



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

**MESOCARPO DE COCO VERDE (*Cocos nucifera*) E PÓ DE SERRAGEM
DA TATAJUBA (*Bagassa Guianensis Aubl*) COMO
ADSORVENTES EM MEIO AQUOSO**

Mestranda: Monica Silva Monteiro

Orientador: Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra

São Luís

2010



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

**MESOCARPO DE COCO VERDE (*Cocos nucífera*) E PÓ DE SERRAGEM
DA TATAJUBA (*Bagassa Guianensis Aubl*) COMO
ADSORVENTES EM MEIO AQUOSO**

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

Orientador: Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra

São Luís
2010

Monteiro, Monica Silva

Mesocarpo de coco verde (*Cocos nucífera*) e pó de serragem da Tatajuba (*Bagassa Guianensis* Aubl) como adsorventes em meio aquoso/ Monica Silva Monteiro – São Luís, 2010.

82 p.

Orientador: Prof. Dr. Cicero Wellington Brito Bezerra.
Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Maranhão, 2010.

1. Resíduos agrícolas. 2. Corantes têxteis. 3. Adsorção. I.
Título

CDU 543.632.6:634.616

**MESOCARPO DE COCO VERDE (*Cocos nucífera*) E PÓ DE SERRAGEM
DA TATAJUBA (*Bagassa Guianensis* Aubl) COMO
ADSORVENTES EM MEIO AQUOSO**

Dissertação de Mestrado defendida por Monica Silva Monteiro e aprovada em 26 de
Março de 2010 pela banca examinadora constituída pelos Doutores:

Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra (Orientador)

- DEQUI/UFMA -

Prof. Dr. Robson Fernandes de Farias

- DEQUI/UFRN -

Profa. Dra. Sirlane Aparecida Abreu Santana

- DEQUI/UFMA -

Aos meus pais: Bernardino Monteiro (*in memoriam*) e Maria Monteiro, pelo amor, carinho, incentivo, compreensão e orações destinadas durante todo este projeto.

AGRADECIMENTOS

A Deus Pai, Filho e Espírito Santo pelos dons concedidos, pela força, fortaleza, discernimento, iluminação e determinação; sem os quais, nada seria realizado. Pois, tudo eu entreguei em tuas mãos: - meu Senhor e meu Deus!

À mãe Maria, todos os anjos e santos pela constante intercessão, luz e determinação.

Aos meus pais Bernardino Monteiro (in memoriam) e Maria Monteiro pelo amor, carinho, torcida, presença mútua e pelas orações.

Ao meu irmão Milton pelo apoio nas horas difíceis.

À minha madrinha Julieta Maciel pelo carinho, atenção e orações.

Ao meu orientador e amigo Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra pela compreensão, incentivo, presteza, determinação e amizade dispensados durante o percurso da pós-graduação e pela significativa contribuição na minha carreira profissional.

Ao coordenador da pós-graduação Prof. Dr. Antonio Carlos da Silva Ramos pela atenção, colaboração e amizade.

Ao ex-coordenador da pós-graduação Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka pela amizade, entendimento e ajuda.

Ao departamento de Química da UFMA pela liberação para realização do mestrado.

Ao governo do Estado do Maranhão pela constante contribuição, presteza, disponibilidade; e pela liberação concedida para cursar a pós-graduação

Ao chefe do DEQUI – UFMA Prof. Dr. Ridvan Nunes Fernandes pela sua presença, compreensão, amizade, colaboração, entendimento e atenção dispensados.

Ao Instituto de Química da UNICAMP, particularmente ao Prof. Dr. Claudio Airoid, pelas análises de DR-X, ME e análises elementares.

Aos professores Hildo Antônio dos Santos Silva e Sirlane Abreu Santana pelo acompanhamento, incentivo e amizade fornecidos neste percurso.

Ao Prof. Dr. José Alberto Pestana Chaves (amigo e irmão em Cristo) pelo repasse das análises, pela amizade, colaboração, compreensão, consideração, humildade e pela contribuição na minha qualificação profissional.

Ao pavilhão tecnológico na pessoa do Prof. Dr. Victor Elias Mouchereck Filho por ter concedido a efetivação das análises físico-químicas das matrizes, bem como a Natale Cristine e a Prof^a Paula pela colaboração e acessoria na efetivação das análises citadas acima.

À Universidade Federal do Maranhão e ao grupo de Pesquisa do LPQIA que me acolheu e tornou possível a realização deste trabalho.

A Central Analítica na pessoa da Prof^a Dra Cristina Lacerda pela disponibilização dos equipamentos e do espaço para concretização das análises.

Ao Núcleo de biodiesel pelas análises de espectroscopia de infravermelho cedidas, atenção e ajuda.

À Biblioteca Central da UFMA pela grandiosa colaboração, disponibilidade e organização das referências bibliográficas

Às ex-secretárias da pós-graduação Marise e Daniele pela ajuda e presteza sempre que solicitadas.

A Janilson Lima e Joubert Leal pela troca de conhecimentos e pelos momentos de desconcentração vividas durante esse percurso.

Aos amigos do LPQIA: Elislândia, Regina, Tâmara, Ediane, Ulisses e Marcos pela agradável companhia.

A todos os professores da pós-graduação em Química Analítica da UFMA um agradecimento especial pela contribuição na minha formação intelectual e profissional.

A todos os professores do departamento de Química pela amizade e entendimento.

À Janyeid Karla pela amizade e pelo repasse do procedimento para efetivação das curvas analíticas.

À Raimunda Anésia da Central Analítica pela disponibilidade, presteza, colaboração amizade e paciência.

À secretaria do DEQUI Marinalva Pinheiro pelo apoio, incentivo e amizade dispensados.

Aos técnicos administrativos do DEQUI e do DETQUI: Vivi, Edgar, Edla, Ivaldo, Alba e Rosana pela valorosa amizade e torcida.

A todos os professores e diretores ao C.E. M São José de Ribamar pela amizade, apreço e compreensão destinados.

Ao NARP e aos amigos Junior e Darlan pela colaboração, presteza e amizade.

Aos amigos e companheiras de caminhada: Arine, Janaína e Rosiane pelo carinho, compreensão e amizade vividos durante este percurso.

Aos amigos do coração: Wandson, Glayce Kelly, Fernanda, Alexjan, Josélia e outros aqui não citados pelo carinho presença, apreço, amizade e torcida frequente.

Aos amigos e colegas de pós-graduação Kianny Sirley, Djavânia, Ângela, Hilton, Gilvan, Glene, Aníger, Aparecida, Fábio França, Álvaro, Aldemir e outros aqui não citados, pela luta e companheirismo vividos.

A todos que contribuíram direta e indiretamente na concretização deste trabalho científico.

“Os ventos que às vezes tiram algo que amamos são os mesmos que nos trazem algo que aprendemos a amar...”

Por isso não devemos chorar pelo que nos foi tirado e sim aprender a amar o que nos foi dado, pois tudo aquilo que realmente é nosso nunca se vai para sempre.”

Fernando Pessoa

“Aqueles que crêem em Deus, e a Ele se apegam serão envolvidos em sua misericórdia e em sua graça, e serão encaminhados até Ele por meio da verdadeira senda.

Corão, 4º surata, 175

“Posso todas as coisas naquele que me fortalece.”

Filipenses, 4:13

RESUMO

Neste trabalho, a eficiência de dois resíduos agrícolas, serragem de madeira e mesocarpo de coco verde, como adsorventes para íons de metais (Ni^{2+} , Cu^{2+}) e dois corantes têxteis (vermelho e violeta brilhante Remazol) foi investigada. Os teores de umidade, carboidratos, proteínas, gorduras, cinzas e fibras de ambas as matrizes naturais foram medidos. Os sólidos foram também caracterizados por espectroscopia no infravermelho, difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, área superficial específica e termogravimetria. A adsorção de corantes foi monitorada por espectrofotometria UV-Vis. Verificou-se que ambos os materiais, mesocarpo de coco e serragem de madeira embora adsorvam os corantes investigados, liberam extrativos para o meio e não mostraram nenhuma afinidade por íons metálicos. Além disso, foi verificado que a adsorção é fortemente dependente do pH e, como tendência geral, um aumento no valor do pH está associado a uma diminuição da quantidade total de corante adsorvida. A adsorção do corante violeta no mesocarpo de coco foi bem descrita pelo modelo de Langmuir, os demais sistemas não foram convenientemente modelados pelas equações de Langmuir e de Freundlich.

Palavras-chave: Resíduos agrícolas. Corantes têxteis. Adsorção.

ABSTRACT

In this work the efficiency of two Brazilian waste materials, wood residues and coconut mesocarp, as adsorbents towards metallic ions (Ni^{2+} , Cu^{2+}) and two representative textile dyes (Red and Violet Brilliant Remazol) was investigated. The humidity, carbohydrates, protein, grease, ash and fiber contents of both natural matrices were measured, and they were also characterized by infrared spectroscopy, X-ray diffractometry, scanning electron microscopy, specific surface area analysis and thermogravimetry. The adsorption of dyes was monitored by using UV-Vis spectroscopy. It was verified that while both adsorbents, coconut mesocarp and wood residue can adsorb towards the investigated dyes, they release extractives to the solution and showed no affinity towards those metal ions. Furthermore, it was verified that the adsorption is strongly pH dependent and, as a general behavior, an increase in the pH value is associated with a decrease of the total amount of adsorbed dye. The adsorption of violet dye onto coconut mesocarp is well described by the Langmuir model, while all the others systems fitted not well by the Langmuir and Freundlich's equations.

Keywords: agricultural waste. Textile dyes. Adsorption

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estrutura da celulose	8
Figura 2	Unidades básicas da hemicelulose	8
Figura 3	Estrutura da lignina	9
Figura 4	Estruturas dos corantes (a) violeta de remazol (Vio) e (b) vermelho de remazol (Ver)	21
Figura 5	Espectros vibracionais (infravermelho) dos sólidos (a) pó de serragem (SM) e (b) Mesocarpo de coco verde (MC), em pastilhas de KBr.....	27
Figura 6	Difratogramas de raios-X para os sólidos (- - -) serragem de madeira (SM) e (—) mesocarpo de coco (MC).....	29
Figura 7	Curvas termogravimétricas dos sólidos (a) serragem de madeira (SM) e (b) mesocarpo de Coco (MC).....	30
Figura 8	Micrografias das superfícies dos adsorventes: (a) serragem de madeira – SM, (b) mesocarpo de coco – MS. Magnificação: SM (x100; x300; x600), MC (x100; x300; x650).....	32
Figura 9	Gráficos do pH _{zpc} para o (■) MC e (□) SM. Experimentos conduzidos em soluções com KCl (1,0 mol.L ⁻¹), t = 24 h, T = 27°C e velocidade de agitação constante.....	34
Figura 10	Cinética de adsorção de íons metálicos (Cu ²⁺ , Ni ²⁺) sobre os sólidos MC e SM. Solução aquosa (pH 2,0), [Cu ²⁺] = 9,5 x 10 ⁻³ mol/L; [Ni ²⁺] = 9,6 x 10 ⁻³ mol/L; m _{MC} = 0,100 g; m _{SM} = 0,200 g. V _{Cu} = 15,0 mL; V _{Ni} = 20,0 mL.....	35
Figura 11	Espectros eletrônicos das soluções de contato em diferentes pH's com (a) mesocarpo de coco verde e (b) serragem de madeira. Tempo de contato = 24 h.....	37
Figura 12	Espectros eletrônicos dos corantes (a) Violeta e (b) Vermelho de Remazol, em diversos valores de pHs, concentrações dos corantes de 80 e 64 mg/L, respectivamente.....	38
Figura 13	Percentagem de remoção dos corantes Vermelho e Violeta Remazol em função do pH para os sólidos: serragem de madeira (SM) e mesocarpo de coco (MC). Condições: solução aquosa, [Vermelho] = ; [Violeta] = ; m _{SM} = 0,200 mg; m _{MC} = 0,100 mg; t = 24 h.	55

Figura 14	Cinética de adsorção dos corantes Vermelho e Violeta de Remazol sobre os sólidos SM e MC. pH 2, V = 10,0 mL; 25 °C; MC: $m_{MC} = 0,100$ g; [Vermelho] = 100,0 mg/L; [Violeta] = 150,0 mg/L; SM: $m_{SM} = 0,200$ g; [Vermelho] = 64,0 mg/L; [Violeta] = 64,0 mg/L.....	41
Figura 15	Gráficos cinéticos de pseudo-primeira ordem para os diversos sistemas de adsorção investigados. Dados obtidos a partir da Fig. 30.	42
Figura 16	Gráficos cinéticos de segunda ordem para os diversos sistemas de adsorção investigados. Dados obtidos a partir da Fig. 30.....	42
Figura 17	Isotermas de adsorção do (■) violeta remazol e do (●) vermelho de remazol em mesocarpo de coco verde (MC). pH 2.0 (HCl/KCl; $\mu = 1,0$ mol.L ⁻¹), t = 27 °C, tempo de contato = 24 h, agitação constante.....	45
Figura 18	Isotermas de adsorção do (□) violeta remazol e do (○) vermelho de remazol em serragem de madeira (SM). pH 2.0 (HCl/KCl; $\mu = 1,0$ mol.L ⁻¹), T= 27 °C, tempo de contato = 24 h, agitação constante.....	45
Figura 19	Modelagens para as isotermas de adsorção do violeta remazol e do vermelho de remazol em mesocarpo de coco de acordo com os modelos de Langmuir e Freundlich. (a) modelagens não lineares; (b) curvas linearizadas de Langmuir; (c) curvas linearizadas de Freundlich.....	46
Figura 20	Modelagens para as isotermas de adsorção do violeta remazol e do vermelho de remazol em serragem de madeira de acordo com os modelos de Langmuir e Freundlich. (a) modelagens não lineares; (b) curvas linearizadas de Langmuir; (c) curvas linearizadas de Freundlich.	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Comportamento de alguns materiais aplicados a corantes e metais em meios experimentais diversificados.....	11
Tabela 2	Composição bromatológica de alguns materiais lignocelulósicos.....	25
Tabela 3	Percentuais de CNH para o mescarpo de coco verde e serragem..	26
Tabela 4	Frequências vibracionais e atribuições espectrais para as principais transições observadas nos espectros de infravermelho dos sólidos SM e MC.....	27
Tabela 5	Dados de perda de massa dos adsorventes SM e MC.....	30
Tabela 6	Área superficial, volume dos poros e diâmetro dos poros para os adsorventes serragem de madeira (SM) e mesocarpo de coco (MC).....	33
Tabela 7	Parâmetros cinéticos calculados a partir dos modelos de pseudo-primeira e segunda ordens.....	43
Tabela 8	Valores dos Parâmetros de equilíbrio calculados e dados de correlação de acordo com os modelos de Langmuir e Freundlich.....	48

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

C_i e C_{eq}	Concentrações inicial e de equilíbrio (mg/L) dos adsorvatos, respectivamente
K_{ads}	Constante de adsorção do modelo de Langmuir (L /mg)
k_1, k_2	Constantes de velocidade, 1ª. e 2ª. ordem, respectivamente
K_f	Constante de Freundlich (L/mg)
m	Massa (g) do adsorvente
MC	Mesocarpo de coco
n	Expoente Freundlich
pH_{zpc}	pH no ponto zero de carga
Q_e	Quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g)
Q_{max}	Quantidade máxima adsorvida (mg/g)
Q_t	é a quantidade de adsorvato retido no tempo t (mg /g).
SM	Serragem de madeira
V	Volume em litros (L)
Ver	Vermelho RB de Remazol
Vio	Violeta Brilhante Remazol

SUMÁRIO

	RESUMO	x
	ABSTRACT	xi
	LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xii
	LISTA DE FIGURAS	xiv
	LISTA DE TABELAS	xv
1	INTRODUÇÃO	2
2	REVISÃO DE LITERATURA	6
3	OBJETIVOS	16
3.1	Geral	16
3.2	Específicos	16
4	PARTE EXPERIMENTAL	18
4.1	Coleta e preparo dos adsorventes	18
4.2	Reagentes e soluções	18
4.3	Caracterização dos materiais	19
4.3.1	Composição físico-química e Elementar (CHN) dos Sólidos.....	19
4.3.2	Área superficial.....	19
4.3.3	Análise termogravimétrica.....	19
4.3.4	Espectrometria na região do Infravermelho.....	19
4.3.5	Difratometria de Raios-X.....	20
4.3.6	Microscopia eletrônica de varredura.....	20
4.3.7	Determinação do pH no ponto zero de carga (pH _{zpc}).....	20
4.3.8	Estabilidade química em meio aquoso dos materiais.....	20
4.3.9	Caracterização dos adsorvatos (corantes têxteis).....	21
4.3.10	Estudos de Adsorção.....	21
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
5.1	Composição físico-química e elementar (CNH) dos sólidos	25
5.2	Análise vibracional por espectroscopia no infravermelho	26
5.3	Difratometria de Raios X	28

5.4	Estabilidade térmica dos adsorventes.....	29
5.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	31
5.6	Caracterização dos adsorventes quanto a capacidade de adsorção.....	33
5.6.1	pH no ponto zero de carga Ph_{zpc}	33
5.6.2	O efeito do pH na integridade estrutural dos adsorventes.....	36
5.6.3	Efeito do pH na adsorção dos corantes.....	38
5.6.4	Estudos cinéticos.....	40
5.6.5	Isotermas de adsorção.....	44
6	CONCLUSÃO.....	50
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	53
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	55
	ANEXOS.....	62

INTRODUÇÃO



1 INTRODUÇÃO

Os impactos ambientais causados pela exploração industrial, produção e consumo de energias (combustíveis fósseis, nuclear, etc), despejos de efluentes e resíduos sólidos em corpos hídricos e lixões, etc., têm-se agravados nas últimas décadas e despertado a atenção de todos os segmentos da sociedade. Fenômenos como: efeito estufa, chuva ácida, *smog* fotoquímico e eutrofização, deixaram de fazer parte do vocabulário técnico e saíram dos discursos acadêmicos para a sociedade, através das mídias televisiva e impressa. Conexões entre desenvolvimento e meio-ambiente começaram a ser pensadas, não apenas em nível estrito, local ou regional, mas em âmbito maior, mundial. O termo desenvolvimento, antes empregado apenas para descrever a capacidade de uma economia de sustentar um aumento no seu produto nacional bruto, modifica-se para levar em conta os danos causados ao meio ambiente e recebe, atualmente, o adjetivo 'sustentável', implicando na possibilidade de explorar a natureza sem degradá-la. Produtos comerciais com o slogan 'ambientalmente amigável' ou 'produto verde' começam a encher as prateleiras dos supermercados e comércio em geral. Cada vez mais, normas regulatórias, em todos os segmentos de produção, são estabelecidas para garantir qualidade de vida às gerações futuras. Esses fatos incontestes demonstram a preocupação atual que o Brasil, e os demais países, têm com relação ao meio ambiente e as futuras condições de vida no nosso planeta. [1]

Neste sentido, é de interesse pesquisas que busquem desenvolver ou aplicar a tecnologia disponível na conservação ou reparo do meio ambiente. Dentre tais iniciativas, destacam-se: a exploração de fontes renováveis e limpas de energia, reuso de subprodutos e resíduos, tratamento de efluentes industriais e esgotos domésticos. Este trabalho objetiva justamente contribuir no melhor aproveitamento de lixos agrícolas e lignocelulósicos (mesocarpo de coco verde e serragem), verificando a viabilidade deste dois abundantes resíduos servirem como adsorventes de analitos de interesse ambiental, notadamente corantes têxteis e íons de metais.

