The background of the entire page is a close-up photograph of rice panicles. The panicles are a mix of green and yellowish-gold, indicating they are in the late stages of ripening. The lighting is bright, creating some highlights on the individual grains.

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

GEYSE ADRIANA CORRÊA RIBEIRO

**REMOÇÃO DOS CORANTES TÊXTEIS VIOLETA BRILHANTE REMAZOL E
TURQUESA REMAZOL POR ADSORÇÃO EM CASCA DE ARROZ**

**SÃO LUÍS – MA
2012**

GEYSE ADRIANA CORRÊA RIBEIRO

**REMOÇÃO DOS CORANTES TÊXTEIS VIOLETA BRILHANTE REMAZOL E
TURQUESA REMAZOL POR ADSORÇÃO EM CASCA DE ARROZ**

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

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

São Luís

2012

Ribeiro, Geysel Adriana Corrêa.

Remoção dos corantes têxteis violeta brilhante remazol e turquesa remazol por adsorção em casca de arroz / Geysel Adriana Corrêa Ribeiro – São Luís, 2012.

109f.

Impresso por computador (Fotocópia).

Orientador: Sirlane Aparecida Abreu Santana.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Química, 2012.

1. Adsorção - 2. Casca de arroz – 3. Corantes têxteis. I. Título.

CDU 543.422.3:664.782

GEYSE ADRIANA CORRÊA RIBEIRO

**REMOÇÃO DOS CORANTES TÊXTEIS VIOLETA BRILHANTE REMAZOL E
TURQUESA REMAZOL POR ADSORÇÃO EM CASCA DE ARROZ**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, para obtenção do título de Mestre em Química, pela banca examinadora formada por:

Aprovada em: 25 / 05 / 2012

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

Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra
Departamento de Química - UFMA

Prof. Dr. Mário Sérgio Schultz
Departamento de Química - UFRJ

Em especial...

A minha família e meu marido pelo apoio e amor incondicional, por terem participado comigo de todos os momentos, por terem compreendido minhas dificuldades, e por terem, sobretudo, em mim acreditado.

"Posso todas as coisas naquele que me fortalece."

Filipences, 4:13

“Comece fazendo o necessário. Depois faça o possível, e em algum tempo veras que será capaz de fazer o impossível.”

São Francisco de Assis

“Podemos acreditar em tudo que a vida nos oferecerá no futuro e repetir o que fizemos ontem e hoje. Mas, se prestarmos atenção, vamos nos dar conta de que nenhum dia é igual ao outro. Cada manhã trás uma benção escondida que só serve para este dia e que não se pode guardar nem desaproveitar. Se não usamos este milagre hoje, ele vai se perder. É preciso viver cada minuto, por que ali encontramos a saída de nossas confusões, a alegria de nossos bons momentos, a pista correta para a decisão que tomaremos”

(Paulo Coelho)

AGRADECIMENTOS

À Deus, meu agradecimento inicial é para Ti, Senhor, que me ampara, me conduz, me ilumina, me fortalece e me permitiu vencer mais essa etapa.

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

A minha orientadora Prof^a. Dr^a. Sirlane Aparecida Abreu Santana por ter me acolhido em seu grupo de pesquisa científica (LPQIA), pela orientação, dedicação e muita paciência durante a realização deste trabalho. A minha mais sincera gratidão.

Aos professores Drs. Cícero Wellington Brito Bezerra e Hildo Antônio dos Santos Silva pelo companheirismo científico e contribuições dadas para a realização desta pesquisa.

À Universidade de Campinas – UNICAMP – especificadamente o Laboratório de Termoquímica de materiais, LATEMAT, chefiado pelo Prof^o. Dr. Claudio Airoidi, por ter possibilitado as análises de caracterizações.

A Adriana Pires Vieira pela realização das análises de caracterizações dos adsorventes.

A Central Analítica - UFMA, em especial a Lourdes Nunes pelas análises feitas no aparelho de espectrofotometria na região do UV-visível.

A FAPEMA pelo apoio financeiro através da concessão da bolsa de mestrado.

A minha família, em especial minha mãe Aparecida, meu irmão Pablo, meu padrasto Pedro, minha tia Raimunda e minhas primas Giselle e Ellyane Betânia pelo apoio e amor incondicionais, incentivos e conselhos nos momentos difíceis.

Ao meu amado marido Jeanderson Ribeiro por seu amor, dedicação, carinho, compreensão e paciência, pois em sua sabedoria soube usar as palavras certas nos momentos mais difíceis.

A minha sogra Rosália, meu sogro Domingos e meus cunhados Jean, Railson, Danilo, Jeane, Raissa e Rainara por me apoiarem e terem me acolhido com muito amor e carinho em sua família.

As minhas amigas Núbia Fernanda e Rosiane Nascimento por todos os momentos de descontração e dificuldades que juntas vivenciamos, nos quais

sempre pude contar com o companheirismo, incentivo, paciência e colaboração nos experimentos realizados. Obrigada pela inestimável amizade que permanecerá sempre em meu coração.

Aos meus amigos Janilson Souza e Carlos Alexandre pela colaboração, atenção, conhecimento, ajuda na solução de problemas e valiosa amizade.

Aos meus colegas do grupo de pesquisa em Química Inorgânica LPQIA-UFMA, Mauro Cosme, Fabiana Melo, Willyam Barros, Domingos Sérgio, Natividade Penha, Karlene Marques, Ediane Paurá, Tâmara Moura e Celisnólia. Pela paciência quando tiveram que me ensinar, pela parceria e pelo auxílio na hora do desânimo.

Aos meus queridos amigos Rafaella, Karl Max, Joana Darck, Cláudio, Aline Freitas, Fredson Maciel, Alessandra Penha, Érica, Jimmy, Rita, Paulo e Ingridy por fazerem parte da minha vida, pelo companheirismo, carinho, apoio e por toda colaboração durante esta minha importante jornada.

Enfim, a todos aqueles que não foram citados, mas que contribuíram direta ou indiretamente para a realização desta pesquisa.

Muito obrigada!

RESUMO

Neste trabalho foi investigada a potencialidade da casca de arroz *in natura* (CAN) e tratada com ácido nítrico (CAT) como adsorventes para a remoção dos corantes têxteis Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol. Os adsorventes foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, RMN de ^{13}C no estado sólido, análise termogravimétrica, difratometria de raios-X e ponto de carga zero (pH_{pcz}). Os ensaios de adsorção dos corantes foram examinados por um sistema de bateladas, alterando fatores experimentais como pH inicial, concentração dos corantes, tempo de contato e temperatura. Modelos cinéticos de adsorção foram utilizados para analisar interações corantes/adsorventes e tempo de equilíbrio reacional. Os dados cinéticos de adsorção foram ajustados ao modelo de segunda ordem ($R^2 > 0,999$). O modelo de difusão intrapartícula apresentou três etapas no processo de adsorção. Os modelos isotérmicos de Freundlich e Langmuir, foram aplicados na avaliação dos resultados experimentais, sendo para ambos adsorventes (CAN e CAT), o modelo proposto por Freundlich resultou no melhor ajuste dos dados experimentais para o Violeta, enquanto a equação de Langmuir apresentou o melhor ajuste para o Turquesa. Os parâmetros termodinâmicos, obtidos pela avaliação das isotermas nas temperaturas 10, 25, 40 e 55 °C, confirmaram a espontaneidade dos processos de adsorção, os quais apresentaram-se endotérmicos e com elevado grau de desordem. Os sistemas examinados apresentaram valores baixos de dessorção dos corantes em pH's alcalinos (8 e 11), indicando afinidade entre corantes e adsorventes e que a interação eletrostática não foi o mecanismo predominante na adsorção. Finalmente, estes materiais mostraram ser uma excelente alternativa, como abundante biomassa disponível e de baixo custo.

Palavras-chave: Adsorção. Casca de arroz. Corantes têxteis

ABSTRACT

In this study we investigated the potential of rice husk in nature (CAN) and treated with nitric acid (CAT) as adsorbents for the removal of textile dyes Remazol brilliant violet and Remazol Turquoise. The adsorbents were characterized by elemental analysis, vibrational spectroscopy in the infrared, NMR, ^{13}C solid state, TGA, X-ray diffraction and zero point of charge (pH_{pcz}). Tests for adsorption of the dyes were examined by a batch system by changing the initial experimental factors as pH, concentration of the dyes, the contact time and temperature. Adsorption kinetic models were used to analyze interactions colorants/adsorbents and reaction equilibrium time. The adsorption kinetic data were fitted to the second order model ($R^2 > 0.999$). The intraparticle diffusion model showed three linear segments, indicating the three stages of the adsorptive process. The isotherm models of Langmuir and Freundlich were used in the evaluation of experimental results. For both adsorbents (CAN and CAT), the model proposed by Freundlich resulted in the best fit of experimental data for the violet dye, while the Langmuir equation showed the best fit for the Turquoise dye. The thermodynamic parameters obtained by evaluating the isotherms at temperatures 10, 25, 40 and 55 ° C, confirmed the spontaneity of the adsorption processes, which are endothermics, with a high degree of disorder. The systems tested showed low values of desorption of the dyes in alkaline pH's (8 and 11), indicating high affinity between matrices and dye and that the electrostatic interaction was not the predominant mechanism in the adsorption. Finally, this materials seems to be an excellent alternative, as it is an abundant biomass available at low cost.

Keywords: Adsorption. Rice hulls. Textile dyes

LISTAS DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: Estrutura química da celulose | 23 |
| Figura 2: Componentes da fração hemicelulosica | 24 |
| Figura 3: Precursores primários da lignina | 24 |
| Figura 4: Fórmula estrutural do corante Violeta brilhante remazol. | 27 |
| Figura 5: Fórmula estrutural do corante Turquesa remazol. | 27 |
| Figura 6: Formas comuns de uma isoterma de adsorção | 32 |
| Figura 7: Espectros eletrônicos vibracionais na região do infravermelho dos adsorventes casca de arroz <i>in natura</i> (CAN) e tratado (CAT) em partilha de KBr. | 58 |
| Figura 8: Espectro de RMN de ¹³ C no estado sólido das matrizes casca de arroz <i>in natura</i> (CAN) e tratada com ácido nítrico (CAT)..... | 60 |
| Figura 9: Curva de TG e DTG para os adsorventes, casca de arroz <i>in natura</i> (CAN) e tratado (CAT) em atmosfera inerte de argônio; razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ em intervalo de temperatura de 25 a 1000 °C. | 62 |
| Figura 10: Difratoograma de raios-x dos adsorventes casca de arroz <i>in natura</i> (CAN) e tratado com ácido nítrico (CAT)..... | 63 |
| Figura 11: Ponto de carga zero dos adsorventes casca de arroz <i>in natura</i> (CAN) e tratado com ácido nítrico (CAT)..... | 65 |

- Figura 12 Espectros eletrônicos na região do UV - visível das soluções de pH's 1 ao 12 após 24 horas de contato com 100 mg da casca de arroz *in natura* (CAN) e tratada com ácido nítrico (CAT).....66
- Figura 13: Espectros eletrônicos na região do UV-visível para os corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol. C = 100 mg.L⁻¹, pH = 2,0 (HCl/KCl; $\mu = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$).67
- Figura 14: Curvas analíticas para os corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol em meio ácido, nas concentrações de 5 a 100 mg.L⁻¹, a 25 °C.69
- Figura 15: Influência do pH na adsorção dos corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol pelos adsorventes casca de arroz *in natura* (CAN) e tratado com ácido nítrico (CAT). Em 100,0 mg de adsorvente, concentração do corante 100 mg.L⁻¹, tempo de agitação de 24 horas e a 25 °C.70
- Figura 16: Cinética de adsorção do corante Violeta brilhante remazol utilizando como adsorventes a casca de arroz *in natura* (CAN) e tratada com ácido nítrico (CAT); concentração inicial do corante: 100 mg.L⁻¹ e 1000 mg.L⁻¹, pH = 2,0.71
- Figura 17: Cinética de adsorção do corante Turquesa remazol utilizando como adsorventes a casca de arroz *in natura* (CAN) e tratada com ácido nítrico (CAT); concentração inicial do corante: 100 mg.L⁻¹ e 1000 mg.L⁻¹, pH = 2,0.72
- Figura 18: Modelo cinético de pseudo-primeira ordem no processo de adsorção do corante Violeta brilhante remazol pelos adsorventes casca de arroz *in natura* (CAN) e tratado (CAT), nas concentrações de 100 e 1000 mg.L⁻¹.73
- Figura 19: Modelo cinético de pseudo-primeira ordem no processo de adsorção do corante Turquesa remazol pelos adsorventes casca de arroz *in natura* (CAN) e tratado (CAT), nas concentrações de 100 e 1000 mg.L⁻¹.73

| | |
|---|----|
| Figura 20: Modelo cinético de segunda ordem para o processo de adsorção do corante Violeta brilhante remazol pelos adsorventes casca de arroz <i>in natura</i> (CAN) e tratado com ácido nítrico (CAT), nas concentrações de 100 e 1000 mg.L ⁻¹ | 75 |
| Figura 21: Modelo cinético de segunda ordem para o processo de adsorção do corante Turquesa remazol pelos adsorventes casca de arroz <i>in natura</i> (CAN) e tratado com ácido nítrico (CAT), nas concentrações de 100 e 1000 mg.L ⁻¹ | 75 |
| Figura 22: Modelo cinético de difusão intrapartícula para o processo de adsorção do corante Violeta brilhante remazol pelos adsorventes casca de arroz <i>in natura</i> (CAN) e tratado com ácido nítrico (CAT), nas concentrações de 100 e 1000 mg.L ⁻¹ | 77 |
| Figura 23: Modelo cinético de difusão intrapartícula para o processo de adsorção do corante Turquesa remazol pelos adsorventes casca de arroz <i>in natura</i> (CAN) e tratado com ácido nítrico (CAT), nas concentrações de 100 e 1000 mg.L ⁻¹ | 78 |
| Figura 24: Isotermas de adsorção do corante Violeta brilhante remazol utilizando como adsorventes a casca de arroz <i>in natura</i> (CAN) e tratada com ácido nítrico (CAT). | 80 |
| Figura 25: Isotermas de adsorção do corante Turquesa remazol utilizando como adsorventes a casca de arroz <i>in natura</i> (CAN) e tratada com ácido nítrico (CAT). | 81 |
| Figura 26: Modelo de Freundlich na forma linearizada da adsorção do corante Violeta brilhante remazol pelos adsorventes casca de arroz <i>in natura</i> (CAN) e tratado (CAT). | 84 |

| | |
|--|----|
| Figura 27: Modelo de Freundlich na forma linearizada da adsorção do corante Turquesa remazol pelos adsorventes casca de arroz <i>in natura</i> (CAN) e tratado (CAT)..... | 84 |
| Figura 28: Modelo de Langmuir na forma linearizada da adsorção do corante Violeta brilhante remazol pelos adsorventes casca de arroz <i>in natura</i> (CAN) e tratado com ácido nítrico (CAT)..... | 86 |
| Figura 29: Modelo de Langmuir na forma linearizada da adsorção do corante Turquesa remazol pelos adsorventes casca de arroz <i>in natura</i> (CAN) e tratado com ácido nítrico (CAT)..... | 86 |
| Figura 30: Gráfico de Van't Hoff dos ensaios de adsorção do corante Violeta brilhante remazol pelos adsorventes casca de arroz <i>in natura</i> (CAN) e tratado com ácido nítrico (CAT)..... | 88 |
| Figura 31: Gráfico de Van't Hoff dos ensaios de adsorção do corante Turquesa remazol pelos adsorventes casca de arroz <i>in natura</i> (CAN) e tratado com ácido nítrico (CAT)..... | 89 |
| Figura 32: Curvas analíticas para os corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol em meio alcalino (pH's 8,0 e 11,0), nas concentrações de 5 a 100 mg.L ⁻¹ , a 25 °C. | 91 |
| Figura 33: Possíveis interações corantes-adsorventes: <i>i</i> ponte de hidrogênio (ligação de hidrogênio), <i>ii</i> atração eletrostática e <i>iii</i> ressonância de elétrons π.... | 95 |

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1: Síntese dos trabalhos que apresentaram materiais lignocelulósicos, incluindo casca e palha de arroz, como adsorvente na remoção de corantes, principalmente do tipo remazol. 41
- Tabela 2: Percentuais de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) para os adsorventes casca de arroz *in natura* (CAN) e tratado com ácido nítrico (CAT). 57
- Tabela 3: Principais bandas características no espectro de infravermelho para os adsorventes casca de arroz *in natura* (CAN) e tratado com ácido nítrico (CAT). 59
- Tabela 4: Principais deslocamentos observados no espectro de RMN de ^{13}C no estado sólido para os adsorventes casca de arroz *in natura* (CAN) e tratado com ácido nítrico (CAT). 61
- Tabela 5: Percentuais de decomposição térmica para os adsorventes casca de arroz *in natura* (CAN) e tratado com ácido nítrico (CAT). 62
- Tabela 6: Valores das absorvidades, equações da reta e coeficiente de determinação linear para os corantes Violeta brilhante remazol ($\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ nm}$) e Turquesa remazol ($\lambda_{\text{max}} = 625 \text{ nm}$) em função do pH. 68
- Tabela 7: Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem para o processo de adsorção dos corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol pelos adsorventes casca de arroz *in natura* (CAN) e tratado com ácido nítrico (CAT). 74

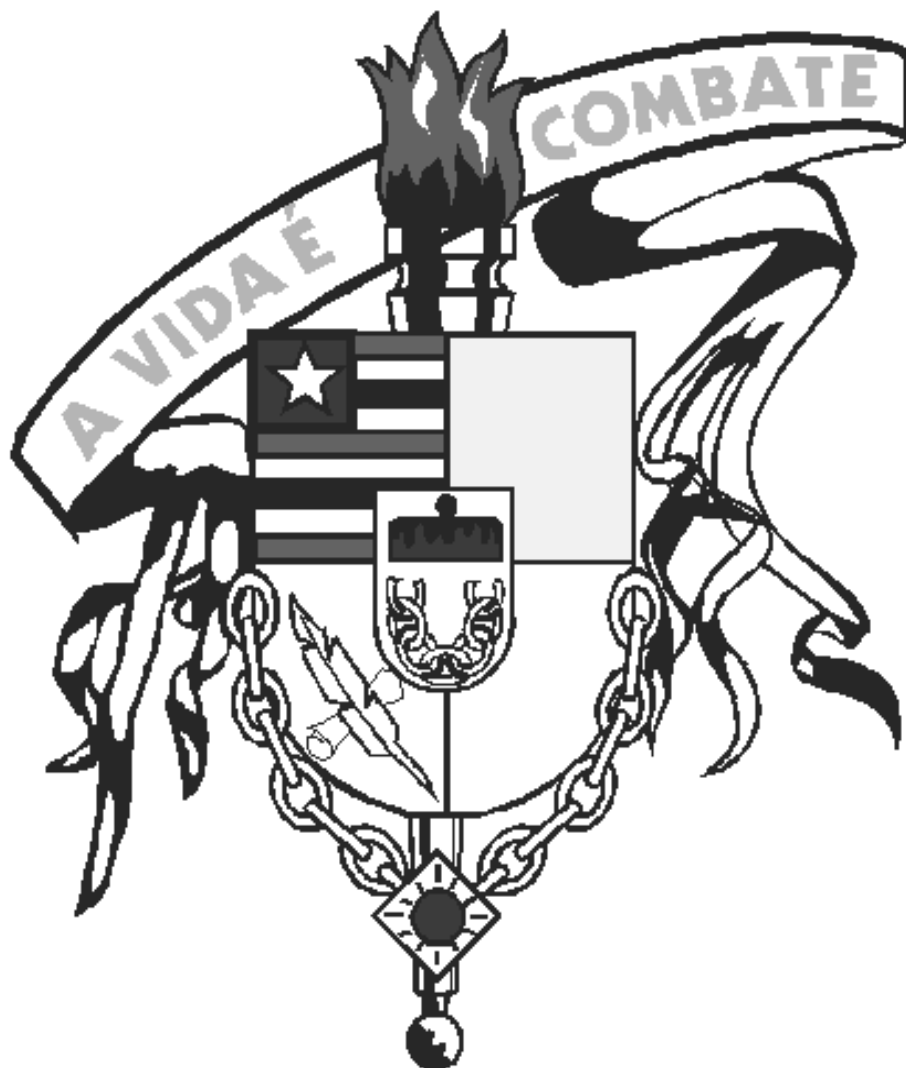
| | |
|--|----|
| Tabela 8: Parâmetros cinéticos de segunda ordem para o processo de adsorção dos corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol pelos adsorventes casca de arroz <i>in natura</i> (CAN) e tratado (CAT)..... | 76 |
| Tabela 9: Parâmetros cinéticos de difusão intrapartícula para o processo de adsorção dos corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol pelos adsorventes casca de arroz <i>in natura</i> (CAN) e tratado com ácido nítrico (CAT) | 79 |
| Tabela 10: Valores referentes às quantidades máximas adsorvidas dos corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol pelos adsorventes casca de arroz <i>in natura</i> (CAN) e tratado (CAT), determinados a partir das isotermas de adsorção em diferentes temperaturas..... | 82 |
| Tabela 11: Quantidades adsorvidas de corantes remazol por materiais lignocelulósicos. | 82 |
| Tabela 12: Parâmetros de Freundlich para a adsorção dos corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol pelos adsorventes casca de arroz <i>in natura</i> (CAN) e tratado com ácido nítrico (CAT) em diferentes temperaturas. | 85 |
| Tabela 13: Parâmetros de Langmuir para a adsorção dos corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol pelos adsorventes casca de arroz <i>in natura</i> (CAN) e tratado (CAT) em diferentes temperaturas. | 87 |
| Tabela 14: Parâmetros termodinâmicos obtidos para os ensaios de adsorção dos corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol pelos adsorventes casca de arroz <i>in natura</i> (CAN) e tratado com ácido nítrico (CAT)..... | 89 |
| Tabela 15: Valores das absorvidades molares, equações da reta e coeficiente de determinação linear dos corantes Violeta brilhante remazol ($\lambda_{max} = 540$ nm) e Turquesa remazol ($\lambda_{max} = 625$ nm) nos pH's 8,0 e 11,0..... | 92 |

| | |
|--|----|
| Tabela 16: Percentuais obtidos nos ensaios de dessorção dos corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol pelos adsorventes casca de arroz <i>in natura</i> (CAN) e tratado com ácido nítrico (CAT)..... | 92 |
|--|----|

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 19 |
| 1.1 Casca de arroz..... | 22 |
| 1.2 Corantes têxteis | 25 |
| 1.2.1 <i>Corantes Violeta brilhante ramazol e Turquesa ramazol</i> | <i>26</i> |
| 1.3 Adsorção..... | 28 |
| 1.4 Cinética de adsorção | 29 |
| 1.5 Isotermas de adsorção | 31 |
| 1.5.1 <i>Isoterma de Langmuir</i> | <i>32</i> |
| 1.5.2 <i>Isoterma de Freundlich</i> | <i>34</i> |
| 1.6 Termodinâmica no processo de adsorção | 35 |
| | |
| 2. REVISÃO DA LITERATURA..... | 38 |
| | |
| 3. OBJETIVOS | 46 |
| 3.1 Geral..... | 46 |
| 3.2 Específicos | 46 |
| | |
| 4. PARTE EXPERIMENTAL..... | 48 |
| 4.1 Reagentes e materiais utilizados..... | 48 |
| 4.2 Preparação do adsorvente (casca de arroz <i>in natura</i>)..... | 48 |
| 4.3 Tratamento do adsorvente (casca de arroz tratada com ácido nítrico)..... | 49 |
| 4.4 Determinação das concentrações | 49 |
| 4.5 Caracterizações dos adsorventes | 50 |
| 4.5.1 <i>Análise elementar.....</i> | <i>50</i> |
| 4.5.2 <i>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho</i> | <i>50</i> |
| 4.5.3 <i>Ressonância magnética nuclear de ¹³C no estado sólido</i> | <i>51</i> |
| 4.5.4 <i>Análise termogravimétrica</i> | <i>51</i> |
| 4.5.5 <i>Difratometria de raio x</i> | <i>51</i> |
| 4.6 Determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz})..... | 52 |
| 4.7 Estabilidade dos adsorventes em função do pH..... | 52 |
| 4.8 Ensaios de adsorção | 53 |
| 4.8.1 <i>Estudo do pH na adsorção</i> | <i>53</i> |
| 4.8.2 <i>Cinética de adsorção.....</i> | <i>54</i> |
| 4.8.3 <i>Isotermas de adsorção.....</i> | <i>54</i> |
| 4.9 Ensaios de dessorção | 55 |
| | |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 57 |

| | |
|---|------------|
| 5.1 Caracterização dos adsorventes | 57 |
| 5.1.1 <i>Análise elementar</i> | 57 |
| 5.1.2 <i>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho</i> | 57 |
| 5.1.3 <i>Ressonância magnética nuclear de ¹³C no estado sólido</i> | 59 |
| 5.1.4 <i>Análise termogravimétrica</i> | 61 |
| 5.1.5 <i>Difração de raios X</i> | 63 |
| 5.2 Determinação do ponto de carga zer (pH_{pcz}) | 64 |
| 5.3 Estabilidade dos adsorventes em função do pH | 66 |
| 5.4 Espectros eletrônicos na região do UV-visível dos corantes | 67 |
| 5.5 Ensaio de adsorção | 69 |
| 5.5.2 <i>Cinética de adsorção</i> | 71 |
| 5.5.2.1 <i>Modelo cinético de pseudo-primeira ordem</i> | 72 |
| 5.5.2.2 <i>Modelo cinético de segunda ordem</i> | 75 |
| 5.5.2.3 <i>Modelo cinético de difusão intrapartícula</i> | 77 |
| 5.5.3 <i>Isotermas de adsorção</i> | 80 |
| 5.5.3.1 <i>Isoterma de Freundlich</i> | 83 |
| 5.5.3.2 <i>Isoterma de Langmuir</i> | 86 |
| 5.5.4 <i>Termodinâmica da adsorção</i> | 88 |
| 5.6 Ensaio de dessorção | 91 |
| 5.7 Possíveis interações entre os corantes e os adsorventes | 93 |
| | |
| 6 CONCLUSÃO | 97 |
| | |
| REFERÊNCIAS | 100 |



INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

O uso de águas nos processos industriais tem sido motivo de atenção, principalmente para as indústrias que necessitam de grande demanda gerando efluentes, os quais muitas vezes não recebem o devido tratamento, contaminando as águas receptoras e agredindo o meio ambiente.

