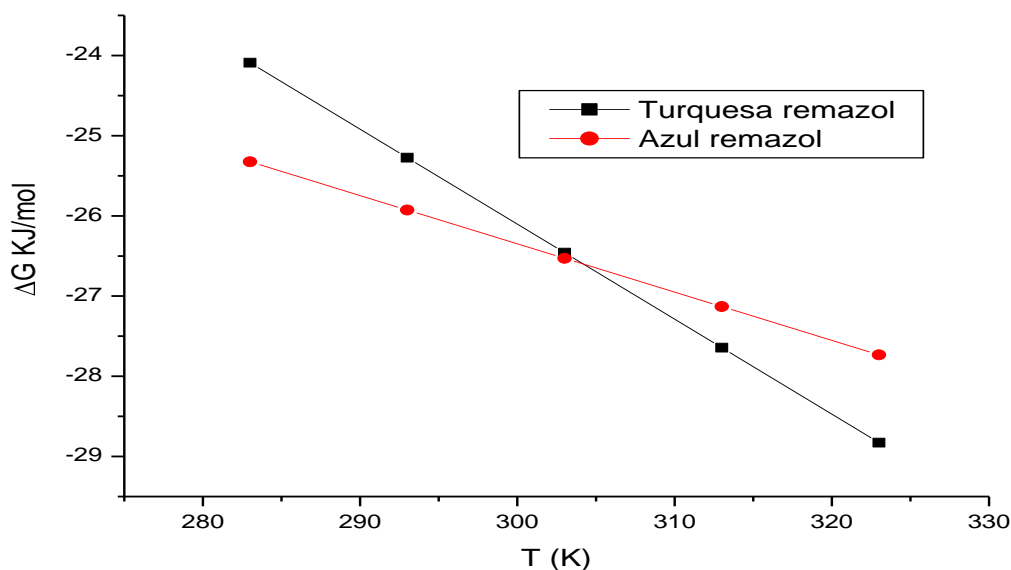


FIGURA 47: Gráfico da variação da energia de Gibbs em função da temperatura termodinâmica referente à adsorção dos corantes turquesa remazol e azul remazol.

TABELA 21: Valores correspondentes aos parâmetros termodinâmicos em relação à adsorção dos corantes turquesa remazol e azul remazol em mesocarpo de coco verde.

Temperatura (K)	Corante turquesa remazol				
	Ke (L.mol ⁻¹ 10 ⁴)	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)	ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	R
283	2,9043	-24,089	9,4311	118,449	-0,9689
293	2,9559	-25,274			
303	3,7993	-26,458			
313	4,0448	-27,643			
323	4,6235	-28,827			
Temperatura (K)	Corante azul remazol				
	Ke (L.mol ⁻¹ 10 ⁴)	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)	ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	R
283	4,6398	-25,325	- 8,2913	60,191	0,9902
293	4,2510	-25,927			
303	3,7486	-26,529			
313	3,4229	-27,131			
323	2,9926	-27,732			

O valor de ΔG indica a espontaneidade do processo de adsorção e seu valor negativo para o processo de adsorção dos dois corantes investigados implica dizer que a adsorção é espontânea para ambos. Esta espontaneidade é ilustrada na figura 47 na qual sugere uma grande dependência da espontaneidade com a temperatura.

Nota-se que para o turquesa remazol há uma diminuição na energia de Gibbs com o aumento da temperatura. Este fato é justificado em função da natureza endotérmica ($\Delta H^\circ = 9,4311 \text{ kJ.mol}^{-1}$) com aumento de desordem ($\Delta S^\circ = 118,449 \text{ J.mol}^{-1}$) no sistema, ou seja, entalpia e entropia positivas, logo, pela equação 11 temos que a energia livre diminui com o aumento da temperatura termodinâmica. Neste caso é notável que o aumento da temperatura contribua fortemente para a quebra da esfera de hidratação da molécula do corante e do adsorvente. Um outro fator a ser considerado é o aumento de mobilidade do adsorvato com o aumento da temperatura uma vez que a molécula do corante turquesa remazol é bastante volumosa.

No caso da adsorção do azul remazol a adsorção é exotérmica ($\Delta H^\circ = -8,2913 \text{ kJ.mol}^{-1}$) com aumento da desordem do sistema ($\Delta S^\circ = 60,191 \text{ J.mol}^{-1}$). Assim sendo, pela equação 11 temos que a energia livre também diminui com o aumento da temperatura termodinâmica.

A entropia analisa a desorganização na interface adsorvente/adsorvato. Valores positivos de ΔS para a adsorção do turquesa remazol e azul remazol podem ser atribuído ao fato de que cada molécula do corante ao ser adsorvida, libera várias moléculas de água que ou participavam da esfera de solvatação, ou estavam adsorvidas nos sítios ativos do adsorvente. A liberação de mais moléculas para o meio implica em um aumento da desordem do sistema.

CHAVES [46] calculou os parâmetros termodinâmicos para a adsorção dos mesmos corantes utilizados neste estudo utilizando três adsorventes: Quitosana não modificada, quitosana modificada com pirocatecol e quitosana modificada com óleo de girassol. Estes resultados se encontram ilustrados nas tabelas 22 e 23. Se compararmos os resultados obtidos na tabela 21 com os reportados na literatura descritos nas tabelas 22 e 23, nota-se que os processos de adsorção dos corantes turquesa remazol e azul remazol em mesocarpo de coco verde demonstraram-se mais espontâneos. Para a adsorção do turquesa remazol houve uma menor absorção de calor e menor grau de desordem do sistema. Para a adsorção do azul remazol houve menos calor liberado e uma maior variação entrópica em relação aos sistemas reportados por CHAVES [46].

TABELA 22: Valores correspondentes aos parâmetros termodinâmicos em relação à adsorção do corante turquesa remazol em quitosana não modificada, quitosana modificada com pirocatecol e quitosana modificada com óleo de girassol.

Temperatura (K)	Adsorção do corante turquesa em Qt				
	K_e	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)	ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	R^2
288	49,000	-9,320			
293	60,069	-9,978			
298	77,431	-10,778	+47,075	+195,018	0,9890
303	108,589	-11,811			
308	180,818	-13,312			
Adsorção do corante turquesa em Qt-P					
288	16,391	-6,697			
293	20,053	-7,304			
298	25,667	-8,040	+44,537	+177,202	0,9926
303	35,364	-8,982			
308	56,143	-10,314			
Adsorção do corante turquesa em Qt-G					
303	20,053	-7,555			
308	25,667	-8,312			
313	35,364	-9,281	+32,762	+133,568	0,9894
318	42,478	-9,914			
328	53,054	-10,832			

Qt = Quitosana não modificada; Qt-P = Quitosana modificada com pirocatecol; Qt-G = Quitosana modificada com óleo de girassol.

TABELA 23: Valores correspondentes aos parâmetros termodinâmicos em relação à adsorção do corante azul remazol em quitosana não modificada, quitosana modificada com pirocatecol e quitosana modificada com óleo de girassol.