O coco verde, ou coco da baía, foi escolhido por gerar um representativo resíduo agrícola no Estado do Maranhão e no Brasil como um todo. Após o consumo da água de coco, este fruto costuma ser descartado nos lixões levando mais de 8 anos para se decompor [2]. A estimativa é que aproximadamente 2,0 milhões de

toneladas de cascas de coco verde sejam descartadas anualmente no Brasil [3] e, aproximadamente, 6,7 milhões/ano no mundo [2]. Em 2004 foi registrada uma produção nacional de coco da ordem de 1,9 bilhões de ton [3] e, de lá para cá, um aumento crescente do cultivo desta cultura e da industrialização da água de coco [4].

Apesar da reciclagem da fibra de coco ser uma atividade em crescimento [5], urge uma política para o melhor aproveitamento integral deste fruto, evitando que o seu acúmulo continue a representar um sério entrave ambiental, além de desperdício desnecessário [4-7]. O coco seco tem sido empregado para alimentar caldeiras e como matéria prima nas indústrias de estofados, tapetes, cordas, vasos de plantas e capachos [4]. As fibras são mais indicadas para esta aplicação que as provenientes do coco verde, em função da umidade [4], mas que têm sido também recicladas, inclusive como substrato agrícola, exercendo a função de solo para as plantas [4,5].

Além do coco, existem vários outros materiais lignocelulósicos os quais, costumeiramente, são melhor considerados lixos que matérias-primas. É o caso, por exemplo, da serragem ou pó de madeira. Há uma estimativa que o Brasil produza por volta de 620 mil ton de serragem por ano, e que uma serraria de médio porte, com produção em torno de 2 mil m³/mês, gera um resíduo equivalente de 78 ton de serragem [8]. Enquanto parte deste material é descartado no meio ambiente e/ou queimado, menor parcela encontra aplicação na indústria civil como carga para concreto, em substituição à areia, ou na confecção de placas e portas de compensado [8-10].

Por outro lado, a atividade industrial é responsável pela contaminação de grande parte dos mananciais hídricos, atmosfera e solos, através do descarte indiscriminado de efluentes. Dentre as atividades industriais, uma das que apresentam um grande potencial poluidor é a indústria têxtil, em virtude das perdas provenientes do processo de fixação dos corantes às fibras [8]. Mais de 10 mil tipos de corantes são empregados anualmente pelas indústrias, equivalentes a cerca de 700.000 ton/ano. No Brasil, este número equivale a 26,5 mil ton/ano [11]. Devido à ineficiência do processo, algo em torno de 20 %, boa parte deste material é descartada nos corpos hídricos [12], representando um problema ambiental e perda de renda para as indústrias. Nos corpos hídricos, a maioria dos corantes permanece estável, mas a atividade fotossintética do meio é alterada pela diminuição da penetração da radiação solar e, conseqüentemente, da quantidade do oxigênio

disponível para o equilíbrio da biota. Além do mais, a presença destes compostos torna a água imprópria ao consumo humano devido a toxicidade natural dos corantes [8,10,12].

Além dos corantes têxteis, os íons de metais são sérios contaminantes de ambientes aquáticos [13]. São espécies reativas e de alta toxicidade, geralmente presente em efluentes industriais.

Dentre diversas técnicas disponíveis para o tratamento de efluentes industriais ou recuperação de áreas impactadas, a adsorção se destaca pela sua simplicidade, baixo custo, eficiência e praticidade [4]. Em geral, os adsorventes podem ser reutilizados e os materiais adsorvidos podem ser eluídos e reaproveitados.

Assim, o estabelecimento da capacidade de adsorção destes resíduos lignocelulósicos frente a corantes têxteis e íons de metais se justifica, mediante a possibilidade de reaproveitamento dos mesmos e para uma finalidade nobre e necessária, que é o tratamento de efluentes industriais e conservação dos nossos mananciais hídricos.

REVISÃO DE LITERATURA



2 REVISÃO DE LITERATURA

Surge uma dificuldade natural quando se propõe analisar os dados da literatura relativos à capacidade dos diversos materiais atuarem como adsorventes. Esta dificuldade está justamente no fato de não haver nenhuma padronização nos procedimentos experimentais, sendo que há uma diversidade de parâmetros significativos ao processo de adsorção. Cada autor, à sua maneira, estabelece condições experimentais de estudo. Fixa, por exemplo, a granulometria do sólido, a temperatura e nível de agitação do experimento (quando indicado), pH, etc. Mesmo quando o objetivo é estabelecer condições ótimas de adsorção, nem todos os parâmetros são variados convenientemente, o que dificulta comparações entre diversos trabalhos e conclusões mais acuradas.

A seguir, considerando as limitações acima mencionadas, faremos uma breve discussão sobre alguns trabalhos da literatura que envolvem lignocelulósicos como adsorventes, especialmente com corantes e íons de metais como adsorvatos. Estes trabalhos, assim como detalhes dos parâmetros empregados nos estudos, encontram-se especificados na Tabela 1.

Os adsorventes lignocelulósicos mais comuns empregados recentemente na remoção de corantes têxteis e metais, são: mesocarpo de coco [3,14-19], serragem [20-24], bucha vegetal [25], epicarpo de coco [14,18,26], bagaço de cana de açúcar [23,24], cuim e casca de arroz [27-32], farelo de arroz [33] e cinzas da casca de arroz [34].

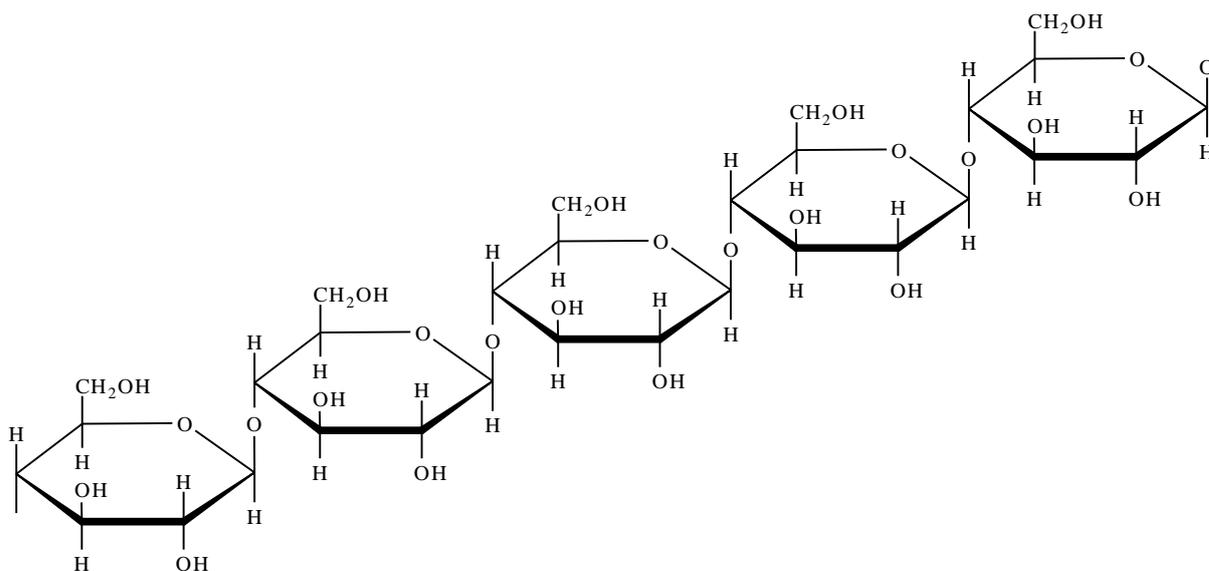
Com relação aos íons de metais, a adsorção não ocorre de forma significativa em matrizes lignocelulósicas [19,26,34,35,37,38], a não ser que as mesmas passem por algum processo de pré-tratamento, ou modificação [3,14,15,19,21,28]. Alguns trabalhos empregaram agentes oxidantes como modificadores (a exemplo de: H_2O_2 , HNO_3 , $NaIO_4$ e o $C_6H_8O_7$) [3,20], outros, ácidos e bases não oxidantes (HCl , H_3PO_4 e $NaOH$) [3,20,34], e, por fim, alguns trabalhos ancoraram ligantes que têm afinidades por íons de metais (anidridos orgânicos, uréia e etilenodissulfeto) na superfície do lignocelulósico [14,15,19,34]. Embora a explicação para este fato não seja ainda conclusiva, alguns trabalhos [19,26,29,38] demonstram que tais matrizes apresentam valores de pH_{zpc} na faixa 5 - 6, o que significa que em meio ácido, onde deve ocorrer a adsorção de metais, a matriz

estará protonada e, por repulsão de cargas, não terá, portanto, afinidade por cátions. O tratamento com agentes oxidantes deve aumentar o número de grupos oxigenados na superfície dos sólidos, os quais são geralmente negativos e podem facilitar a adsorção de cátions. Entretanto, de acordo com SOUSA et al. [3], o mesocarpo de coco verde sem tratamento prévio adsorve também de maneira significativa, todavia a modificação do material com oxidantes potencializa esta capacidade. O mesocarpo de coco verde foi modificado distintamente com os reagentes: HCl, NaOH, H₃PO₄, HNO₃ e H₂O₂, e empregados na adsorção de íons Pb⁺², Ni⁺², Cd⁺², Zn⁺² e Cu⁺². As melhores condições permitiram uma remoção de: 99,5% de Pb⁺²; 90,3% de Ni⁺²; 98,5% de Cd⁺²; 95,4% de Zn⁺², e 97,9% de Cu⁺², a partir de soluções aquosas pH 5.

Dentre os lignocelulósicos observados, a casca de arroz [28-32] é o que apresenta uma maior afinidade por íons metálicos. Isto pode ser justificado considerando o teor de sílica presente no material [34]. Entretanto, a adsorção é também mais efetiva em casca de arroz modificada [28,34].

Os modelos cinéticos e de adsorção mais comumente seguidos para o sistema: *lignocelulósico:íons de metais* é o de segunda ordem e o de Langmuir, respectivamente. Apenas as matrizes farelo de arroz e casca de arroz modificada com ácido fosfórico/uréia apresentaram uma concordância melhor dos dados experimentais com o modelo de Freundlich.

Embora exista uma variedade de modelos de isotermas que possam ser empregados para uma avaliação teórica do mecanismo de adsorção, os modelos de Langmuir e de Freundlich, de longe, são os mais amplamente empregados pela literatura. Isto se justifica, provavelmente, pela simplicidade dos modelos e das equações empregadas. Ambos os modelos apresentam, por exemplo, apenas dois parâmetros ajustáveis, e foram derivados para sistemas simples, como adsorção de gases por carvão ativo. O fato da grande maioria dos dados experimentais seguir o modelo descrito por Langmuir, não diz muito do mecanismo de adsorção. O modelo prevê, por exemplo, que todos os sítios de adsorção do adsorvente devam apresentar a mesma afinidade pelo adsorvato, o que não se justifica para um material lignocelulósico, o qual é heterogêneo em composição. Basicamente os lignocelulósicos são compostos de celulose, hemicelulose e lignina. As estruturas relativas aos componentes básicos destas frações celulósicas estão apresentadas nas Figuras 1 – 3.



(a)

Figura 1 – Estrutura da celulose.

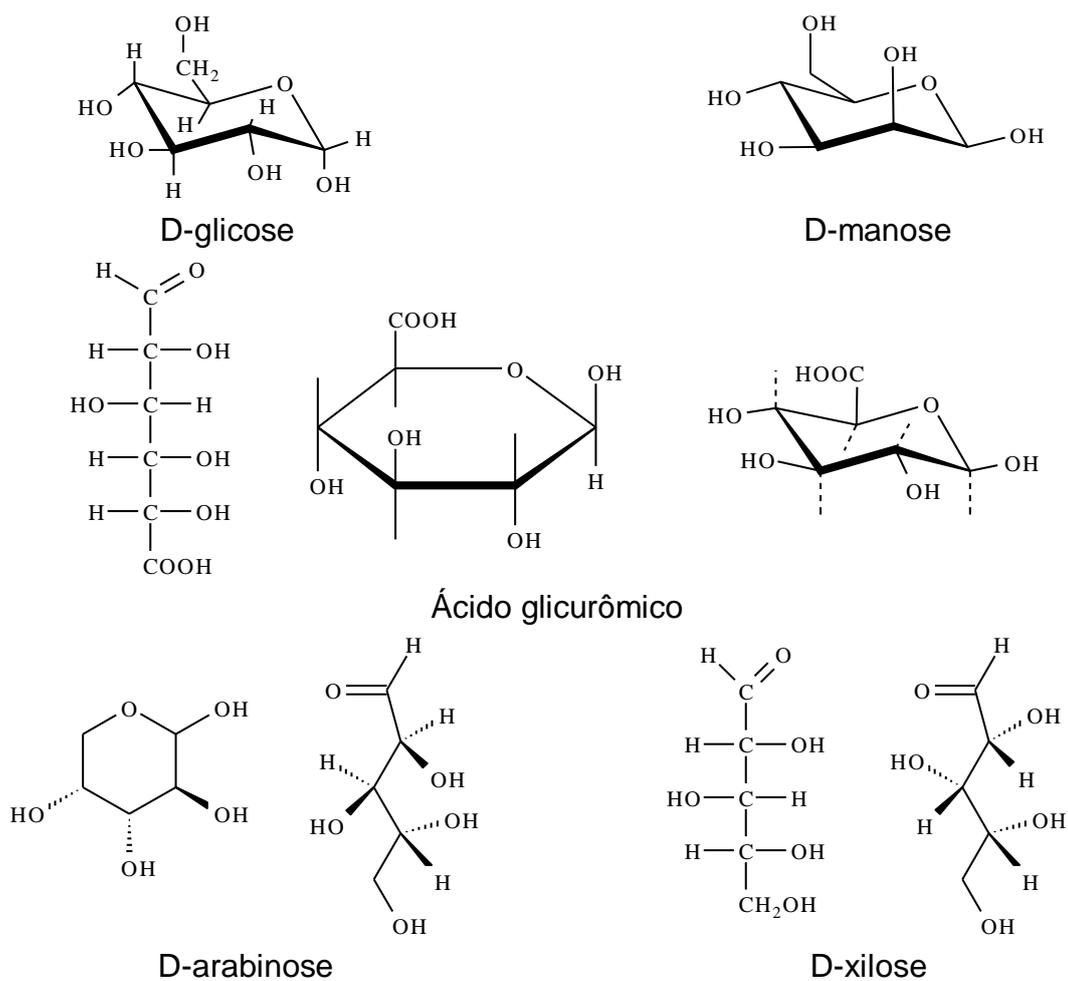


Figura 2 – Unidades básicas da hemicelulose

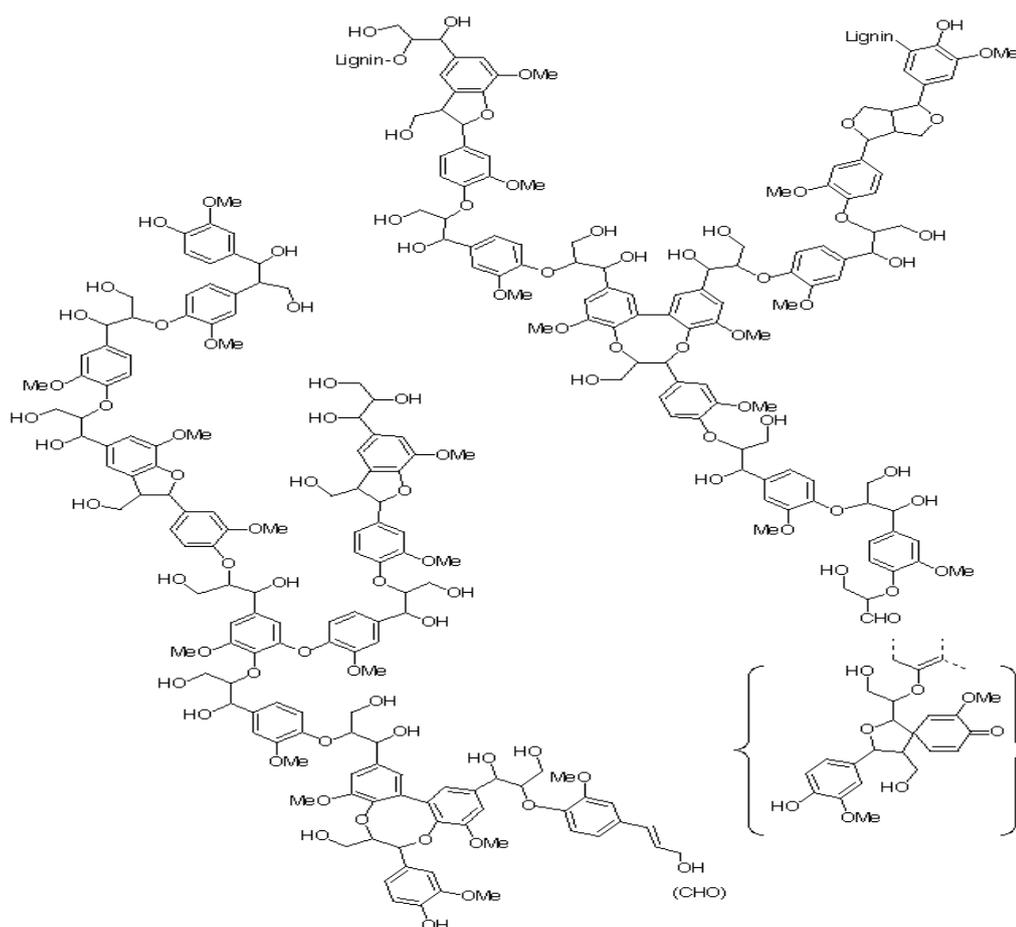


Figura 3 – Estrutura da lignina.