Os mais variados tipos de indústrias como couro, borracha, papel, plástico, tecido e tintas produzem grandes volumes de efluentes líquidos que contêm inúmeros compostos orgânicos como substâncias químicas altamente perigosas e prejudiciais aos ecossistemas aquáticos [1].

Uma parcela importante dos poluentes orgânicos responsáveis pelo processo de contaminação ambiental é originada na indústria têxtil que produz, durante a etapa de tingimento, efluentes com colorações persistentes e quando não tratados convenientemente, elevam o nível de contaminação das águas naturais, uma vez que a presença de corantes é facilmente perceptível e interfere na passagem da radiação solar, prejudicando assim o processo natural de fotossíntese [2].

Os corantes têxteis são compostos orgânicos cuja finalidade é conferir coloração a um determinado substrato. São bastante estáveis e de difícil degradação e se estima que cerca de 15% da produção mundial é perdida para o ambiente durante a síntese, processamento ou aplicação. Isto é alarmante, considerando-se que essa perda representa um lançamento de 1,2 toneladas por dia desta classe de compostos para o meio ambiente. A principal fonte desta perda corresponde à incompleta fixação dos corantes (10-20% do corante não se fixa à fibra) durante a etapa de tingimento das fibras têxteis [1,2].

Assim, um dos grandes desafios atuais enfrentado pelo setor têxtil e pesquisadores ambientais, diz respeito à busca de novas tecnologias de baixo custo com ampla aplicabilidade para eliminação desses efluentes de sistemas impactados e, conseqüentemente, melhoria nas condições de vida das populações através da proteção do meio ambiente e controle da poluição.

Diferentes tipos de processos (biológicos, químicos e físicos) vêm sendo usados no tratamento de efluentes contendo corantes e em muitos casos, combinam-se processos para aumentar a eficiência de remoção. Em destaque, podemos citar métodos convencionais de oxidação biológica e química [2], adsorção [3,4], processo fotoeletroquímico [5], tratamento com ferro zero [6], ferro zero/H₂O₂ [7], fotocatalise heterogênea combinada com ozônio [8], tratamento com ozônio e peróxido de hidrogênio combinados com UV [9], etc. Entretanto, muitos destes processos requerem condições adequadas e apresentam alto custo de manutenção.

Até o presente momento, não existe um processo global que possa fazer o tratamento adequado, mas os processos que envolvem a adsorção têm se mostrando bem promissores na remoção de corantes têxteis, pois apresentam aplicação industrial, associam baixo custo a elevadas taxas de remoção e, em alguns casos, possibilita a recuperação das espécies envolvidas sem perda de sua identidade química [10].

A adsorção consiste na remoção de espécies químicas da fase fluida, com consequente concentração na superfície de um substrato, geralmente um sólido [11]. O processo inverso é a dessorção e ocorre sob condições diferentes da adsorção. A dessorção pode ocorrer por adição de solvente orgânico, mudanças na temperatura e pH.

Os adsorventes em geral são altamente porosos e apresentam área de superfície adequada para a adsorção [12]. Um dos materiais amplamente utilizados nesse sistema é o carvão ativo, o qual tem sido preparado a partir de vários materiais como: casca de amendoim [4], caca de arroz [13], bagaço de cana-de-açúcar [14], entre outros. Sua grande aplicabilidade é justificada pela alta eficiência, que é devida principalmente a suas características estruturais, sua grande área superficial e sua natureza química [1]. Entretanto, seu uso apresenta algumas desvantagens por não ser seletivo, por ser ineficiente para corantes dispersivos e à cuba [15] e apresenta muitas perdas durante o processo de recuperação [16], o que leva a necessidade de investigar adsorventes mais baratos e mais eficientes.

Neste sentido, existe um crescente interesse pela busca de materiais alternativos de baixo custo que possam ser utilizados em substituição

ao carvão ativado, como adsorventes para a remoção de corantes têxteis. Os resíduos agrícolas, por exemplo, representam uma abundante e barata fonte renovável, que vem se mostrando bons adsorventes. Podemos citar a casca de coco babaçu [17], a casca de arroz [18], a palha de arroz [19], o bagaço de cana [14], a casca de laranja [20] e outros.

É importante ressaltar que esses resíduos agroindustriais podem ser utilizados *in natura* ou com a superfície modificada para introdução ou liberação de sítios ativos capazes de melhorar a sua eficiência, ou ainda, aumentar sua capacidade de adsorção.

A biomassa casca de arroz é um resíduo agroindustrial decorrente do beneficiamento das indústrias arroseiras e resulta como subproduto mais volumoso do arroz, o qual representa cerca de 23% do seu peso [21].

Segundo IBGE [22] a produção de casca gerada no Brasil em 2010 foi estimada em 2,2 milhões de tonelada e devido a sua alta dureza, elevado teor de sílica, fibrosidade e natureza abrasiva, leva a obtenção de produtos de baixa propriedade nutritiva, boa resistência ao desgaste e alto teor de cinza [21].

Poucas alternativas para a utilização deste material têm sido relatadas na literatura, e ainda é bastante comum depósitos deste resíduo a céu aberto e nas margens dos rios [23], onde leva aproximadamente 5 anos para se decompor e exala um volume elevado de metano (CH_4), o qual é prejudicial à camada de ozônio [24].

Entretanto, há algumas aplicações para a casca de arroz que podemos citar como o reaproveitamento dentro da própria usina de beneficiamento do arroz onde, a partir da sua combustão, é gerado calor para a parborização dos grãos, produzindo a cinza de casca de arroz que é usada para estabilização de solos e aterros sanitários, e, devido ao seu elevado teor de óxido de silício, está sendo utilizada na fabricação de vidros, isolantes térmicos, tijolos prensados e materiais refratários [21]. E recentemente, tem sido apontada de forma positiva a viabilidade da casca de arroz ser utilizada na produção de energia térmica e elétrica [25, 26].

A casca de arroz foi escolhida como adsorvente neste trabalho devido a sua elevada disponibilidade na região de estudo. Além disso, possui

boa estabilidade química, insolubilidade em água, estrutura granular e alta resistência mecânica, características favoráveis para o processo de adsorção.

Desta forma, serão abordados neste trabalho o uso da casca de arroz *in natura* e tratada com ácido nítrico como adsorventes na remoção dos corantes têxteis Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol em soluções aquosas.

1.1 Casca de Arroz

A casca de arroz é um composto lignocelulósico constituído principalmente por celulose (35%), hemicelulose (25%), lignina (20%), cinza (incluindo a sílica 17%) e proteína bruta (3%) [27], composição esta que varia de acordo com o tipo de solo.

A celulose é o principal componente da parede celular dos vegetais e o composto orgânico mais abundante da natureza. Segundo Arantes e Saddler [28] a celulose é um polímero linear formado por unidades de glicose que contém até 15.000 unidades de β -D-glicoses unidas por ligações glicosídicas β -1,4 carbono-carbono e por ligações de hidrogênio intramoleculares (ligações entre unidades de glicose da mesma molécula) e intermoleculares (entre unidades de glicose de moléculas adjacentes), como mostrado na Figura 1.

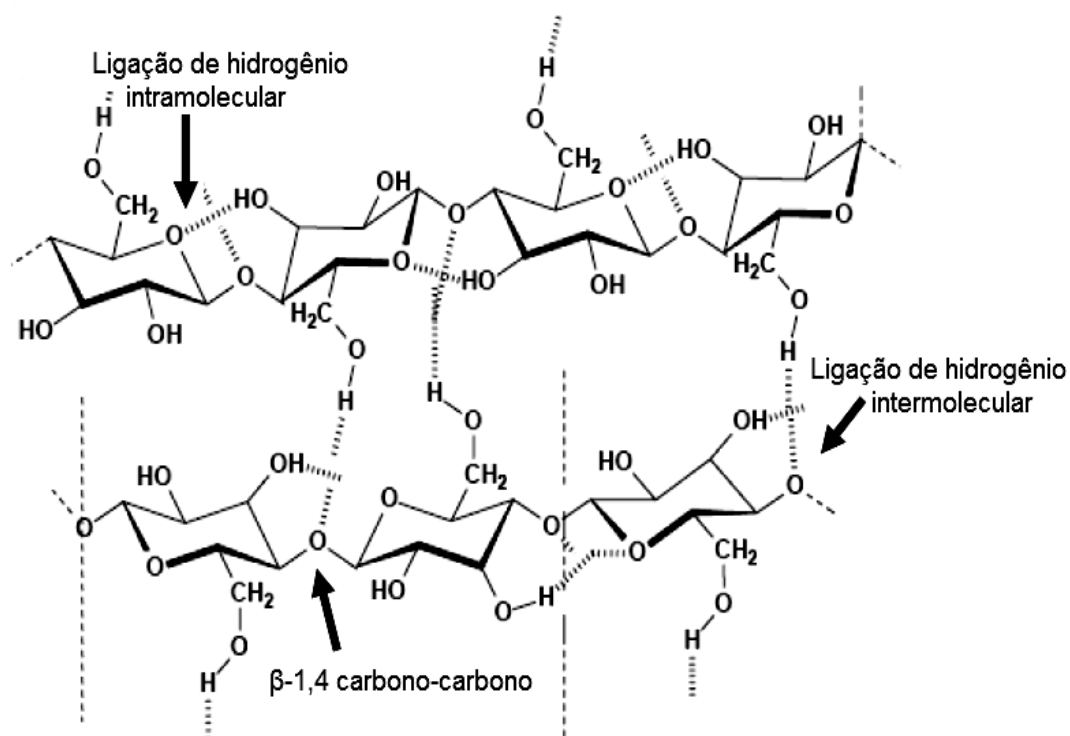


Figura 1: Estrutura química da celulose.

A hemicelulose compreende os polissacarídeos não celulósicos presentes na biomassa e consiste em cadeias ramificadas de açúcares, cujas unidades incluem principalmente aldopentoses, como xilose e arabinose, e aldohexoses, como glicose, manose e galactose. A Figura 2 mostra que esta macromolécula contém ainda ácidos hexurônicos, como os ácidos β -D-glucurônico, D-4-O-metilglucurônico, β -D-galacturônico e deoxiexoses. A variedade de ligações e de ramificações, assim como a presença de diferentes unidades monoméricas, contribui para a complexidade da estrutura hemicelulósica e suas diferentes conformações [29].

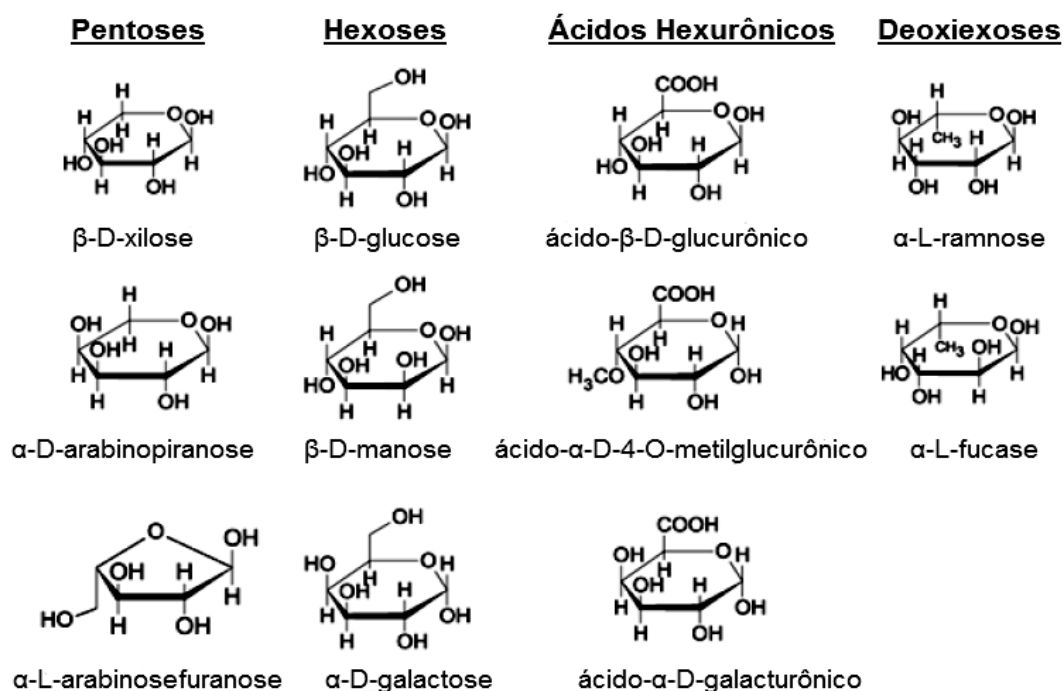


Figura 2: Componentes da fração de hemicelulose.

A lignina é um polímero ou macromolécula de natureza química totalmente diferente da celulose e da hemicelulose. Pode ser representada como um polímero heterogêneo, amorfo e não está relacionada a moléculas simples de açúcar. Apresenta forma tridimensional e é formada por unidades de *p*-propilfenol, com substituintes metoxila no anel aromático, unidas por ligações do tipo éter e que estabelecem ligações cruzadas entre si. Esta macromolécula é formada pela polimerização de três diferentes monômeros: álcool sinapílico, álcool coniferílico e álcool cumárico (Figura 3) [30].

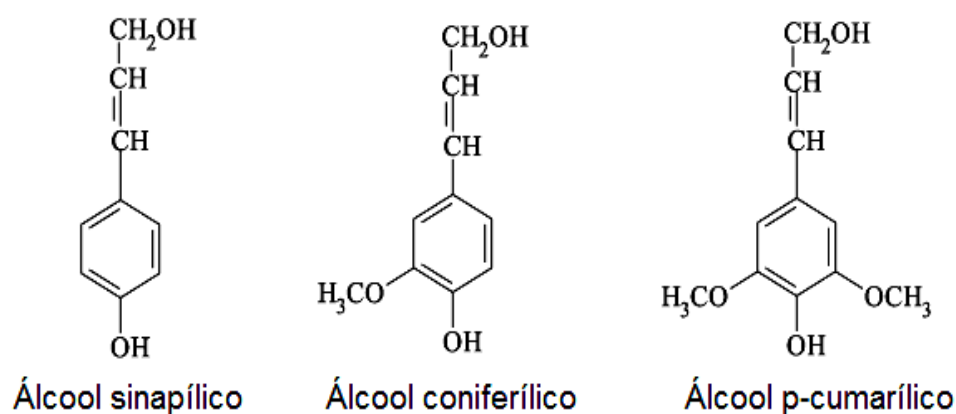


Figura 3: Precursores primários da lignina.

Os compostos lignocelulósicos são os mais abundantes da biosfera chegando a aproximadamente 50% da biomassa do mundo. Eles ocorrem sob a forma de madeira e fibras vegetais, sendo produzidos em grandes quantidades pelas atividades agrícolas e caso não sejam elaboradas alternativas de aproveitamento, além da queima e estabilização de solos, os problemas ambientais serão ainda mais agravados.

Estudos revelam [17, 31, 32] que tais resíduos podem ser explorados como adsorventes naturais para o tratamento de efluentes e ambientes impactados. Muitos lignocelulósicos têm sido avaliados como removedores de corantes em águas residuais. Tal processo pode ser atribuído à presença de grupos funcionais oxigenados, os quais funcionam como sítios de adsorção e existem tanto na matriz celulósica propriamente dita como nas espécies a ela associadas como, por exemplo, a hemicelulose e a lignina.

1.2 Corantes Têxteis

Até a metade do século XIX, todos os corantes eram naturais: extraídos de raízes, flores e frutos. Devido ao avanço tecnológico e ao surgimento de novas fibras têxteis, foram desenvolvidas novas moléculas de corantes, a fim de se adequarem ao processo de tingimento dessas fibras [2].

Hoje, praticamente todos os corantes utilizados pela indústria têxtil são sintéticos e possuem dois componentes principais: o grupo cromóforo, responsável pela cor que absorve a luz solar, e o grupo funcional, que permite a fixação nas fibras do tecido. A forma da fixação da molécula do corante as fibras geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente quatro tipos de interações: ligações iônicas, ligações de hidrogênio, de van der Waals e ligações covalentes [33].

Os corantes são classificados de acordo com a sua estrutura química (antraquinona, azo, diazo etc.), ou de acordo com o modo de fixação da molécula na fibra, (corantes reativos, diretos, azóicos, ácidos, básicos,

dispersivos, corantes à cuba, corantes de enxofre e corantes pré-metalizados) [2, 34].

Alguns corantes, em contato com a pele, podem causar alergia, dermatite e irritação [35]. Além disso, estudos têm informado que classes de corantes, principalmente aqueles que apresentam o grupamento azo (N=N), podem ser altamente carcinogênicos [36]. A maioria dos corantes quando submetidos a processos de degradação anaeróbia, originam metabólitos tóxicos, geralmente aminas produzidas devido à incompleta degradação através das bactérias [37].

1.2.1 Corantes Violeta brilhante ramazol e Turquesa remazol

O Corante Violeta brilhante remazol apresenta em sua estrutura química o grupo cromóforo do tipo azo que contém um ou mais grupamentos (-N=N-) ligados a substituintes aromáticos [36]. De acordo com o modo de fixação da molécula na fibra, é tido como reativo, pois apresenta alta solubilidade em água e tem a capacidade de formar ligações covalentes entre sua molécula e a fibra têxtil [38].

O Turquesa remazol é um corante amplamente utilizado na indústria têxtil para colorir fibras naturais, sendo também reativo quanto ao modo de fixação e possui como base importante a ftalocianina de cobre como grupo cromóforo. As ftalocianinas de cobre são os mais importantes derivados desta classe de corantes [39].

As Figuras 4 e 5 ilustram as estruturas químicas dos corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol, respectivamente.

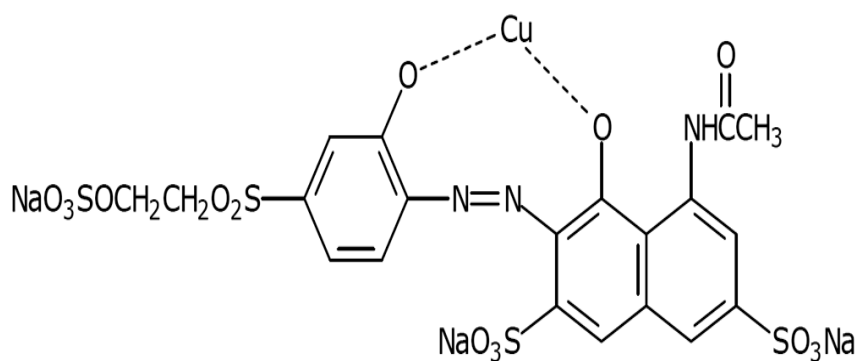


Figura 4: Fórmula estrutural do corante Violeta brilhante remazol.

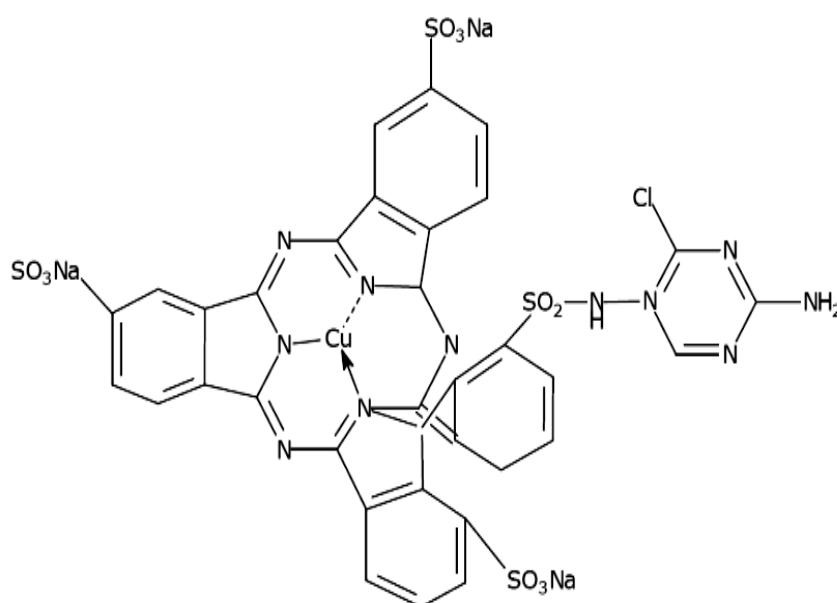


Figura 5: Fórmula estrutural do corante Turquesa remazol.

Ambos corantes são bastante utilizados nas indústrias têxteis para colorir as mais diversas fibras, porém sua utilização se torna onerosa tanto para o meio ambiente quanto para a saúde da população, pois as estruturas químicas presentes em suas composições podem gerar câncer e/ou mutações [36], além de prejudicar a fauna e flora aquática quando a partir deles são gerados efluentes sem o devido tratamento.

1.3 Adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico que consiste na concentração espontânea de determinadas espécies (adsorvatos) na superfície de um material (adsorvente). As possíveis etapas que ocorrem no processo de adsorção são: difusão do adsorvato até a superfície (transporte de massa interfase); difusão do adsorvato para dentro dos poros (transporte de massa intrafase); adsorção do adsorvato sobre a superfície; rearranjo ou reação química na camada adsorvida; dessorção do adsorvato; difusão do adsorvato para fora dos poros [40].

A capacidade de adsorção depende de fatores como temperatura, pH, natureza do adsorvato e do adsorvente, concentração inicial do adsorvato, pressão do gás, interações entre adsorvente e adsorvato, área e tamanho da partícula do adsorvente, tempo de contato, presença de sais inorgânicos entre outros [34,41].

Dependendo da força de adsorção, ou seja, da força da ligação com que as moléculas estão sendo adsorvidas, a adsorção pode ser caracterizada por física (fisissorção) ou química (quimissorção).

Na adsorção física, ou de van der Waals, ocorrem fenômenos reversíveis, onde as moléculas são atraídas para todos os pontos da superfície do sólido e estão apenas limitadas pelo número que se pode encaixar em cada camada de moléculas adsorvidas, podendo haver várias camadas. Se for possível detectar o ponto em que se completa a primeira camada, o número e tamanho das moléculas fisicamente adsorvidas podem dar uma indicação da área de superfície disponível [42].

Na adsorção química as moléculas não são atraídas por todos os pontos da superfície do sólido, mas especificamente para os centros ativos onde há a formação de uma ligação química entre a molécula do adsorvato e a superfície do adsorvente, o que direciona o fenômeno na constituição de uma monocamada de moléculas adsorvidas [42].

1.4 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção revela a influência do tempo de contato entre adsorvato e adsorvente sobre a quantidade adsorvida. É determinada pelos seguintes fenômenos: difusão das moléculas do seio da fase fluida para a região interfacial (difusão externa), difusão das moléculas na superfície (difusão superficial), difusão das moléculas no interior dos poros (difusão interna) e o processo elementar de adsorção-dessorção [43].

Existem vários modelos cinéticos na literatura para verificar qual é o mecanismo ou etapa limitante em cada processo de adsorção, mas neste trabalho, serão abordados somente a equação de Lagergren ou cinética de pseudo-primeira ordem, a cinética de segunda ordem e a difusão intrapartícula.

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem é empregado para descrever o processo de difusão entre o adsorvato e a superfície do adsorvente e esta descrito pela Equação 1 [44].