Temperatura (K)	Adsorção do corante azul em Qt				
	K_e	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)	ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	R^2
288	16,109	-6,656			
308	6,788	-4,905			
313	3,720	-3,419	-44,304	-129,99	0,9897
318	3,089	-2,982			
328	2,607	-2,613			
Adsorção do corante azul em Qt-P					
299	14,408	-6,633			
308	7,282	-5,085			
313	4,663	-4,007	-56,622	-167,429	0,9965
318	3,507	-3,318			
323	2,743	-2,710			
Adsorção do corante azul em Qt-G					
303	4,534	-3,808			
308	4,095	-3,610			
313	3,720	-3,419	-18,948	-49,875	0,9927
318	3,089	-2,982			
328	2,607	-2,613			

Qt = Quitosana não modificada; Qt-P = Quitosana modificada com pirocatecol; Qt-G = Quitosana modificada com óleo de girassol.

5.13 Dessorção do corante

A dessorção dos corantes turquesa remazol e azul remazol consistiram na remoção destas espécies em relação ao mesocarpo de coco verde através de equilíbrio de protonação ácido-base. Uma vez que os respectivos corantes são adsorvidos em meio ácido, a mudança deste ambiente para um meio alcalino propiciou a recuperação dos referidos adsorvatos. As concentrações finais foram calculadas utilizando como parâmetros as curvas analíticas em pH 8,0 ilustradas na figura 48.

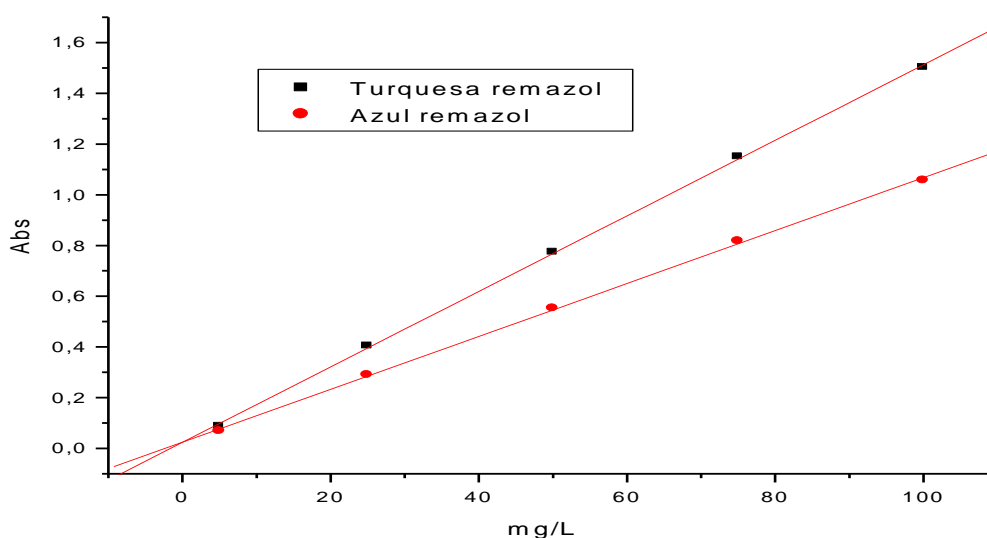


FIGURA 48: Curvas analíticas para os corantes turquesa remazol e azul remazol em meio alcalino, pH = 8,0; C = 5 a 100 mg.L⁻¹, t = 27 ± 0,1 °C; turquesa remazol: Y = 0,0149.X + 0,0236; azul remazol: Y = 0,0104.X + 0,0247

Para efeitos de cálculos, considera-se que as quantidades adsorvidas na superfície dos sólidos utilizados nas análises de dessorção foram 53,69 e 83,62 mg.g⁻¹ para os corantes turquesa remazol e azul remazol, respectivamente. Estes valores foram obtidos a partir do contato de amostras de 1,5 g de mesocarpo de coco verde com 150 mL de solução de 1000 mg.L⁻¹ de cada corante, durante o intervalo de 180 minutos a 30 °C. Estas quantidades adsorvidas estão explícitas nas isotermas ilustradas anteriormente nas figuras 42 e 43.

A figura 49 ilustra a variação da absorbância em função do tempo para a dessorção dos corantes azul remazol e turquesa remazol. As figuras 50 e 51 mostram

respectivamente as quantidades desorvidas calculadas de acordo com a equação 14 e percentagem de remoção em função do tempo de contato para a desorção dos dois corantes em relação ao mesocarpo de coco verde.

$$Q_{des.} = \frac{C_{de}}{C_{ad}} 100$$

Equação

14

Onde C_{de} = Concentração da espécie desorvida

C_{ad} = Concentração da espécie adsorvida

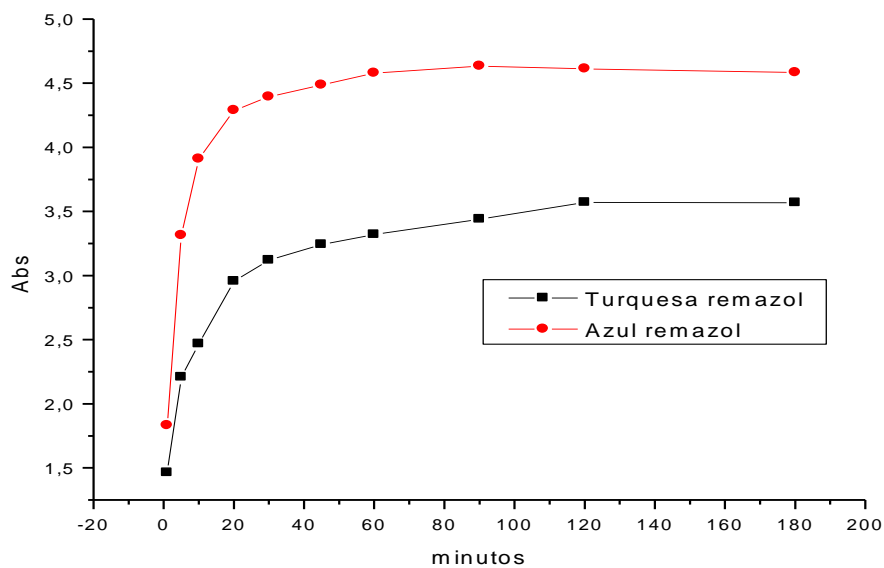


FIGURA 49: Absorbância em função do tempo de contato na desorção dos corantes turquesa remazol e azul remazol em meio alcalino, pH = 8,0; t = 1 a 180 minutos, t = 27 ± 0,1 °C.

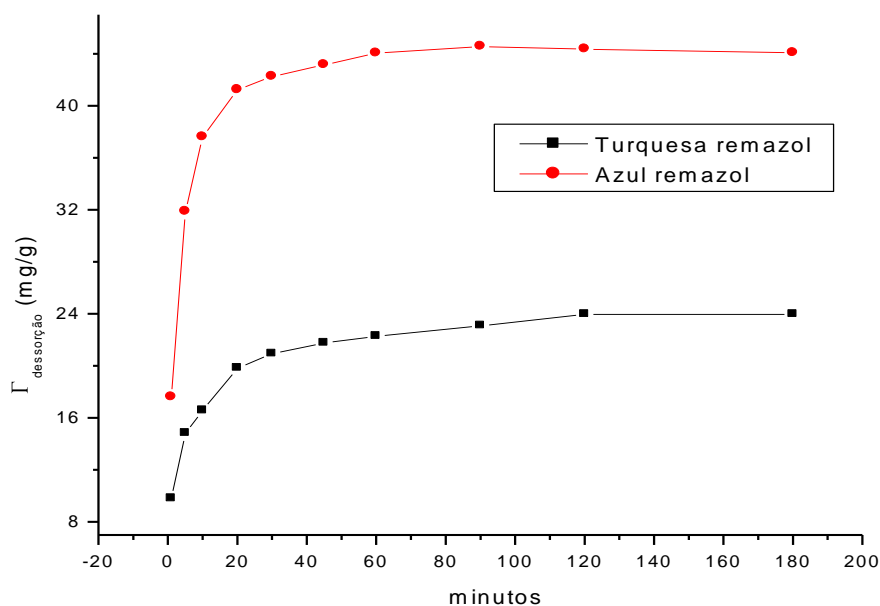


FIGURA 50: Quantidade desorvida em função do tempo de contato na desorção dos corantes turquesa remazol e azul remazol em meio alcalino, pH = 8,0; t = 1 a 180 minutos, t = 27 ± 0,1 °C.