Como se pode observar, os grupos funcionais, os quais podem constituir sítios ativos, são diversos (hidroxila, carbonila, carboxila, metoxila, etc) o que dificulta a aceitação do modelo de Langmuir para estes sistemas.

Já a isoterma de Freundlich, a qual foi originalmente introduzida como uma correlação empírica de dados experimentais, assume uma distribuição logarítmica de sítios ativos heterogêneos na superfície do adsorvente, e constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorvato. O fato é que as condições experimentais empregadas afetam o mecanismo de adsorção, o qual é relativamente complexo, dificultando estudos de modelagem [39].

Com relação aos corantes, os dados da literatura são também diversos e não permitem estudos conclusivos, como se pode deduzir a partir da observação da Tabela 1. Ora uns dados experimentais apontam para um modelo de Langmuir [16,17,20,25,26], outros são melhores simulados pela equação de Freundlich [14,18,21,24,]. Devido a diferenças nas condições empregadas (granulometria, pH,

temperatura, etc), além da pureza indefinida dos corantes, nada se pode inferir a respeito do lignocelulósico que apresenta melhor capacidade de remoção para estas espécies.

Além de lignocelulósicos, outros sólidos também têm sido empregados para a remoção de corantes têxteis. KOROISHI et al. [20] em seus estudos, além da serragem e de algas marinhas, empregaram o carvão ativo na remoção do Remazol Vermelho RG. Para toda faixa de concentração do corante empregada, o carvão ativo apresentou melhor capacidade de adsorção, e os dados experimentais seguiram o modelo de Langmuir. Para os demais sólidos, serragem e algas marinhas, as capacidades de adsorção determinadas foram bastante similares, todavia os modelos de adsorção foram diferentes: o de Langmuir se adequou mais aos dados de adsorção da serragem, enquanto o de Freundlich simulou melhor os resultados obtidos com as algas marinhas.

MARTINS et al. [22] prepararam carvão macroporoso a partir da serragem de eucalipto, o qual apresentou propriedades adsorventes frente aos corantes Ácido vermelho 1 e Amarelo erionyl 2G, semelhantes ao carvão ativo comercial.

DALLAGO et al. [11] empregaram resíduos sólidos de curtumes (serragens e aparas de couro) como adsorventes para a remoção dos corantes Vermelho Drimaren, Amarelo Cibacrone, Azul Procion e o Índigo carmim. Os resultados mostraram que estes adsorventes alternativos apresentaram alta capacidade de adsorção, sendo similares ao carvão ativo comercial.

Quitosana e esferas de quitosana também têm sido empregadas com sucesso na remoção de corantes têxteis e em uma larga faixa de pH [40,41].

Tabela 1 – Lignocelulósicos empregados como removedores de corantes e metais em meio aquoso: algumas condições experimentais.

Adsorvente	ϕ^1 (mm)	Adsorvato (s)	Condições	Cinética		Equilíbrio		Ref.
				t_c (min) ²	Modelo	Qe (mg/g)	Modelo	
Mesocarpo de coco	0,088 - 0,177	Rubi	Coco babaçu; pH=6,0; T=28°C.	30	Segunda Ordem	3,2	Freundlich	14
		Azul de Remazol				1,3		
		Vermelho de Remazol				1,0		
		Violeta de Remazol				1,0		
		Indantrene Oliva Verde				0,9		
		Cu ²⁺	Modificado com etilenodissulfeto; pH=6,0; T=28°C	30	Segunda Ordem	47,5	Langmuir	15
	0,246 – 0,043	Pb ⁺²	pH=5,0	180	Segunda Ordem	1,945	-----	3
		Ni ⁺²				1,92		
		Cd ⁺²				2,65		
		Zn ⁺²				2,38		
		Cu ⁺²				2,037		
	0,088 - 0,177	Azul de Remazol	pH=2; T= 50°C	90	Segunda Ordem	89,05	Langmuir	16
	0,088 - 0,177	Turqueza de Remazol	pH=2; T= 50°C	90	Segunda Ordem	61,61	Langmuir	16
>0,149 – 0,42	Remazol Black B	pH= 4 a 7,2; v= 700 rpm; m=0,5g;	60	Segunda Ordem	2,93	Langmuir	17	
0,088	Azul Remazol	Coco babaçu; m=100 mg; pH=6; T=25°C	20	Segunda Ordem	1293	Freundlich	18	
	Rubi S2g				1683			
	Vermelho Remazol				1006,98			
	Verde oliva		30		3090,73			
	Turquesa Remazol		20		1304,86			
	Violeta Remazol		1089					
0,088 - 0,177	Cu ²⁺	Coco babaçu modificado com anidridos orgânicos; pH 6; meios aquoso e hidroalcoólico; dados para hidroalcoólico	20	Segunda Ordem	64,06	Langmuir	19	

Tabela 1 – Continuação.

Adsorvente	ϕ^1 (mm)	Adsorvato (s)	Condições	Cinética		Equilíbrio		Ref.
				t_c (min) ²	Modelo	Qe (mg/g)	Modelo	
Serragem	—	Vermelho de Remazol	(pó de serraria); T= 30°C ; t= 24h; Ci= 70 ppm	—	—	2,4297	Langmuir	20
	>0,074	Cd ²⁺	(Paraju), Modificado com ácido cítrico; pH=5, m= 10g; Ci= 100 a 1000 mg/L	—	—	5,97	Langmuir	21
		Cu ²⁺		—	—	6,29	Langmuir	
	0,24	Ácido vermelho 1	Serragem de eu-calipto (carvão de pirólise) m= 10 g	—	—	2,73	—	22
		Amareloerionyl 2G		—	—	5,9	—	
	—	Cd ²⁺	t= 16 h; Ci= 50 mgL ⁻¹ ; m= 10 g; V = 250 mL	—	—	1,02	—	23
1	Corante Reativo 5G	Grevílea; pH= 6; T = 30°C; Ci= 10 mg/L; t = 64 h	—	—	4	Freundlich	24	
Bucha Vegetal	—	Corante reativo laranja 16	Meio aquoso	60	Segunda Ordem	0,0697	Langmuir	25
Bagaço de cana-de-açúcar	1	Corante Reativo 5G	pH= 6; T = 30°C; t= 64 h	—	—	4,60	Freundlich	21
	—	Cd ²⁺	t= 16 h; m= 10 g; V = 250 mL	—	—	0,85	—	35

Tabela 1 – Continuação.

Adsorvente	ϕ^1 (mm)	Adsorvato (s)	Condições	Cinética		Equilíbrio		Ref.
				t_c (min) ²	Modelo	Qe (mg/g)	Modelo	
Epicarpo de coco	0,088 - 0,177	Cu ²⁺	(coco babaçu); Modificado com etilenodissulfeto; pH=6,0; T=28°C	30	Segunda Ordem	47,7	Langmuir	14
	0,044 - 0,177	Cristal Violeta	coco babaçu); T= 25°C,m= 100 mg	40	—	44,83	Langmuir	15
		Azul de Metileno				63,56		
	0,088	Azul Remazol	m=100 mg; pH=6; T=25°C	30	Segunda Ordem	4531,70	Freundlich	18
		Rubi S2g		60		998,03		
		Vermelho Remazol		30		2138,37		
		Verde oliva		60		3929,52		
		Turquesa Remazol		60		4707,77		
		Violeta Remazol		30		2611,11		
	Cuim de arroz	< 178	Cd ⁺²	pH= 8,6 T= 20°C	—	—	9,72	Langmuir

Tabela 1 – Continuação.

Adsorvente	ϕ^1 (mm)	Adsorvato (s)	Condições	Cinética		Equilíbrio		Ref.
				t_c (min) ²	Modelo	Qe (mg/g)	Modelo	
Casca e arroz	< 335	Cd ⁺²	pH= 6,9 e 6,0; T= 25°C	—	—	4,0	Langmuir	28
		Pb ⁺²				9,45		
	< 335	Cd ⁺²	Casca de arroz/NaOH; pH= 6,9 e 6,0; T= 25°C	—	—	7,0		
		Pb ⁺²				21,55		
	206	Fe ⁺³	pH= 2,3; T= 50°C	—	—	239	Langmuir	
		Fe ⁺²				60,6		
		Zn ⁺²				8,6		
		Cu ⁺²				2,5		
< 75	[AuCS(NH ₂) ₂] ⁺	pH=3 e T=40°C	—	—	64,1	Langmuir	32	
—	Fe ⁺³	pH= 3,3 e T=55°C	—	—	560,5	Langmuir	33	
0,088 - 0,177	Co ²⁺	Matrizes in natura e modificadas com ácido fosfórico, ácido fosfórico/uréia, metaperiodato de sódio. Dados para o sólido modificado com ácido fosfórico/uréia; pH 5; T = 28 °C;	60	Segunda-ordem	93,7	Freundlich	34	
	Ni ²⁺				56,3			
	Cu ²⁺				76,2			
	Zn ²⁺				117,7			
Farelo de arroz	320	Cr ⁺³	pH= 5 e 6, T= 25°C	—	—	0,32	Freundlich	35
		Cr ⁺⁶	pH=1,5 e 2 T=25°C			0,15		
		Ni ⁺²	pH= 5,0 e 6, T= 25°C			0,15		
Cinzas da casca de arroz	150,47	Cd ⁺²	pH=6,0 e T= 25°C	—	—	11,65	—	30
		Ni ⁺²				13,90		
		Zn ⁺²				17,65		

OBJETIVOS



3 OBJETIVOS

3.1 Geral

Avaliar os materiais mesocarpo de coco verde e pó de serragem como adsorventes em meio aquoso para corantes têxteis.

3.2 Específicos

- Caracterizar os lignocelulósicos quanto a composição química, grupos funcionais, porosidade e estabilidade térmica;
- Verificar o efeito do pH na geração de cargas na superfície dos sólidos;
- Empregar íons de metais (Cu^{2+} e Ni^{2+}) como íons sonda para verificar a carga na superfície do adsorvente;
- Determinar os tempos de equilíbrio e realizar estudos cinéticos;
- Determinar as isotermas e definir modelos que representem os resultados observados;
- Indicar a viabilidade dos materiais como removedores das espécies estudadas em meio aquoso

PARTE EXPERIMENTAL



4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Coleta e preparo dos adsorventes

Os lignocelulósicos de interesse neste estudo, mesocarpo de coco verde (MC) e a serragem de madeira (SM), foram coletados no comércio local, na condição de resíduos. O mesocarpo foi preparado a partir de cocos comercializados na Região Litorânea (recém consumidos), e a serragem no “ Estaleiro Edmar” situado na Av. Garrastazu Médice nº 721, Campina em São José de Ribamar - Maranhão. No dia da coleta, segundo informação dos trabalhadores, a madeira que estava sendo trabalhada era a Tatajuba cujo nome científico é *Bagassa guianensis* Aubl, pertencente à família Moraceae, uma espécie florestal, cuja madeira tem sido muito utilizada pelas serrarias localizadas na Região Amazônica. É aceita nos mercados nacional e internacional. Este tipo de material é bastante utilizada na região ribamarense, pois, é considerada madeira pesada (0,75 a 0,85 g/cm³), com utilização em construção naval (convés, assoalho e armação), carpintaria, marcenaria, construção em geral, cabos de ferramentas manuais e dormentes.

O mesocarpo foi separado manualmente do epicarpo e endocarpo, seco ao ar, moído e peneirado, de modo que a faixa granulométrica fosse 0,088 – 0,177 mm. A serragem foi também moída e peneirada em igual granulometria. Ambos foram lavados em água desionizada até condutividade elétrica constante, e secos em estufa a 50 °C.

4.2 Reagentes e soluções

Todos os reagentes (CuCl₂.2H₂O, NH₄OH, NH₄Cl, EDTA , HCl, NaOH, NiCl₂.2H₂O, murexida, KCl, Biftalato e Bórax) empregados foram de grau analítico (Merck ou Aldrich). Os corantes estudados (Dy Star) foram gentilmente cedidos pela Indústria de Toalhas São Carlos SA, São Carlos/SP. As purezas dos corantes são desconhecidas, mas a literatura [42] sugere em torno de 50% m/m.

Todas as soluções foram preparadas empregando-se água milli-Q e de uso recente. Os tampões foram preparados de acordo com a literatura [14] e empregados nos estudos do pH. As soluções estoque dos corantes foram

preparadas em pH previamente estabelecidos e na concentração de 150,0 mg/L. diluições posteriores permitiram os estudos cinéticos e de equilíbrio. Para os estudos envolvendo íons de metais, foram preparadas soluções 0,01 mol/L em pH 2,0 dos sais $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

4.3 Caracterização dos materiais

4.3.1 Composição físico-química e Elementar (CHN) dos sólidos

As análises físico-químicas realizadas com os adsorventes (MC e SM) foram: carboidratos, amido, umidade, cinzas, proteínas, lipídios e fibras, de acordo com as normas oficiais do Instituto Adolfo Lutz [43]. Estes procedimentos se encontram descritos no item relativo aos anexos.

As microanálises, ou seja, a determinação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio contidos nos sólidos estudados, foram realizadas em um equipamento da Perkin Elmer, modelo 2400.

4.3.2 Área superficial

As determinações da área superficial, volume e diâmetro dos poros dos materiais foram calculados através da isoterma de adsorção de nitrogênio, a 77 K, obtidos usando o aparelho Micromeritics ASAP 2010.

4.3.3 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 96 °C a uma razão de aquecimento de 10 C min^{-1} , sob atmosfera inerte de argônio. Para as análises foram empregadas massas de 10,0 mg dos materiais.

4.3.4 Espectrometria na região do Infravermelho

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro Bomem–Hartmann & Braun, modelo MB-series, com transformada de Fourier, na faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} , em pastilha de KBr, e com resolução de 4 cm^{-1} .

4.3.5 Difractometria 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 $\text{CuK}\alpha$ (1,5406 Å), no intervalo de 2θ entre 5 - 50°.

4.3.6 Microscopia eletrônica de varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi empregada para análise morfológica dos materiais. As amostras foram convenientemente depositadas em fitas de carbono e as análises realizadas em um microscópio eletrônico de varredura Jeol modelo JSM-6360 LS.

4.3.7 Determinação do pH no ponto zero de carga (pH_{zpc})

Os valores de pH's em que as quantidades líquidas de cargas positivas e negativas se igualam na superfície dos materiais foram estimados por medidas diretas do pH de soluções padrão (pH entre 1 -12, HCl/KCl e NaOH/KCl, força iônica constante e igual a 1), antes e após o contato com os sólidos [14].