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

Onde q_t é a quantidade de adsorvato que foi adsorvido em um tempo t (mg.g^{-1}), q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g^{-1}), k_1 é a constante de pseudo-primeira ordem (min^{-1}) e t é o tempo de contato (min). A integração da equação (1) com as condições iniciais $q_t=0$, $t=0$, $q_t=q_t$ e $t=t$, levam a:

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

A Equação 2 é uma das equações mais usadas para velocidade de adsorção de soluto em solução. A partir desta pode-se, por meio do gráfico de $\log (q_e - q_t)$ versus t , encontrar os valores de q_e e k_1 .

Baseada na adsorção de equilíbrio, a equação de segunda ordem pode ser expressa na forma da Equação 3 [45].

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

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

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

Onde k_2 é a constante da taxa de adsorção de segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$), q_e a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1}) e q_t a quantidade adsorvida no instante t . Construindo o gráfico t/q_t versus t obtêm-se os valores de q_e e interceptando-se o gráfico pode-se calcular k_2 [46].

Cinéticas de adsorção são normalmente controladas por diferentes mecanismos, geralmente de difusão. Se considerarmos que o adsorvato é provavelmente transportado da solução para a fase sólida através de difusão intrapartícula, as equações de pseudo primeira e segunda ordem não podem ser utilizadas para identificar o mecanismo de difusão, recorrendo-se à teoria de difusão intrapartícula [47].

O modelo de intrapartícula proposto por Weber e Morris [48] propôs que se a difusão intrapartícula for o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo de contato. A expressão que caracteriza o modelo é dada pela Equação 5.

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

Onde q_t (mg.g^{-1}) representa a quantidade de adsorvato adsorvido em determinados intervalos de tempo de contato, k_{dif} ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$) é a constante de difusão intrapartícula e I (mg.g^{-1}) é o parâmetro que relaciona o efeito da interface.

Os valores de k_{dif} e I são obtidos pelos coeficientes angular e linear do gráfico de q_t versus $t^{1/2}$. Os valores de I ilustram o efeito da interface, isto é, quanto maior for o valor de I maior será o efeito da camada interfacial (menor adsorção). Tais gráficos obtidos, podem apresentar uma multi-linearidade, indicando que duas ou mais etapas determinam o processo de adsorção. A

primeira etapa é a adsorção instantânea ou adsorção na superfície externa. A segunda etapa é o estágio de adsorção gradual onde a difusão dentro da partícula é a etapa limitante. A terceira etapa é o estágio de equilíbrio final, onde a difusão dentro da partícula começa a diminuir, devido a concentrações extremamente baixas do adsorvato na solução [49].

Na equação 5, k_{dif} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$) é o coeficiente de transferência de massa que engloba a difusão efetiva, dimensões e características físicas da partícula.

Em todos os casos, a boa linearidade das retas é dada pelo coeficiente de determinação linear R^2 , o qual quanto mais próximo da unidade melhor se ajusta ao modelo cinético.

1.5 Isotermas de adsorção

As Isotermas de adsorção são curvas de concentração de solutos na fase sólida em função da concentração do soluto na fase fluida obtidas no equilíbrio, a uma determinada temperatura.

As isotermas fornecem informações sobre como o adsorvente efetivamente adsorverá as impurezas presentes e se a purificação desejada poderá ser obtida. Além disso, pode se ter uma estimativa da quantidade máxima de impurezas que será adsorvida e, ainda, é útil na avaliação econômica do uso de um determinado adsorvente na remoção de um contaminante específico durante o tratamento de águas [50].

As isotermas podem apresentar-se de várias formas, como pode ser observado na Figura 6, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. Elas mostram a relação de equilíbrio entre as concentrações na fase fluida e as concentrações nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura.

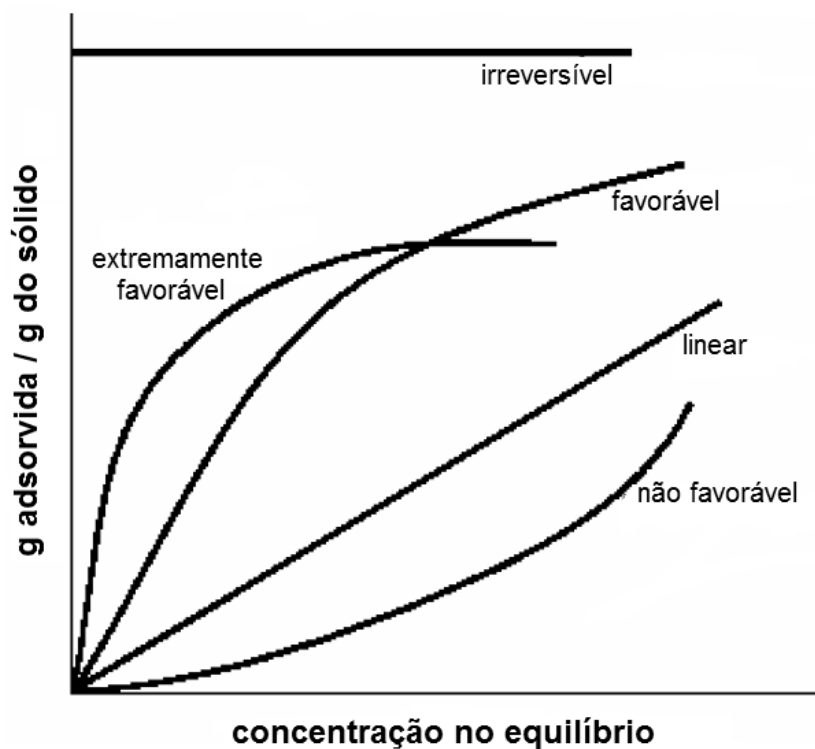


Figura 6: Formas comuns de uma isoterma de adsorção.

Existem diferentes modelos de adsorção, para as diferentes formas de interação. A adequação de um modelo teórico de adsorção aos dados experimentais obtidos propicia um melhor conhecimento do mecanismo envolvido no processo como um todo. As isotermas de adsorção mais conhecidas são as de Langmuir e Freundlich.

1.5.1 Isoterma de Langmuir

Langmuir [51] desenvolveu um modelo simples para tentar prever o grau de adsorção de um gás sobre uma superfície como uma função da pressão do fluido, sendo provavelmente o mais conhecido e aplicado. A isoterma de Langmuir é válida para adsorção em monocamada, sendo muito utilizada em aplicações catalíticas por causa da sua simplicidade e por servir como ponto de partida para muitas formulações de expressões cinéticas.

A isoterma de Langmuir é definida para remoção de contaminantes que se restringem a uma monocamada adsorvida, sobre sólidos homogêneos que contenham um número finito de sítios ativos de adsorção. O modelo é restrito às seguintes hipóteses:

- ✓ As moléculas adsorvem e aderem na superfície do adsorvente em sítios ativos definidos e localizados;
- ✓ Cada sítio pode acomodar apenas uma espécie adsorvida satisfazendo a regra da monocamada;
- ✓ A energia da espécie adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície adsorvente e não depende de outras espécies em sítios vizinhos [52].

A Equação (6) expressa a fórmula matemática da isoterma de Langmuir:

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

Esta equação pode ser expressa na forma linearizada da equação de Langmuir, obtendo-se a Equação 7:

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

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

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

1.5.2 Isoterma de Freundlich

A expressão da isoterma de Freundlich é uma equação exponencial empírica que considera energias superficiais heterogêneas. Sendo a superfície heterogênea, os sítios de adsorção têm energias de adsorção diferentes e por isso nem sempre estão disponíveis. A energia de adsorção sofre variação em função da cobertura de superfície [53].

Esse modelo descreve um processo reversível e não fica restrito à formação de uma monocamada. Sendo assim, assume-se que um aumento na concentração do adsorvato provoca um aumento na quantidade adsorvida sobre a superfície do adsorvente. Teoricamente, usando essa expressão, uma quantidade infinita de adsorção pode acontecer [54].

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

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

Onde q_e (mg.g^{-1}) é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente no equilíbrio, K_F (mg.g^{-1}) e n são as constantes de Freundlich relacionadas à capacidade de adsorção e a intensidade de adsorção, respectivamente e C_e (mg.L^{-1}) é a concentração de equilíbrio. Em geral K_F avalia o aumento da capacidade de adsorção do adsorvente para um aumento na concentração do corante [55]. Tanto K_F quanto n são constantes empíricas de Freundlich obtidas através da linearização da Equação 8 demonstrada na Equação 9.

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

1.6 Termodinâmica no processo de adsorção

A Termodinâmica é uma ciência que estuda as alterações de energia, nas quais as variações de temperaturas permitem determinar a direção em que vários processos físicos e químicos irão ocorrer.

A determinação dos parâmetros termodinâmicos: entalpia de adsorção (ΔH°_{ads}), energia livre de adsorção (ΔG°_{ads}) e entropia de adsorção (ΔS°_{ads}) é importante, pois estes denotam características sobre o estado final do sistema. Além disso, o cálculo destes parâmetros permite saber se o processo é favorável ou não do ponto de vista termodinâmico, a espontaneidade do sistema e se a adsorção ocorre com absorção ou liberação de energia.

Os cálculos termodinâmicos foram realizados utilizando as Equações 10, 11, 12 e 13 [56].

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

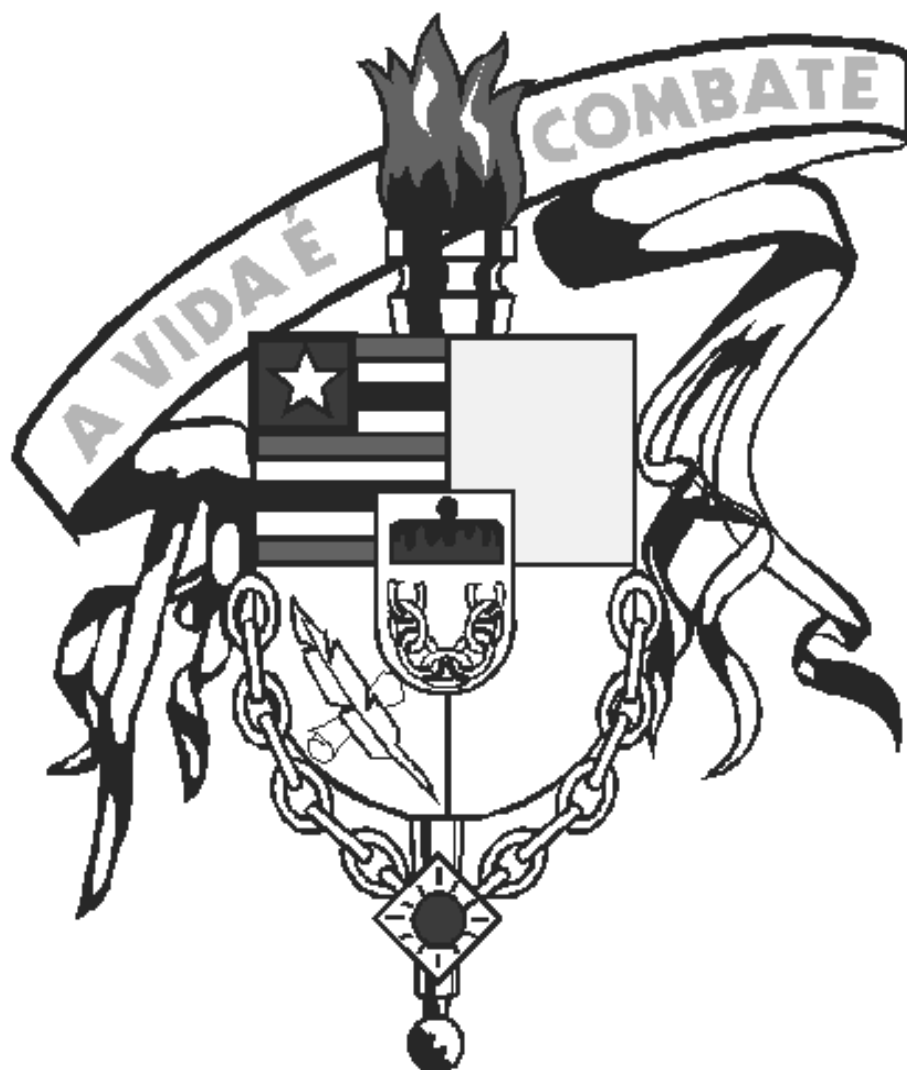
$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln K_{eq} \quad (11)$$

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

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

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

Valores negativos para $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ indicam um processo exotérmico que ocorre, portanto, com liberação de energia. Valores positivos para $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ denotam um processo endotérmico que ocorre com absorção de energia. Valores negativos para $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ indicam claramente que o processo é espontâneo, termodinamicamente favorável e que o adsorvato apresenta alta afinidade com o adsorvente [57]. Por isso, valores negativos para $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ insinuam maior força motriz do processo de adsorção, resultando em altas capacidades de adsorção.



REVISÃO DA LITERATURA

2. REVISÃO DA LITERATURA

Resíduos agroindustriais ricos em celulose, hemicelulose e lignina vêm sendo utilizados como alternativa para minimizar o impacto ambiental causado pelos corantes têxteis. Essas biomassas têm merecido atenção especial, devido à sua disponibilidade, abundância e custo significativamente baixo em comparação com adsorventes sintéticos.

Pesquisas têm sido realizadas com o intuito de avaliar o uso da adsorção na remoção e/ou recuperação de corantes presentes em efluentes têxteis. A literatura apresenta vários trabalhos utilizando materiais lignocelulósicos com essa finalidade. Esses materiais podem ser utilizados de forma *in natura* [31, 32, 58, 66] ou com a superfície modificada [59, 60, 69, 71] com o objetivo de introduzir sítios capazes de melhorar sua eficiência.

Muitos fatores e condições experimentais podem influenciar diretamente nas propriedades de um sistema de adsorção, tais como: pH, tamanho das partículas do sólido, velocidade de agitação, concentração inicial da solução, tempo de equilíbrio, temperatura e quantidade de adsorvente a ser utilizado no processo. É interessante ressaltar que, neste trabalho, a influência do fator foi estudada através da variação ocorrida durante o processo de adsorção, comparada as demais propriedades que permaneceram constantes.

A Tabela 1 apresenta um levantamento de vários trabalhos reportados na literatura onde evidencia parâmetros que buscam esclarecer os mecanismos de adsorção que ocorrem entre as espécies químicas presentes inicialmente em solução e a superfície dos materiais lignocelulósicos adsorventes, tais como ponto de carga zero das superfícies dos materiais, efeito do pH, tempos de equilíbrio, modelos cinéticos, capacidade máxima de adsorção, modelos isotérmicos e parâmetros termodinâmicos (ΔH° , ΔS° e ΔG°).

O levantamento da Tabela 1 foi interessante no sentido de que se possa comparar os valores de um trabalho com o outro, observando as aproximações em cada análise e aquelas em que os valores são totalmente

diferentes, e ainda poder comparar com dados obtidos no presente trabalho, bem como no entendimento dos resultados obtidos.

Um dos parâmetros que influenciam no processo de adsorção é o pH da solução, pois afeta a carga superficial do adsorvente, a solubilidade e o grau de ionização de diferentes poluentes. Estudos realizados na adsorção de corantes ácidos (aniônicos) por materiais lignocelulósicos apresentam melhor eficiência de remoção em pH 1 e 2 e diminui com o aumento do pH [18, 32, 58, 61]. Em pH extremamente ácido, existe uma maior atração eletrostática entre a superfície positivamente carregada do adsorvente e o corante aniônico. Com o aumento do pH do sistema, o número de sítios negativamente carregados aumenta e o número de sítios positivamente carregados diminui. A superfície negativamente carregada do adsorvente não favorece a adsorção de ânions devido à repulsão eletrostática. Esse fato pode ser justificado pela semelhança dos materiais lignocelulósicos de apresentarem valores de pH_{pcz} (ponto de carga zero) em torno de 3,1 - 6,7 quando utilizados *in natura*.

Outro parâmetro de extrema importância que está associado aos processos de adsorção diz respeito à cinética de adsorção que revela a influência do tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato sobre a quantidade adsorvida. A literatura apresenta vários trabalhos que estudaram esse parâmetro onde se observa tempos de equilíbrio atingidos rapidamente [17, 32, 62] e outros que precisaram de um tempo maior para que o sistema adsorvente/adsorvato atingissem o equilíbrio [58, 63, 64], o que nos faz concluir que este parâmetro depende da natureza do material adsorvente e da espécie de corante que está sendo adsorvida.

Os modelos cinéticos mais utilizados são os de pseudo-primeira ordem e segunda ordem o qual proporcionam uma explicação simples e satisfatória para representar a ordem global da reação e verificar qual é o mecanismo ou etapa limitante em cada processo de adsorção específico. Observa-se que a grande maioria dos dados cinéticos é representada pelo modelo de segunda-ordem [17, 32, 59, 65].

Contudo, é possível observar em alguns trabalhos, a aplicação da equação cinética de difusão intrapartícula o qual esta relacionada a etapas que envolvem a difusão das moléculas do seio da solução para a região interfacial

(difusão externa), difusão das moléculas na superfície (difusão superficial) e difusão das moléculas no interior dos poros (difusão interna), o que faz com que autores apontem este modelo como um dos envolvidos na adsorção constatando que não seja a única etapa limitante do processo de adsorção [59, 66, 67].

Uma característica importante de um adsorvente é a quantidade de substância que pode adsorver o qual pode ser aumentada efetuando tratamento para que libere ou forme sítios que favoreçam esse processo [60,64, 68], sendo normalmente calculada pelas isotermas de adsorção. A literatura apresenta vários modelos de isotermas e os mais empregados são os modelos de Langmuir [58, 64, 65] e Freundlich [17, 32,68] que interpretam os dados experimentais de equilíbrio, apresentam facilidade de transformar estas equações para a forma linear e conseqüentemente, os parâmetros podem ser estimados graficamente.

A temperatura é um dos fatores que exercem forte influência em sistemas de adsorção, uma vez que a velocidade de muitos processos é afetada por mudanças na temperatura, podendo aumentar a energia cinética, a mobilidade das moléculas do corante e ainda provocar aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato [45]. Diversos autores estudaram a adsorção de corantes em materiais lignocelulósicos e dependendo do tipo de corante e do material adsorvente verificaram o caráter endotérmico do processo de adsorção [31,58,59, 69], enquanto outros observaram o caráter exotérmico dos sistemas estudados [17, 70].

A Tabela 1 apresenta uma síntese de vários trabalhos reportados na literatura envolvendo materiais lignocelulósicos, *in natura* e com superfície modificada, como adsorventes para remoção de corantes do tipo remazol, e ainda, casca e palha de arroz na remoção de corantes catiônicos e aniônicos. É importante ressaltar, que a literatura relata poucas aplicações para casca de arroz como adsorvente na remoção de corantes, entretanto apresenta vários trabalhos utilizando este material na remoção de metais. Deste modo é de fundamental interesse pesquisar o potencial da casca de arroz na remoção de corantes, especificamente têxteis.

Tabela 1: Síntese dos trabalhos que apresentaram materiais lignocelulósicos, incluindo casca e palha de arroz, como adsorvente na remoção de corantes, principalmente do tipo remazol.

| Adsorvente | Adsorvato | pH _{zpc} | pH | Cinética | | Equilíbrio | | Parâmetros termodinâmicos | | | Ref. | |
|--|---------------------------|-------------------|----|-----------------------|---------------|--|------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|------|------|
| | | | | t _{eq} (min) | Modelo | q _{exp} (mg.g ⁻¹) | Modelo | ΔG ⁰ kJ.mol ⁻¹ | ΔH ⁰ kJ.mol ⁻¹ | ΔS ⁰ kJ.mol ⁻¹ | | |
| Aguapé <i>in natura</i> | Violeta brilhante remazol | 6,3 | 2 | 120 | segunda ordem | 41,57 | Langmuir | -25,90 | 34,6 | 0,20 | [61] | |
| | Turquesa remazol | | | 300 | | 54,13 | | -26,20 | 33,4 | 0,20 | | |
| Aguapé tratado com metanol | Violeta brilhante remazol | 4,1 | 2 | 120 | segunda ordem | 54,13 | Langmuir | -25,3 | 53,1 | 0,26 | | |
| | Turquesa remazol | | | 300 | | 64,40 | | | | | | |
| Raiz do aguapé tratado com (HNO ₃) | Turquesa remazol | 3,3 | 2 | 150 | segunda ordem | 95,0 | Sips | -26,65 | 67,27 | 0,31 | | [69] |
| Caule do aguapé tratado (HNO ₃) | | 3,1 | | | | 82,0 | | -24,60 | 59,51 | 0,28 | | |
| Folha do aguapé tratado (HNO ₃) | | 3,4 | | | | 94,0 | | -26,26 | 74,47 | 0,34 | | |
| Pseudocaule de bananeira | Azul remazol | NRA | 2 | 60 | segunda ordem | 90,0 | Freundlich | NRA | NRA | NRA | [32] | |
| Pseudocaule de bananeira <i>in natura</i> | Violeta brilhante remazol | 5,1 | 2 | 120 | segunda ordem | 40,96 | Freundlich | -24,15 | -14,67 | 0,03 | [67] | |
| | Turquesa remazol | | | 300 | | 53,90 | Langmuir | -27,29 | 35,08 | 0,21 | | |

Tabela 1: Continuação.

| Adsorvente | Adsorvato | pH _{zpc} | pH | Cinética | | Equilíbrio | | Parâmetros termodinâmicos | | | Ref. |
|---|------------------------------|-------------------|----|--------------------------|---------------|---|-------------------------|---|---|---|------|
| | | | | t _{eq} (min) | Modelo | q _{exp} (mg.g ⁻¹) | Modelo | ΔG ⁰ kJ.mol ⁻¹ | ΔH ⁰ kJ.mol ⁻¹ | ΔS ⁰ kJ.mol ⁻¹ | |
| Pseudocaulé de bananeira modificado com metanol | Violeta brilhante remazol | 4,3 | 2 | 120 | segunda ordem | 45,67 | Freundlich | -22,38 | -10,12 | 0,04 | [67] |
| | Turquesa remazol | | | 300 | | 62,77 | Langmuir/ Freundlich | -25,11 | 13,15 | 0,13 | |
| Mesocarpo do coco babaçu | Azul remazol R160 | 6,7 | 1 | 30 | segunda ordem | 1,3 | Freundlich | -13,2 | -26,1 | -0,04 | [17] |
| | Vermelho remazol 5R | | | | | 1,0 | | -5,6 | -17,8 | -0,04 | |
| | Violeta brilhante remazol 5R | | | | | 1,0 | | -7,4 | -23,7 | -0,06 | |
| Mesocarpo de coco | Vermelho remazol | 6,1 | 2 | 480 | segunda ordem | 3,97 | Langmuir | NRA | NRA | NRA | [63] |
| | Violeta remazol | | | | | 7,28 | | | | | |
| Mesocarpo de coco verde | Turquesa remazol | 4,1 | 2 | 90 | segunda ordem | 60,2 | Langmuir | -1,40 | 11,36 | 0,04 | [66] |
| | Azul remazol | | | 60 | | 80,6 | | -5,47 | -6,09 | -2,11 | |
| Mesocarpo do coco verde tratado com albumina | Preto remazol B | NRA | 4 | 60 | segunda ordem | 2,93 | Langmuir | NRA | NRA | NRA | [65] |
| Serragem de madeira modificado anidrido succínico | Violeta brilhante remazol 5R | 6,4 | 2 | 90 | segunda ordem | 41,2 | Freundlich | NRA | NRA | NRA | [68] |

Tabela 1: Continuação.

| Adsorvente | Adsorvato | pH _{zpc} | pH | Cinética | | Equilíbrio | | Parâmetros termodinâmicos | | | Ref. |
|---|---------------------|-------------------|----|--------------------------|-----------------------|---|----------|---|---|---|------|
| | | | | t _{eq} (min) | Modelo | q _{exp} (mg.g ⁻¹) | Modelo | ΔG ⁰ kJ.mol ⁻¹ | ΔH ⁰ kJ.mol ⁻¹ | ΔS ⁰ kJ.mol ⁻¹ | |
| Casca de algodoeiro | Preto remazol B | NRA | 1 | 300 | segunda ordem | 35,7 | Langmuir | -1,76 | 2,03 | -0,03 | [58] |
| Caule de algodoeiro | | | | | | 50,9 | | -4,56 | 3,31 | -0,05 | |
| Palha de arroz <i>in natura</i> | Verde malaquita | NRA | 6 | 600 | pseudo primeira ordem | 94,34 | Langmuir | NRA | NRA | NRA | [19] |
| Palha de arroz modificada ácido cítrico | | | | | | 256,41 | | | | | |
| Palha de arroz <i>in natura</i> | Azul de metileno | NRA | 6 | 600 | pseudo primeira ordem | 80,0 | Langmuir | NRA | NRA | NRA | [64] |
| Palha de arroz modificada ácido cítrico | | | | | | 270,3 | | | | | |
| Palha de arroz modificada com ácido fosfórico | Básico azul 9 | NRA | 5 | 120 | pseudo primeira ordem | 208,33 | Langmuir | NRA | NRA | NRA | [71] |
| | Básico vermelho 5 | | | 240 | | 188,68 | | | | | |
| Casca de arroz | Vermelho remazol 5R | 5,3 | 2 | 60 | segunda ordem | 10,2 | Langmuir | NRA | NRA | NRA | [18] |
| Casca de arroz | Vermelho direto 31 | NRA | 2 | 180 | segunda ordem | 74,07 | Langmuir | -2.949 | 40.85 | 0,14 | [31] |
| | Laranja direto 26 | | 3 | | | 29,41 | | -0,23 | 64,98 | 0,21 | |