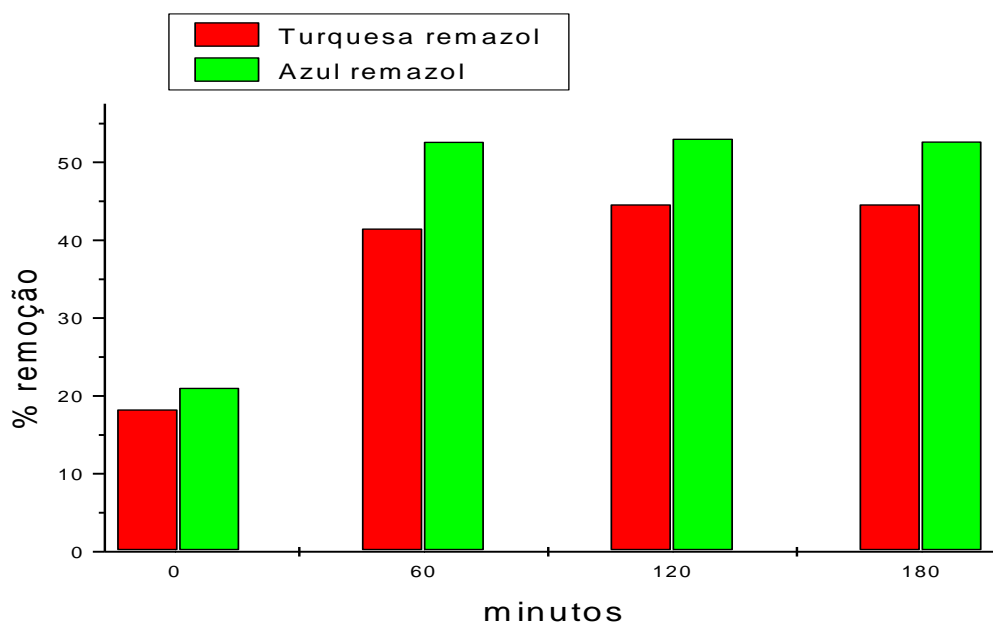


FIGURA 51: Percentagem desorvida em função do tempo de contato na desorção dos corantes turquesa remazol e azul remazol em meio alcalino, pH = 8,0; t = 1 a 180 minutos, t = 27 ± 0,1 °C.

Observa-se que é necessário um tempo mínimo de 1 hora para que o sistema entre em equilíbrio, sendo que a quantidade de corante dessorvida é de aproximadamente 41,5 % para o turquesa remazol e de 52,5 % para o azul remazol. Este estudo é de fundamental interesse uma vez que após a adsorção em mesocarpo de coco verde, é possível recuperar parte dos corantes que seriam descartados no meio e talvez reintroduzi-los no processo industrial têxtil. Em relação à literatura investigada verificou-se que estudos de recuperação dos adsorvatos em mesocarpo de coco verde não foram registrados, sendo portanto, um ótimo campo de investigação

Capítulo 6



CONCLUSÃO

6.0 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi investigada a potencialidade do mesocarpo de coco verde atuando como adsorvente para a adsorção dos corantes têxteis turquesa remazol e azul remazol. O mesocarpo de coco verde surge como uma alternativa econômica frente aos adsorventes comerciais que geralmente possuem alto custo associado à produção, principalmente carvões ativados. Outra vantagem que merece destaque é o fato deste adsorvente ser um material renovável e abundantemente disponível. Assim sendo, a aplicação deste resíduo na remoção de corantes têxteis é de grande interesse ambiental.

Os resultados obtidos nos experimentos de sorção dos corantes turquesa remazol e azul remazol em relação à matriz mesocarpo de coco verde nos permitem concluir que:

- Com relação aos dados cinéticos, verificou-se que o processo de adsorção dos dois corantes segue um mecanismo de segunda ordem, cujas isotermas de adsorções são compatíveis com o modelo de Langmuir, ou seja, sugere-se uma adsorção química dos corantes em relação ao mesocarpo de coco verde.
- Estudos termodinâmicos confirmaram a espontaneidade dos processos de adsorções com variação positiva de entropia, ou seja, aumento da desordem. A adsorção do corante turquesa remazol foi endotérmica e a do azul remazol foi exotérmica.
- Estudos de dessorção mostraram que é possível recuperar o corante quando adsorvido no mesocarpo de coco verde. Tal recuperação ocorre em função do pH alcalino sendo que em pH 8,0 obteve-se aproximadamente 41,5 % de recuperação para o turquesa remazol e 52,5 % para o azul remazol.

Capítulo 7



**SUGESTÕES PARA
TRABALHOS FUTUROS**

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após o estudo realizado em relação à adsorção dos corantes turquesa remazol e azul remazol utilizando como adsorvente o mesocarpo de coco verde, ressalta-se a importância de se realizar um estudo ainda mais amplo, haja vista a potencialidade e disponibilidade deste material em relação à aplicação na remoção de contaminantes de águas. Assim sendo, podemos citar como matéria de investigação:

- Estudo das condições ótimas para adsorção, no sentido de se maximizar a remoção de adsorvatos em meio aquoso.
- Aplicação da matriz em amostras reais, tanto em sistemas de fluxo, como em batelada;
- Aplicar o mesocarpo de coco verde como adsorventes para outros corantes têxteis.
- Verificar possíveis modificações de caráter químico ou físico com relação ao mesocarpo no intuito de maximizar os sítios de adsorção, e conseqüentemente, a eficiência de adsorção.



REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

-
- 1 – AYDIN, H.; BULUT, Y.; YERLIKAYA, Ç. Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents. **Journal of Environmental Management**, 87, 37–45, 2008.
- 2 – GUPTA, V.K.;SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management**, 90, 2313–2342, 2009.
- 3 – DALLAGO, Rogério. Marcos; SMANIOTTO, Alessandra; OLIVEIRA, Luis Carlos Alves de. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, 28, 3, 433 – 437, 2005.
- 4 – ZANONI, Maria Valnice Boldrin; CARNEIRO, Patrícia Alves. O descarte dos corantes têxteis. **Ciência Hoje**, 29, 174, 61-64, 2001.
- 5 – LEAL, Carla Cristiane Andrade. **Avaliação da remoção do corante Remazol Black B em efluentes têxteis utilizando como adsorvente o mesocarpo do coco verde**. 2003. 73 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal do Pernambuco, Pernambuco.
- 6 – GARG, V. K.; KUMAR, Rakesh; GUPTA, Renuka. Removal of malachite green dye from aqueous solution by adsorption using agro-industry waste: a case study of *Prosopis Cinerária*. **Dyes and Pigments** 62, 1-10, 2004.
- 7 - BERTAZZOLI, Rodnei; PELEGRINI, Ronaldo; Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. **Química Nova**, 25, 3, 477-482, 2002.
- 8 – ARAMI, Moktar; LIMAEE, Nargess Yousefi; MAHMOODI, Niyaz Mohammad; TABRIZI, Nooshin Salman. Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by soy meal hull. **Journal of Hazardous Materials**, B 135, 171-179, 2006.
- 9 - SALEM, I. A.; EL-MAAZAWI, M. S. Kinetics and mechanism of color removal of methylene blue with hydrogen peroxide catalysed by some supported alumina surfaces. **Chemosphere**, 41, 1173 – 1180, 2000.
- 10 – LOURENÇO, Nídia D.; NOVAIS, Júlio M. Kinetic studies of reactive azo dye decolorization in anaerobic/aerobic sequencing batch reactors. **Biotechnol. Lett.**, 28, 733-739, 2006.
- 11 - FREIRE, Renato S.; PEREIRA, Wellington S. Ferro zero: Uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Química Nova** 28, 1, 130-136, 2005.
- 12 - PERALTA-ZAMORA, Patrício; SOUZA, Cláudio Roberto Lima de. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. **Química Nova**, 28, 2, 226-228, 2005.