As análises foram conduzidas da seguinte forma: 100,0 mg para o mesocarpo do coco (MC) lavado e 200,0 mg para a serragem (SM) lavada, os quais foram equilibrados com 10,0 mL das respectivas soluções de pH, por um período de 24 h. Ao final deste tempo, as amostras foram filtradas e registrados os pH's em um pHmetro Digimed, modelo DM - 31, com eletrodo de vidro combinado e previamente calibrado com tampões de pH (4,0; 6,8 e 9,0). O pH_{zpc} foi estimado por método gráfico: $\text{pH}_i \times \Delta\text{pH}$, onde pH_i representa o pH inicial das soluções, antes do contato com os materiais e o ΔpH é a variação deste parâmetro após o tempo de contato com os sólidos ($\Delta\text{pH} = \text{pH}_i - \text{pH}_f$).

4.3.8 Estabilidade química em meio aquoso dos materiais

O experimento anterior (item 4.3.7) serviu também para verificar se os lignocelulósicos em estudo são estáveis em meio aquoso, ou se sofrem extração dos seus componentes. Os filtrados, isto é, as soluções após contato com ambos os materiais (100,0 mg do coco e 200 mg da serragem) e em diversos pH's (1,0 -12,0), foram avaliadas por espectrofotometria Uv-Vis. As análises foram realizadas em um

remazol (Ver)

4.3.10 Estudos de adsorção

Estudos de tempos de contato, cinéticos e de equilíbrio (isotermas) foram conduzidos em batelada. Os experimentos envolveram sempre o contato de uma massa fixa dos sólidos (100,0 mg para o MC e 200,0 mg para a SM), com 10,0 mL da solução do adsorvato de concentração definida, em condições fixas de pH, agitação e temperatura. O pH ótimo de adsorção foi estabelecido previamente em função da estabilidade dos adsorventes em solução, e da adsorção máxima dos corantes.

Diversas concentrações dos corantes foram empregadas nos estudos cinéticos. Entretanto, as melhores curvas foram obtidas nas seguintes condições: 64,0 mg/L para os sistemas SM:Vio e SM:Ver, e 100 mg/L (Ver) e 150 mg/L (Vio) para os estudos envolvendo o MC. Os tempos investigados foram na faixa de 5 a 1440 min.

As isotermas foram obtidas em ampla faixa de concentração dos corantes, aproximadamente de 60,0 a 200,0 mg/L, nas condições ótimas de pH e tempo de contato, definidas previamente.

Modelos cinéticos de pseudo primeira ordem (Eq. 1) e de segunda ordem (Eq. 2) e os modelos isotérmicos de Langmuir (Eqs. 3a e 3b) e de Freundlich (Eqs. 4a e 4b) foram aplicados aos dados experimentais para estudos de modelagem.

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2,303} \cdot t \quad (\text{Eq. 1})$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \cdot t \quad (\text{Eq. 2})$$

$$Q_e = \frac{Q_{\max} \cdot K_{\text{ads}} \cdot C_e}{1 + K_{\text{ads}} \cdot C_e} \quad (\text{Eq. 3a})$$

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max} \cdot K_{\text{ads}}} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad (\text{Eq. 3b})$$

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{Eq. 4a})$$

$$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Eq. 4b})$$

Nas equações anteriores (1 - 4), Q_e , Q_t e Q_{max} correspondem, respectivamente, às quantidades adsorvidas no equilíbrio, no tempo t e a quantidade máxima adsorvida (mg/g); k_1 (1/min) e k_2 (g/mg.min) são as constantes de velocidade de primeira e segunda ordem, respectivamente; K_{ads} é a constante de adsorção de Langmuir (L/g); K_f e n são os parâmetros de adsorção do modelo de Freundlich; C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/g). Neste trabalho, Q , que representa a quantidade adsorvida, será representado também por Γ . Assim, são possíveis Γ_e , Γ_t e Γ_{max} .

Íons de metais, especificamente Cu^{2+} e Ni^{2+} , foram empregados como sondas, com o intuito de confirmar a existência de cargas positivas na superfície dos sólidos, nas condições de pH empregadas. Nas determinações dos metais foram empregadas titulações complexométricas com EDTA 0,01 mol/L, conforme literatura [13].

As quantidades adsorvidas por grama de adsorvente (Q ou Γ , mg/g), foram obtidas pela seguinte expressão:

$$Q_e, \Gamma = \frac{[(C_i - C_e)] \cdot V}{m} \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde: C_i corresponde a concentração inicial do adsorvato (mg/g); V é o volume da solução do adsorvato (L); e m é a massa do adsorvente (mg).

RESULTADOS E DISCUSSÃO



5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Composição físico-química e elementar (CNH) dos sólidos

Nas Tabelas 2 e 3 estão apresentados os resultados da composição físico-química e análise elementar para os sólidos aqui investigados, bem como para alguns outros lignocelulósicos relatados na literatura.

Tabela 2 – Composição bromatológica de alguns materiais lignocelulósicos.

Lignocelulósicos	Análises (%)						
	Carboidratos	Amido	Umidade	Cinzas	Proteínas	Lipídios	Fibras
Casca de Arroz	22,2 ³³ 22-34 ³⁶	16,6 ³³ 17,6 ³⁶	6,3 ³³	20,0 ³³ 13-21 ³⁶	6,87 ³³ 2,0-2,8 ³⁶	0,553 ³³ 0,3-0,8 ³⁶	46,4 ³³ 34-46 ³⁶
Epicarpo de babaçu	30,1 ¹⁸	27,1 ¹⁸	8,0 ¹⁸ 8,9 ¹⁸	1,3 ³⁷ 2,45 ¹⁸	0,13 ³⁷ 0, ⁷⁴¹⁸	0,44 ³⁷ 0,38 ¹⁸	—
Mesocarpo de babaçu	7,2 ¹⁸	64,1 ¹⁸	13,7 ¹⁸	0,53 ¹⁸	0,29 ¹⁸	0,10 ¹⁸	—
Mesocarpo de Coco verde	57,81 ^a 34,32 ¹⁶	18,80 ^a 30,89 ¹⁶	10,49 ^a 9,22 ¹⁶ 6,65 ¹⁷ 10-12 ³ 6,30 ⁴ 12 ⁴⁶ 6,61 ⁴⁶	4,15 ^a 0,98 ¹⁶ 91,58 ¹⁷ 2,7- 0,2 ³⁹ 37,7 ⁴ 0,74 ⁴⁵ 2,88 ⁴⁶	8,27 ^a 5,42 ¹⁶ 4,30 ¹⁷	1,62 ^a 0,72 ¹⁶	1,14 ^a
Serragem	72,63 ^a	12,54 ^a	6,97 ^a	0,22 ^a	6,87 ^a	1,79 ^a	1,02 ^a

^a Este trabalho

Tabela 3 – Percentuais de CNH para o mesocarpo de coco verde e serragem.

	Mesocarpo		Serragem	
	Valor (%)	Média	Valor (%)	Média
Carbono	43,62	43,73±0,16	47,14	47,28±20
	43,85		47,42	
Nitrogênio	0,65	0,56±0,12	0,31	0,32±0,21
	0,48		0,34	
Hidrogênio	5,70	5,77±0,11	6,47	6,32±0,20
	5,85		6,18	

De modo geral, os resultados indicam que os lignocelulósicos diferem entre si em termos quantitativo quanto a composição físico-química, mas que apresentam-se basicamente constituídos por compostos contendo carbono, hidrogênio, oxigênio e pouco nitrogênio. Esse aspecto é melhor observado na Tabela 3, a partir dos dados de análise elementar. Nogueira [47] encontrou para o mesocarpo de coco verde teores de C, N e H de 43,2 %, 5,24% e 0,92%, respectivamente, os quais estão em concordância com os resultados encontrados neste trabalho, bem como para outros lignocelulósicos [19,33]

5.2 Análise vibracional por espectroscopia no infravermelho

Os espectros de infravermelho das matrizes lignocelulósicas SM e MC apresentaram bandas de absorção bem semelhantes, conforme pode ser observado a partir dos espectros na Figura 5. Na Tabela 4 estão apresentadas as frequências observadas para os principais processos, assim como as respectivas tentativas de atribuições, com base na literatura.

De acordo com a estrutura dos lignocelulósicos, ver Figuras 1 – 4, algumas bandas de absorção são esperadas no espectro vibracional destes materiais, tais como: $\nu(\text{O-H})$, $\nu(\text{C-H})$ e $\nu(\text{C=O})$.

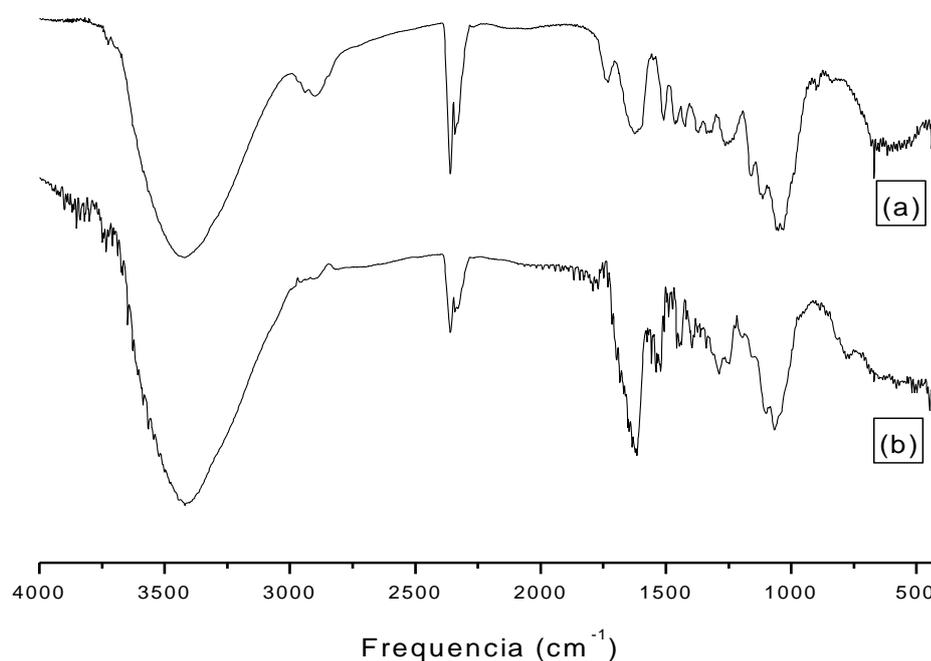


Figura 5 – Espectros vibracionais (infravermelho) dos sólidos (a) pó de serragem (SM) e (b) Mesocarpo de coco verde (MC), em pastilhas de KBr.

Tabela 4 – Frequências vibracionais e atribuições espectrais para as principais transições observadas nos espectros de infravermelho dos sólidos SM e MC.

Processo		Número de onda (cm ⁻¹)		
Grupo funcional	Modo vibracional	SM	MC	Literatura
OH	Estiramento	3415	3419	3200-3600 ²⁹
CH, CH ₂	Estiramento	2889	2858	2850, 2829 ²⁹
C = O	Estiramento	1730	1735	1735-1750 ²⁹
OH	Deformação angular	1640	1625	1600-1650 ²⁹
C=C	Estiramento	1602	1608	1613 ⁵⁰
C-C aromático	Estiramento	1508	1520	1500 ²⁹
C-H aromático	Deformação assimétrica	1465	1456	1440-1460 ²⁹
		1425	1436	
		1419	1415	
CH polissacarídeos	Deformação fora do plano	1377	1386	1375 ²⁹
CO	Estiramento	1260	1292	1235-1270 ²⁹
C-O-C	Estiramento	1126	1109	1168 ²⁹
C-O Celulose	Estiramento	1041	1070	1044 ²⁹
C-H aromático	Deformação angular	898	783	898 ²⁹
OH	Deformação angular fora do plano	615	667	600-669 ²⁹

Para o caso da ligação O – H, a literatura [19,29] apresenta frequências características deste estiramento na região de número de onda superior a 3000 cm^{-1} , notadamente compreendida entre os valores $3550 - 3200\text{ cm}^{-1}$. Como se pode observar, este processo está presente nos espectros destes materiais. São observadas bandas largas na faixa $3420 - 2500\text{ cm}^{-1}$, com máximo centrado em aproximadamente 3400 cm^{-1} , relativas ao estiramento da ligação OH da celulose, e indicativas também da presença de ácidos carboxílicos e ou álcoois [48,49]. VIEIRA et al. [14] e Souza [16] observaram também uma banda larga na região de $3400 - 3300\text{ cm}^{-1}$ para o mesocarpo do coco. Com relação à água, quatro processos podem ser observados, os quais são conseqüências das vibrações de estiramento e de deformação angular (tipo tesoura) típicos desta molécula. Para a água ligada estes valores são (cm^{-1}): $\nu_1(3400)$, $\nu_2(3225)$, $\nu_3(1640)$ e $\delta(710/500)$ [48].

As absorções na faixa $3000 - 2780\text{ cm}^{-1}$, mais intensas no espectro da SM, e com máximo em torno de 2880 cm^{-1} , são atribuídas ao estiramento da ligação C - H, evidenciando a presença de compostos alifáticos nas amostras.

A banda em 1730 cm^{-1} , observada em ambos os espectros, é atribuída ao estiramento de ligação C = O de ácidos carboxílicos. O processo em torno de 1610 cm^{-1} (1602 e 1620 cm^{-1} para SM e MC, respectivamente) é relativo ao estiramento de ligação C = C de compostos aromáticos [29,49].

Uma série de bandas referentes aos picos de estiramento e deformação da ligação simples C – C do anel aromático são observadas nas frequências aproximadas de 1585 , 1500 e 1400 cm^{-1} [50].

A intensidade da banda larga centrada em 3415 cm^{-1} pode indicar a predominância relativa de compostos hidroxilados nestes materiais.

Como pode ser observado a partir dos dados experimentais, os dois sólidos não diferem muito quanto a natureza dos grupos funcionais, por serem ambos materiais lignocelulósicos. As diferenças são pouco pronunciadas nos estudos bromatológicos e de análise elementar, mas que podem significar muito quanto as capacidades individuais de adsorção.

5.3 Difractometria de Raios X

Materiais celulósicos como o linho, por exemplo, apresentam máximos de picos em valores de 2θ iguais a $34,5$; $22,1$; $16,8$ e $15,1$ [51]. Esses máximos

correspondem aos planos cristalográficos (023) ou (004), (200), (110) e (1₋₁₀), respectivamente. Quando o teor de celulose é alto no material, é provável a existência de dois picos por volta de 16°, do contrário, como acontece comumente com materiais lignocelulósicos ou quando a celulose presente é amorfa, estes dois picos formam uma banda larga.

Os difratogramas dos adsorventes SM e MC estão apresentados na Figura 2. Para o difratograma da serragem de madeira (SM) foram observados máximos de picos em 2θ iguais a 34,7, 22,4 e 16,4, os quais podem ser atribuídos aos planos relatados anteriormente. O mesocarpo de coco apresentou um difratograma mais simples, com aspecto de estrutura mais amorfa, e bandas com máximos em 2θ iguais a 22,4 (200) e 15,5 (1₋₁₀). Os gráficos revelam que a serragem apresenta uma estrutura com cristalinidade superior à do mesocarpo de coco.

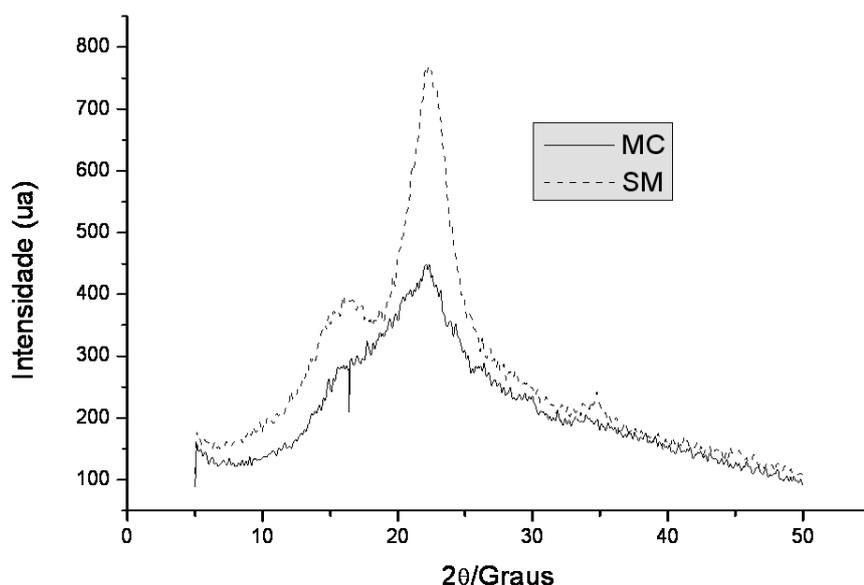
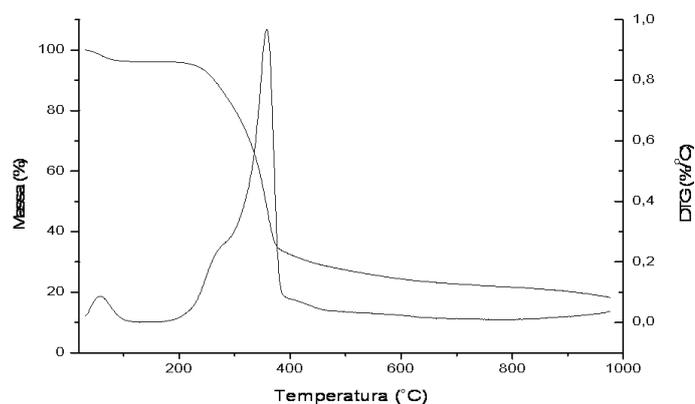


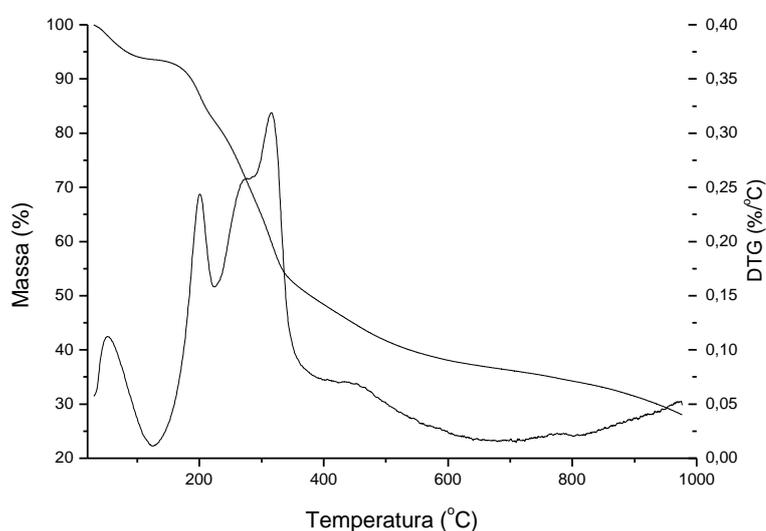
Figura 6 – Difratogramas de raios-X para os sólidos (- - -) serragem de madeira (SM) e (—) mesocarpo de coco (MC).