Tabela 1: Continuação.

| Adsorvente | Adsorvato | pH _{zpc} | pH | Cinética | | Equilíbrio | | Parâmetros termodinâmicos | | | Ref. |
|--|--------------------|-------------------|----|--------------------------|---------------|---|-------------------------|---|---|---|------|
| | | | | t _{eq} (min) | Modelo | q _{exp} (mg.g ⁻¹) | Modelo | ΔG ⁰ kJ.mol ⁻¹ | ΔH ⁰ kJ.mol ⁻¹ | ΔS ⁰ kJ.mol ⁻¹ | |
| Casca de arroz | Azul de metileno | NRA | 8 | 40 | segunda ordem | 40,58 | Langmuir | NRA | NRA | NRA | [62] |
| Casca de arroz tratada com NaOH | Verde malaquita | NRA | 7 | 60 | segunda ordem | 12,6 | Freundlich | -6.18 | 63.76 | 0,23 | [59] |
| Casca de arroz modificado com etilenodiamina | Laranja reativo 16 | NRA | 4 | 60 | segunda ordem | 60,2 | Langmuir/ Freundlich | NRA | NRA | NRA | [60] |
| Casca de arroz tratada com NaOH | Cristal violeta | NRA | 8 | 60 | segunda ordem | 44.87 | Freundlich | -15,67 | -80,43 | -0,22 | [70] |

NRA - não realizou a análise

Capítulo 3



OBJETIVOS

3. OBJETIVOS

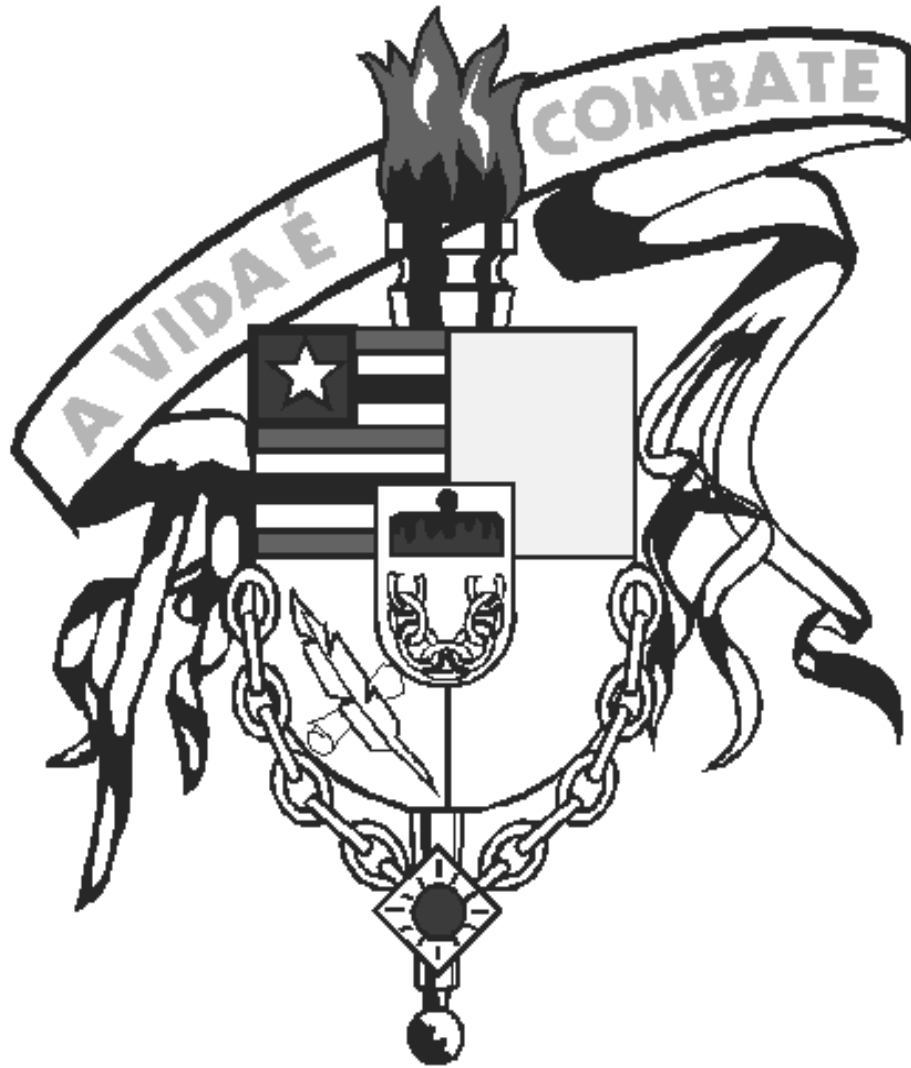
3.1 Geral

Avaliar a capacidade de remoção dos corantes têxteis Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol através do processo de adsorção utilizando como adsorventes a casca de arroz *in natura* e tratada com ácido nítrico.

3.2 Específicos

- ✓ Preparar os adsorventes casca de arroz *in natura* e casca de arroz tratada com ácido nítrico;
- ✓ Caracterizar as matrizes adsorventes quanto às suas composições, estruturas e estabilidades térmicas;
- ✓ Realizar estudos de estabilidade química dos adsorventes em função do pH;
- ✓ Determinar o ponto de carga zero dos adsorventes (pH_{pcz});
- ✓ Verificar o efeito do pH na adsorção dos corantes têxteis Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol;
- ✓ Realizar estudo cinético de adsorção, verificando o ajuste das equações de pseudo-primeira e segunda ordem aos dados experimentais, assim como aplicar o modelo difusão intrapartícula;
- ✓ Realizar estudos de isotermas de adsorção em quatro temperaturas diferentes (10, 25, 40 e 55°C) e verificar a adequação aos modelos de Langmuir e Freundlich;
- ✓ Determinar parâmetros termodinâmicos relativos às adsorções dos corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol sobre as superfícies dos adsorventes casca de arroz *in natura* e tratada com ácido nítrico;
- ✓ Realizar o estudo dessorção dos corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol.

Capítulo 4



PARTE EXPERIMENTAL

4. PARTE EXPERIMENTAL

Os procedimentos adotados para a realização dessa pesquisa, bem como os equipamentos e materiais utilizados serão descritos a seguir.

4.1 Reagentes e materiais utilizados

Todas as soluções foram preparadas em água destilada e os reagentes cloreto de potássio (Isofar), hidróxido de sódio (Isofar), ácido clorídrico (Merck) e ácido nítrico (Merck) foram de grau analítico e sem prévias purificações.

Foi escolhido para estudo desta pesquisa a casca de arroz utilizada como adsorvente que foi coletada no município de São Bento-MA.

Como adsorvato, escolhemos os corantes têxteis Violeta brilhante remazol e o Turqueza remazol que foram cedidos pela Indústria Toalhas de São Carlos, localizada na cidade de São Carlos, no Estado de São Paulo e foram produzidos pela companhia DyStar que não especifica suas purezas.

4.2 Preparação do adsorvente (casca de arroz *in natura*)

A casca de arroz foi coletada no município de São Bento no interior do Maranhão e encaminhada ao Laboratório de Pesquisa em Química Inorgânica e Analítica - LPQIA da Universidade Federal do Maranhão – UFMA onde foram realizados os experimentos.

Inicialmente o material foi triturado em moinho de facas modelo Wiley, da De Leo. Em seguida, lavado com água destilada (com o intuito de dissolver matéria solúvel em água e maximizar o número de sítios livres na

superfície do material adsorvente), sempre na proporção 10:1 (água/adsorvente) por um intervalo de tempo de 30 minutos e agitação constante; levado a estufa por 24 horas a 60°C. E, em seguida, peneirado entre a faixa granulométrica $0,088 < x < 0,177$ mm, obtendo-se a casca de arroz *in natura* (CAN) pronta para os ensaios de adsorção.

4.3 Tratamento do adsorvente (casca de arroz tratada com ácido nítrico)

O tratamento foi realizado a partir da casca de arroz *in natura* (CAN) de acordo com o método descrito na literatura [72] com pequenas modificações no tempo de contato e na temperatura.

O adsorvente casca de arroz *in natura* (CAN) foi colocado em contato com uma solução de ácido nítrico 2 mol.L^{-1} , numa razão 200 mL da solução por cada grama de material, a 50°C por 5 horas e sob agitação constante a fim de garantir o meio reacional. Em seguida, foi submetido à sucessivas lavagens com água destilada com o intuito de retirar matéria solúvel em água. Novamente o material foi seco a 60° C e peneirado para assegurar a faixa granulométrica ($0,088 < x < 0,177$ mm) devido à aglomeração de partículas, obtendo-se a casca de arroz tratada (CAT) pronta para os ensaios de adsorção.

4.4 Determinação das concentrações

As concentrações dos corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol foram determinadas por espectrofotometria na região do UV-visível, monitorando-se a absorbância nos comprimentos de onda de cada corante de acordo com a Lei de Lambert-Beer [73]. Utilizou-se células de quartzo de

caminho ótico igual a 1 cm e um Espectrofotômetro UV-visível Shimadzu modelo 2550.

4.5 Caracterizações dos adsorventes

Os adsorventes CAN e CAT foram caracterizados utilizando as técnicas de análise elementar, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de ^{13}C no estado sólido, análise termogravimétrica e difratometria de raios X. Todas as caracterizações foram realizadas em parceria com o Laboratório de Termoquímica de Materiais – LATEMAT, no Instituto de Química da UNICAMP.

4.5.1 Análise elementar

As análises foram realizadas em um analisador elementar Perkin Elmer, modelo PE-2400. O grau de funcionalização dos compostos sintetizados foi determinado em função das condutividades térmicas e convertida, por cálculos estequiométricos, em porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos materiais adsorventes.

4.5.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

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

foram confeccionadas usando uma prensa, diluindo a amostra de interesse em KBr, na proporção de 1:100.

4.5.3 Ressonância magnética nuclear de ^{13}C no estado sólido

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

4.5.4 Análise termogravimétrica

As perdas de massa foram determinadas em um instrumento da DuPont, modelo 9900, numa faixa de temperatura ambiente até 1000°C à uma razão de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera inerte de argônio.

4.5.5 Difratometria de raios X

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

4.6 Determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz})

Os valores de pH's em que as quantidades líquidas de cargas positivas e negativas se igualam na superfície dos adsorventes (CAN e CAT) 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 [74].

As análises foram conduzidas da seguinte forma: adicionou-se 25,0 mL de solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl em uma série de erlenmeyers, ajustou-se o valor de pH de cada recipiente com soluções de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de HCl e/ou NaOH para pH's de 1 a 12. O pH inicial da solução (pH_i) foi medido e anotado. Adicionou-se 100,0 mg do material em cada erlenmeyer e deixou-se sob agitação por 24 horas. O material sobrenadante foi filtrado e os valores de pH final (pH_f) das soluções foram medidos. A diferença entre o pH inicial e final foi calculada ($\Delta\text{pH} = \text{pH}_i - \text{pH}_f$) e construído o gráfico da ΔpH em função de pH_i . O valor de pH onde $\Delta\text{pH}=0$ é chamado ponto de carga zero, ou seja, pH_{pcz} do material.

4.7 Estabilidade dos adsorventes em função do pH

O experimento anterior (item 4.6) serviu também para verificar se os adsorventes 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 (CAN e CAT) em diversos pH's (1,0 -12,0), foram avaliadas por espectrofotometria Uv-Vis. As análises foram realizadas em um espectrofotômetro Hitachi, modelo 2550 UV, em células de quartzo de 1,0 cm.

4.8 Ensaios de adsorção

As soluções foram preparadas pela dissolução dos corantes em estudo (Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol) em solução aquosa de KCl 0,1 mol L⁻¹ com o intuito de manter constante a força iônica do sistema.

Os ensaios de adsorção (pH, cinética e isotermas) foram realizados em bateladas, a partir da agitação mecânica de erlenmeyers de 250 mL contendo 100,0 mg dos adsorventes (CAN e CAT) suspensos em 25 mL de solução de cada corante a 25°C. Após o processo de adsorção a suspensão foi centrifugada e realizou-se a determinação da concentração de cada corante por espectrofotometria eletrônica na região do UV-visível. A quantidade adsorvida, q (mg.g⁻¹), foi calculada pela Equação 14 [75].

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

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

4.8.1 Estudo do pH na adsorção

O estudo do pH foi realizado variando o pH inicial das soluções de cada corante para verificar o efeito na adsorção. Foram adicionados 100 mg dos adsorventes (CAN e CAT) em contato com 25 mL de solução de cada corante (Violeta e Turquesa) sob agitação constante, durante 24 horas, na concentração de 100 mg.L⁻¹ ($\mu = 0,1$ mol.L⁻¹; KCl), variando o pH de 1 ao 6 (esta variação foi determinada após o estudo da estabilidade dos adsorventes em função do pH). Os ajustes das soluções foram realizados com adição de soluções 0,1 mol.L⁻¹ de HCl e/ou NaOH. Após o tempo de contado a

suspensão foi centrifugada e o sobrenadante foi separado para determinar a quantidade de corante adsorvido por espectroscopia no visível.

4.8.2 Cinética de adsorção

Conhecido o melhor pH de adsorção, ou seja, o pH onde a adsorção é mais favorável (pH 2), o mesmo procedimento foi utilizado para o estudo cinético, variando-se o tempo de contato para obtenção do tempo de equilíbrio.

Para a determinação do tempo de equilíbrio dos corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol, amostras de 100,0 mg dos adsorventes (CAN e CAT) foram colocadas em contato com 25 mL da solução aquosa do corante em concentrações de 100 mg.L^{-1} e 1000 mg.L^{-1} (variou-se a concentração para verificar alterações de tempo de equilíbrio e modelos ajustados), nos seguintes intervalos de tempo: 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 480, 540, 600 minutos, e sob agitação mecânica constante. Logo após, o tempo de contato a mistura foi centrifugada. A concentração final do corante foi determinada por espectrofotometria eletrônica na região do UV-visível monitorando a absorvância das amostras nos comprimentos de onda específicos para cada corante a 25° C .

Os resultados obtidos, conforme já mencionado, foram ajustado aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, segunda ordem e difusão intrapartícula.

4.8.3 Isotermas de adsorção

Os ensaios para obtenção das isotermas de adsorção foram realizados da mesma maneira já descrita anteriormente, porém variando-se as concentrações dos corantes de 100 a 1000 mg.L^{-1} , nas temperaturas de 10, 25, 40 e 55° C , em pH 2 e no tempo de equilíbrio de cada corante. Os dados

das isotermas de adsorção foram tratados pelos modelos descritos na literatura por Langmuir e Freundlich.

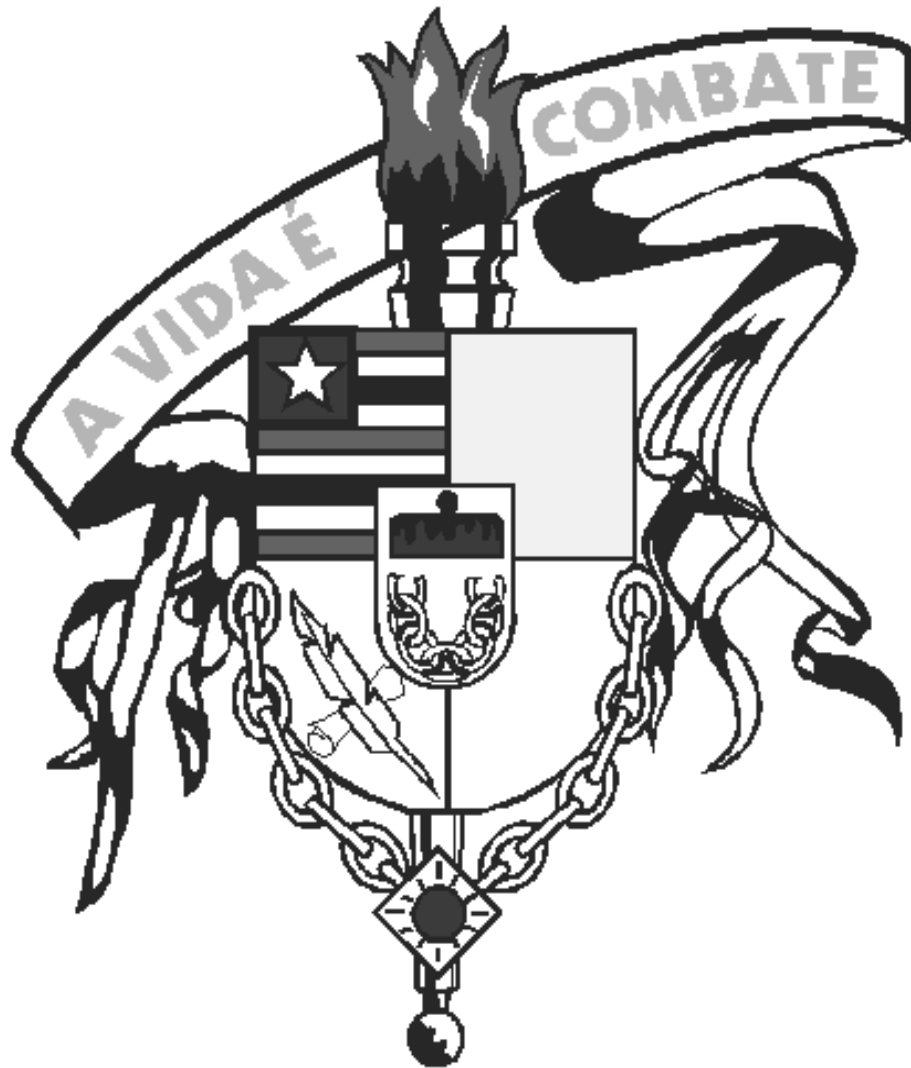
4.9 Ensaios de dessorção

A determinação da capacidade de recuperação dos corantes adsorvidos foi determinada saturando 100 mg dos adsorventes com 25 mL de solução aquosa de 1000 mg.L⁻¹ de cada corante em pH 2, a temperatura de 25°C, sob agitação constante e nos respectivos tempo de equilíbrio para cada corante em estudo. Após o tempo de equilíbrio os adsorventes foram centrifugados e secos a 60°C. Dessa forma, o ensaio de dessorção foi realizado misturando-se 100 mg dos adsorventes saturados (CAN e CAT) com solução 0,1 mol.L⁻¹ de KCl em pH 8 e pH 11. Após o tempo de equilíbrio as amostras foram centrifugadas e retiradas alíquotas para análise da concentração de corante dessorvido. A análise foi feita mediante leitura da absorvância em espectrofotômetro. O percentual da quantidade dessorvida foi calculada através da Equação 15 [76].

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

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

Capítulo 5



RESULTADOS E DISCUSSÃO

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos adsorventes

5.1.1 Análise elementar

A análise elementar é uma técnica importante porque permite identificar quantitativamente as proporções de carbono, hidrogênio e nitrogênio e assim verificar alterações ocorridas pelo tratamento com ácido nítrico. Os percentuais obtidos para os adsorventes *in natura* (CAN) e tratado (CAT) foram comparados e estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2: Percentuais de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) para os adsorventes casca de arroz *in natura* (CAN) e tratado com ácido nítrico (CAT).

| Adsorvente | C % | H % | N % |
|------------|-------|------|------|
| CAN | 35,87 | 5,04 | 0,54 |
| CAT | 39,73 | 5,37 | 1,46 |
| Variação | 3,86 | 0,33 | 0,92 |

As variações dos percentuais de carbono e hidrogênio para os adsorventes CAN e CAT apresentaram-se dentro do erro experimental, o que não permite concluir que a superfície foi modificada pela análise destes parâmetros. O percentual de nitrogênio teve uma variação mais significativa, podendo esse acréscimo ser um reflexo do tratamento com ácido nítrico [77].

5.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica muito utilizada para a caracterização uma vez que possibilita avaliar de forma

qualitativa a presença de grupos funcionais ancorados a superfície do material. A Figura 7 ilustra os espectros vibracionais dos adsorventes casca de arroz *in natura* (CAN) e tratado com ácido nítrico (CAT), onde podemos observar grande números de picos indicando a heterogeneidade dos adsorventes.

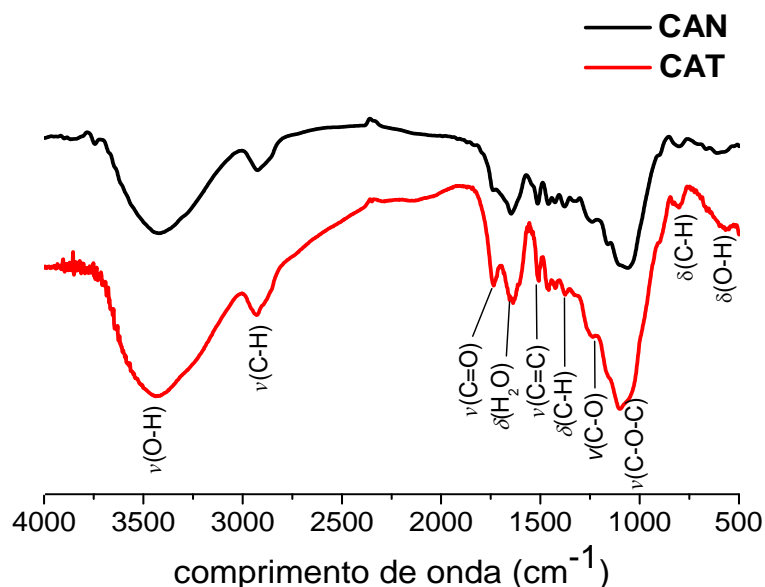


Figura 7: Espectros eletrônicos vibracionais na região do infravermelho dos adsorventes casca de arroz *in natura* (CAN) e tratado (CAT) em partilha de KBr.

Os espectros dos adsorventes apresentam bandas características de materiais lignocelulósicos reportados na literatura [17, 66, 78] e não se diferem quanto à natureza dos grupos funcionais. Na Tabela 3 está descrita o resumo das principais atribuições referentes aos espectros de infravermelho, onde são observadas bandas largas entre 3100 e 3600 cm^{-1} , que indicam presença de grupos – OH na superfície das matrizes. Estes estiramentos ocorrem devido, principalmente, as estruturas glicosídicas, a presença de grupos silanóis (Si–OH) e água que se encontra adsorvida na superfície da casca [79]. A banda que vai de 2900 a 3000 cm^{-1} corresponde ao estiramento (C-H) de grupos metílicos e metilênicos comuns em estruturas de materiais lignocelulósicos. A banda situada em 1730 cm^{-1} é característica de estiramentos (C=O) carbonil típicas de grupos cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos. A flexão em 1640 cm^{-1} pode ser atribuída à água adsorvida, enquanto em 1500 cm^{-1} refere-se às vibrações (C=C) em aromáticos. Em 1370 cm^{-1} é atribuída a deformação no plano (C-H) por vibração e em 1240 cm^{-1}

refere-se ao estiramento (C-O) do anel pirano. A banda 1060 cm^{-1} é atribuída a vibração da metóxila (C-O-C) e da ligação β -1,4. Em bandas próximas a 790 cm^{-1} identificam a deformação δ (C-H) fora do plano dos aromáticos presentes na lignina e em torno de 600 cm^{-1} representa a flexão de grupos OH fora do plano [80].

Tabela 3: Principais bandas características no espectro de infravermelho para os adsorventes casca de arroz *in natura* (CAN) e tratado com ácido nítrico (CAT).

| Grupo funcional | Modo vibracional | Nº de onda (cm^{-1}) | |
|------------------|--------------------------------|---------------------------------|------|
| | | CAN | CAT |
| O-H | Estiramento | 3420 | 3435 |
| C-H | Estiramento | 2924 | 2935 |
| (C=O) | Estiramento do grupo carbonilo | 1735 | 1734 |
| H ₂ O | Flexão da água adsorvida | 1645 | 1640 |
| (C=C) | Vibração do estiramento | 1513 | 1504 |
| (C-H) | Deformação por vibração | 1377 | 1376 |
| C-O | Estiramento | 1243 | 1240 |
| C-O-C | Vibração do estiramento | 1060 | 1067 |
| C-H | Deformação do δ (C1-H) | 791 | 792 |
| O-H | Deformação fora do plano | 603 | 600 |

Comparando os espectros entre as matrizes, nota-se que na matriz CAT ocorreu um aumento na intensidade dos picos 3435 cm^{-1} , 1734 cm^{-1} e 1067 cm^{-1} , o qual era esperado, já que estes picos correspondem a grupos oxigenados (-OH, -C=O e -C-O-C-, respectivamente) que podem ter formados durante o tratamento com ácido nítrico [81].