13 - TORRADES, Francese; NÚÑEZ, Iluis; GARCIA-HORTAL, José Antonio. Study of kinetic parameters related to the decolourization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using fenton and photo-fenton processes. **Dyes and Pigments**, 75, 647-652, 2007.

14 - TREMILIOSI-FILHO, Germano; PASCHOAL, Fabiana Maria Monteiro. Aplicação da tecnologia de eletrofloculação na recuperação do corante índigo Blue a partir de efluentes industriais. **Química Nova**, 28, 5, 766-772, 2005.

15 - MORAES, Sandra Gomes de; FREIRE, Renato Sanches; DURÁN, Nelson. Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes. **Chemosphere**, 40, 369-373, 2000.

16 - SHU, Hung-Yee; CHANG, Ming-Chin. Decolorization effects of six azo dyes by O₃, UV/O₃ and UV/H₂O₂ processes. **Dyes and Pigments**, 65, 25-31, 2005.

17 - STEPHENSON, Robert J.; DUFF, Sheldon J. B. Coagulation and precipitation of a mechanical pulping effluent. Removal of carbon, colour and turbidity. **Water Res.** 30, 4, 781-792, 1996.

18 - VIEIRA, Adriana Pires. **Potencialidades adsorptivas do mesocarpo e epicarpo do coco babaçu frente a corantes da indústria têxtil.** 2007. Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de licenciado e bacharel em química. Universidade Federal do Maranhão. São Luis, 2007.

19 - JÚNIOR, Eden Cavalcanti de Albuquerque. **Carvão ativado do mesocarpo do coco verde – produção, otimização e aplicação na adsorção do corante remazol black B.** 2002. 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco.

20 – SENTHILKUMAAR, S. KALAAMANI, P.; SUBBURAAM, C. V.; Liquid phase adsorption of crystal violet onto activated carbons derived from male flowers of coconut tree. **Journal of Hazardous Materials**, B 136, 800-808, 2006.

21 - MACEDO, Jeremias de Souza; JÚNIOR, Nivan Bezerra da Costa; ALMEIDA, Luis Eduardo, VIEIRA, Eunice Frago da Silva; CESTARI, Antonio Reinaldo, GIMENEZ, Iara de Fátima; CARREÑO, Neftali Lênin Villarreal; BARRETO, Ledjane Silva. Kinetic and calorimetric study of the adsorption of dyes on mesoporous activated carbon prepared from coconut coir dust. **Journal of Colloid and Interface Science**, 298, 515-522, 2006.

22 – KUMAR, K. VASANTH; SIVANESAN, S. Pseudo second order kinetics and pseudo isotherms for malachite green onto activated carbon: Comparison of linear and non-linear regression methods. **Journal of Hazardous Materials**, B 136, 721-726, 2006.

23 - NIGAM, Poonam; ROBINSON Tim, MCMULLAN Geoff, MARCHANT Roger. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, 77, 247-255, 2001.

24 - PENHA, Rosiane Silva. Casca de arroz para adsorvente para íons de metais pesados: Caracterização e modificação química. 2008. 105 f. Dissertação (Mestrado em química analítica). Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Maranhão, Maranhão.

25 OLIVEIRA, C. C. Neves de. **Estudos de equilíbrio e modelagem cinética de adsorção de corante têxtil remazol black B sobre bagaço da cana de açúcar e carvão ativado.** 2003, Dissertação (Mestrado em Química). Pernambuco.

26 – BONAM, A. A.; KOROISHI, E. T. e SILCA, C. F.; Remoção de corantes reativos de efluentes de indústrias têxteis utilizando diferentes adsorventes. **Anais do III encontro brasileiro sobre adsorção (Recife – PE)**, 217–221, 2002.

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

28 - AIROLD, Cláudio; VIEIRA, Adriana Pires; SANTANA, Sirlane Aparecida Abreu; BEZERRA, Cícero Wellington Brito; SILVA, Hildo Antonio dos Santos, CHAVES, José Alberto Pestana; FILHO, Edson C. da Silva. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. **Journal of Hazardous Materials**, 166, 1272–1278, 2009.

29 – SOUSA, Francisco W.; MOREIRA, Sarah A.; OLIVEIRA, André G.; CAVALCANTE, Rivelino M.; NASCIMENTO, Ronaldo F.; ROSA, Morsyleide F. Uso da casca de coco verde como adsorbente na remoção de metais tóxicos. **Química Nova**, 30, 5, 1153-1157, 2007.

30 - PASSOS, Paulo Roberto de Assis. **Destinação sustentável de cascas de coco (Cocos nucifera) verde: Obtenção de telhas e chapas de partículas.** Tese (Doutorado em ciências em planejamento energético) 2005. 186 f. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

31 - SOUSA, Francisco Wagner. **Adsorção de metais tóxicos em efluente aquoso usando pó da casca do coco verde tratado.** 2007. 125 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil-Saneamento Ambiental). Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Ceará.

32 - SENHORAS, Elói Martins. **Estratégias de uma agenda para a cadeia Agroindustrial do coco: Transformando a ameaça dos resíduos em oportunidades eco-eficientes.** 2003. Trabalho de Conclusão de Curso. Instituto de economia, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

33 – NETO, Miguel Ferreira; Gheyi Hans R., HOLANDA, José S. de; MEDEIROS, José F. de; FERNANDES, Pedro D. Qualidade do fruto verde de coqueiro em função da irrigação com água salina. **Revista brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. 6, 1, 69-75, 2002.

34 - TOREM, M. L.; PINO, G. H.; MESQUITA, L. M. S.; Pinto, G. A. S.; **Miner. Eng.** 19, 380, 2006.