5.4 Estabilidade térmica dos adsorventes

Estas análises têm por objetivo principal determinar a faixa de temperatura em que os adsorventes podem ser considerados estáveis. As curvas de TG e DTG para os sólidos SM e MC estão apresentadas na Figura 7, e os eventos de perda de massa estão resumidos na Tabela 8.



(a)



(b)

Figura 7 - Curvas termogravimétricas dos sólidos (a) serragem de madeira (SM) e (b) mesocarpo de coco (MC).

Tabela 5 - Dados de perda de massa dos adsorventes SM e MC.

Material	1ª Etapa		2ª Etapa		3ª Etapa	
	Faixa de Temp. (°C)	Perda de Massa (%)	Faixa de Temp. (°C)	Perda de Massa (%)	Faixa de Temp. (°C)	Perda de Massa (%)
SM	50 - 100-	3,8	150 - 450	64,7	455 - 1000	12,2
MC	50 - 120	6,3	150 - 450	45,2	450 - 1000	20,2

Claramente os materiais não apresentaram comportamento semelhante no que diz respeito a decomposição térmica. O primeiro evento, até aproximadamente 100 °C, é atribuído à perda da água fisicamente adsorvida na superfície. Os valores determinados são ligeiramente inferiores aos observados pelas análises bromatológicas (Tabela 2), mas coerentes no sentido que o MC apresentou uma perda superior a SM, indicando ter um maior teor de água adsorvida.

A zona intermediária, aqui representada na faixa de 150 a 450 °C, é mais complexa para o MC que para a SM. Provavelmente àquela matriz apresenta-se mais heterogênea que esta, isto é, composta de teores relativos de celulose, hemicelulose e lignina, enquanto que a SM é mais homogênea apresentando uma destas formas (celulose, a julgar pela análise de raios-X) em maior concentração que as demais. Esta etapa está associada à degradação térmica destes constituintes.

Na faixa de temperatura de 400 °C – 900 °C observa-se o último evento ao qual pode ser atribuído à degradação final da matriz lignocelulósica. Os eventos aqui observados estão coerentes com outros trabalhos apresentados na literatura [16,29,33].

5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias dos sólidos estão apresentadas na Figura 8. Ambos adsorventes mostram estruturas com superfície disforme, de tamanhos variados e com presença de fibras externas irregularmente distribuídas.

Para o mesocarpo há predominância de pequenas partículas granulares, enquanto que a serragem de madeira apresenta-se na forma de bastonetes fibrilares. A partir das imagens pode ser observado que a SM tem uma estrutura em canal com diâmetros de poros superior à do MC.

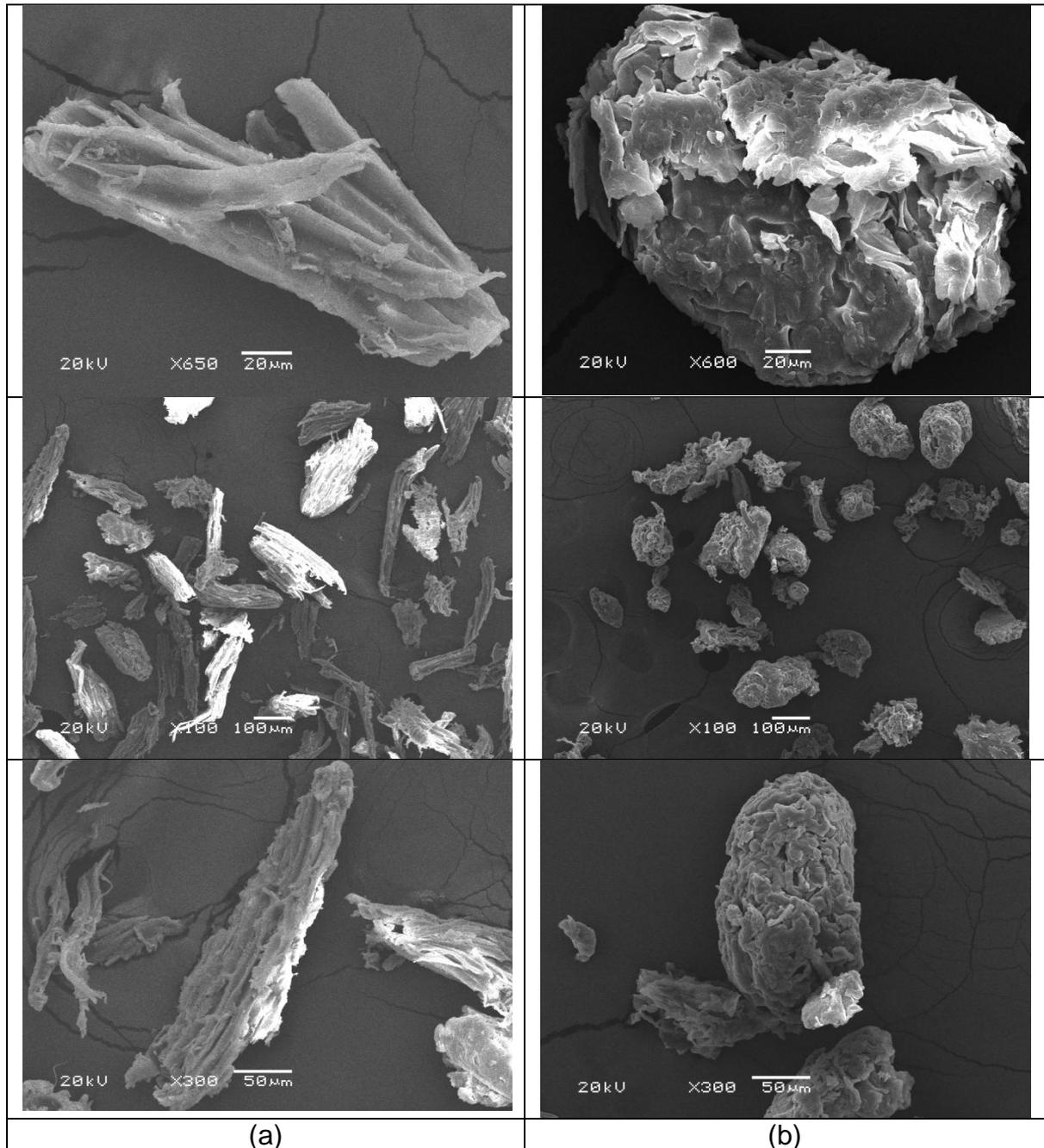


Figura 8 – Micrografias das superfícies dos adsorventes: (a) serragem de madeira – SM, (b) mesocarpo de coco – MS. Magnificação: SM (x100; x300; x650), MC (x100; x300; x650)

Estudos de área superficial específica e porosidade foram também realizados nestes materiais. A metodologia envolveu a sorção de nitrogênio sobre estes sólidos, em que o gás penetra e condensa nos poros existentes, sendo possível o estabelecimento da relação volume do gás condensado por superfície de

amostra. A Tabela 6 apresenta os valores experimentais observados para a área superficial, o volume e o diâmetro dos poros.

Quanto ao diâmetro dos poros, os adsorventes podem ser classificados em micro ($\phi < 20 \text{ \AA}$), meso ($20 < \phi < 500 \text{ \AA}$) e macroporosos ($\phi > 500 \text{ \AA}$) [52]. Como pode ser observado, ambos podem ser considerados mesoporosos, e de pequena área específica, o que devem implicar em baixas capacidades de adsorção.

Tabela 6 – Área superficial, volume dos poros e diâmetro dos poros para os adsorventes serragem de madeira (SM) e mesocarpo de coco (MC).

Materiais	Área Específica (m^2g^{-1})	Volume dos poros (cm^3g^{-1})	Diâmetro dos poros (\AA)
MC	0,6142	0,000609	39,6328
SM	3,5698	0,004175	46,7853

A baixa área superficial interna limita o acesso aos sítios internos de adsorção e, portanto, diminui a velocidade e a capacidade de adsorção dos materiais.

5.6 Caracterização dos adsorventes quanto a capacidade de adsorção

5.6.1 pH no ponto zero de carga - pH_{zpc}

Dentre outros fatores, tais como: temperatura, concentração, pH, granulometria e agitação, a quantidade de material adsorvida é função das naturezas do adsorvente e do adsorvato. Entre estas espécies, interações serão definidas e, em função desta força envolvida, o processo de adsorção pode ser classificado como um processo físico e químico, também denominados de fisissorção e quimissorção (adsorção química).

A fisissorção é motivada por forças fracas de interação (van der Waals, por exemplo) entre as moléculas e pode ser comparado com a condensação de vapor para formação de um líquido. A adsorção química, por outro lado, envolve interações específicas de alta energia, como ligações covalentes e iônicas. Assim, os processos de adsorção são mediados por forças de natureza eletrostática e, conseqüentemente, dependem da carga na superfície do adsorvente, a qual é

função também da natureza do eletrólito e do pH da solução. O pH no qual o adsorvente apresenta uma carga superficial líquida igual a zero, isto é, a quantidade de cargas positivas se iguala a de cargas negativas, é definido como o pH no ponto zero de carga (pH_{zpc}). A carga residual ou líquida na superfície do adsorvente será positiva quando o sólido estiver na condição $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}}$, do contrário, a densidade de carga será negativa na sua superfície.

O pH_{zpc} do mesocarpo de coco e da serragem de madeira foram avaliados por medidas de equilíbrio de protonação, e estimado em 4,0 e 6,1, respectivamente (Figura 9). Isto quer dizer que abaixo destes pH's a superfície do adsorvente apresentará carga líquida positiva, em função dos equilíbrios de protonação existentes. Este fato é um complicador para a adsorção de cátions já que os mesmos teriam que competir com os íons H^+ existentes no meio. Assim, em meio ácido, esta matriz seria indicada para a adsorção de espécies moleculares neutras ou aniônicas.

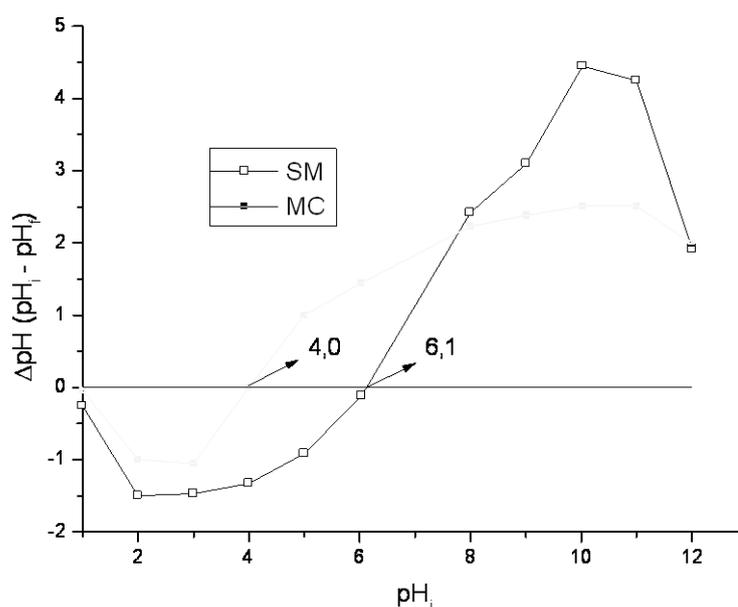


Figura 9 – Gráficos do pH_{zpc} para o (■) MC e (□) SM. Experimentos conduzidos em soluções com KCl ($1,0 \text{ mol.L}^{-1}$), $t = 24 \text{ h}$, $T = 27 \text{ oC}$ e velocidade de agitação constante.

Para verificar a baixa capacidade de adsorção de espécies positivas, estudos cinéticos de adsorção foram conduzidos com íons $\text{M}^{2+}_{(\text{aq})}$ (Ni e Cu), em meio ácido ($\text{pH } 2,0$), em que ambas superfícies estariam protonadas. Os resultados

mostraram que as matrizes *in naturas* não são adequadas para a remoção de cátions (Figura 10). As quantidades máximas de íons de metais passíveis de serem removidas nos sistemas investigados estão descritas no gráfico e, como se pode observar, praticamente não ocorreu remoção.

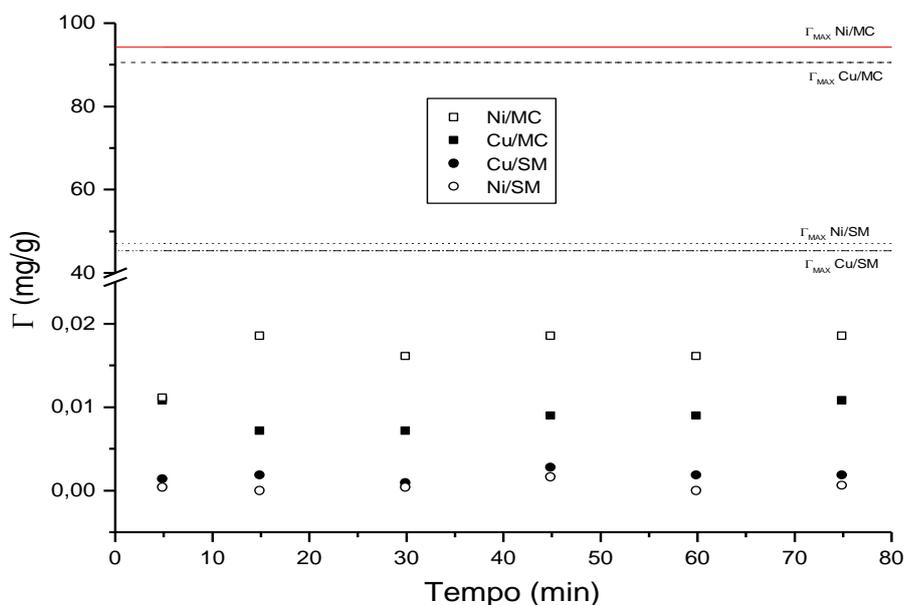


Figura 10 - Cinética de adsorção de íons metálicos (Cu^{2+} , Ni^{2+}) sobre os sólidos MC e SM. Solução aquosa (pH 2,0), $[\text{Cu}^{2+}] = 9,5 \times 10^{-3}$ mol/L; $[\text{Ni}^{2+}] = 9,6 \times 10^{-3}$ mol/L; $m_{\text{MC}} = 0,100$ g; $m_{\text{SM}} = 0,200$ g. $V_{\text{Cu}} = 15,0$ mL; $V_{\text{Ni}} = 20,0$ mL.

RODRIGUES et al [21] observaram pequenas adsorções de íons de metais (Cd^{2+} e Cu^{2+}) em serragem de madeira, mas somente para sólidos modificados com ácido cítrico, devido a formação de carboxilatos na superfície do adsorvente, os quais têm afinidade por cátions. Observaram também que a eficiência do processo é maior para maiores valores de pH, devido a existência de maiores grupos carboxílicos desprotonados.

Desta maneira, os sólidos foram investigados quando suas capacidades de adsorção para corantes têxteis, notadamente os corantes aniônicos vermelho e violeta de remazol.

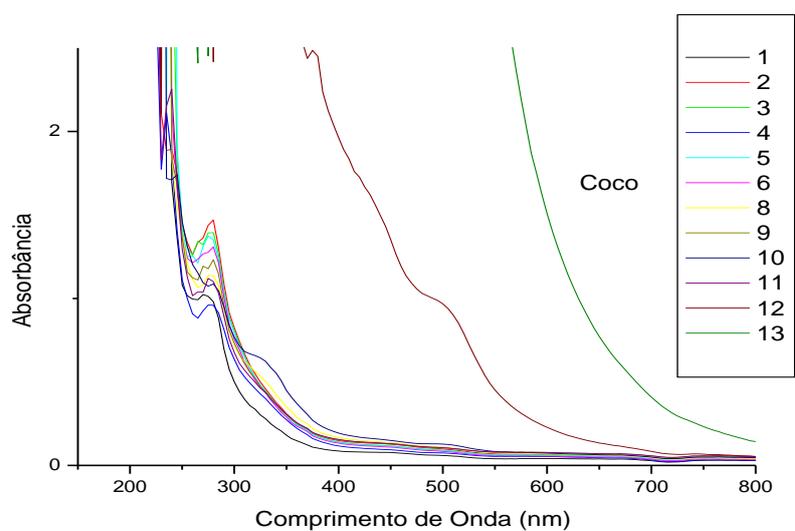
5.6.2 O efeito do pH na integridade estrutural dos adsorventes

Um fator desfavorável para o emprego de materiais lignocelulósicos como adsorventes é a facilidade com que os mesmos podem liberar extrativos para o meio.