5.1.3 Ressonância magnética nuclear de ^{13}C no estado sólido (RMN de ^{13}C)

Os espectros de RMN de ^{13}C no estado sólido para as matrizes CAN e CAT estão ilustrados na Figura 8, os quais indicam a presença das estruturas de celulose e seus derivados.

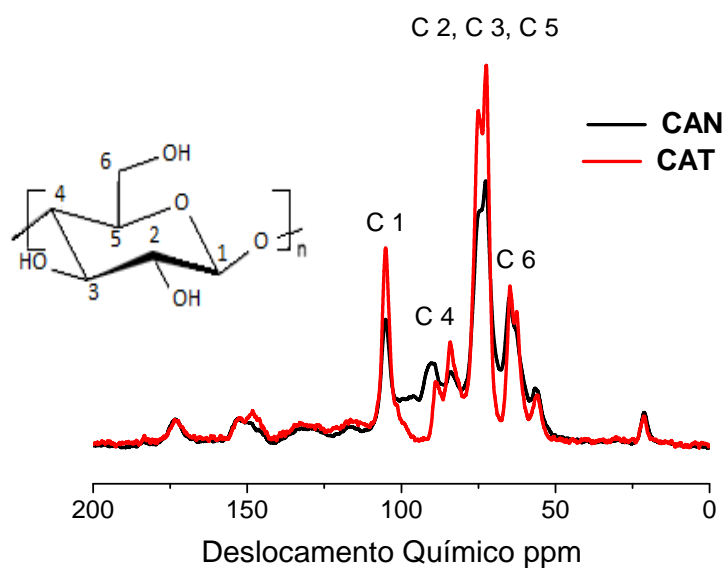


Figura 8: Espectro de RMN de ^{13}C no estado sólido das matrizes casca de arroz *in natura* (CAN) e tratada com ácido nítrico (CAT).

Na Tabela 4 está descrita o resumo das principais atribuições referentes aos deslocamentos observados nos espectros de RMN de ^{13}C , onde os sinais apresentaram deslocamentos químicos atribuídos aos seis carbonos correspondentes a unidade monomérica da celulose. Em 105 ppm corresponde ao carbono C1 que apresenta grande deslocamento por estar ligado a dois átomos de oxigênio ($\text{CH}(\text{OR})_2$). Os sinais em 90 e 83 ppm referem-se ao C4 que apresenta menor deslocamento que o C1 por está ligado somente a um oxigênio ($\text{CH}-\text{OR}$) [82, 83]. Em 72 ppm, tem-se os carbonos C2, C3 e C5 que são carbonos secundários ligados a hidroxilas ($\text{CH}-\text{OH}$). Já em 64 e 62 ppm são atribuídos ao carbono C6 que indica regiões de baixa cristalinidade e caráter amorfo [84], confirmando assim este caráter para ambas matrizes.

Grupos metil-carbono e carboxil-carbono estão indicados a 21 e 172 ppm, respectivamente. Picos correspondentes aos grupos metóxi do guaiacil da lignina podem ser observados a 55 ppm. Alguns picos correspondentes a carbonos aromáticos podem ser vistos entre 120 e 150 ppm [85].

Tabela 4: Principais deslocamentos observados no espectro de RMN de ^{13}C no estado sólido para os adsorventes casca de arroz *in natura* (CAN) e tratado com ácido nítrico (CAT).

| Deslocamentos (ppm) | Atribuições |
|---------------------|-------------------------------|
| 21 | metil-carbono |
| 55 | metóxi do guaiacil da lignina |
| 65 | C 6 (amorfo) |
| 72 | C 2, C 3, C 5 (CH-OH) |
| 90 / 83 | C 4 (CHOR) |
| 105 | C 1 (CH(OR) ₂) |
| 152 / 130 / 117 | Carbonos aromáticos |
| 172 | carboxil-carbono |

Comparando os espectros de RMN de ^{13}C entre as matrizes em estudo, observa-se que a matriz CAT apresentou um aumento nos picos referentes à C1, C2, C3, C4 e C5. Tal fato pode está associado à efetividade do tratamento com ácido nítrico, formando sítios ativos de adsorção que ocasionou o aumento dos picos relacionados a carbonos ligados a grupos oxigenados. Estes resultados corroboram com os obtidos na caracterização por espectroscopia de infravermelho, onde também foi observado aumento dos picos relacionados a grupos oxigenados.

5.1.4 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica é uma técnica que permite determinar a estabilidade térmica dos adsorventes e fornece dados quantitativos quanto à efetividade das perdas de massa em função da temperatura. As curvas de TG e DTG dos adsorventes CAN e CAT em atmosfera inerte de argônio, se encontram representadas na Figura 9 e os percentuais de perda de massa estão apresentados na Tabela 5.

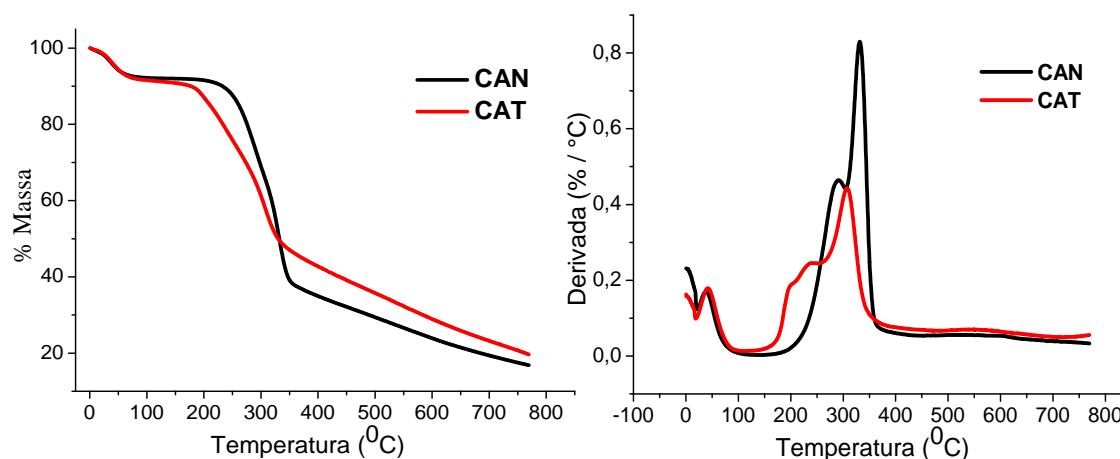


Figura 9: Curva de TG e DTG para os adsorventes, casca de arroz *in natura* (CAN) e tratado (CAT) em atmosfera inerte de argônio; razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em intervalo de temperatura de 25 a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

As curvas TG/DTG apresentaram três estágios distintos de decomposição: o primeiro estágio ($\sim 100^{\circ}\text{C}$) não deve ser levado em consideração para fins de estabilidade térmica, pois é atribuído simplesmente à liberação da água fisicamente adsorvida na superfície dos adsorventes [86]. O segundo estágio ($200\text{--}350^{\circ}\text{C}$), onde ocorre maior perda de massa, corresponde à decomposição da hemicelulose e à maior parte da celulose. No terceiro estágio ($350\text{--}770^{\circ}\text{C}$), que teve menor perda em relação ao estágio anterior, ocorre a decomposição da lignina indicando maior estabilidade de sua estrutura em relação à celulose e a hemicelulose [80].

Tabela 5: Percentuais de decomposição térmica para os adsorventes casca de arroz *in natura* (CAN) e tratado com ácido nítrico (CAT).

| Adsorvente | Perda de massa (%) | | |
|------------|---|--|--|
| | 1ª etapa ($\sim 100^{\circ}\text{C}$) | 2ª etapa ($200\text{--}350^{\circ}\text{C}$) | 3ª etapa ($350\text{--}770^{\circ}\text{C}$) |
| CAN | 8 | 53 | 22 |
| CAT | 10 | 41 | 30 |

Os adsorventes apresentaram comportamento semelhante no que diz respeito à decomposição térmica permanecendo estáveis até a temperatura

aproximada de 200°C. A literatura confirma que este perfil é bastante similar ao de outros lignocelulósicos reportados [66, 68, 78]. Comparando os percentuais de perda de massa entre os adsorventes CAN e CAT, temos que a matriz *in natura* apresentou maior perda de massa correspondente a celulose e hemicelulose e a matriz tratada apresentou maior perda de massa correspondente a lignina.

5.1.5 Difração de raios X

A técnica de difratometria de raios-X foi empregada com intuito de verificar a cristalinidade dos adsorventes em estudo (CAN e CAT) e possíveis mudanças acarretadas pelo tratamento.

Os difratogramas obtidos estão ilustrados na Figura 10, onde observa-se a presença de duas bandas bem definidos em 2θ : um pico secundário em torno de 15° que sugere um alto teor de lignina e também a presença de hemicelulose; e um pico principal em torno 20° que pode ser atribuído a presença de celulose [80].

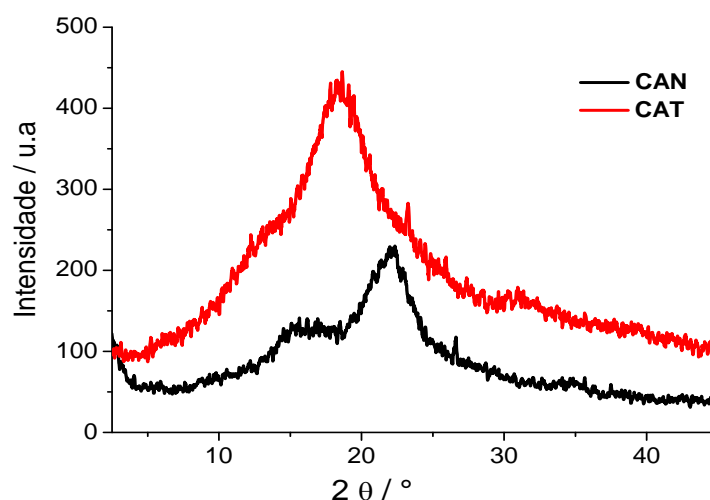


Figura 10: Difratograma de raios-x dos adsorventes casca de arroz *in natura* (CAN) e tratado com ácido nítrico (CAT).

Ikoma e colaboradores [87] sugerem que picos de difração largos demonstram baixa cristalinidade e caráter amorfo do material, características que são apresentadas nos espectros para ambos adsorventes.

Comparando os difratogramas dos adsorventes CAN e CAT, observa-se que o adsorvente tratado apresentou um deslocamento e aumento na intensidade do pico principal indicando alterações de cristalinidade acarretadas pelo tratamento com ácido nítrico. Tem-se ainda no adsorvente tratado, a diminuição do pico secundário que sugere uma perda de lignina e hemicelulose. Esse resultado também foi observado na análise termogravimétrica, onde a CAT resultou em maior perda de massa referente a lignina quando comparado a CAN.

5.2 Determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz})

O ponto de carga zero (pH_{pcz}) é um parâmetro que indica o valor de pH no qual um determinado sólido apresenta carga líquida igual a zero em sua superfície. Este parâmetro é importante pois permite prever a carga na superfície do adsorvente em função do pH, já que para pH's abaixo do pH_{pcz} a carga superficial do sólido é positiva e para valores acima do pH_{pcz} a carga superficial é negativa. A Figura 11 ilustra o gráfico da variação do ΔpH em função do pH inicial (pH_i) para os adsorventes *in natura* (CAN) e tratado com ácido nítrico (CAT).

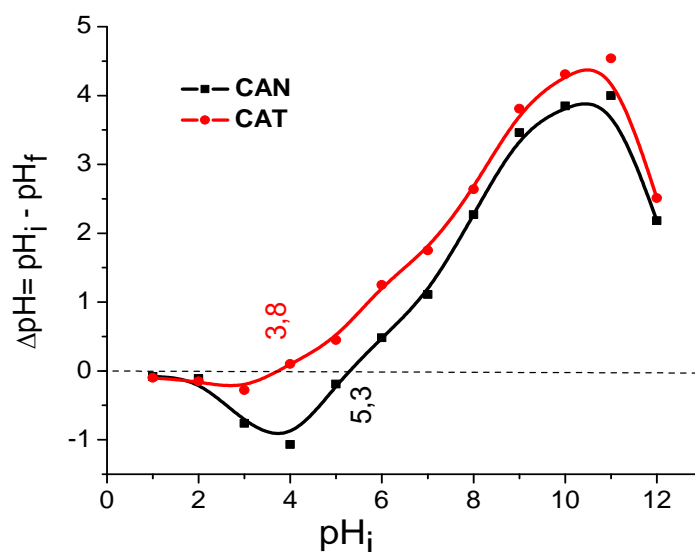


Figura 11: Ponto de carga zero dos adsorventes casca de arroz *in natura* (CAN) e tratado com ácido nítrico (CAT).

Podemos observar que o pH_{pcz} do adsorvente CAN pode ser estimado em 5,3 e o do CAT em 3,8 o que significa dizer que abaixo desses respectivos valores de pH as superfícies dos adsorventes estão carregadas positivamente com íons H^+ favorável para a adsorção de ânions, e acima do pH_{pcz} as superfícies estão carregadas negativamente com íons OH^- , favorável para a adsorção de cátions.

Estes valores de pH_{pcz} para CAN estão bem próximos de outros materiais lignocelulósicos *in natura* reportados na literatura como a própria casca de arroz (5,3) [18], o mesocarpo de coco (6,1) [63] e o pseudocaule de bananeira (5,1) [67].

Os materiais tratados com ácido reportados na literatura também apresentaram valores de pH_{pcz} similares a CAT como foi relatado por HOLANDA [69], onde o pH_{pcz} para raiz, caule e folha do aguapé *in natura* foram estimados em 6,1, 6,7 e 7,2, respectivamente e quando tratados com ácido nítrico tiveram o pH_{pcz} reduzido para 3,3, 3,1 e 3,4 para raiz, caule e folha respectivamente. Segundo Janos e colaboradores [88] a serragem de madeira *in natura* apresentou pH_{pcz} igual a 5,3 e após tratamento com ácido clorídrico foi reduzido para 4,0.

A diminuição no valor do pH_{pcz} para o adsorvente CAT é um indicativo de que houve alterações na superfície de CAN pelo aumento no

número de sítios de protonação. Essa afirmativa pode ser corroborada com o aumento nos picos relacionados a grupos oxigenado no espectro de infravermelho e ressonância magnética nuclear de ^{13}C no estado sólido.

5.3 Estabilidade dos adsorventes em função do pH

Em relação ao estudo de estabilidade dos adsorventes, a Figura 12 ilustra o comportamento da absorvância destas amostras em pH's de 1 ao 12.

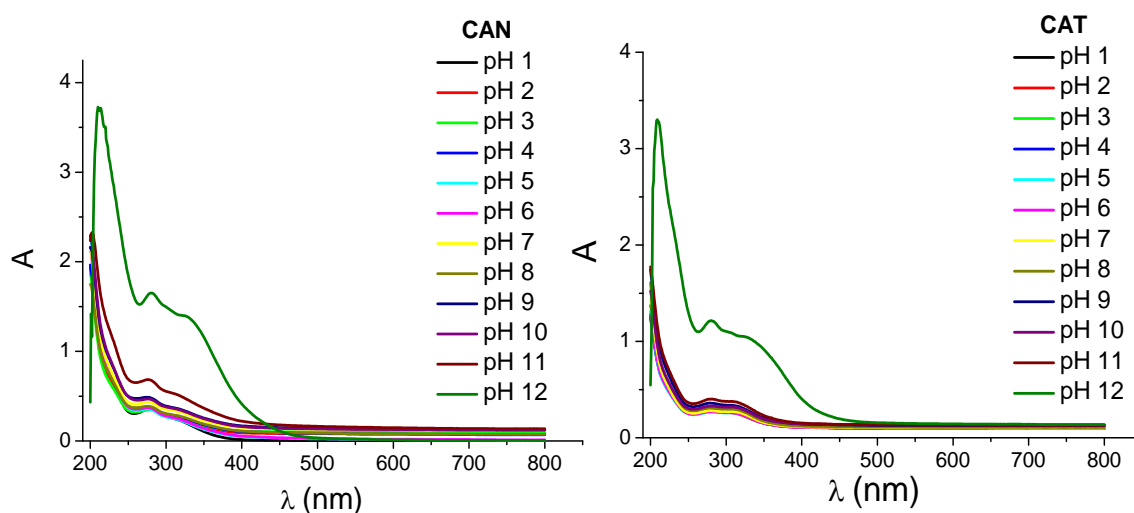


Figura 12: Espectros eletrônicos na região do UV - visível das soluções de pH's 1 ao 12 após 24 horas de contato com 100 mg da casca de arroz *in natura* (CAN) e tratada com ácido nítrico (CAT).

Observa-se que, para ambos adsorventes, há um deslocamento de bandas a medida que há um aumento de pH, sendo bastante pronunciado no pH 12, o que sugere uma elevação no grau de extrativos para o meio em função do caráter mais alcalino. Estes extrativos geralmente são taninos e compostos fenólicos que podem ter sido solubilizados durante o tratamento com ácido nítrico, por isso a CAT apresentou melhor estabilidade em meio alcalino quando comparada a CAN.

Um menor grau de extrativos foi observado em meio ácido, desse modo a faixa de estudo do pH nos sistemas de adsorção, foi limitada aos pH de 1 ao 6.

5.4 Espectros eletrônicos na região do UV-visível dos corantes

Com a finalidade de determinar as concentrações dos corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol nos experimentos de adsorção, foram feitos espectros eletrônicos na região do UV-visível. E para a determinação das absorvidades das espécies, foram feitas curvas analíticas no comprimento de onda mais adequado em função do pH.

A figura 13 ilustra o perfil dos espectros eletrônicos obtidos em pH 2,0 para os corantes em estudo, sendo que as curvas nos demais pH apresentaram comportamento semelhante.

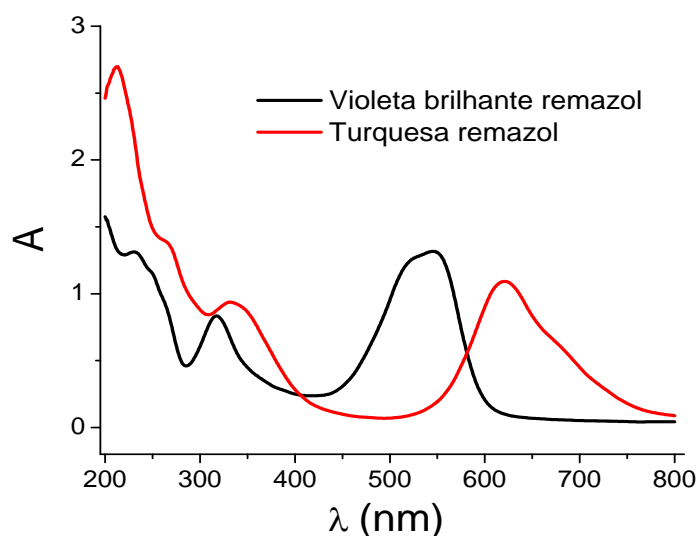


Figura 13: Espectros eletrônicos na região do UV-visível para os corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol. $C = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 2,0$ (HCl/KCl; $\mu = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$).

A banda em 560 nm serviu como referência para calcular as absorvidades em todos os pH's para o corante Violeta e, para o Turquesa, a banda utilizada foi 625 nm. Assim sendo, foram efetuadas curvas analíticas para os pH's 1 ao 6 e a partir do coeficiente angular de cada reta obtida,

determinado os coeficientes de absorvidades. Estes coeficientes, as respectivas equações das retas para cada valor de pH, assim como os coeficientes de determinação linear para os corantes em estudo se encontram listados na Tabela 6.

Tabela 6: Valores das absorvidades, equações da reta e coeficiente de determinação linear para os corantes Violeta brilhante remazol ($\lambda_{\max} = 540 \text{ nm}$) e Turquesa remazol ($\lambda_{\max} = 625 \text{ nm}$) em função do pH.

| Violeta brilhante remazol | | | |
|----------------------------------|--|----------------------------|----------------------|
| pH | Absorvidade (L.mg⁻¹.cm⁻¹) | Equação da reta | R² |
| 1 | 0,00952 | $y = -0,00527 + 0,00952.x$ | 0,99998 |
| 2 | 0,01151 | $y = 0,01329 + 0,01151.x$ | 1,00000 |
| 3 | 0,01382 | $y = 0,01484 + 0,01382 .x$ | 1,00000 |
| 4 | 0,01428 | $y = 0,01581 + 0,01428.x$ | 0,99996 |
| 5 | 0,01490 | $y = 0,01731 + 0,01490.x$ | 1,00000 |
| 6 | 0,01530 | $y = 0,01853 + 0,01530.x$ | 1,00000 |
| Turquesa remazol | | | |
| pH | Absorvidade (L.mg⁻¹.cm⁻¹) | Equação da reta | R² |
| 1 | 0,00975 | $y = -0,00216 + 0,00975.x$ | 1, 00000 |
| 2 | 0,01049 | $y = 0,01389 + 0,01049.x$ | 1, 00000 |
| 3 | 0,01163 | $y = 0,03285 + 0,01163.x$ | 1, 00000 |
| 4 | 0,01214 | $y = 0,04599 + 0,01214.x$ | 0,99998 |
| 5 | 0,01270 | $y = 0,05001 + 0,01270.x$ | 0,99998 |
| 6 | 0,01308 | $y = 0,05292 + 0,01308.x$ | 1, 00000 |

É interessante ressaltar que foi observada a linearidade até a concentração de 100 mg.L^{-1} e acima desta concentração foi realizada diluição.

A determinação da concentração de cada corante foi feita de acordo com a Lei de Lambert – Beer [73] e a figura 14 ilustra os perfis das curvas analíticas variando os pH's entre 1,0 e 6,0 para os corantes em estudo.

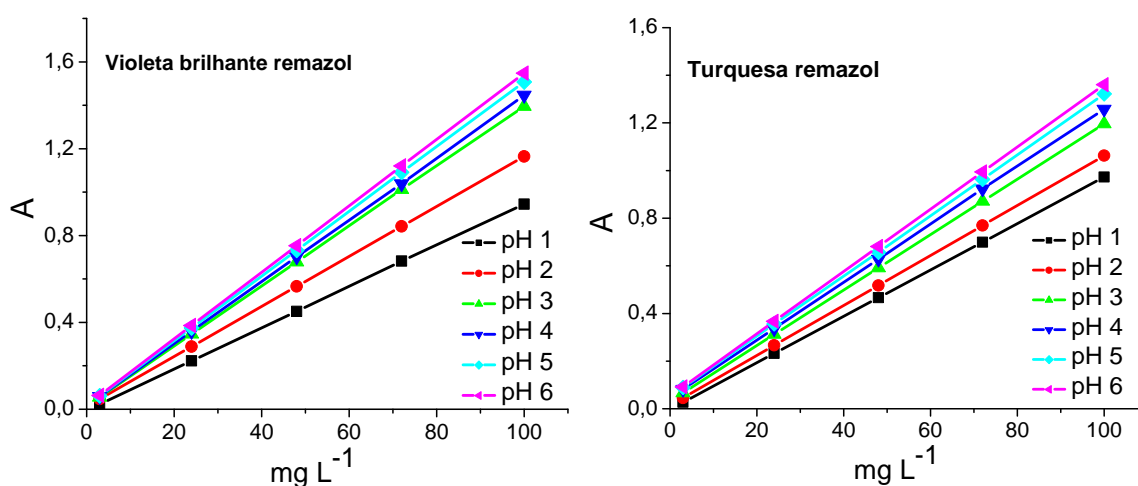


Figura 14: Curvas analíticas para os corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol em meio ácido, nas concentrações de 5 a 100 mg.L^{-1} , a 25°C .

5.5 Ensaios de adsorção

O pH do meio no qual ocorre a adsorção é um importante fator de estudo em processos de adsorção pois a variação do pH altera o equilíbrio químico dos grupos iônicos presentes nos adsorventes e nos corantes em estudo, influenciando assim em suas interações eletrostáticas.

Visando encontrar o pH mais adequado para remoção dos corantes Violeta e Turquesa, realizou-se o estudo da influência do pH na adsorção destes corantes sobre a superfície dos adsorventes *in natura* (CAN) e tratado (CAT). A Figura 15 ilustra os percentuais obtidos no processo de remoção dos corantes, onde é possível observar que o aumento do pH desfavorece a remoção, enquanto em baixos valores de pH ocorre uma maior protonação da superfície dos adsorventes, favorecendo a remoção.