-
- 35 - SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S.; **J. Colloid Interface Sci.** 279, 307, 2004.
- 36 - CARRIJO, O. A; LIZ, R. S.; MAKISHIMA, N. Fibra da casca do coco verde como substrato agrícola. **Horticultura Brasileira.** 20, 4, 533-535, 2002.
- 37 - MELO, Cristiane. **Remoção de cor de efluente de tinturaria em leito poroso.** 2007. 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.
- 38 - MORAES, S. G. **Processo fotocatalítico combinado com sistemas biológicos no tratamento de efluentes têxteis.** Tese (Doutorado), 1999, 141 f. Instituto de Química, Unicamp, Campinas SP.
- 39 - LITTER, Marta I.; CISNEROS, Rosário López; ESPINOZA, Abel Gutarra. Photodegradation of an azo dye of the textile industry. **Chemosphere**, 48, 393-399, 2002.
- 40 - GUARATINI, Cláudia C. I.; ZANONI, Maria Valnice B. Corantes Têxteis (Revisão). **Química Nova.** 23, 1, 71-78, 2000.
- 41 - OSUGI, Marly E.; CARNEIRO, Patrícia A.; ZANONI, Maria Valnice B. Determination of the Phthalocyanine Textile Dye, Reactive Turquoise Blue, by Electrochemical Techniques. **J. Braz. Chem. Soc.** 14, 4, 660-665, 2003.
- 42 - DEMIRBAS, E.; KOBYA, M.; KARAGOZOGLU, B.; TASDEMIR, M. The adsorption of basic dye (Astrazon Blue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon: Kinetic and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials.** 147, 297-306, 2007.
- 43 - ADAMSON, A . W.; **Physical Chemistry of Surfaces;** A Wiley Interscience Publication, fifth edition, California, 1990.
- 44 - ATKINS, P. W.; **Físico-Química,** volume 3, sexta edição, LTC-Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 1999.
- 45 - PENHA, Fábio Garcia; SPIER, Vivian Cristina; DEBACHER, Nito Ângelo. Adsorção de xantatos sobre pirita. **Química Nova,** 24, 5, 612-615, 2001.
- 46 - CHAVES, José Alberto Pestana. **Adsorção de corantes têxteis sobre quitosana condições, modelagem e otimização.** Tese (Doutorado em Química Analítica). 2009. 96 f. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, Paraíba.
- 47 - FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. Ramos. **Catálise heterogênea.** Ed. da Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa, Janeiro - 1989
- 48 - BARROW, G. M. **Química física.** Ed Reverté, Barcelona, 1976. vol 2., 839 p

- 49 – FIGARO, S.; AVRIL, J. P.; BROUERS, F.; OUENSANGA, A.; GASPARD, S. Adsorption studies of molasse's wastewaters on activated carbon: Modelling with a new fractal kinetic equation and evaluation of kinetic models. **Journal of Hazardous Materials**. 161, 649-656, 2009.
- 50 – ISMADJI, Suryadi; FEBRIANTO, Jonathan; KOSASIH, Aline Natasia; SUNARSO, Jaka; YI-HSU, Ju; INDRASWATI, Nani. Equilibrium and Kinetic studies in adsorption of heavy metais using biosorbent: A summary of recent studies (Review). **Journal of Hazardous Materials**, 162, 616–645, 2009.
- 51 - HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**. 70, 115-124, 1998.
- 52 – VIEIRA, Adriana Pires. **Mesocarpo do coco babaçu modificado com anidridos orgânicos como removedores de íons cobre em efluentes e em aguardentes de cana de açúcar**. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). 2009. Universidade Federal do Maranhão. Maranhão.
- 53 – CAMBUIM, karina beltrão. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com H₃PO₄ e fisicamente com vapor d'água: Produção, caracterização e aplicações**. 2009. 139 f. Tese (Doutorado em química analítica). Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, Paraíba
- 54 - GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D.; **Journal. Chem. Soc.** 3973, 1960
- 55 – FALONE, Sandra Zago; VIEIRA, Eny Maria. Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. **Química Nova**. 27, 6, 849-854, 2004.
- 56 - LIMA, Ilauro de Souza. **Quitosanas e quitosanas química e morfologicamente modificadas com anidrido succínico-propriedades, adsorção e termoquímica**. 2005. 145f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.
- 57 - OLIVEIRA, Andrea Sales de. **Novos agentes sililantes aplicáveis em imobilização, processo sol-gel, flossilicato e termoquímica de interação**. 2006. 95f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo
- 58 – BHATTACHARYYA, Krishna; SHARMA, Arunina. Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption on neem (Azadirachta índica). **Dyes and Pigments**. 65, 51-59, 2005.
- 59 - BHATTACHARYYA, Krishna; SHARMA, Arunina. Adsorption characteristics of the dyes, brilliant green, on neem leaf powder. **Dyes and Pigments**. 57, 211-222, 2003.
- 60 - SANTOS, Delzianny Oliveira. **Mesocarpo do coco verde: caracterização e potencialidade de adsorção frente a corantes da indústria têxtil**. Trabalho de

Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de química industrial. Universidade Federal do Maranhão. São Luis, 2009.

61 - ASSUNÇÃO, Aliana Cristine Fonseca. **Estudo da capacidade de adsorção do coco verde da praia frente aos corantes, cristal violeta e azul de metileno.** 2008. Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de licenciado em química. Universidade Federal do Maranhão. São Luis, 2008.

62 - HAMEED, B.H.; MAHMOUD, D.K.; AHMAD, A.L. Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (Cocos nucifera) bunch waste. **Journal of Hazardous Materials.** 158, 65–72, 2008.

63 - TAN, I.A.W.; Ahmad, A. L.; HAMEED, B.H. Optimization of preparation conditions for activated carbons from coconut husk using response surface methodology. **Chemical Engineering Journal,** 137, 462–470, 2008.

64 - TAN, I.A.W.; AHMAD, A.L; HAMEED, B.H. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Hazardous Materials,** 154, 337–346, 2008.

65 - SHARMA, Yogesh C.; UMA; UPADHYAY, Siddh N. Removal of a Cationic Dye from Wastewaters by Adsorption on Activated Carbon Developed from Coconut Coir. **Energy & Fuels.** 23, 2983–2988, 2009.

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

67 - JAIN, Rajeev; SHRIVASTAVA, Meenakshi. Adsorptive studies of hazardous dye Tropaeoline 000 from an aqueous phase on to coconut-husk. **Journal of Hazardous Materials.** 158, 549–556, 2008.

68 - HAMEED, B.H.; AHMAD, A. L.; TAN, I.A.W. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon. **Chemical Engineering Journal,** 144, 235–244, 2008.

69 - DIN, Azam T. Mohd; HAMEED, B.H.; AHMAD, Abdul L. Batch adsorption of phenol onto physiochemical-activated coconut shell. **Journal of Hazardous Materials.** 161, 1522–1529, 2009.

70 - PHAN, Ngoc Hoa; RIO, Sebastien; FAUR, Catherine; COQ, Laurence Le; CLOIREC, Pierre Le; NGUYEN, Thanh Hong. Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications. **Carbon.** 44, 2569–2577, 2006.

71 - NOGUEIRA, Maria Ionete C.; NASCIMENTO, Ronaldo F.; AGUIAR, Suzana O.; BUARQUE, Hugo L. B.; ARAÚJO, Rinaldo S. Adsorção de fenol e nitrofenóis em solução aquosa usando bagaço da casca de coco como adsorvente. II congresso de pesquisa e inovação da rede norte nordeste de educação tecnológica. **Resumo científico.** João Pessoa, Paraíba, 2007.

72 - SURESHKUMAR, M.V; NAMASIVAYAM, C. Adsorption behavior of Direct Red 12B and Rhodamine B from water onto surfactant-modified coconut coir pith **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.** 317, 277–283, 2008.

73 - FERNANDES, Fabiana Lopes. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com ZnCl₂ e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto.** 2008. 116 f. Tese (Doutorado em química analítica). Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, Paraíba.