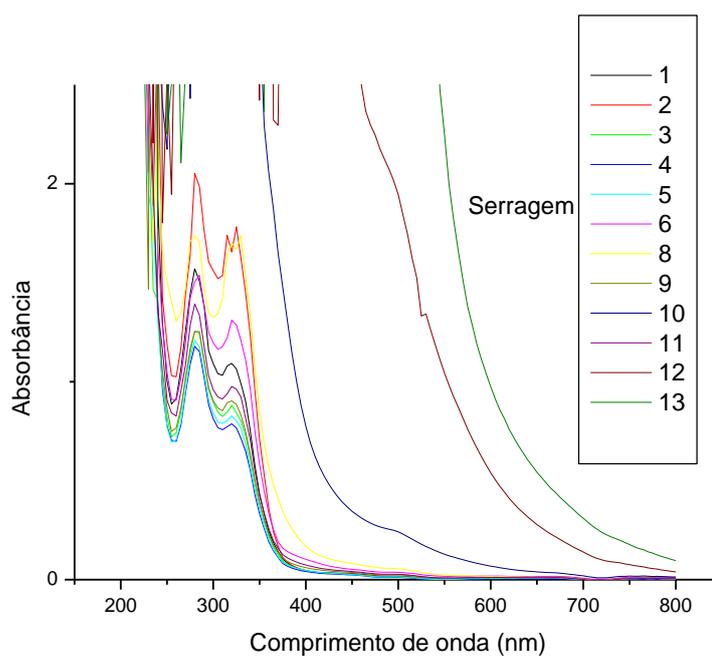
Indústrias de papel e celulose possuem procedimentos padrão para determinar as solubilidades de madeira em água quente (NBR 14577:2000) e em NaOH 1% (NBR 7990:2001) para uma avaliação preliminar das potencialidades do material. Uma matéria-prima fibrosa indicada para a fabricação de celulose e papel deve apresentar baixa solubilidade, do contrário haverá perda de rendimento no processo. A extração em água quente costuma ser mais branda, dissolvendo sais minerais, açúcares, amido, pigmentos, substâncias tânicas e até mesmo algumas cadeias de hemiceluloses. Já a solubilidade em soda ataca também as cadeias de hemiceluloses e, possivelmente, até frações de celulose.

Estes métodos envolvem medidas das massas secas da serragem da madeira antes e após o contato com as substâncias extratoras. Neste trabalho porém, para evidenciar o fenômeno da extração em função do pH, os ensaios foram conduzidos por espectrofotometria eletrônica e por medidas de condutométricas (água desionizada), antes e após o contato com os sólidos. No preparo dos adsorventes, os mesmos foram lavados com água desionizada por diversas vezes, até condutividade constante da solução de lavagem. Após secos e tamizados, os sólidos foram colocados em equilíbrio com soluções aquosas de diversos valores de pH (KCl/HCl e KCl/NaOH). Após o período de 24 h, as amostras foram filtradas e registrados os espectros eletrônicos das águas de contato (filtrados). Os resultados espectrofotométricos estão apresentados na Figura 11. Conforme pode ser observado, a concentração de extrativos é dependente do pH, e cresce à medida que também aumenta o pH.

Mesmo após exaustiva lavagem, estes materiais liberam extrativos para o meio aquoso, o que reduz suas aplicações como adsorventes. Este fenômeno parece ser crítico para ambas as matrizes, mas intensificado para a serragem de madeira. Mesmo em pH ácido, as elevadas absorbâncias denunciam a presença de extrativos, mas a aplicação como adsorventes se torna mais crítica em regiões alcalinas. Deste modo, a eficiência da adsorção de corantes foi investigada em meios unicamente ácidos.



(a)



(b)

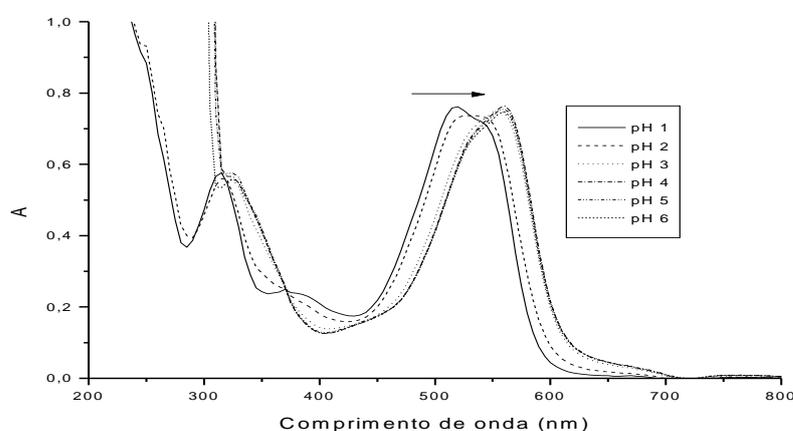
Figura 11 – Espectros eletrônicos das soluções de contato em diferentes pH's com (a) mesocarpo de coco verde e (b) serragem de madeira. Tempo de contato = 24 h.

Uma outra consequência deste estudo é que estes extrativos, a julgar pela tendência da extração em função do pH, devem participar de equilíbrios de

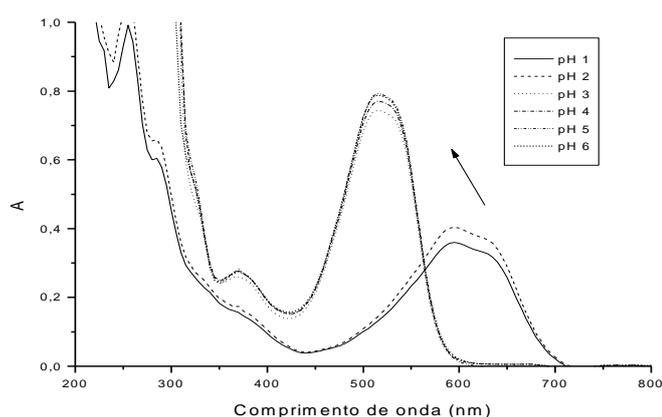
protonação e, portanto, prejudicar a precisão da estimativa do parâmetro pH_{zpc} . De qualquer modo, como os extrativos aparentam comportamento ácido, o pH_{zpc} pode estar apenas sobrestimado, o valor real devendo ser um pouco inferior ao relatado neste trabalho (o pH é escala logarítmica), mas não alterando a interpretação do mesmo.

5.6.3 Efeito do pH na adsorção dos corantes

A Figura 12 ilustra o perfil dos espectros eletrônicos obtidos para estes corantes em diversos valores de pH.



(a)



b)

Figura 12 - Espectros eletrônicos dos corantes (a) Violeta e (b) Vermelho de Remazol, em diversos valores de pHs, concentrações dos corantes de 80 e 64 mg/L, respectivamente.

Os espectros eletrônicos de corantes orgânicos costumam ser complexos, por envolver diversas transições eletrônicas e vibracionais sobrepostas, e por poder apresentar dependências com pH, natureza do solvente, etc. De maneira geral, todos compostos orgânicos absorvem radiação eletromagnética porque apresentam elétrons de valência que podem ser excitados a níveis de energia mais altos. São possíveis a existência de elétrons não combinados (n) e combinados em orbitais ligantes e σ e π . Portanto são possíveis transições do tipo: $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$, e $\pi \rightarrow \pi^*$. [48]

As transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$ são de alta energia e não observadas na região do Uv próxima. A existência de pares de elétrons não compartilhados (elétrons não ligantes) na molécula permite que ocorram transições do tipo $n \rightarrow \sigma^*$ e $n \rightarrow \pi^*$. Em geral, as primeiras transições são de alta energia e podem ocorrer na região entre 150 e 200 nm. As transições de natureza $n \rightarrow \pi^*$, assim como $\pi \rightarrow \pi^*$, podem acontecer em uma janela espectral mais ampla (200 a 700 nm), e requerem a existência de um grupo funcional insaturado na molécula para fornecer os orbitais π . São importantes para a caracterização de espécies cromóforas. Em corantes com o agrupamento azo, por exemplo, a transição em aproximadamente 500 nm (o valor exato é função da estrutura do corante) tem sido atribuída ao processo $n \rightarrow \pi^*$ [53]. Esta transição, por apresentar maior absorvidade molar, ainda que parcialmente proibida, foi escolhida para a construção das curvas analíticas e acompanhamento das adsorções. As transições de maior energia estão centrados em anéis aromáticos e podem ser atribuídas a processos $\pi \rightarrow \pi^*$ ($\lambda \cong 300$ nm) e $\pi \rightarrow \sigma^*$ ($\lambda < 300$ nm). [53,54]

Com relação ainda aos espectros eletrônicos, é possível observar um deslocamento batocrômico para o corante violeta, em função do pH, e um deslocamento inverso (hipsocrômico) para o vermelho de remazol. Isto sugere que as estruturas dos corantes são passíveis a equilíbrios de protonação, o quais podem ser favoráveis ou não ao processo de adsorção.

A Figura 13 ilustra a eficiência dos processos de adsorção das duas matrizes lignocelulósicas frente aos dois corantes aniônicos em função do pH. Conforme pode ser constatado, o meio muito ácido aumenta a eficiência do processo. Para estes valores de pH (1 e 2), a superfície dos adsorventes apresenta-se positiva, isto é, com grupos protonados. Embora alguns grupos funcionais do

corante possam estar também protonados pH (os que contem N, por exemplo), o grupo sulfônico permanecerá ionizado já que o seu pka é inferior a 1 [55]. Este fato sugere que a interação do corante com a superfície do adsorvente aconteça via grupos protonados do sólido com o agrupamento aniônico do corante. Com o aumento do pH, embora o corante permaneça aniônico, há a diminuição de sítios protonados dos adsorventes, com a conseqüente diminuição da adsorção.

Deste modo, o pH estabelecido para os estudos de adsorção foi 2.

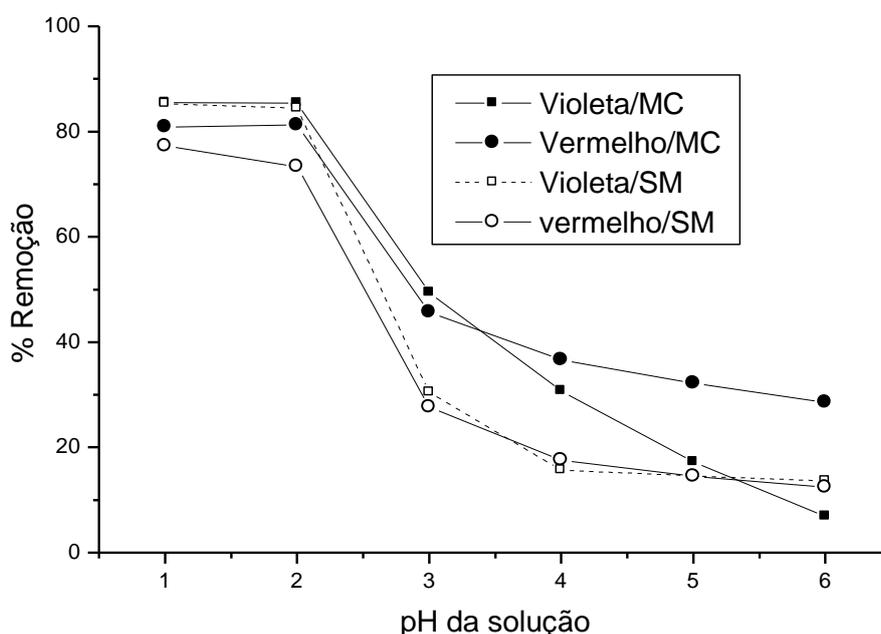


Figura 13 - Percentagem de remoção dos corantes VER e VIO em função do pH para os sólidos: serragem de madeira (SM) e mesocarpo de coco (MC). Condições: solução aquosa, [Vermelho] = 64 mg/g ; [Violeta] = 80 mg/g ; $m_{SM} = 0,200$ mg; $m_{MC} = 0,100$ mg; $t = 24$ h.

5.6.4 Estudos cinéticos

Na Figura 14 estão apresentados os resultados da capacidade de adsorção dos sólidos MC e SM em função do tempo de contato para os corantes analisados. Como pode ser observado, são necessários aproximadamente 8 h (480 min), para que as adsorções dos corantes VIO e VER atinjam o equilíbrio. Deste

modo, o tempo de 24h foi empregado nos estudos envolvendo o equilíbrio para todos os sistemas.

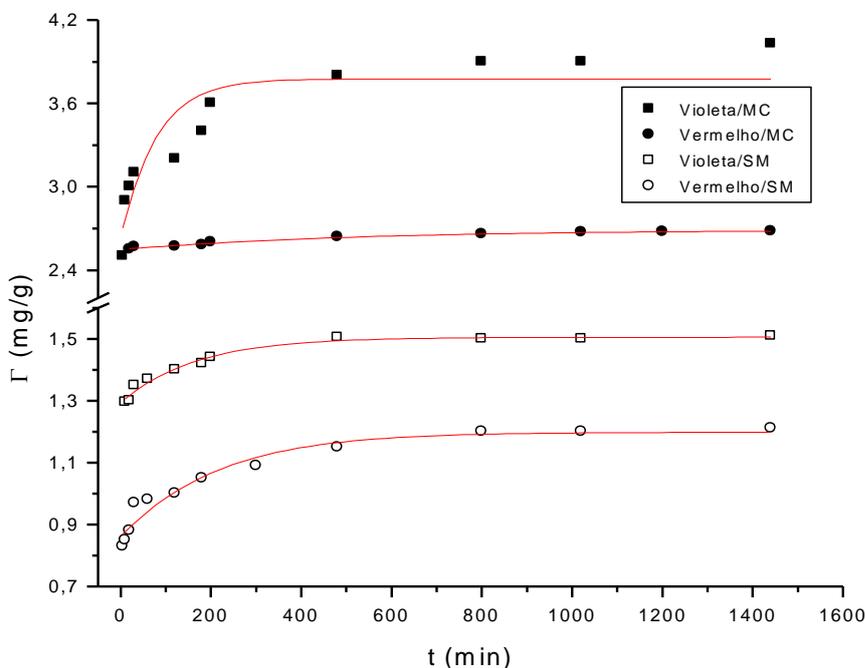


Figura 14 - Cinética de adsorção dos corantes Vermelho e Violeta de Remazol sobre os sólidos SM e MC. pH 2, V = 10,0 mL; 25 °C; MC: $m_{MC} = 0,100$ g; [Vermelho] = 100,0 mg/L; [Violeta] = 150,0 mg/L; SM: $m_{SM} = 0,200$ g; [Vermelho] = 64,0 mg/L; [Violeta] = 64,0 mg/L.

Além da determinação dos tempos de equilíbrio para cada corante, fez-se ainda um estudo cinético, adequando os resultados obtidos às equações linearizadas dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem [17,56].

A partir dos gráficos $\text{Log}(\Gamma_e - \Gamma_t)$ versus t, e t / Γ_t versus t, (Figuras 15 e 16) obtiveram-se os parâmetros cinéticos para os respectivos modelos. Os resultados estão apresentados na Tabela 7.

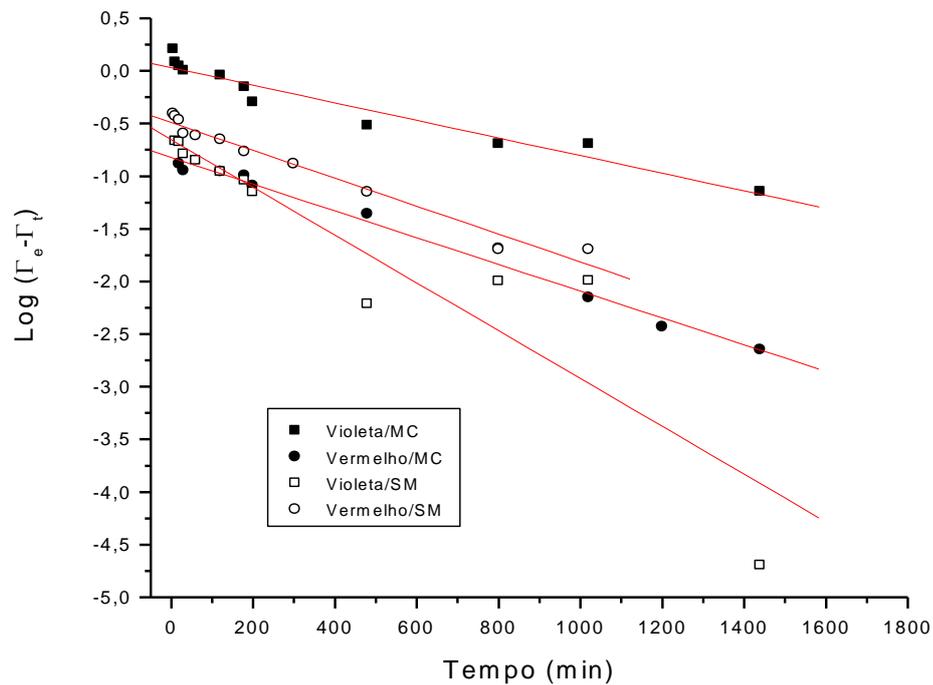


Figura 15 - Gráficos cinéticos de pseudo-primeira ordem para os diversos sistemas de adsorção investigados. Dados obtidos a partir da Fig. 30.