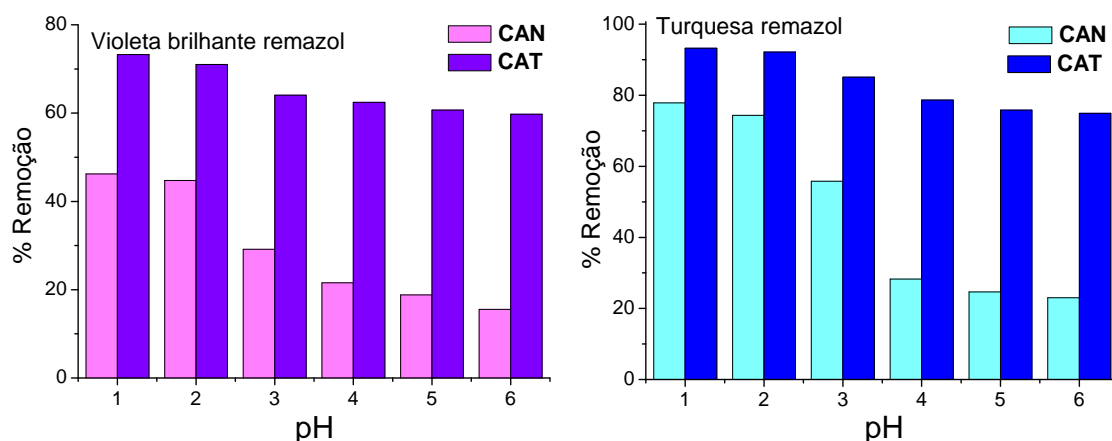


Figura 15: Influência do pH na adsorção dos corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol pelos adsorventes casca de arroz *in natura* (CAN) e tratado com ácido nítrico (CAT). Em 100,0 mg de adsorvente, concentração do corante 100 mg.L⁻¹, tempo de agitação de 24 horas e a 25 °C.

Foram obtidos maiores percentuais de remoção dos corantes pelos adsorventes CAN e CAT em pH's 1,0 e 2,0. No pH 1,0 a máxima quantidade adsorvida do corante Violeta foi de 46,2% para CAN e 73,2% para CAT. Já os percentuais de remoção do corante Turquesa também em pH 1,0 foram 77,8% e 93,2%, para CAN e CAT, respectivamente. Os maiores percentuais de remoção nos pH's 1,0 e 2,0 também foram observadas na adsorção de corantes remazol por vários adsorventes, tais como aguapé *in natura* e tratado com metanol na remoção dos corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol [61], pseudo caule de bananeira na remoção do Azul de remazol R [32] e casca de arroz na remoção do corante vermelho remazol 5R [18].

É importante a ressaltar que o adsorvente CAT aumentou significativamente o percentual de remoção quando comparado a CAN, evidenciando a eficiência do tratamento com a introdução ou liberação de novos sítios ativos na superfície do adsorvente tratado. E ainda, a CAT melhorou a adsorção nos pH's 3,0 ao 6,0 sugerindo que além da atração eletrostática existem outros mecanismos de interações envolvidos nos processos de adsorção, uma vez que era de se esperar uma diminuição da capacidade de remoção nesses pH's como aconteceu no adsorvente CAN.

Outro resultado a ressaltar é a contribuição do efeito de protonação sobre os adsorventes nos sistemas estudados, onde para o corante Violeta foi

de 66,3% para CAN e 18,4% para CAT, já para o corante Turquesa foi 70,4% para CAN enquanto que para CAT foi 19,6%. Estes resultados confirmam a efetividade do tratamento, tornando a remoção dos corantes Violeta e Turquesa praticamente independente do efeito de protonação viabilizando outras interações no mecanismo de adsorção.

5.5.2 Cinética de adsorção

O estudo cinético é importante no processo de adsorção pois fornece informações a respeito do mecanismo de adsorção. Neste estudo é necessário um tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato para que o sistema entre em equilíbrio. Esse tempo depende da quantidade dos adsorventes, da concentração do adsorvato, da temperatura, da pressão e da velocidade de agitação do sistema.

As Figuras 16 e 17 representam as cinéticas obtidas em pH 2 (definido como ótimo para os ensaios de adsorção), em função do tempo de contato de 5 a 600 minutos e das quantidades adsorvidas nas concentrações de 100 e 1000 mg.L⁻¹. Observa-se que o tempo necessário para o sistema atingir equilíbrio foi 240 e 300 minutos para os corantes Violeta e Turquesa, respectivamente.

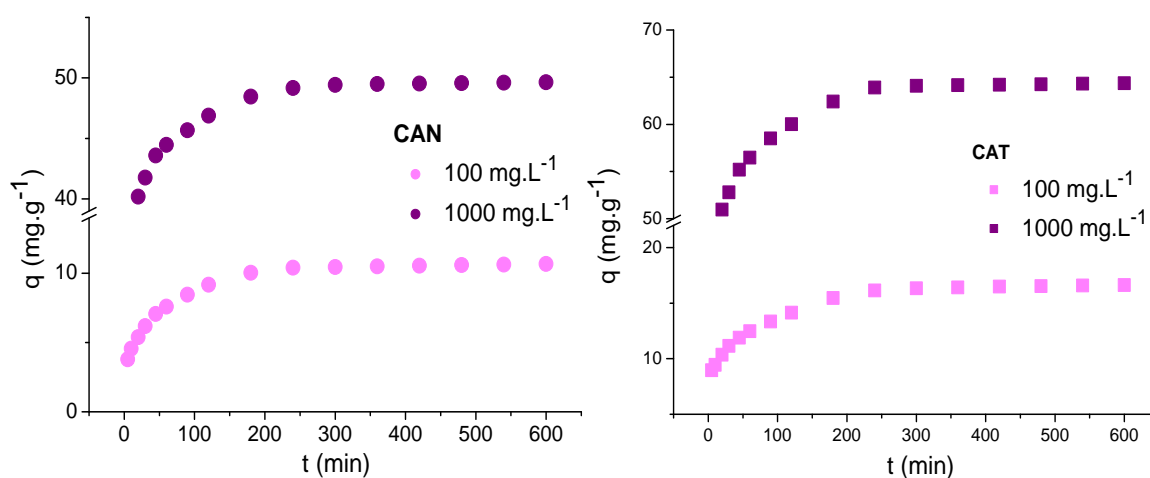


Figura 16: Cinética de adsorção do corante Violeta brilhante remazol utilizando como adsorventes a casca de arroz *in natura* (CAN) e tratada com ácido nítrico (CAT); concentração inicial do corante: 100 mg.L⁻¹ e 1000 mg.L⁻¹, pH = 2,0.

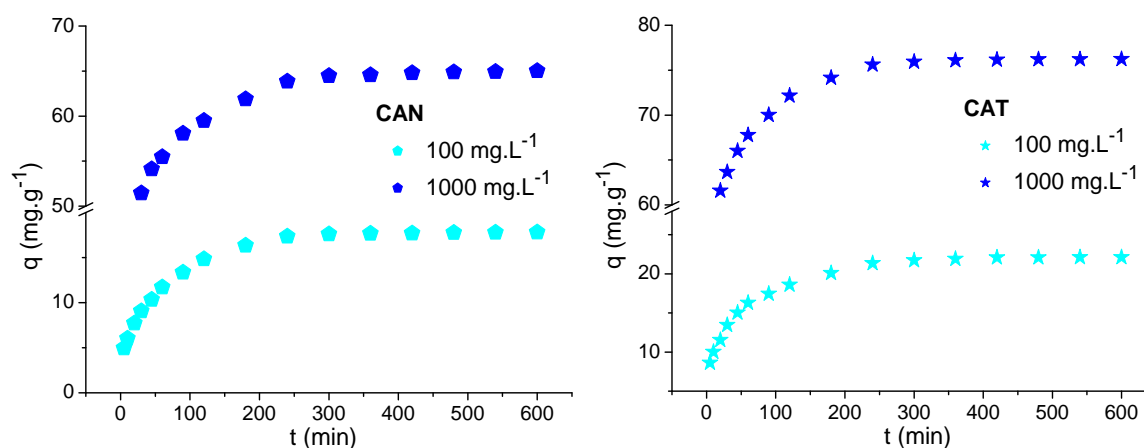


Figura 17: Cinética de adsorção do corante Turquesa remazol utilizando como adsorventes a casca de arroz *in natura* (CAN) e tratada com ácido nítrico (CAT); concentração inicial do corante: 100 mg.L⁻¹ e 1000 mg.L⁻¹, pH = 2,0.

Comparando os resultados cinéticos deste trabalho com os apresentados na literatura utilizando materiais lignocelulósicos na remoção de corantes remazol, observamos tempo de equilíbrio próximos ou iguais aos encontrados neste trabalho, como os realizados por Rodrigues [67] usando o pseudocaule de baneira na remoção do corante Turquesa remazol, que obteve o tempo de equilíbrio em 300 min. Monteiro [63] usando o mesocarpo de coco na adsorção dos corantes Violeta brilhante remazol e Vermelho remazol obteve o tempo de equilíbrio dos sistemas de adsorção em 480 minutos. Tunç e colaboradores [58] usando a casca de algodoeiro e o caule de algodoeiro na adsorção do corante Preto remazol B obteve o tempo de equilíbrio em 300 minutos.

Além da determinação dos tempos de equilíbrio para cada corante, fez-se ainda no estudo cinético, as adequações dos resultados experimentais obtidos às equações de pseudo-primeira ordem, equação de segunda ordem e difusão intrapartícula.

5.5.2.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem é empregado para descrever o processo de difusão entre o adsorvato e a superfície do

adsorvente. As Figuras 18 e 19 ilustram as regressões lineares ajustadas para este modelo a partir dos dados experimentais obtidos na adsorção dos corantes Violeta e Turquesa pelos adsorventes em estudo. Nota-se que os corantes apresentaram pouca linearidade entre os pontos nas duas concentrações estudadas.

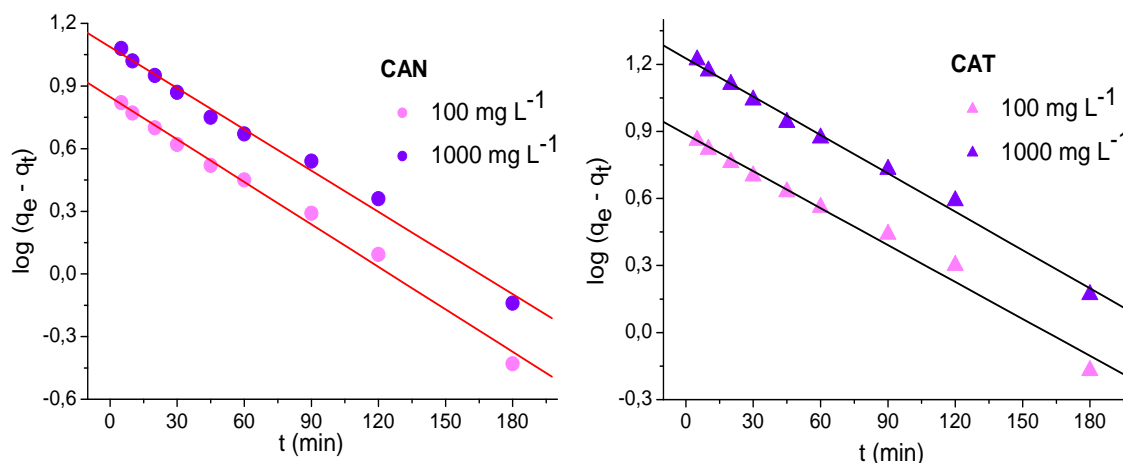


Figura 18: Modelo cinético de pseudo-primeira ordem no processo de adsorção do corante Violeta brilhante remazol pelos adsorventes casca de arroz *in natura* (CAN) e tratado (CAT), nas concentrações de 100 e 1000 mg.L⁻¹.

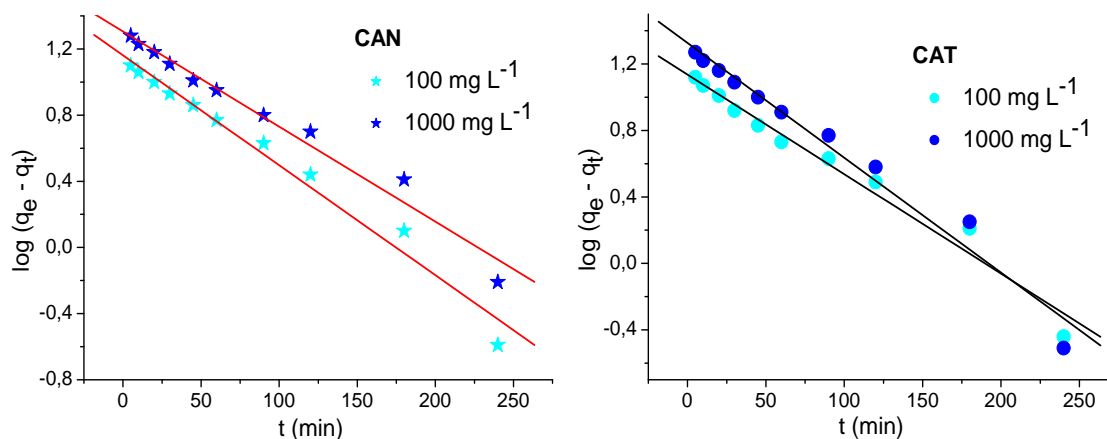


Figura 19: Modelo cinético de pseudo-primeira ordem no processo de adsorção do corante Turquesa remazol pelos adsorventes casca de arroz *in natura* (CAN) e tratado (CAT), nas concentrações de 100 e 1000 mg.L⁻¹.

Na Tabela 7 estão descritos os parâmetros obtidos a partir da equação de pseudo-primeira ordem tais como: quantidades adsorvidas (q_e), constantes de velocidade aparente (k_1) e coeficientes de determinação linear (R^2).

Tabela 7: Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem para o processo de adsorção dos corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol pelos adsorventes casca de arroz *in natura* (CAN) e tratado com ácido nítrico (CAT).

| Violeta brilhante remazol | | | | | |
|---------------------------|-------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------|----------------|
| Adsorvente | C (mg.L ⁻¹) | $q_{e,exp}$ (mg.g ⁻¹) | $q_{e,cal}$ (mg.g ⁻¹) | k_1 (min ⁻¹) | R ² |
| CAN | 100 | 10,41 | 7,04 | $1,56 \times 10^{-2}$ | 0,9913 |
| CAT | | 16,13 | 7,71 | $1,27 \times 10^{-2}$ | 0,9843 |
| CAN | 1000 | 49,17 | 12,22 | $1,52 \times 10^{-2}$ | 0,9907 |
| CAT | | 63,89 | 16,86 | $1,22 \times 10^{-2}$ | 0,9941 |
| Turquesa remazol | | | | | |
| Adsorvente | C (mg.L ⁻¹) | $q_{e,exp}$ (mg.g ⁻¹) | $q_{e,cal}$ (mg.g ⁻¹) | k_1 (min ⁻¹) | R ² |
| CAN | 100 | 17,61 | 13,68 | $1,53 \times 10^{-2}$ | 0,9774 |
| CAT | | 21,73 | 14,51 | $1,38 \times 10^{-2}$ | 0,9737 |
| CAN | 1000 | 64,46 | 20,23 | $1,32 \times 10^{-2}$ | 0,9748 |
| CAT | | 75,93 | 21,21 | $1,29 \times 10^{-2}$ | 0,9726 |

Os resultados obtidos para os coeficientes de determinação linear (R²) do corante Violeta foram bons (próximos da unidade) enquanto que para o Turquesa foram baixos. Convém salientar que só a análise dos valores de R² para a escolha de um determinado modelo, não é suficiente, visto que a função de R² é avaliar as diferenças associadas de cada ponto ajustado pelo modelo, em relação a cada ponto medido experimentalmente.

Além disso, verificou-se que os resultados para a quantidade adsorvida experimentalmente ($q_{e,exp}$) e calculada ($q_{e,cal}$) apresentaram uma grande diferença numérica.

Portanto, os resultados sugerem que os sistemas de adsorção em estudo não obedecem a uma cinética de pseudo-primeira ordem. Deste modo os resultados de cinética de adsorção foram estudados utilizando-se o modelo de cinético de segunda ordem e difusão intrapartícula.

5.5.2.2 Modelo cinético de segunda ordem

As Figuras 20 e 21 ilustram as regressões lineares ajustadas para o modelo cinético de segunda ordem a partir dos dados experimentais obtidos na adsorção dos corantes Violeta e Turquesa pelos adsorventes em estudo. Para ambos corantes se observa boa linearidade entre os pontos nas duas concentrações estudadas.

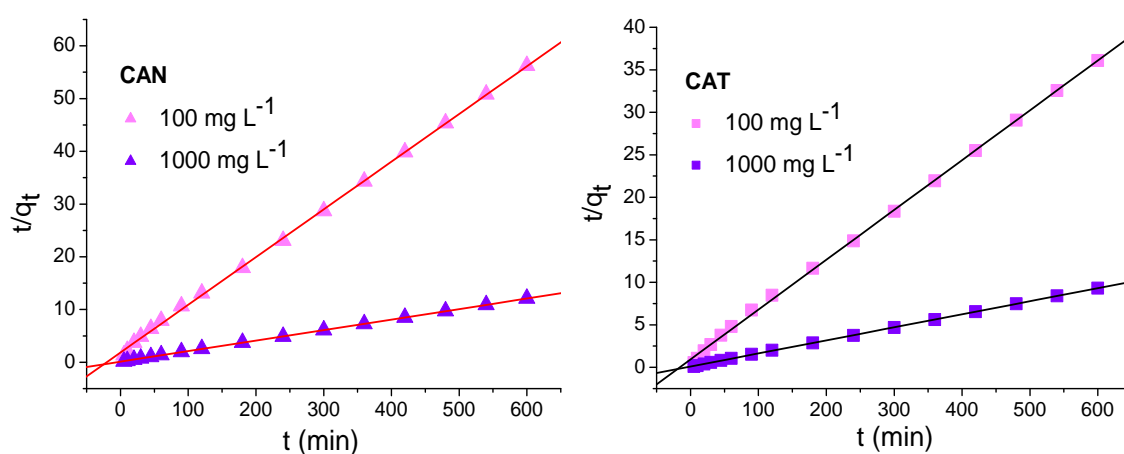


Figura 20: Modelo cinético de segunda ordem para o processo de adsorção do corante Violeta brilhante remazol pelos adsorventes casca de arroz *in natura* (CAN) e tratado com ácido nítrico (CAT), nas concentrações de 100 e 1000 mg.L⁻¹.

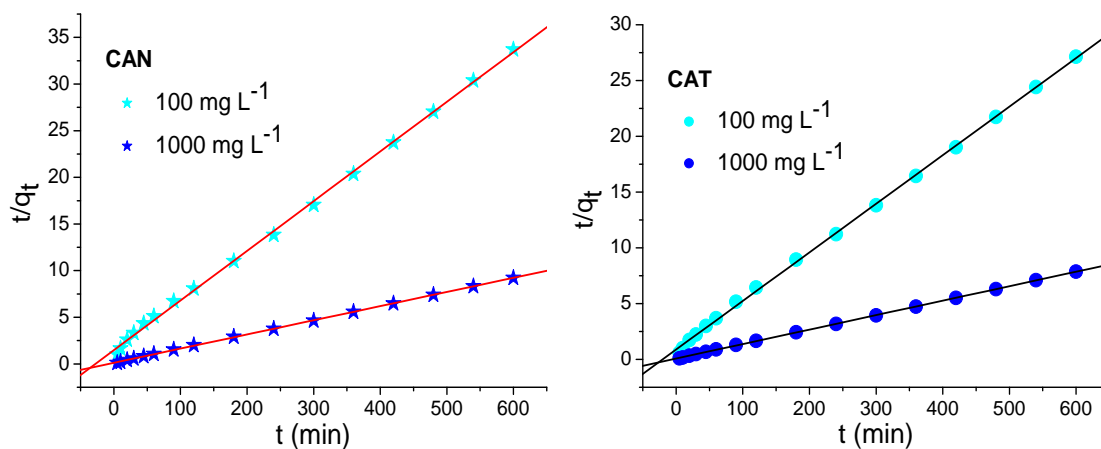


Figura 21: Modelo cinético de segunda ordem para o processo de adsorção do corante Turquesa remazol pelos adsorventes casca de arroz *in natura* (CAN) e tratado com ácido nítrico (CAT), nas concentrações de 100 e 1000 mg.L⁻¹.

A Tabela 8 apresenta os parâmetros referentes ao modelo cinético de segunda ordem tais como: quantidade adsorvida experimentalmente ($q_{e,exp}$), quantidade calculada ($q_{e,cal}$), constante de velocidade de segunda ordem (k_2) e coeficientes de determinação linear (R^2).

Tabela 8: Parâmetros cinéticos de segunda ordem para o processo de adsorção dos corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol pelos adsorventes casca de arroz *in natura* (CAN) e tratado (CAT).

| Violeta brilhante remazol | | | | | |
|---------------------------|----------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---|--------|
| Adsorvente | C (mg.L ⁻¹) | $q_{e,exp}$ (mg.g ⁻¹) | $q_{e,cal}$ (mg.g ⁻¹) | k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹) | R^2 |
| CAN | 100 | 10,41 | 11,05 | $6,66 \times 10^{-2}$ | 0,9994 |
| CAT | | 16,13 | 17,06 | $1,12 \times 10^{-2}$ | 0,9993 |
| CAN | 1000 | 49,17 | 50,15 | $8,77 \times 10^{-2}$ | 0,9999 |
| CAT | | 63,89 | 65,10 | $1,30 \times 10^{-2}$ | 0,9999 |
| Turquesa remazol | | | | | |
| Adsorvente | C (mg.L ⁻¹) | $q_{e,exp}$ (mg.g ⁻¹) | $q_{e,cal}$ (mg.g ⁻¹) | k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹) | R^2 |
| CAN | 100 | 17,61 | 18,79 | $5,32 \times 10^{-3}$ | 0,9989 |
| CAT | | 21,73 | 22,96 | $1,05 \times 10^{-3}$ | 0,9993 |
| CAN | 1000 | 64,46 | 65,92 | $7,84 \times 10^{-3}$ | 0,9998 |
| CAT | | 75,93 | 77,10 | $2,81 \times 10^{-3}$ | 0,9999 |

Os resultados obtidos para os valores numéricos da quantidade adsorvida experimentalmente ($q_{e,exp}$) e calculada ($q_{e,cal}$) foram próximos e os coeficientes de determinação linear (R^2) apresentaram valores próximos da unidade ($R^2 \geq 0,999$). Portanto, os resultados sugerem que a adsorção dos sistemas estudados obedece ao modelo cinético de segunda ordem, sugerindo que o mecanismo de adsorção é dependente da concentração do adsorvato.

Observando os valores das constantes de velocidade (k_2) nos sistemas de adsorção estudados, nota-se uma rápida cinética de adsorção para o corante Violeta, pois quanto maior o valor de k_2 mais rápida será a cinética, o contrário foi observado para corante Turquesa que apresentou

valores de k_2 menores em relação ao corante Violeta justificando maior tempo para o sistema atingir o equilíbrio.

O modelo cinético de segunda ordem se aplicou satisfatoriamente aos sistemas estudados neste trabalho, e com o intuito de identificar detalhadamente os estágios que controlam os processos de adsorção estudados, foi aplicado o modelo de difusão intrapartícula.

5.5.2.3 Modelo cinético de difusão intrapartícula

O modelo de difusão intrapartícula serve para identificar as etapas envolvidas durante o processo de adsorção. As Figuras 22 e 23 ilustram os gráficos de q_t versus $t^{1/2}$, em relação à adsorção dos corantes Violeta e Turquesa pelos adsorventes CAN e CAT, confirmando que a difusão intrapartícula está envolvida no mecanismo de adsorção dos sistemas estudados.

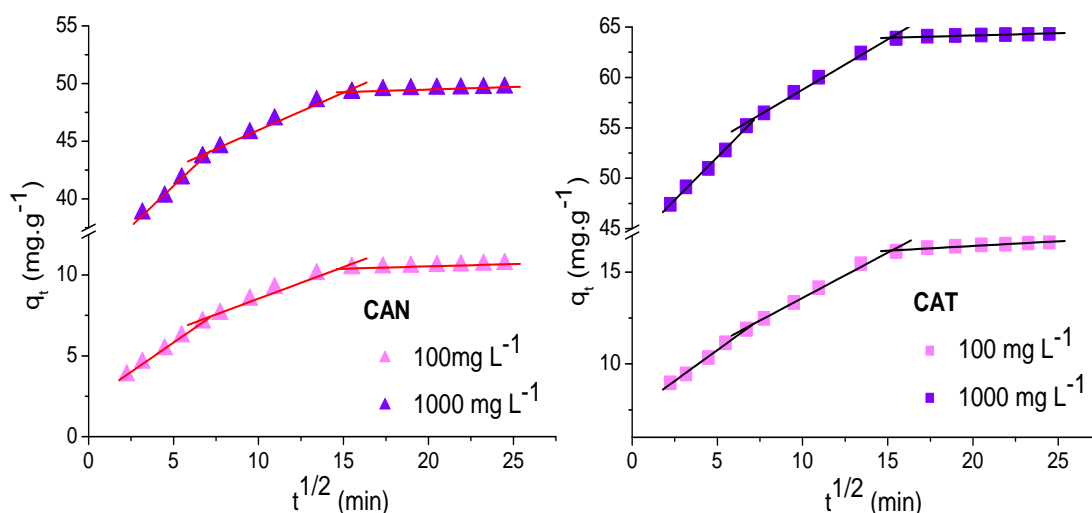


Figura 22: Modelo cinético de difusão intrapartícula para o processo de adsorção do corante Violeta brilhante remazol pelos adsorventes casca de arroz *in natura* (CAN) e tratado com ácido nítrico (CAT), nas concentrações de 100 e 1000 mg.L^{-1} .