74 - PREGNOLATO, W.; PREGNOLATO, N. P. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz: métodos químicos e físicos para análise de alimentos.** 3 Ed. São Paulo, 1985.

75 - CARVALHO, H. H.; JONG, E. V. **Alimentos: métodos físicos e químicos de análises.** Porto Alegre, Ed. Universidade/UFRGS, 2002

76 - HARRIS, D. C. **Química analítica.** 5 ed. W. H. Freeman and Company, New York, 1999.

77 - ROSA, M. F. e colaboradores. Caracterização do pó da casca de coco verde usado como substrato agrícola. **Comunicado técnico: Embrapa agroindústria tropical.** 54 (2001), 1-6

78 - KÄMPF, A.N.; FERMINO, M.H. Substratos para plantas: a base da produção vegetal em recipientes. **In: Encontro Nacional Sobre Substrato Para Plantas, 2000,** Porto Alegre. Anais. Porto Alegre: Genesis, 2000. 312p.

79 - MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, **Carbon,** 42, 83-94, 2004

80 - SEYE, Omar; CORTEZ, Luis Augusto Barbosa; GÓMEZ, Edgardo Olivares. Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos. **Encontro de Energia no Meio Rural.** Setembro 2006.

81 - MELO, Júlio César Perin de. **Síntese e caracterização de derivados da celulose modificada com anidridos orgânicos – adsorção e termodinâmica de interação com cátions metálicos.** 2007. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade estadual de Campinas. Campinas, São Paulo.

82 - 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

83 - GÖK, Ö.; ÖZCAN, A.; ERDEM, B.; ÖZCAN, A.S., Prediction of the kinetics, equilibrium and thermodynamic parameters of adsorption of copper (II) ions onto 8-hydroxy quinoline immobilized bentonite, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,** 317: 174-185, 2008.

84 - NGAH, W. S. W.; HANAFIAH, M. A. K. M., Adsorption of copper on rubber (*Hevea brasiliensis*) leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, **Biochemical Engineering Journal**, 39: 521, 2007.

85 – FERRERO, F. Dye removal by low cost adsorbents: Hazelnut shells in comparison with wood sawdust. **Journal of Hazardous Materials**. 142, 144–152, 2007

86 – MOUZDAHIR, Y. El.; ELMCHAOURI, A. MAHBOUB, R.; GIL, A.; KORILI, S. A. Adsorption of Methylene blue from aqueous solutions on a Moroccan clay. **J. Chem. Eng.** 52, 1621-1625, 2007..

87 – MALIK, P. K. Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics. **Journal of Hazardous Materials**. B 113, 81–88, 2004.

88 – CESTARI, Antônio Reinaldo; VIEIRA, Eunice F. S.; VIEIRA, Gláucia S.; COSTA, Luiz P. da; TAVARES, Andréa M. G.; LOH, Watson; AIROLDI, Cláudio. 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.

89 – CHUAN-FU, Liu; RUN-CANG, Sun; MEG-HUA, Qin; AI-PING, Zhang; JUI-LI, Ren; FENG, Xu; JUN, Ye; SHI-BIN, Wu. Chemical modification of ultrasound-pretreated sugarcane bagasse with maleic anhydride. **Industrial Crops and Products**, 26, 212–219, 2007.



APÊNDICES

APÊNDICE A

- ❖ Cinética de adsorção do corante turquesa remazol em mesocarpo de coco verde lavado.

Condições experimentais:

- ✓ pH da solução: 2
- ✓ Massa do adsorvente: 0,1000 g
- ✓ Velocidade de agitação: constante
- ✓ Concentração inicial: 400 mg.L⁻¹

	Tempo (min)	Abs	C _{eq} (mg.L ⁻¹)	Γ (mg.g ⁻¹)
T = 10 °C	1	3,237	245,27	15,48
	5	2,844	215,45	18,45
	10	2,624	198,79	20,12
	20	2,208	167,27	23,27
	30	1,932	146,36	25,36
	45	1,763	133,56	26,64
	60	1,653	125,23	27,48
	90	1,456	110,30	28,97
	120	1,357	102,80	29,72
	180	1,329	100,68	29,93
T = 20 °C	1	3,086	233,79	16,62
	5	2,656	201,21	19,88
	10	2,41	182,58	21,74
	20	1,985	150,38	24,96
	30	1,718	130,15	26,98
	45	1,518	115,00	28,50
	60	1,402	106,21	29,38
	90	1,184	89,70	31,03
	120	1,118	84,70	31,53
	180	1,075	81,44	31,86
T = 30 °C	1	2,874	217,73	18,23
	5	2,554	193,48	20,65

	10	2,278	172,58	22,74
	20	1,828	138,48	26,15
	30	1,586	120,15	27,98
	45	1,327	100,53	29,95
	60	1,164	88,18	31,18
	90	0,932	70,61	32,94
	120	0,884	66,97	33,30
	180	0,835	63,26	33,67
T = 40 °C	1	2,642	200,15	19,98
	5	2,104	159,39	24,06
	10	1,794	135,91	26,41
	20	1,429	108,26	29,17
	30	1,251	94,77	30,52
	45	1,021	77,35	32,26
	60	0,892	67,58	33,24
	90	0,757	57,35	34,26
	120	0,686	51,97	34,80
	180	0,62	46,97	35,30
T = 50 °C	1	2,448	185,45	21,45
	5	2,015	152,65	24,73
	10	1,563	118,41	28,16
	20	1,178	89,24	31,08
	30	0,953	72,20	32,78
	45	0,77	58,33	34,17
	60	0,686	51,97	34,80
	90	0,508	38,49	36,15
	120	0,458	34,70	36,53
	180	0,425	32,20	36,78

C_{eq} = Concentração no equilíbrio

Γ = quantidade adsorvida/g do adsorvente.

APÊNDICE B

❖ Cinética de adsorção do corante azul remazol em mesocarpo de coco verde lavado.

Condições experimentais:

- ✓ pH da solução: 2
- ✓ Massa do adsorvente: 0,1000 g
- ✓ Velocidade de agitação: constante
- ✓ Concentração inicial: 400 mg.L⁻¹

	Tempo (min)	Abs	C _{eq} (mg.L ⁻¹)	Γ (mg.g ⁻¹)
T = 10 °C	1	1,905	165,65	25,57
	5	1,498	130,26	28,65
	10	0,836	72,70	33,67
	20	0,547	47,57	35,86
	30	0,296	25,74	37,76
	45	0,248	21,57	38,12
	60	0,226	19,65	38,29
	90	0,179	15,57	38,64
	120	0,193	16,78	38,54
	180	0,152	13,22	38,85
T = 20 °C	1	1,624	141,22	27,70
	5	1,321	114,87	29,99
	10	0,922	80,17	33,02
	20	0,521	45,30	36,05
	30	0,324	28,17	37,55
	45	0,264	22,96	38,00
	60	0,233	20,26	38,23
	90	0,189	16,43	38,57
	120	0,21	18,26	38,41
	180	0,181	15,74	38,63
T = 30 °C	1	1,408	122,43	29,33
	5	1,098	95,48	31,68

	10	0,737	64,09	34,42
	20	0,501	43,57	36,20
	30	0,335	29,13	37,46
	45	0,281	24,43	37,87
	60	0,245	21,30	38,14
	90	0,213	18,52	38,39
	120	0,226	19,65	38,29
	180	0,207	18,00	38,43
T = 40 °C	1	1,283	111,57	30,28
	5	1,033	89,83	32,17
	10	0,691	60,09	34,77
	20	0,484	42,09	36,33
	30	0,342	29,74	37,41
	45	0,292	25,39	37,79
	60	0,278	24,17	37,89
	90	0,247	21,48	38,13
	120	0,233	20,26	38,23
	180	0,213	18,52	38,39
T = 50 °C	1	1,138	98,96	31,38
	5	0,884	76,87	33,30
	10	0,638	55,48	35,17
	20	0,446	38,78	36,62
	30	0,355	30,87	37,31
	45	0,331	28,78	37,49
	60	0,331	28,78	37,49
	90	0,266	23,13	37,98
	120	0,278	24,17	37,89
	180	0,226	19,65	38,29

C_{eq} = Concentração no equilíbrio

Γ = quantidade adsorvida/g do adsorvente.