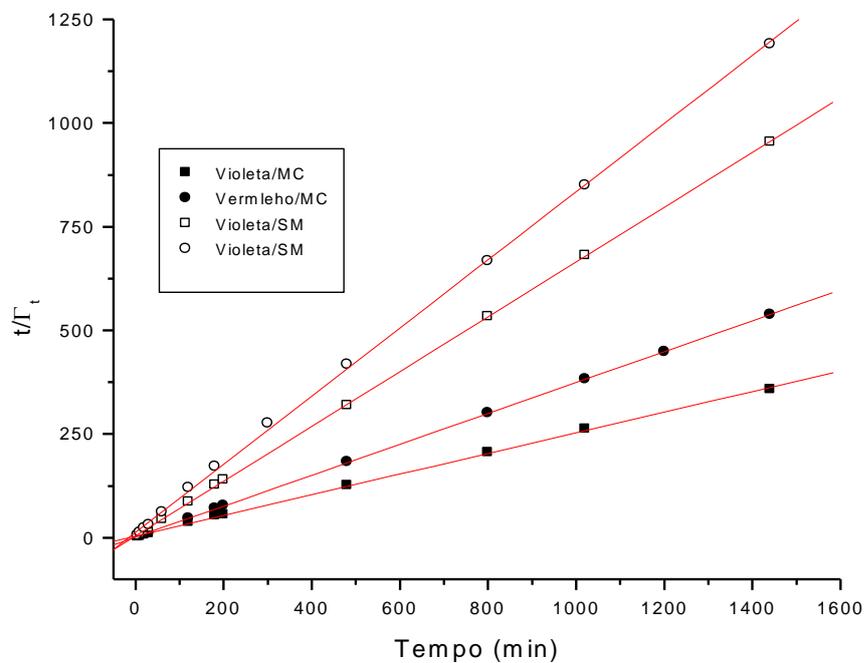


Figura 16 - Gráficos cinéticos de segunda ordem para os diversos sistemas de adsorção investigados. Dados obtidos a partir da Fig. 30.

Tabela 7 – Parâmetros cinéticos calculados a partir dos modelos de pseudo-primeira e segunda ordens.

Modelo	Sistema	Equação linearizada	Parâmetros		
			$k_{1,2}$	$\Gamma_{\text{exp}} \times \Gamma_{\text{teo}}$ (mg/g)	R^2
Pseudo-primeira ordem	Violeta/MC	$Y = 0,0324 - 8,37 \times 10^{-4} X$	0,002	4,03 x 1,08	0,9695
	Vermelho/MC	$Y = -0,8223 - 1,27 \times 10^{-3} X$	0,003	2,68 x 0,15	0,9940
	Violeta/SM	$Y = -0,6513 - 2,27 \times 10^{-3} X$	0,005	1,51 x 0,22	0,9259
	Vermelho/SM	$Y = -0,4900 - 1,32 \times 10^{-3} X$	0,003	1,22 x 3,09	0,9845
Segunda ordem	Violeta/MC	$Y = 0,2395 + 0,2488 X$	0,258	4,03 x 4,02	0,9996
	Vermelho/MC	$Y = 4,2702 + 0,3726 X$	0,032	2,68 x 2,68	1,0000
	Violeta/SM	$Y = 1,8056 + 0,6607 X$	0,242	1,51 x 1,51	1,0000
	Vermelho/SM	$Y = 12,983 + 0,8214 X$	0,052	1,22 x 1,22	0,9997

Os dados evidenciam a perfeita correlação entre o modelo de segunda ordem e os resultados experimentais, para as concentrações dos corantes investigadas. Essa análise pode ser confirmada a partir dos valores dos parâmetros: coeficiente de correlação e quantidade máxima adsorvida. Empregando-se a equação de **Ho** (segunda ordem) [55] todos os coeficientes de correlação se ajustam ao valor unitário, assim como as quantidades máximas de adsorção estimadas pelo modelo são iguais aos observados experimentalmente. Estes fatos não são observados para o modelos de pseudo-primeira ordem.

5.6.5 Isotermas de adsorção

Estabelecido o tempo de equilíbrio e o pH ideal para as adsorções, foram realizados experimentos para verificar a relação entre a quantidade adsorvida, a temperatura constante, e a concentração dos adsorvatos. As curvas obtidas são denominadas de isotermas, e os resultados obtidos estão ilustrados nas Figuras 17 e 18.

O formato inicial do gráfico é função das forças que atuam no sistema. Para os resultados aqui obtidos, observa-se uma maior afinidade dos corantes com o mesocarpo de coco que com a serragem de madeira. Os gráficos da Figura 17 podem ser classificados como L_2 , indicando afinidade entre as partes e tendência a seguir o modelo de Langmuir, enquanto que os sistemas envolvendo a serragem de madeira (Figura 18) são melhor classificados como S_2 , [56], os quais são característicos de processos em que as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. A isoterma é função também do efeito do tamanho dos poros sobre o fenômeno de adsorção [57], mas como vimos anteriormente, ambos adsorventes mostram-se mesoporosos com pequenas variações nos diâmetros dos poros. Talvez o formato das curvas possa ser explicado pela natureza e quantidade de grupos ativos funcionais protonáveis na superfície dos sólidos. A análise vibracional e os valores de pH_{zpc} revelam que o mesocarpo de coco apresenta uma diversidade maior de grupos funcionais (espectro mais rico) os quais estão passíveis de sofrer protonação (menor valor de pH_{zpc} , o que indica maior necessidade de íons H^+ para protonar os sítios). Como o mecanismo de adsorção sugerido envolve interação entre a superfície protonada, não havendo sítios facilmente protonáveis na serragem de madeira, uma curva no formato de S será observada, indicando que algo deva acontecer inicialmente (no caso, a protonação) para que, em seguida, o corante seja removido. Sendo menor o número de grupos ativos, menor a probabilidade de protonação e de adsorção. Desde modo pode-se justificar que para todos os sistemas, $\Gamma_{MC} \gg \Gamma_{SM}$.

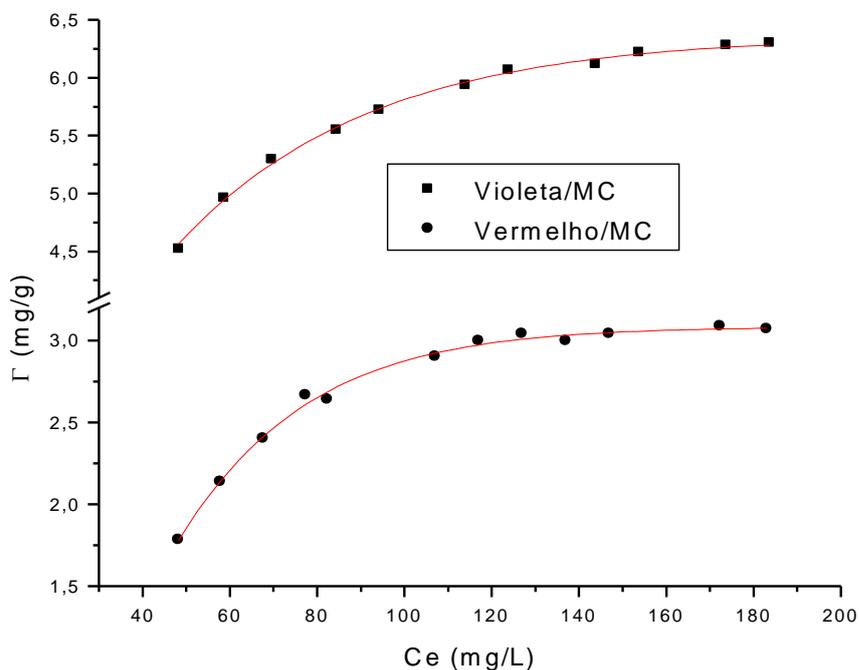


Figura 17 - Isotermas de adsorção do (■) violeta remazol e do (●) vermelho de remazol em mesocarpo de coco verde (MC). pH 2,0 (HCl/KCl; $\mu = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$), $t = 27 \text{ }^\circ\text{C}$, tempo de contato = 24 h, agitação constante.

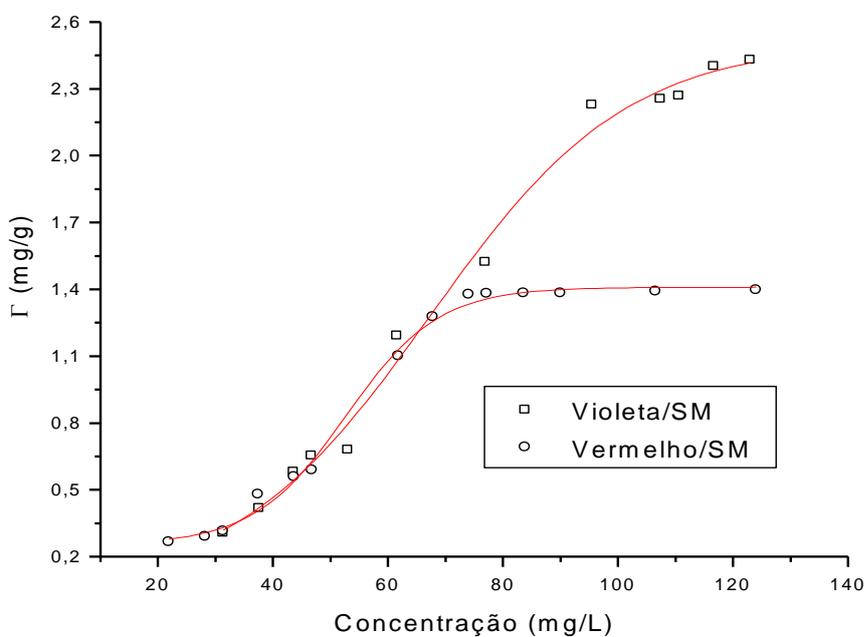
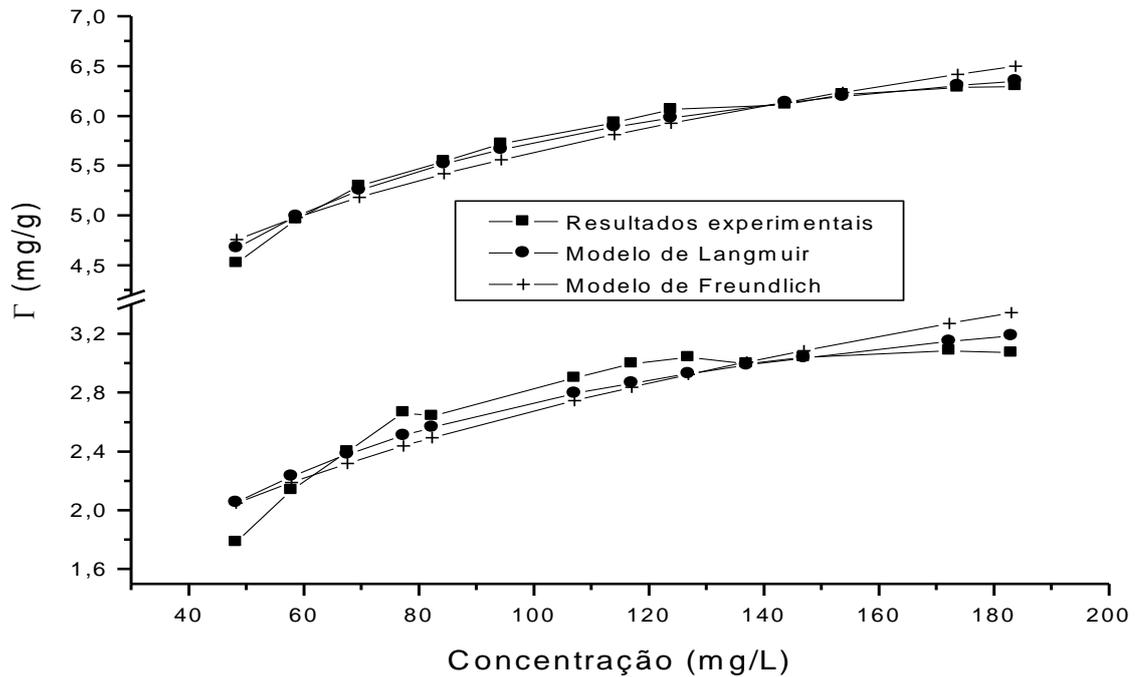


Figura 18 - Isotermas de adsorção do (□) violeta remazol e do (○) vermelho de remazol em serragem de madeira (SM) pH 2,0 (HCl/KCl; $\mu = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$), $T = 27 \text{ }^\circ\text{C}$, tempo de contato = 24 h, agitação constante.

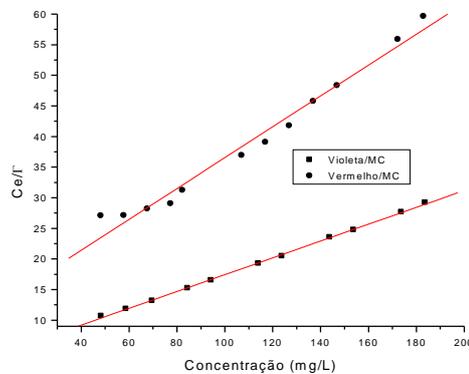
Outro fato que merece comentário é que a remoção do corante violeta é sempre superior à remoção do vermelho de remazol. Como ambos são corantes aniônicos, este fato deve estar relacionado com as estruturas (tamanho) dos corantes. De acordo com as fórmulas moleculares apresentadas para estes corantes, o violeta é menor que o vermelho, podendo ocupar menor área na superfície do adsorvente e, eventualmente, penetrar mais facilmente pelos poros do material. O vermelho, ao sofrer adsorção, pode inibir por fator estérico outros sítios ativos, ou ainda ocupar uma área maior na superfície do sólido.

Os ajustes para os modelos de Langmuir e Freundlich se encontram ilustrados nas Figuras 19 e 20, e os principais parâmetros determinados por estes ajustes lineares estão mostrados na Tabela 8.

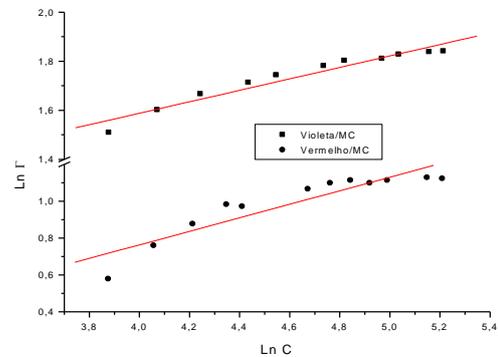
Os resultados sugerem que apenas o sistema violeta/MC segue o modelo de Langmuir. Os demais sistemas não foram convenientemente modelados pelas equações de Langmuir e Freundlich. As adsorções em serragem de madeira não apresentaram correlação alguma com o modelo de Langmuir, e uma pobre correlação com o de Freundlich. Outros modelos de adsorção precisam ser aplicados para estes sistemas.



(a)

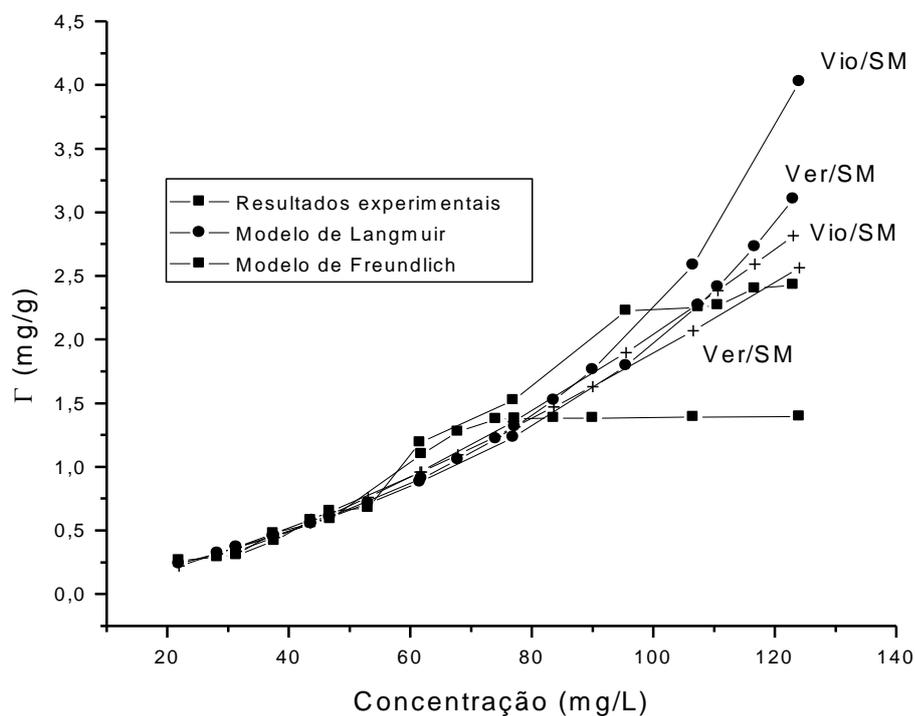


(b)



(c)

Figura 19 – Modelagens para as isotermas de adsorção do violeta remazol e do vermelho de remazol em mesocarpo de coco de acordo com os modelos de Langmuir e Freundlich. (a) modelagens não lineares; (b) curvas linearizadas de Langmuir; (c) curvas linearizadas de Freundlich.