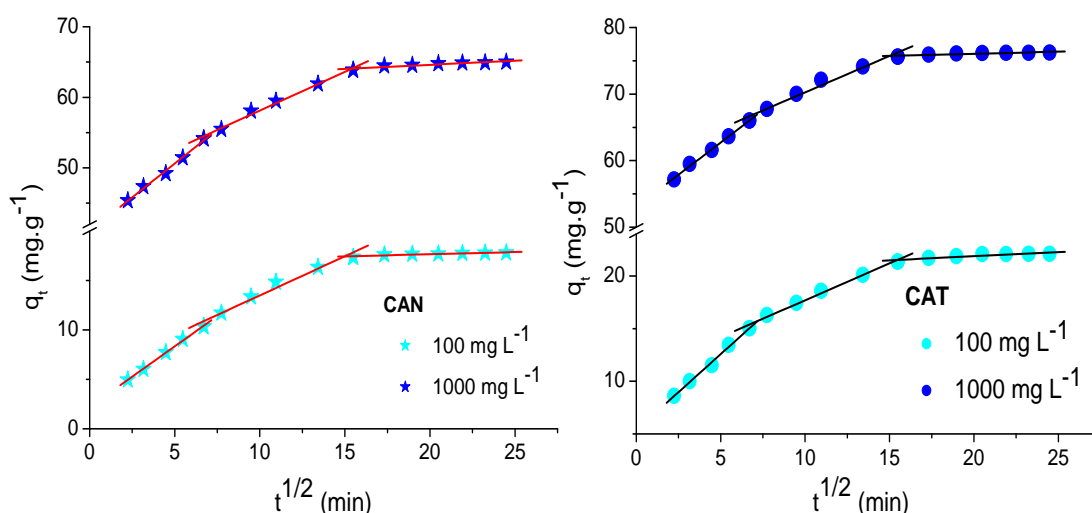


Figura 23: Modelo cinético de difusão intrapartícula para o processo de adsorção do corante Turquesa remazol pelos adsorventes casca de arroz *in natura* (CAN) e tratado com ácido nítrico (CAT), nas concentrações de 100 e 1000 mg.L⁻¹.

Todos os gráficos de difusão intrapartícula obtidos nos processos de adsorção estudados, mostraram que a adsorção apresenta três estágios característicos. O primeiro estágio indica a adsorção na superfície externa do adsorvente, o segundo estágio é característico da velocidade da adsorção na região em que a difusão intrapartícula é determinante da velocidade, e o terceiro estágio, indica o equilíbrio de adsorção devido à baixa concentração do íon em solução, como também pouco número de sítios de adsorção [66].

A Tabela 9 resume os parâmetros de difusão intrapartícula tais como os valores das constantes de difusão Intrapartícula (K_{dif}), constante relacionada efeito de interface (I) e os coeficientes de determinação linear (R^2).

Tabela 9: Parâmetros cinéticos de difusão intrapartícula para o processo de adsorção dos corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol pelos adsorventes casca de arroz *in natura* (CAN) e tratado com ácido nítrico (CAT).

| Violeta brilhante remazol | | | | | |
|---------------------------|-------------------------|----------------------|-------------------------|---|----------------|
| Adsorvente | C (mg.L ⁻¹) | Etapas | I (mg.g ⁻¹) | k _{dif} (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2}) | R ² |
| CAN | 100 | 1 ^a etapa | 2,19 | 0,73 | 0,9986 |
| | | 2 ^a etapa | 4,63 | 0,39 | 0,9745 |
| | | 3 ^a etapa | 9,96 | 0,03 | 0,9967 |
| CAT | 100 | 1 ^a etapa | 7,40 | 0,67 | 0,9972 |
| | | 2 ^a etapa | 8,66 | 0,49 | 0,9945 |
| | | 3 ^a etapa | 15,40 | 0,05 | 0,9442 |
| CAN | 1000 | 1 ^a etapa | 34,14 | 1,40 | 0,9971 |
| | | 2 ^a etapa | 39,45 | 0,65 | 0,9854 |
| | | 3 ^a etapa | 48,57 | 0,04 | 0,8464 |
| CAT | 1000 | 1 ^a etapa | 43,57 | 1,71 | 0,9967 |
| | | 2 ^a etapa | 48,81 | 1,00 | 0,9926 |
| | | 3 ^a etapa | 63,24 | 0,04 | 0,9369 |
| Turquesa remazol | | | | | |
| Adsorvente | C (mg.L ⁻¹) | Etapas | I (mg.g ⁻¹) | k _{dif} (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2}) | R ² |
| CAN | 100 | 1 ^a etapa | 2,21 | 1,22 | 0,9983 |
| | | 2 ^a etapa | 5,57 | 0,79 | 0,9727 |
| | | 3 ^a etapa | 16,79 | 0,04 | 0,8220 |
| CAT | 100 | 1 ^a etapa | 5,36 | 1,44 | 0,9953 |
| | | 2 ^a etapa | 10,69 | 0,70 | 0,9907 |
| | | 3 ^a etapa | 20,33 | 0,08 | 0,8173 |
| CAN | 1000 | 1 ^a etapa | 41,02 | 1,92 | 0,9943 |
| | | 2 ^a etapa | 47,11 | 1,10 | 0,9907 |
| | | 3 ^a etapa | 62,29 | 0,12 | 0,8731 |
| CAT | 1000 | 1 ^a etapa | 53,04 | 1,94 | 0,9960 |
| | | 2 ^a etapa | 59,36 | 1,09 | 0,9753 |
| | | 3 ^a etapa | 74,80 | 0,06 | 0,8178 |

Ocorreu um aumento gradual no parâmetro relacionado ao efeito de interface (*I*) indicando uma saturação progressiva no processo de adsorção. Os valores das constantes de difusão intrapartícula (*k_{dif}*) nas três etapas dos sistemas de adsorção diminuem significativamente com a mudança das etapas (1^a etapa > 2^a etapa > 3^a etapa). Isto pode ser atribuído à diminuição do

caminho livre disponível para a difusão ou ainda pela saturação da superfície dos adsorventes [69].

5.5.3 Isotermas de adsorção

Após estabelecer o pH ideal e o tempo de equilíbrio nos sistemas de adsorção, foram realizados experimentos de isotermas para verificar a relação entre a quantidade de adsorvato retido pelo adsorvente e a concentração remanescente de adsorvato na solução. As Figuras 24 e 25 ilustram as isotermas de adsorção dos corantes Violeta e Turquesa pelos adsorventes CAN e CAT, o qual foram avaliados em quatro temperaturas (10, 25, 40 e 55°C) sendo empregadas soluções com concentrações que variaram de 100 a 1000 mg.L⁻¹.

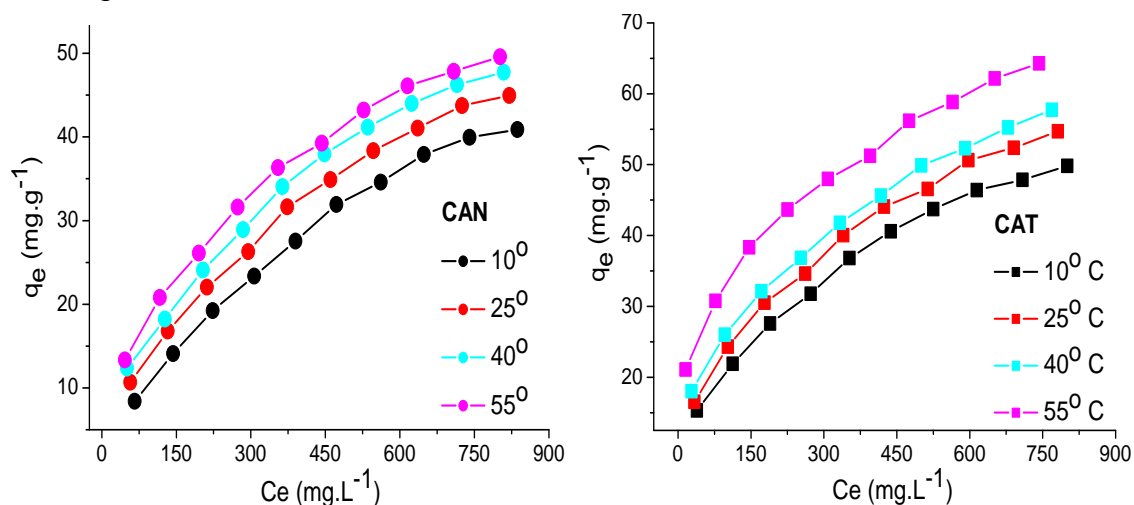


Figura 24: Isotermas de adsorção do corante Violeta brilhante remazol utilizando como adsorventes a casca de arroz *in natura* (CAN) e tratada com ácido nítrico (CAT).

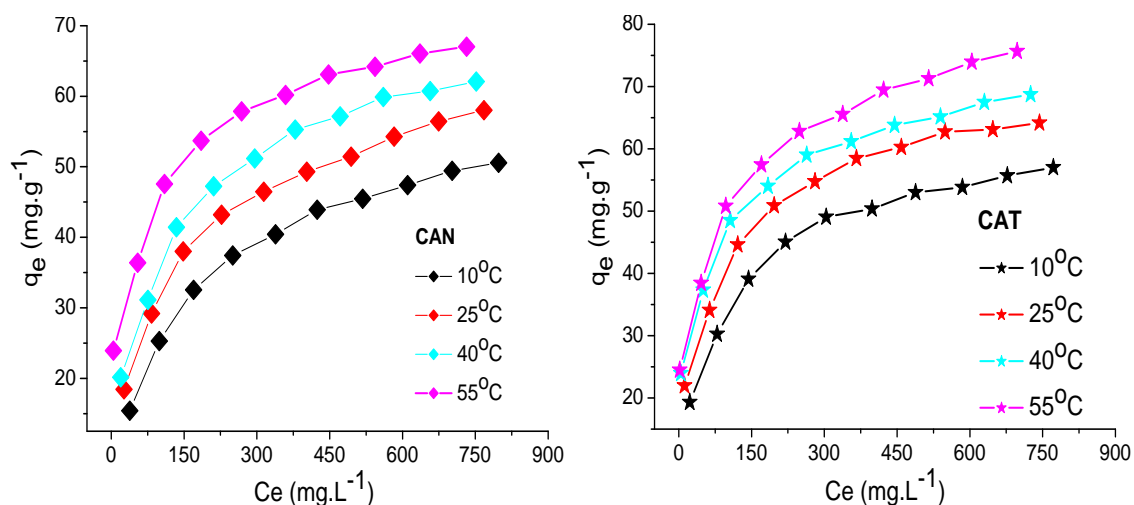


Figura 25: Isothermas de adsorção do corante Turquesa remazol utilizando como adsorventes a casca de arroz *in natura* (CAN) e tratada com ácido nítrico (CAT).

As quantidades adsorvidas dos corantes Violeta e Turquesa aumentam progressivamente com o aumento da temperatura, sugerindo o caráter endotérmico dos sistemas. O comportamento apresentado por estes sistemas pode estar relacionado a diversos fatores tais como aumento na mobilidade das moléculas presentes na solução, ou seja, aumento na energia cinética provocada pela elevação da temperatura, a elevação da difusão do adsorvato na superfície dos adsorventes e a dilatação dos poros dos adsorventes [89].

A Tabela 10 apresenta os valores obtidos das quantidades máximas adsorvidas dos corantes pelos adsorventes CAN e CAT nas respectivas temperaturas estudadas.

Tabela 10: Valores referentes às quantidades máximas adsorvidas dos corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol pelos adsorventes casca de arroz *in natura* (CAN) e tratado (CAT), determinados a partir das isotermas de adsorção em diferentes temperaturas.

| Violeta brilhante remazol | | |
|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| T (°C) | CAN (mg.g ⁻¹) | CAT (mg.g ⁻¹) |
| 10 | 40,89 | 49,83 |
| 25 | 44,96 | 54,70 |
| 40 | 47,72 | 57,74 |
| 55 | 49,59 | 64,30 |
| Turquesa remazol | | |
| T (°C) | CAN (mg.g ⁻¹) | CAT (mg.g ⁻¹) |
| 10 | 50,55 | 57,00 |
| 25 | 58,03 | 64,16 |
| 40 | 62,08 | 68,71 |
| 55 | 67,04 | 75,67 |

Os materiais utilizados no presente estudo apresentaram melhor eficiência de remoção que maioria dos adsorventes citados na literatura, para ambos os corantes estudados, como mostrados na Tabela 11. Os adsorventes CAN e CAT apresentaram maiores resultados para capacidade máxima adsorvida de corantes do tipo remazol quando comparado com alguns adsorventes lignocelulósicos.

Tabela 11: Quantidade adsorvida de corantes remazol por materiais lignocelulósicos.

| Ref. | Adsorvente | Corante | q _{máx} (mg.g ⁻¹) |
|------|---|---------------------------|--|
| [63] | Mesocarpo de coco verde | Violeta brilhante | 7,28 |
| | Serragem de madeira | remazol | 2,01 |
| [68] | Serragem de madeira modificada com anidrido succínico | Violeta brilhante remazol | 40,2 |
| [90] | Escama de peixe | Azul remazol | 2,84 |
| | | Vermelho remazol | 3,88 |
| | | Amarelo remazol | 6,29 |
| [18] | Casca de arroz | Vermelho remazol 5R | 10,2 |
| [58] | Caule do algodoeiro | Preto remazol B | 35,7 |
| | Casca do algodão | | 50,9 |

Tabela 11: Continuação

| Ref. | Adsorvente | Corante | $q_{\text{máx}}$ (mg.g^{-1}) |
|---------------|--|---------------------------|--|
| [91] | Mesocarpo de coco verde | Azul remazol | 14,03 |
| [17] | Mesocarpo do coco babaçu | Azul remazol R160 | 1,3 |
| | | Vermelho remazol 5R | 1,0 |
| [65] | Mesocarpo de coco verde tratado com albumina | Preto remazol B | 2,93 |
| Este Trabalho | Casca de arroz <i>in natura</i> | Violeta brilhante remazol | 49,59 |
| | | Turquesa remazol | 67,04 |
| Este Trabalho | Casca de arroz tratada com HNO_3 | Violeta brilhante remazol | 64,30 |
| | | Turquesa remazol | 75,67 |

As isotermas podem ser representadas por equações matemáticas usadas para fornecer informações sobre o mecanismo de adsorção e propriedades superficiais, bem como a afinidade dos adsorventes pelos adsorvatos. Vários modelos são relatados na literatura e neste trabalho foram testados os dados experimentais aos seguintes modelos: Freundlich [54], Langmuir [51], Sips [92], Temkin [93], Dubinin-Radushkevich [94] e Redlich-Peterson [95]. Porém, os melhores resultados foram obtidos para os modelos de isotermas de Freundlich e Langmuir, por esse motivo, serão os únicos descritos.

5.5.3.1 Isoterma de Freundlich

As Figuras 26 e 27 ilustram a linearização dados experimentais segundo a equação de Freundlich para os corantes em estudo. Observa-se boa linearidade para o corante Violeta pelos adsorventes CAN e CAT o que nos leva a afirmar que a adsorção deste corante segue este modelo, o que não foi observado para o corante Turquesa.

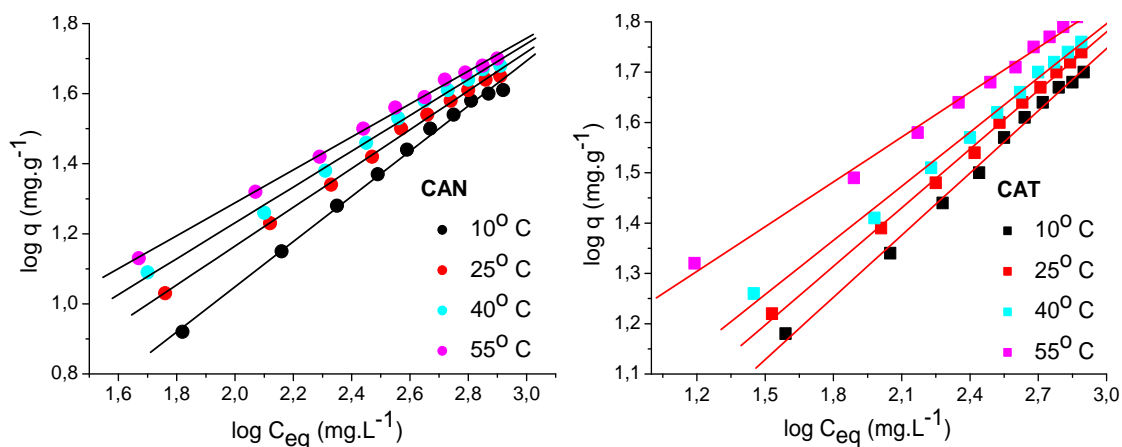


Figura 26: Modelo de Freundlich na forma linearizada da adsorção do corante Violeta brilhante remazol pelos adsorventes casca de arroz *in natura* (CAN) e tratado (CAT).

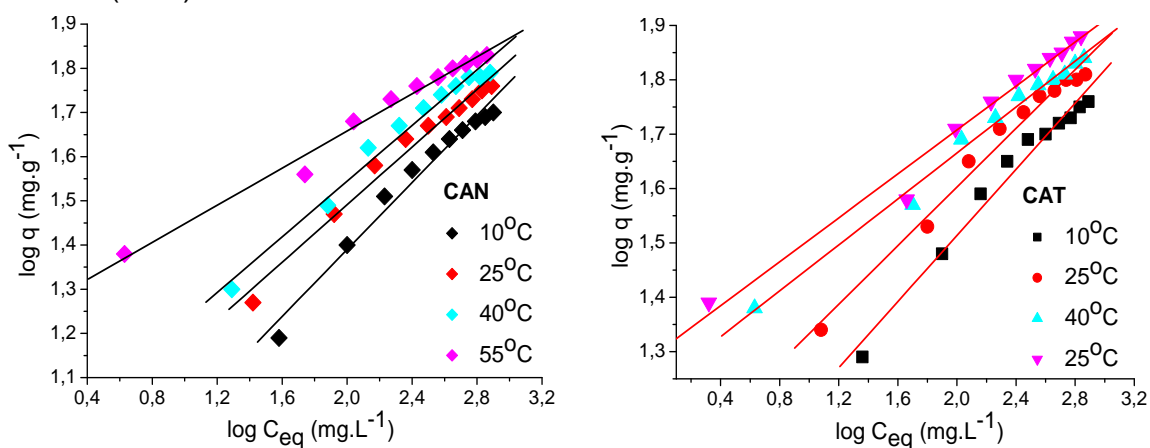


Figura 27: Modelo de Freundlich na forma linearizada da adsorção do corante Turquesa remazol pelos adsorventes casca de arroz *in natura* (CAN) e tratado (CAT).

A Tabela 12 ilustra os parâmetros da isoterma de Freundlich nos sistemas estudados tais como: grau de heterogeneidade do sistema (n), constante de Freundlich (K_F) e coeficiente de determinação linear (R^2).

Tabela 12: Parâmetros de Freundlich para a adsorção dos corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol pelos adsorventes casca de arroz *in natura* (CAN) e tratado com ácido nítrico (CAT) em diferentes temperaturas.

| Violeta brilhante remazol | | | | |
|---------------------------|--------|-------|--------------------------------------|----------------|
| Adsorvente | T (°C) | n | K _F (mg.g ⁻¹) | R ² |
| CAN | 10 | 1,550 | 0,574 | 0,9957 |
| | 25 | 1,806 | 1,141 | 0,9974 |
| | 40 | 1,955 | 1,615 | 0,9956 |
| | 55 | 2,129 | 2,232 | 0,9980 |
| CAT | 10 | 2,427 | 3,242 | 0,9952 |
| | 25 | 2,575 | 4,122 | 0,9979 |
| | 40 | 2,786 | 5,243 | 0,9947 |
| | 55 | 3,373 | 8,879 | 0,9940 |
| Turquesa remazol | | | | |
| Adsorvente | T (°C) | n | K _F (mg.g ⁻¹) | R ² |
| CAN | 10 | 2,638 | 4,283 | 0,9757 |
| | 25 | 3,068 | 6,910 | 0,9801 |
| | 40 | 3,174 | 8,211 | 0,9798 |
| | 55 | 4,760 | 17,294 | 0,9854 |
| CAT | 10 | 3,289 | 8,046 | 0,9756 |
| | 25 | 3,707 | 11,572 | 0,9816 |
| | 40 | 4,734 | 17,496 | 0,9895 |
| | 55 | 4,948 | 20,118 | 0,9806 |

O parâmetro grau de heterogeneidade do sistema (n) apresentou valores entre 1 e 5, o que indica adsorção favorável para ambos sistemas de adsorção [96]. Em relação aos coeficientes de determinação linear (R²), tem-se uma melhor adequação ao modelo de Freundlich para o processo de adsorção do corante Violeta pelos adsorventes em estudo, devido os valores estarem próximos da unidade em todas as temperaturas estudadas.

Na literatura encontramos alguns materiais lignocelulósicos aplicados na adsorção do corante Violeta brilhante remazol que, assim como neste trabalho, obtiveram seus resultados adequados ao modelo de Freundlich tais como: mesocarpo do coco babaçu [17], pseudocaule de bananeira *in natura* e tratado com metanol [67], serragem de madeira modificado com anidrido succínico [68] e Palha de coco [97].

5.5.3.2 Isoterma de Langmuir

As Figuras 28 e 29 ilustram a linearização dados experimentais segundo a equação de Langmuir para os corantes em estudo. Observa-se boa linearidade dos dados experimentais na adsorção do corante Turquesa pelos adsorventes CAN e CAT, o que nos leva a afirmar que a adsorção deste corante segue este modelo, o que não foi observado para o corante Violeta.

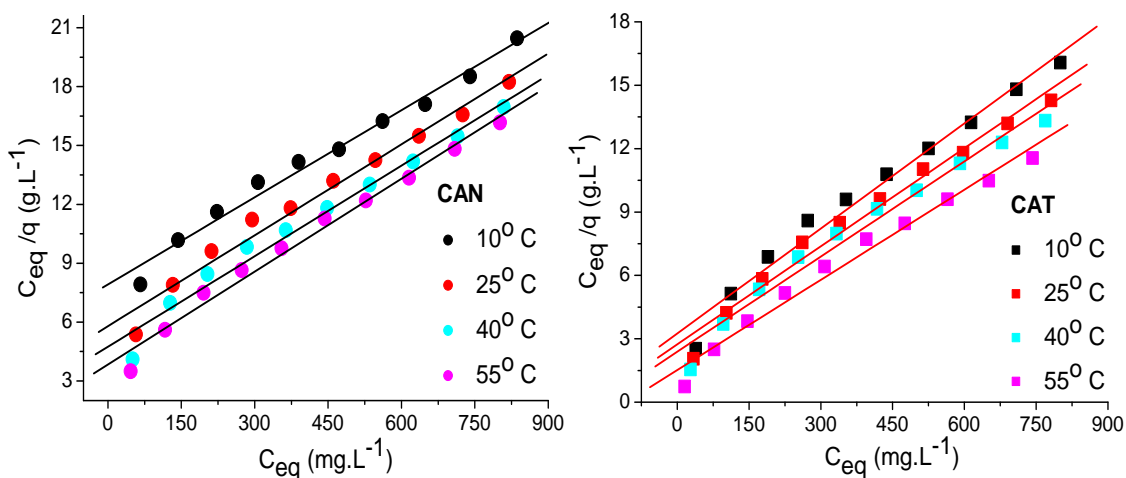


Figura 28: Modelo de Langmuir na forma linearizada da adsorção do corante Violeta brilhante remazol pelos adsorventes casca de arroz *in natura* (CAN) e tratado com ácido nítrico (CAT).