APÊNDICE C

- ❖ Isoterma de adsorção do corante turquesa remazol em mesocarpo de coco verde lavado.

Condições experimentais:

- ✓ pH da solução: 2
- ✓ Massa do adsorvente: 0,1000 g
- ✓ Velocidade de agitação: constante
- ✓ Tempo de contato: 90 minutos

	$C_{\text{incial}} \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$	Abs	$C_{\text{eq}} \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$	$\Gamma \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$
T = 10 °C	50	0,026	1,97	4,80
	100	0,088	6,67	9,33
	150	0,177	13,41	13,66
	200	0,269	20,38	17,96
	250	0,395	29,92	22,01
	300	0,611	46,29	25,37
	350	0,779	59,02	29,10
	400	1,059	80,23	31,98
	450	1,247	94,47	35,55
	500	1,472	111,52	38,85
	550	1,931	146,29	40,37
	600	2,37	179,55	42,05
	650	2,979	225,68	42,43
	700	3,516	266,36	43,36
	750	4,106	311,06	43,89
	800	4,668	353,64	44,64
850	5,164	391,21	45,88	
900	5,625	426,14	47,39	
950	6,176	467,88	48,21	
1000	6,696	507,27	49,27	
T = 20 °C	50	0,027	2,05	4,80

100	0,051	3,86	9,61
150	0,113	8,56	14,14
200	0,257	19,47	18,05
250	0,285	21,59	22,84
300	0,528	40,00	26,00
350	0,719	54,47	29,55
400	0,974	73,79	32,62
450	1,132	85,76	36,42
500	1,447	109,62	39,04
550	1,684	127,58	42,24
600	2,246	170,15	42,98
650	2,812	213,03	43,70
700	3,322	251,67	44,83
750	3,782	286,51	46,35
800	4,382	331,97	46,80
850	4,864	368,48	48,15
900	5,412	410,00	49,00
950	5,764	436,67	51,33
1000	6,364	482,12	51,79
T = 30 °C			
50	0,012	0,91	4,91
100	0,037	2,80	9,72
150	0,035	2,65	14,73
200	0,156	11,82	18,82
250	0,198	15,00	23,50
300	0,39	29,55	27,05
350	0,528	40,00	31,00
400	0,82	62,12	33,79
450	1,019	77,20	37,28
500	1,286	97,42	40,26
550	1,457	110,38	43,96
600	2,077	157,35	44,27
650	2,583	195,68	45,43

	700	2,934	222,27	47,77
	750	3,436	260,30	48,97
	800	3,87	293,18	50,68
	850	4,275	323,86	52,61
	900	4,776	361,82	53,82
	950	5,409	409,77	54,02
	1000	6,113	463,11	53,69
T = 40 °C	50	0,015	1,14	4,89
	100	0,032	2,42	9,76
	150	0,067	5,08	14,49
	200	0,151	11,44	18,86
	250	0,221	16,74	23,33
	300	0,259	19,62	28,04
	350	0,444	33,64	31,64
	400	0,641	48,56	35,14
	450	0,848	64,24	38,58
	500	1,151	87,20	41,28
	550	1,323	100,23	44,98
	600	1,826	138,33	46,17
	650	2,244	170,00	48,00
	700	2,614	198,03	50,20
	750	2,986	226,21	52,38
	800	3,441	260,68	53,93
	850	4,086	309,55	54,05
	900	4,556	345,15	55,49
	950	5,132	388,79	56,12
	1000	5,622	425,91	57,41
T = 50 °C	50	0,012	0,91	4,91
	100	0,022	1,67	9,83
	150	0,055	4,17	14,58
	200	0,107	8,11	19,19
	250	0,145	10,98	23,90

300	0,185	14,02	28,60
350	0,303	22,95	32,70
400	0,392	29,70	37,03
450	0,701	53,11	39,69
500	0,947	71,74	42,83
550	1,143	86,59	46,34
600	1,565	118,56	48,14
650	1,876	142,12	50,79
700	2,188	165,76	53,42
750	2,795	211,74	53,83
800	3,268	247,58	55,24
850	3,772	285,76	56,42
900	4,176	316,36	58,36
950	4,713	357,05	59,30
1000	5,155	390,53	60,95

APÊNDICE D

❖ Isoterma de adsorção do corante azul remazol em mesocarpo de coco verde lavado.

Condições experimentais:

- ✓ pH da solução: 2
- ✓ Massa do adsorvente: 0,1000 g
- ✓ Velocidade de agitação: constante
- ✓ Tempo de contato: 90 minutos

	$C_{\text{inicial}} \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$	Abs	$C_{\text{eq}} \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$	$\Gamma \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$
T = 10 °C	50	0,02	1,74	4,83
	100	0,024	2,09	9,79
	150	0,029	2,52	14,75
	200	0,041	3,57	19,64
	250	0,049	4,26	24,57
	300	0,061	5,30	29,47
	350	0,096	8,35	34,16
	400	0,112	9,74	39,03
	450	0,134	11,65	43,83
	500	0,194	16,87	48,31
	550	0,313	27,22	52,28
	600	0,43	37,39	56,26
	650	0,524	45,57	60,44
	700	0,651	56,61	64,34
	750	0,819	71,22	67,88
	800	0,974	84,70	71,53
	850	1,143	99,39	75,06
	900	1,333	115,91	78,41
	950	1,515	131,74	81,83
	1000	1,754	152,52	84,75
T = 20 °C	50	0,013	1,13	4,89
	100	0,017	1,48	9,85

150	0,036	3,13	14,69
200	0,032	2,78	19,72
250	0,054	4,70	24,53
300	0,07	6,09	29,39
350	0,098	8,52	34,15
400	0,134	11,65	38,83
450	0,161	14,00	43,60
500	0,248	21,57	47,84
550	0,365	31,74	51,83
600	0,478	41,57	55,84
650	0,584	50,78	59,92
700	0,722	62,78	63,72
750	0,863	75,04	67,50
800	1,032	89,74	71,03
850	1,201	104,43	74,56
900	1,392	121,04	77,90
950	1,564	136,00	81,40
1000	1,797	156,26	84,37
T = 30 °C			
50	0,022	1,91	4,81
100	0,026	2,26	9,77
150	0,036	3,13	14,69
200	0,043	3,74	19,63
250	0,06	5,22	24,48
300	0,081	7,04	29,30
350	0,107	9,30	34,07
400	0,156	13,57	38,64
450	0,208	18,09	43,19
500	0,295	25,65	47,43
550	0,412	35,83	51,42
600	0,527	45,83	55,42
650	0,634	55,13	59,49
700	0,757	65,83	63,42