(a)

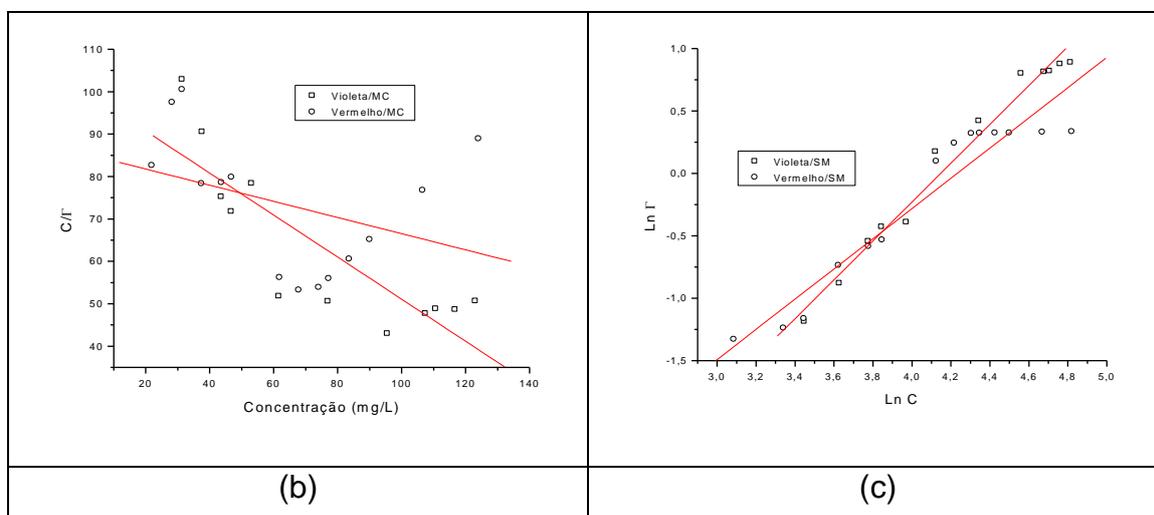


Figura 20 – Modelagens para as isotermas de adsorção do violeta remazol e do vermelho de remazol em serragem de madeira de acordo com os modelos de Langmuir e Freundlich. (a) modelagens não lineares; (b) curvas linearizadas de Langmuir; (c) curvas linearizadas de Freundlich

Tabela 8 – Valores dos Parâmetros de equilíbrio calculados e dados de correlação de acordo com os modelos de Langmuir e Freundlich.

Sistemas	Langmuir			Freundlich		
	Γ_M (mg/g)	K_L	R^2	n	K	R^2
Vio/MC	7,28	0,037	0,9996	4,29	1,92	0,9706
Ver/MC	3,97	0,022	0,9887	2,72	0,49	0,9197
Vio/SM	-2,01	-0,005	0,8482	0,64	0,001	0,9885
Ver/SM	-1,67	-0,006	0,8316	0,71	0,003	0,9831

CONCLUSÃO



como as de Langmuir e Freundlich, sendo necessária a busca de modelos com um número maior de parâmetros ajustáveis;

- Sob as condições estudadas, isto é, sem modificação, os sólidos pesquisados não são adequados como adsorventes devido à liberação de extrativos em solução.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS



6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Efetuar a modificação do mesocarpo do coco e da serragem com substâncias químicas (oxidantes, por exemplo) e testar sua aplicabilidade em solução aquosa para a remoção de metais, corantes e outros adsorvatos.
- ✓ Fazer um estudo termodinâmico do processo de adsorção, determinando assim os parâmetros termodinâmicos envolvidos.
- ✓ Efetuar a aplicação das matrizes em amostras reais

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS



7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GOLDEMBERG, J. **Energia, Meio Ambiente & Desenvolvimento**, Edusp, São Paulo, 1998.
- [2] SENHORAS, E. M.. **Estratégias de uma agenda para a cadeia agroindustrial do coco: transformando ameaças dos resíduos em oportunidades eco-eficientes**. 2003. 36 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Economia) – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2003.
- [3] SOUSA, F. W.; Moreira, S. A.; Oliveira, A. G.; Cavalcante, R. M.; Nascimento, R. F.; Rosa, M. F. Uso da casca de coco verde como adsorbente na remoção de metais tóxicos. **Química Nova** 30 (2007) 1153-1157.
- [4] SANTOS, D. O.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; Oliveira Filho, J. R.; Silva, H. A. S; Mouchrek Filho. Remoção de corantes têxteis por mesocarpo de coco verde. **Mens Agitat** 3 (2008) 9-16
- [5] MARCA AMBIENTAL. http://www.marcaambiental.com.br/fabrica_fibra_.asp (Acesso em 28/09/ 2009)
- [6] ROSA, M. F. Caracterização do pó da casca de coco verde usado como substrato agrícola. **Comunicado técnico: Embrapa agroindústria tropical** 54 (2001) 1-6.
- [7] BITENCOURT, Daniela Venceslau; PEDROTTI, Alceu. Uso da casca de coco: estudo das viabilidades de implantação de usina de beneficiamento de fibra de coco em Sergipe. **Revista da Fapespe** 4 (2008) 113-122.
- [8] SANTOS, R. C. Serragem substitui materiais da construção civil. **Jornal da Unicamp** 8 (2004) 6–12.
- [9] MEIO AMBIENTE - Serragem deixa moradores doentes. <http://notapajos.globo.com/lernoticias.asp?id=29463&tit=Serragem%20deixa%20moradores%20doentes>. Captado em 01/10/2009.
- [10] MARTINS, Ayrton F. Caracterização dos produtos químicos e do carvão da pirólise de serragem de eucalipto. **Química Nova** 30 (2007) 873-878.
- [11] DALLAGO, Rogério Marcos; SMANIOTTO, Alessandra; OLIVEIRA, Luiz Carlos Alves de. Resíduos sólidos de curtumes como absorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova** 28 (2005) 433-437.
- [12] ZANONI, Maria Valnice Boldrin; CARNEIRO, Patrícia Alves. O descarte dos corantes têxteis. **Ciência Hoje** 29 (2001) 61-64.
- [13] FARIAS, Robson .Fernandes.; NASCIMENTO, Ana Amélia S.; BEZERRA,

- Cicero W. B. Adsorption of Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) on hexagonal templated zirconia obtained thorough a sol-gel process: the effects of nanostructure on adsorption features. **Journal of Colloid and Interface Science** 277 (2004) 19–22.
- [14] VIEIRA, Adriana P.; SANTANA, Sirlane A. A.; BEZERRA, Cícero W. B.; SILVA, Hildo A. S.; CHAVES, José A. P.; MELO, Júlio C. P.; FILHO, Edson C da Silva; AIROLD, Claudio. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp **Journal of Hazardous Materials** 166 (2009) 1272–1278.
- [15] SANTANA, Sirlane A. A.; VIEIRA, Adriana Pires; FILHO, Edson C. da Silva; MELO, Julio C. P.; AIROLD, Claudio. Immobilization of ethylenesulfide on babassu coconut epicarp and mesocarp for divalent cation sorption. **Journal of Hazardous Materials** 174 (2010) 714–719.
- [16] SOUSA, Janilson Lima. **Mesocarpo do Coco Verde (Cocos nucífera) como adsorvente para os corantes: Turquesa Remazol e Azul Remazol**. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). 2009. Universidade Federal do Maranhão. Maranhão.
- [17] LEAL, Carla Cristiane Andrade. **Avaliação da remoção do corante Remazol Black B em efluentes têxteis utilizando como adsorvente o mesocarpo do coco verde**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). 2003. Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal do Pernambuco, Pernambuco.
- [18] VIEIRA, A. P. **Potencialidades Adsorptivas do Mesocarpo e Epicarpo do Coco Babaçu frente a corantes da Indústria Têxtil** (Monografia: graduação). Universidade Federal do Maranhão. 2007.
- [19] VIEIRA, Adriana Pires. **Mesocarpo do coco babaçu modificado com anidridos orgânicos como removedores de íons cobre em efluentes e aguardentes de cana de açúcar**. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). 2009. Universidade Federal do Maranhão. Maranhão.
- [20] KOROISHI, Erika Tomie; BONAN, Andréia Aline; ANDRADE, Caroline Bonifácio de. Determinação de isotermas de adsorção de corante têxtil em carvão ativo, serragem e algas marinhas arribadas. **Acta Scientiarum** 22 (2000) 1185-1188.
- [21] RODRIGUES, Rafael Falco; TREVENZOLI, Rafael Lopes; SANTOS, Luciano Rodrigo Gomes; LEÃO, Versiane Albis; BOTARO, Vagner Roberto. Absorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido cítrico. **Engenharia Sanitária e Ambiental** 11 (2006) 1423-4152.
- [22] MARTINS, Ayrton F. Caracterização dos produtos químicos e do carvão da pirólise de serragem de eucalipto. **Química Nova** 30 (2007) 873-878.
- [23] ALBERTINI, Silvana; CARMO, Leandro Francisco do; PRADO FILHO, Luiz

- Gonzaga do. Utilização de serragem e bagaço de cana-de-açúcar para adsorção de cádmio. **Ciência e Tecnologia de Alimentos** 27 (2007) 113-118.
- [24] PETERNELE, Wilson Sacchi; COSTA, Antonio Saraiva da; SALLO, Fernando da Silva. Remoção do corante reativo azul 5g por absorção em diferentes materiais lignocelulósicos. **Biomassa & Energia** 3 (2006) 49-56.
- [25] LIMA JÚNIOR, Raimundo Oliveira; BARBOSA, Herbert de Sousa; MOURA, Carla Verônica Rodarte de; SILVA, Rosa Lina Gomes do N. P. da. **Remoção de corantes reativos por adsorção em filras naturais de bucha vegetal (*Lufja cylindrica*)** In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 30, 2007, São Paulo, Resumos...Piauí, 2007.
- [26] CANTANHEDE, Leonardo Baltazar. **Avaliação da capacidade de adsorção do epicarpo de babaçu (*Orbinya phalerata*) "in natura", frente a diferentes adsorventes**. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). 2005. Universidade Federal do Maranhão. Maranhão.
- [27] SINGH, K.K. RASTOGI, R. HASAN, S.H. Removal of cadmium from wastewater using agricultural waste 'rice polish'. **Journal of Hazardous Materials A** 121 (2005) 51–58.
- [28] TARLEY, Cesar Ricardo Teixeira; ARRUDA, Marco Aurélio Zezzi; FERREIRA, Sérgio Luís Costa. Use of modified rice husks as a natural solid adsorbent of trace metals: characterization and development of an on line preconcentration system for cadmium and lead determination by FAAS. **Microchemical Journal** 77 (2004) 163–175.
- [29] AIROLDI, 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 (2009) 1272–1278.
- [30] CHOCKALINGAM, Ebbie. SUBRAMANIAN, S. Studies on removal of metal ions and sulphate reduction using rice husk and *Desulfotomaculum nigrificans* with reference to remediation of acid mine drainage. **Chemosphere** 62 (2006) 699–708.
- [31] NAKBANPOTE, W. THIRAVETYAN, P. KALAMBAHET, C. Pre-concentration of gold by rice husk ash. **Minerals Engineering** 13 (2000) 391-400.
- [32] DAIFULLAH. A.A.M. GIRGIS. B.S. GAD. H.M.H. Utilization of agro-residue (rice husk) in small waste water treatment plants. **Materials Letters** 57 (2003) 1723–1731.
- [33] PENHA, Rosiane Silva. **Casca de Arroz como adsorvente para íons de**

- metais pesados.** Dissertação (Mestrado em Química Analítica). 2008. Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Maranhão, Maranhão.
- [34] SRIVASTAVA, Vimal Chandra; MALL, Indra Deo; MISHRA, Indra Mani. Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. **Journal of Hazardous Materials** 134 (2006) 257-267.
- [35] OLIVEIRA, E.A. Equilibrium studies for the sorption of chromium and nickel from aqueous solutions using raw rice bran. **Process Biochemistry** 40 (2005) 3485–3490.
- [36] **Composição aproximada de produtos de arroz a 14% de umidade:** Disponível em: <<http://www.ufrgs.br/alimentus/vegetal/tarefa3x.doc>>. Acesso em 31 fev. 2008.
- [37] MONTANHER, S.F. OLIVEIRA, E.A. ROLLEMBERG, M.C. Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption onto rice bran. **Journal of Hazardous Materials B** 117 (2005) 207–211.
- [38] CANTANHEDE, L. B. C.; Bezerra, C. W. B.; Farias, R. F. Sobre a Ineficiência do Epicarpo de babaçu para remoção de metais pesados em amostras de águas. **Mens Agitat** 1 (2006) 67-74.
- [39] GADD, G. M. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. **J. Chem Technol Biotechnol** 84 (2009) 13-28.
- [40] CHAVES, J. A. P. **Adsorção de corantes têxteis sobre quitosana: condições, modelagem e otimização.** Dissertação (Doutorado). 2009. Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba.
- [41] KIMURA, I. K.; Fávere, V. T.; Laranjeira, M. C. M.; Josué, A.; Nascimento, A. Avaliação da capacidade de adsorção do corante reativo laranja 16 pela quitosana. **Acta Scientiarum** 22 (2000) 1161-1166.
- [42] CESTARI, A. R.; Vieira, E. F. S.; Vieira, G. S.; Costa, L. P.; Tavares, A. M. G.; Loh, W.; Airoidi, C. The removal of reactive dyes from aqueous solutions using chemically modified mesoporous silica in the presence of anionic surfactant—The temperature dependence and a thermodynamic multivariate analysis. **Journal of Hazardous Materials** 161 (2009) 307–316.
- [43] INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: métodos químicos e físicos para análise de alimentos.** São Paulo, 1985, 533 p.
- [44] GUARATINI, C. C. I; Zaroni, M. V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova** 23 (2000) 71-78.

- [45] PHAN, Ngoc Hoa; RIO, Sebastien; FAUR, Catherine; COQ, Lauren-ce Le; CLOIREC, Pierre Le; NGUYEN, Thanh Hong. Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications. **Carbon** 44 (2006) 2569–2577.
- [46] PASSOS, Paulo Roberto de Assis. **Destinação sustentável de casca de coco (*Cocos nucifera*) verde: obtenção de telhas de chapas de partículas**. Tese (Doutorado em ciências planejamentos energético) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
- [47] NOGUEIRA, M. I. C. **Tratamentos adsorptivos e de oxidação avançada para remoção/degradação de fenol e (o, p) nitrofenóis em solução aquosa**. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Ceará. Pós-Graduação em Engenharia Civil – Recursos Hídricos. 2009.
- [48] SILVERSTEIN, Robert M., WEBSTER, Francis X. **Spectrofotometric Identification of Organic Compounds**, United States, EUA: John W Wiley & Sons, Inc. 6ª edition, 1997.
- [49] BARBOSA, L. C. A.; MALTHA, C. R. A.; CRUZ, M. P. Composição Química de Extrativos Lipofílicos e Polares de Madeira de *Eucalyptus Grandis*. **Ciência & Engenharia (Science & Engineering Journal)** 15 (2005) 13-20.
- [50] AJUONG, E. M. A. & BREESE, M. C. Fourier Transform Infrared characterization of Pai wood (*Azalia africana* Smith) extractives. **European of wood and wood products** 56 (1998) 139-142.
- [51] TSERKI, V.; ZAFEIROPOULOS, N.E.; SIMON, F.; PANAYIOTOU, C..Composites: Part A 36 (2005) 1110–1118.
- [52] MASOUD, M. S.; ALI, A. E.; SHAKER, A. A.; GHANI, M. A. Solvatochromic behavior of the electronic absorption spectra of some azo derivatives of amino pyridines. **Spectrochimica Acta Part A** 60 (2004) 3155–3159.
- [53] MASOUD, M. S., HAMMUDS, H. H. Electronic spectral parameters of the azo indicators: methyl red, methyl orange, PAN, and fast black K-salt. **Spectrochimica Acta Part A** 57 (2001) 977–984.
- [54] ROSA, J. S.; GODOY, R. L. O.; OIANO Neto, J.; CAMPOS, R. S.; MATTA, V. M.; FREIRE, C. A.; SILVA, A. S.; SOUZA, R. S. Desenvolvimento de um método de análise de vitamina C em alimentos por cromatografia líquida de alta eficiência e exclusão iônica. **Ciênc. Tecnol. Aliment** 27 (2007) 837-846.
- [55] KUMAR, K. Vasanth; SIVANESAN. S. Pseudo second order kinetics models for safranin onto rice husck: comparasion of linear and non-linear regression analysis. **Process Biochemistry B** 136 (2005) 721-726.
- [56] GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in

Adsorption Part XIV: The Mechanism of Adsorption of Disperse Dyes by Cellulose Acetates and other Hydrophobic Fibers 1. **Journal. Chem. Soc.** (1961) 141-151.

- [57] TEIXEIRA, V. G., COUTINHO F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de Resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova** 24 (2001) 808-818.

ANEXOS



ANEXO I

❖ Procedimentos para a determinação da composição físico-química do mesocarpo de coco verde e serragem de madeira.

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:

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

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:

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