	750	0,904	78,61	67,14
	800	1,051	91,39	70,87
	850	1,254	109,04	74,10
	900	1,386	120,52	77,95
	950	1,603	139,39	81,06
	1000	1,884	163,83	83,62
T = 40 °C	50	0,022	1,91	4,81
	100	0,033	2,87	9,71
	150	0,052	4,52	14,55
	200	0,057	4,96	19,50
	250	0,082	7,13	24,29
	300	0,086	7,48	29,25
	350	0,132	11,48	33,85
	400	0,176	15,30	38,47
	450	0,227	19,74	43,03
	500	0,321	27,91	47,21
	550	0,433	37,65	51,23
	600	0,548	47,65	55,23
	650	0,659	57,30	59,27
	700	0,799	69,48	63,05
	750	0,956	83,13	66,69
	800	1,121	97,48	70,25
	850	1,304	113,39	73,66
	900	1,541	134,00	76,60
	950	1,836	159,65	79,03
	1000	2,051	178,35	82,17
T = 50 °C	50	0,023	2,00	4,80
	100	0,037	3,22	9,68
	150	0,052	4,52	14,55
	200	0,07	6,09	19,39
	250	0,102	8,87	24,11
	300	0,127	11,04	28,90

350	0,162	14,09	33,59
400	0,203	17,65	38,23
450	0,252	21,91	42,81
500	0,368	32,00	46,80
550	0,472	41,04	50,90
600	0,603	52,43	54,76
650	0,708	61,57	58,84
700	0,864	75,13	62,49
750	1,086	94,43	65,56
800	1,242	108,00	69,20
850	1,432	124,52	72,55
900	1,668	145,04	75,50
950	1,962	170,61	77,94
1000	2,226	193,57	80,64

C_{eq} = Concentração no equilíbrio

Γ = quantidade adsorvida/g do adsorvente.



ANEXOS

ANEXO I

❖ Procedimentos para a determinação da composição físico-química do mesocarpo de coco verde

Os procedimentos para a determinação da composição físico-química do mesocarpo de coco verde, descritos a seguir, seguiram as normas adotadas pelo Instituto Adolfo Lutz.

1. Determinação do teor de umidade

Pesou-se cerca de 1,0000 g da amostra finamente pulverizada em cápsula de porcelana previamente tarada e colocou-se em estufa a 110 °C por 4 horas. Retirou-se, colocou-se em dessecador, deixou-se esfriar e pesou-se. Determinou-se a umidade pela equação 14:

$$\% \text{ Umidade} = \frac{ma - mf}{ma} \times 100 \quad \text{Equação 14}$$

Onde ma = massa inicial de amostra e mf = massa final da amostra.

2. Determinação do teor de cinzas

Retirou-se a umidade do cadinho de porcelana, colocando na mufla a 600 °C pesou-se já isento de umidade, anotando o valor e tarando-o. Acrescentaram-se 2,0 g da amostra e levou-se a mufla a 600 °C por 4 horas. Após este tempo, retirou-se e colocou-se no dessecador, deixando esfriar. Pesou-se o cadinho com amostra seca. Calculou-se o teor de cinzas pela equação 15:

$$\% \text{ Cinzas} = \frac{mf}{ma} \times 100 \quad \text{Equação 15}$$

15

Onde ma é a massa da amostra antes da incineração e mf é a massa da amostra após incineração.

3. Determinação do teor de proteínas (Método de Kjeldahl)

A determinação de proteínas envolve três etapas descritas a seguir:

- *Pesagem da amostra* - Pesou-se aproximadamente 0,1000 g da amostra.
- *Digestão da amostra (mineralização)* - A amostra sólida foi envolvida em papel próprio (isento de nitrogênio) e colocada no tubo digestor juntamente com 2 mL de ácido sulfúrico concentrado e 0,5 g dos catalisadores selênio e sulfato de potássio. Levou-se o tubo ao digestor por 2 h à temperatura de 360 °C, até obtenção de coloração clara.
- *Destilação* - Ao tubo digestor depois de resfriado, adicionaram-se 1 mL de água destilada e 22 gotas do indicador fenolftaleína a 1 % e acoplou ao aparelho de destilação, contendo 15 mL de solução de hidróxido de sódio 40 %. Em um erlenmeyer adicionaram-se 25 mL de ácido clorídrico 0,02 mol L⁻¹, e uma mistura de indicador (5 gotas de vermelho de metila 0,2 % e 1 gota de azul de metileno 1 %) onde será recebido o destilado.
- *Titulação* - A mistura destilada foi titulada com hidróxido de sódio 0,02 mol L⁻¹ e a percentagem de proteína encontrada foram calculadas pela equação 16 e 17:

$$\% N = \frac{V \times 0,028}{ma} \quad \text{Equação 16}$$

$$\% P = \% N \times 5,75 \quad \text{Equação 17}$$

Onde *V* equivale à diferença entre o volume de HCl e o volume de NaOH gasto na titulação; *ma* é a massa da amostra; 0,028 é igual ao miliequivalente grama de N₂, 5,75 é o fator de proteína vegetal. %N é a percentagem de nitrogênio e %P é a percentagem de proteína.

4. Determinação do teor de amido

Pesaram-se 5 g da amostra, passou-se para um erlenmeyer de 250 mL, juntou-se 100 mL de água destilada e 5 mL de ácido clorídrico concentrado. Cobriu-se com um tampão de algodão e colocou-se na autoclave por 30 min e a pressão de 1 atm.

Deixou-se esfriar, passou-se para um balão de 500 mL e jogou-se 3 gotas de fenolftaleína, juntou-se 6 mL de NaOH 40 % , a fim de neutralizá-lo, completou-se o

volume com água destilada, agitando bem. Filtrou-se e colocou-se o líquido na bureta (glicose).

Mediram-se 5 mL de soluções de Fehling A e B, juntaram-se 40 mL de água destilada e levou-se a fervura por um minuto. Em seguida titulou-se (a quente), com a solução de glicose até coloração vermelho brilhante (vermelho tijolo); neste ponto fechou-se a bureta, adicionaram-se 3 gotas de azul de metileno a 1 % e continuou-se a titulação até vermelho brilhante. Calculou-se a percentagem de amido de acordo com a equação 18, 19 e 20:

$$G = \frac{V_t}{V_g} \times 0,05 \quad \text{Equação 18}$$

$$\% G = \frac{G}{P_a} \times 100 \quad \text{Equação 19}$$

$$\% A = \% G \times 0,9 \quad \text{Equação 20}$$

Sendo que:

0,05 = título de Fehling

0,9 = fator de conversão da glicose em amido

5. Determinação do teor de lipídios

Pesaram-se 5,00 g da amostra em cartucho de extração e colocou-se dentro do extrator de Soxhlet, aclopou-se a um balão de 250 mL com aproximadamente 150 mL de hexano e levou-se ao refluxo por 4 horas, após este tempo deixou-se na estufa por 30 min, em seguida no dessecador por 20 min, deixando esfriar. Calculou-se a percentagem de lipídios usando a equação 21:

$$\% L = \frac{P_c}{P_a} \times 100 \quad \text{Equação 21}$$

6. Determinação do teor de carboidratos

O teor de carboidratos encontrado na casca de arroz foi determinado pela equação 22:

$$\% \text{ carboidrato} = 100 - (\% \text{ C} + \% \text{ L} + \% \text{ P} - \% \text{ F}) \quad \text{Equação 22}$$