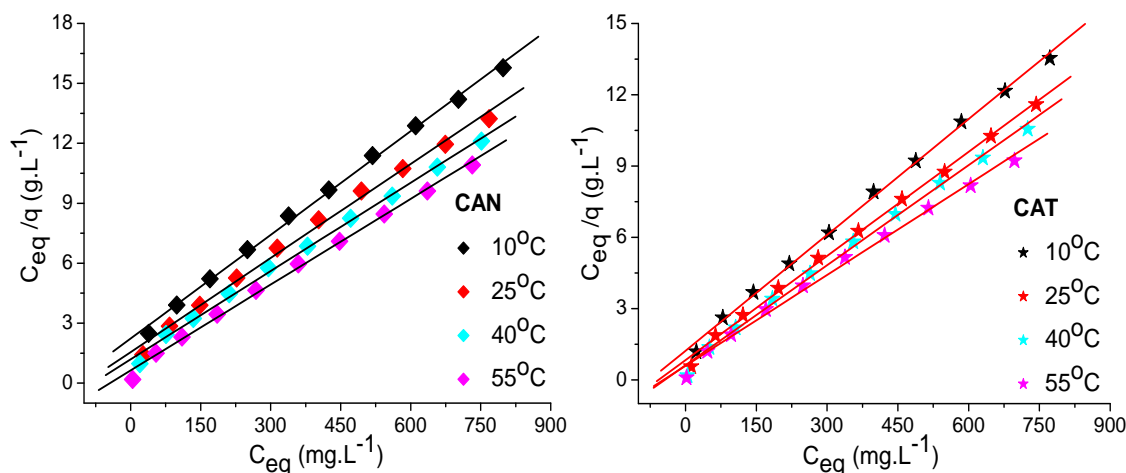


Figura 29: Modelo de Langmuir na forma linearizada da adsorção do corante Turquesa remazol pelos adsorventes casca de arroz *in natura* (CAN) e tratado com ácido nítrico (CAT).

A Tabela 13 ilustra os parâmetros da isoterma de Langmuir nos sistemas estudados tais como: quantidade máxima adsorvida calculada ($q_{\text{máx}}$), constante de Langmuir (K_L) e coeficiente de determinação linear (R^2).

Tabela 13: Parâmetros de Langmuir para a adsorção dos corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol pelos adsorventes casca de arroz *in natura* (CAN) e tratado (CAT) em diferentes temperaturas.

| Violeta brilhante remazol | | | | | |
|---------------------------|--------|---|---|--|--------|
| Adsorvente | T (°C) | $q_{e,\text{exp}}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) | $q_{\text{máx}}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) | K_L ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) | R^2 |
| CAN | 10 | 40,89 | 67,57 | $1,87 \times 10^{-3}$ | 0,9840 |
| | 25 | 44,96 | 64,77 | $2,67 \times 10^{-3}$ | 0,9782 |
| | 40 | 47,72 | 64,98 | $3,25 \times 10^{-3}$ | 0,9771 |
| | 55 | 49,59 | 63,37 | $4,11 \times 10^{-3}$ | 0,9849 |
| CAT | 10 | 49,83 | 60,35 | $5,11 \times 10^{-3}$ | 0,9799 |
| | 25 | 54,70 | 64,64 | $5,65 \times 10^{-3}$ | 0,9784 |
| | 40 | 57,74 | 66,58 | $6,29 \times 10^{-3}$ | 0,9751 |
| | 55 | 64,30 | 70,27 | $9,36 \times 10^{-3}$ | 0,9802 |
| Turquesa remazol | | | | | |
| Adsorvente | T (°C) | $q_{e,\text{exp}}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) | $q_{\text{máx}}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) | K_L ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) | R^2 |
| CAN | 10 | 50,55 | 57,80 | $7,76 \times 10^{-3}$ | 0,9977 |
| | 25 | 58,03 | 63,73 | $1,01 \times 10^{-2}$ | 0,9948 |
| | 40 | 62,08 | 67,89 | $1,24 \times 10^{-2}$ | 0,9967 |
| | 55 | 67,04 | 69,88 | $2,26 \times 10^{-2}$ | 0,9963 |
| CAT | 10 | 57,00 | 61,54 | $1,32 \times 10^{-2}$ | 0,9979 |
| | 25 | 64,16 | 68,45 | $1,75 \times 10^{-2}$ | 0,9973 |
| | 40 | 68,71 | 71,28 | $2,27 \times 10^{-2}$ | 0,9959 |
| | 55 | 75,67 | 78,49 | $2,15 \times 10^{-2}$ | 0,9938 |

Uma melhor adequação ao modelo de Langmuir foi observada para o processo de adsorção do corante Turquesa remazol pelos adsorventes em estudo, devido a quantidade adsorvida obtida experimentalmente ($q_{e,\text{exp}}$) e calculada ($q_{\text{máx}}$) apresentarem uma relativa proximidade entre os valores

numéricos. Além disso, os coeficientes de determinação linear (R^2) foram próximos da unidade em todas as temperaturas estudadas.

Na literatura encontramos materiais lignocelulósicos aplicados na adsorção do corante Turquesa remazol que, assim como neste trabalho, obtiveram seus resultados adequados ao modelo de Langmuir, tais como: aguapé *in natura* e tratado com metanol [61], mesocarpo de coco verde [66] e quitosana não modificada, modificada com pirocatecol e modificada com óleo de girassol [98].

5.5.4 Termodinâmica da adsorção

Os parâmetros termodinâmicos da adsorção são importantes porque permitem determinar se o processo é espontâneo, exotérmico ou endotérmico e se o adsorvente tem afinidade pelo adsorvato. Além disso, esses parâmetros podem fornecer informações relativas à heterogeneidade da superfície dos adsorventes e se o processo envolve adsorção física ou química. As Figuras 30 e 31 ilustram a linearização dos dados experimentais segundo a equação de Van't Hoff, onde é observada linearidade entre os pontos para os sistemas estudados.

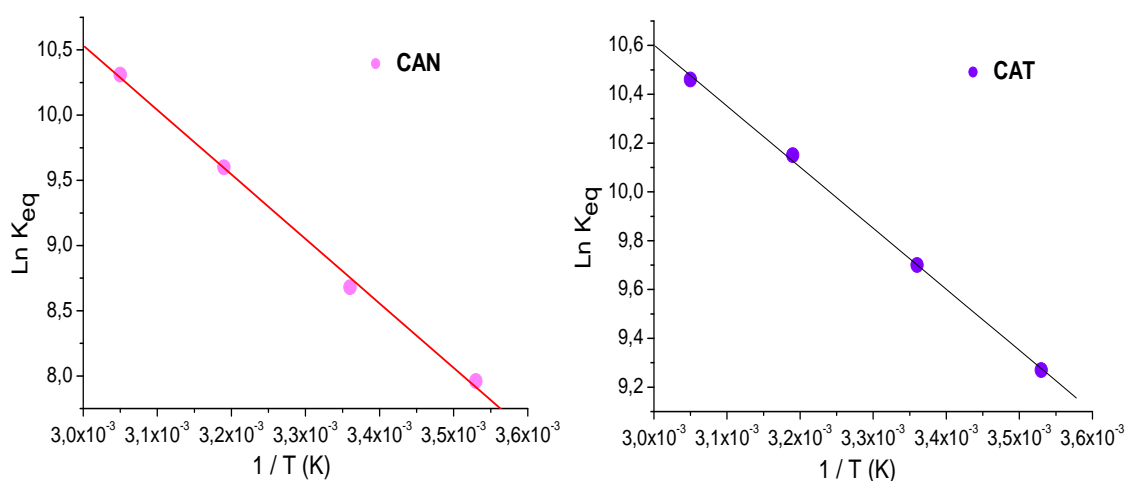


Figura 30: Gráfico de Van't Hoff dos ensaios de adsorção do corante Violeta brilhante remazol pelos adsorventes casca de arroz *in natura* (CAN) e tratado com ácido nítrico (CAT).

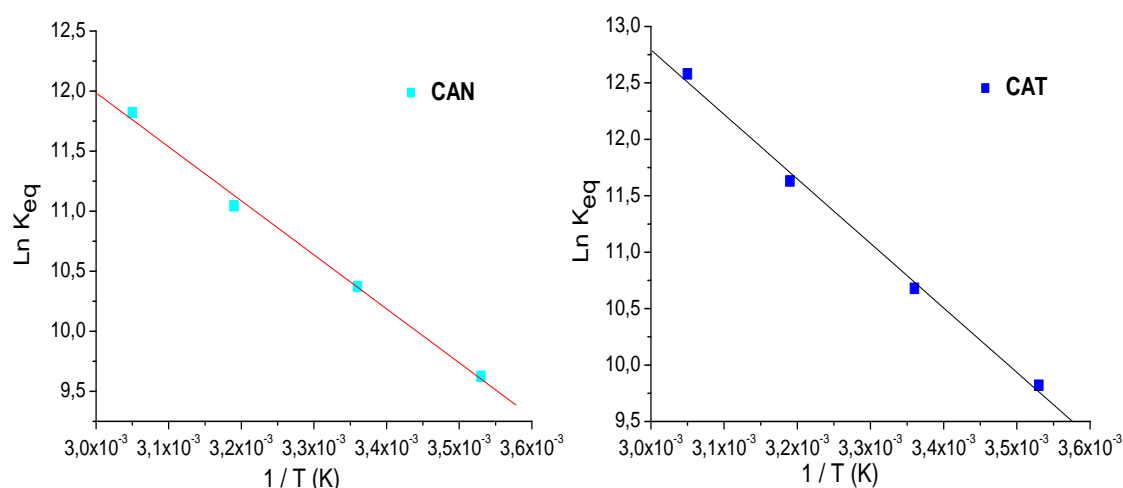


Figura 31: Gráfico de Van't Hoff dos ensaios de adsorção do corante Turquesa remazol pelos adsorventes casca de arroz *in natura* (CAN) e tratado com ácido nítrico (CAT).

A partir dos coeficientes angular e linear do gráfico de Van't Hoff (Figuras 30 e 31), foram calculados os valores de entalpia (ΔH°), entropia (ΔS°) e energia livre de Gibbs (ΔG°). Os parâmetros termodinâmicos para a adsorção dos corantes Violeta e Turquesa pelos adsorventes em estudo estão listados na Tabela 14.

Tabela 14: Parâmetros termodinâmicos obtidos para os ensaios de adsorção dos corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol pelos adsorventes casca de arroz *in natura* (CAN) e tratado com ácido nítrico (CAT).

| Violeta brilhante remazol | | | | | | |
|---------------------------|--------|--|--|--|--|--------|
| Adsorvente | T (°C) | K_{eq} ($L \cdot mol^{-1} \cdot 10^4$) | ΔG° ($kJ \cdot mol^{-1}$) | ΔH° ($kJ \cdot mol^{-1}$) | ΔS° ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) | -R |
| CAN | 10 | 0,29 | -18,60 | 40,95 | 210,41 | 0,9978 |
| | 25 | 0,59 | -21,75 | | | |
| | 40 | 1,48 | -24,91 | | | |
| | 55 | 3,00 | -28,07 | | | |
| CAT | 10 | 1,06 | -21,81 | 20,71 | 150,27 | 0,9989 |
| | 25 | 1,63 | -24,07 | | | |
| | 40 | 2,56 | -26,32 | | | |
| | 55 | 3,49 | -28,58 | | | |

Tabela 14: Continuação

| Turquesa remazol | | | | | | |
|------------------|--------|--|--|--|--|--------|
| Adsorvente | T (°C) | K_{eq} (L.mol ⁻¹ .10 ⁴) | ΔG° (kJ.mol ⁻¹) | ΔH° (kJ.mol ⁻¹) | ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹) | -R |
| CAN | 10 | 1,51 | -22,57 | 37,29 | 211,52 | 0,9983 |
| | 25 | 3,19 | -25,74 | | | |
| | 40 | 6,26 | -28,92 | | | |
| | 55 | 11,36 | -32,09 | | | |
| CAT | 10 | 1,84 | -22,94 | 47,37 | 248,46 | 0,9979 |
| | 25 | 4,35 | -26,67 | | | |
| | 40 | 11,24 | -30,40 | | | |
| | 55 | 29,07 | -34,12 | | | |

Os valores negativos para energia livre de Gibbs (ΔG°) indicam que as interações entre os corantes e os adsorventes CAN e CAT são espontâneas e favoráveis pois, quanto menor o valor da ΔG° maior força motriz do processo resultando em alta adsorção [99]. Este fato pode ser confirmado quando observarmos a diminuição dos valores de ΔG° na CAT quando comparada a CAN, em todas as temperaturas estudadas, pois o adsorvente tratado apresentou maior potencial de adsorção.

Os valores positivos entalpia (ΔH°) indicaram a natureza endotérmica de todos os processos de adsorção, onde a quantidade dos corantes adsorvidos no equilíbrio tende a aumentar com a elevação da temperatura. E ainda, valores positivos de ΔS° indicam que a entropia aumenta durante o processo de adsorção e isto significa que o processo tende a um grau maior de desordem.

Bekçi e colaboradores [99] afirmam que a faixa de energia entre 0 e 20 kJ.mol⁻¹ é característica do processo fisissorativo enquanto que a variação entre 80 e 400 kJ.mol⁻¹ corresponde a quimissorativo. Alkan e colaboradores [100] pressupõem que uma variação de entalpia entre 40 a 120 kJ.mol⁻¹ caracteriza o processo como quimissorção. Entretanto Zhou e colaboradores [101] comentam que essa faixa não seja totalmente segura para caracterizar o tipo de adsorção. Com base nas faixas para a entalpia e energia livre de adsorção determinadas neste trabalho podemos inferir que os processos de adsorção dos corantes Turquesa e Violeta na superfície dos adsorventes em estudo CAN e CAT, apresentam-se tanto fisissorativo como quimissorativo.

5.6 Ensaios de dessorção

Os ensaios de dessorção foram realizados para avaliar a possibilidade de recuperação dos adsorventes em estudo e, também, sugerir o mecanismo de adsorção mais adequado aos sistemas.

A dessorção é o processo inverso da adsorção, por esse motivo, os experimentos foram conduzidos em meio alcalino (pH 8,0 e 11,0) uma vez que o processo de adsorção ocorre em meio ácido (pH 2,0). As concentrações finais foram calculadas utilizando como parâmetros as curvas analíticas em pH 8,0 e 11,0 ilustradas na Figura 32. As respectivas absorvidades molares, equações das retas para cada valor de pH, assim como os coeficientes de determinação linear, para cada corante em estudo, encontram-se listados na Tabela 15.

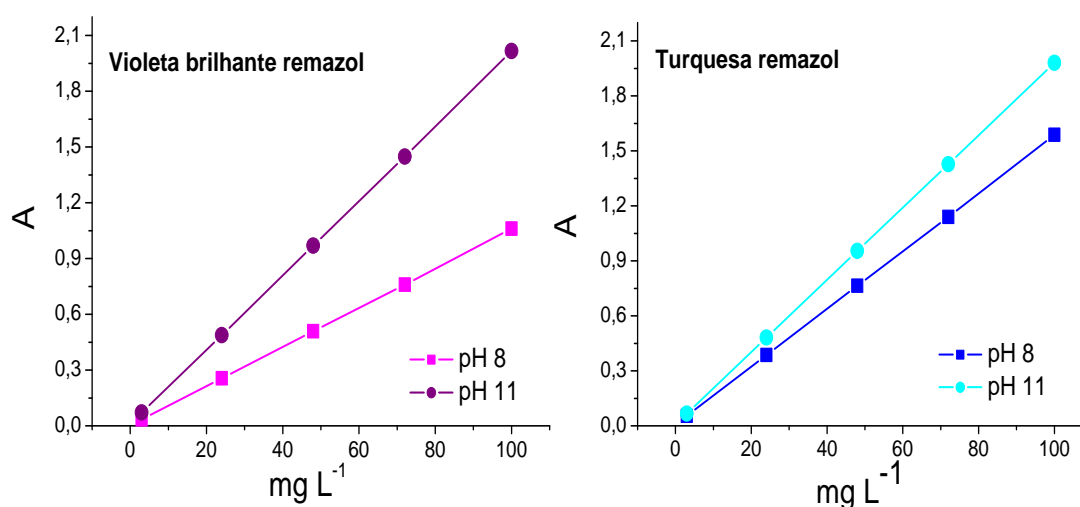


Figura 32: Curvas analíticas para os corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol em meio alcalino (pH's 8,0 e 11,0), nas concentrações de 5 a 100 mg.L⁻¹, a 25 °C.

Tabela 15: Valores das absorvidades molares, equações da reta e coeficiente de determinação linear dos corantes Violeta brilhante remazol ($\lambda_{\max} = 540 \text{ nm}$) e Turquesa remazol ($\lambda_{\max} = 625 \text{ nm}$) nos pH's 8,0 e 11,0..

| Violeta brilhante remazol | | | |
|---------------------------|--|----------------------------|----------|
| pH | Absortividade ($\text{L.mg}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) | Equação da reta | R^2 |
| 08 | 0,01057 | $y = 0,00132 + 0,01057. x$ | 0,99998 |
| 11 | 0,02004 | $y = 0,00818 + 0,02004.x$ | 0,99998 |
| Turquesa remazol | | | |
| pH | Absortividade ($\text{L.mg}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) | Equação da reta | R^2 |
| 08 | 0,0158 | $y = 0,00611 + 0,0158. x$ | 0,99998 |
| 11 | 0,01972 | $y = 0,00766 + 0,0197.x$ | 1, 00000 |

Os percentuais obtidos nos ensaios de dessorção dos adsorventes pelos corantes Violeta e Turquesa se encontram na Tabela 16. Observam-se maiores percentuais de dessorção para o corante Violeta quando comparado com o Turquesa, isso pode estar associado ao tamanho da estrutura química dos corantes, uma vez que a estrutura do turquesa é mais volumosa [61, 67].

Tabela 16: Percentuais obtidos nos ensaios de dessorção dos corantes Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol pelos adsorventes casca de arroz *in natura* (CAN) e tratado com ácido nítrico (CAT).

| ADSORVENTES | QUANTIDADE DESSORVIDA % | | |
|-------------|-------------------------|---------------------------|------------------|
| | pH | Violeta brilhante remazol | Turquesa remazol |
| CAN | 8 | 21,46 | 17,38 |
| | 11 | 25,27 | 21,33 |
| CAT | 8 | 16,17 | 11,53 |
| | 11 | 19,29 | 15,32 |

Os percentuais de dessorção obtidos para os adsorventes CAN e CAT pelos corantes Violeta e Turquesa foram baixos e fazendo a análise dos percentuais nos pH's 8 e 11, nota-se que ocorreu pequena variação indicando que a dessorção não foi eficiente em meio alcalino, significando que a ligação dos corantes nas superfícies dos adsorventes não ocorreu,

predominantemente, por troca iônica. Esta afirmação se baseia no fato de que a mudança de pH altera as cargas superficiais do adsorvente [17] e, nos sistemas estudados, esta alteração não afetou significativamente a dessorção.

Os valores obtidos nos ensaios de dessorção corroboram com os percentuais encontrados no estudo da influência do pH na adsorção, uma vez que as taxas de remoção dos corantes Violeta e Turquesa, utilizando-se a CAT como adsorvente, são consideradas significantes mesmo em pH's menos ácidos, indicando que os processos de adsorção são independentes do equilíbrio de protonação dos sistemas.

5.7 Possíveis interações entre os corantes e os adsorventes

A elucidação de um mecanismo de adsorção constitui um grande desafio, visto que diversas interações podem ocorrer durante o processo de adsorção. Inicialmente é necessário ressaltar as estruturas dos corantes e as superfícies dos adsorventes estudados. O Violeta brilhante remazol e o Turquesa remazol são corantes aniônicos os quais contêm em suas estruturas grupos sulfônicos (que se ionizam em solução aquosa para formar ânions coloridos) e anéis aromáticos. Os adsorventes CAN e CAT são compostos lignocelulósicos constituídos principalmente por celulose, hemicelulose e lignina.

As caracterizações realizadas nos adsorventes CAN e CAT mostraram superfícies heterogêneas e apresentaram presença de grupos com hidroxilas e carbonilas. O ponto de carga zero ou pH_{pCZ} mostrou que a superfície dos adsorventes abaixo de 5,3 para CAN e 3,8 para CAT está carregada positivamente com íons H^+ favorecendo a adsorção de espécies aniônicas, como é o caso dos corantes estudados. O estudo do pH confirmou essa informação, obtendo maiores percentuais de remoção nos pH's 1 e 2, indicando que o mecanismo de adsorção dos corantes pelos adsorventes pode ser por atração eletrostática, isto é, os adsorventes, em meio ácido, estão

protonados atraindo os grupos sulfônicos dos corantes carregados negativamente.

Entretanto, o adsorvente tratado aumentou a eficiência de remoção dos corantes Violeta e Turquesa quando comparado ao *in natura*, principalmente em pH's menos ácidos (pH 3,0 ao 6,0), onde os percentuais se mantiveram praticamente constantes. E ainda, o adsorvente tratado apresentou baixos valores percentuais para efeito de protonação. Estes resultados confirmam que além da atração eletrostática existem outras interações envolvidas nos sistemas de adsorção estudados.

Os baixos percentuais obtidos nos ensaios de dessorção em meio alcalino (pH 8 e 11), para ambos adsorventes CAN e CAT, resultaram na impossibilidade de reutilização dos adsorventes e na recuperação dos corantes por equilíbrio de protonação, corroborando para presença de outras interações que não envolvam atração eletrostática.

Deste modo, considerando as informações descritas, a Figura 33 ilustra três possíveis interações [98, 102] para o processo de adsorção dos corantes (Violeta e Turquesa) pelos adsorventes (CAN e CAT) em pH 2: por ligação de hidrogênio (i), atração eletrostática (ii) e ressonância de elétrons π (iii).

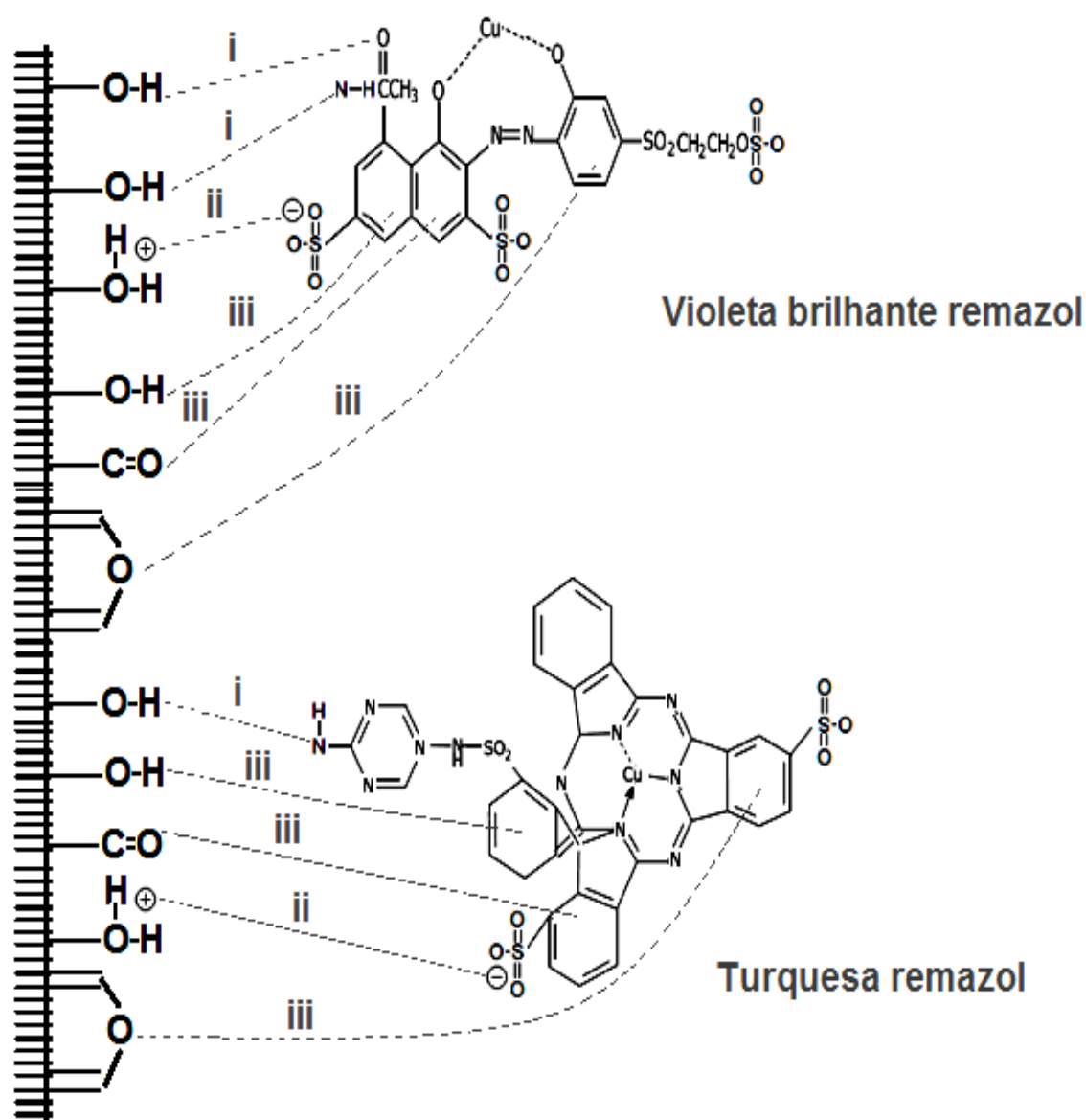
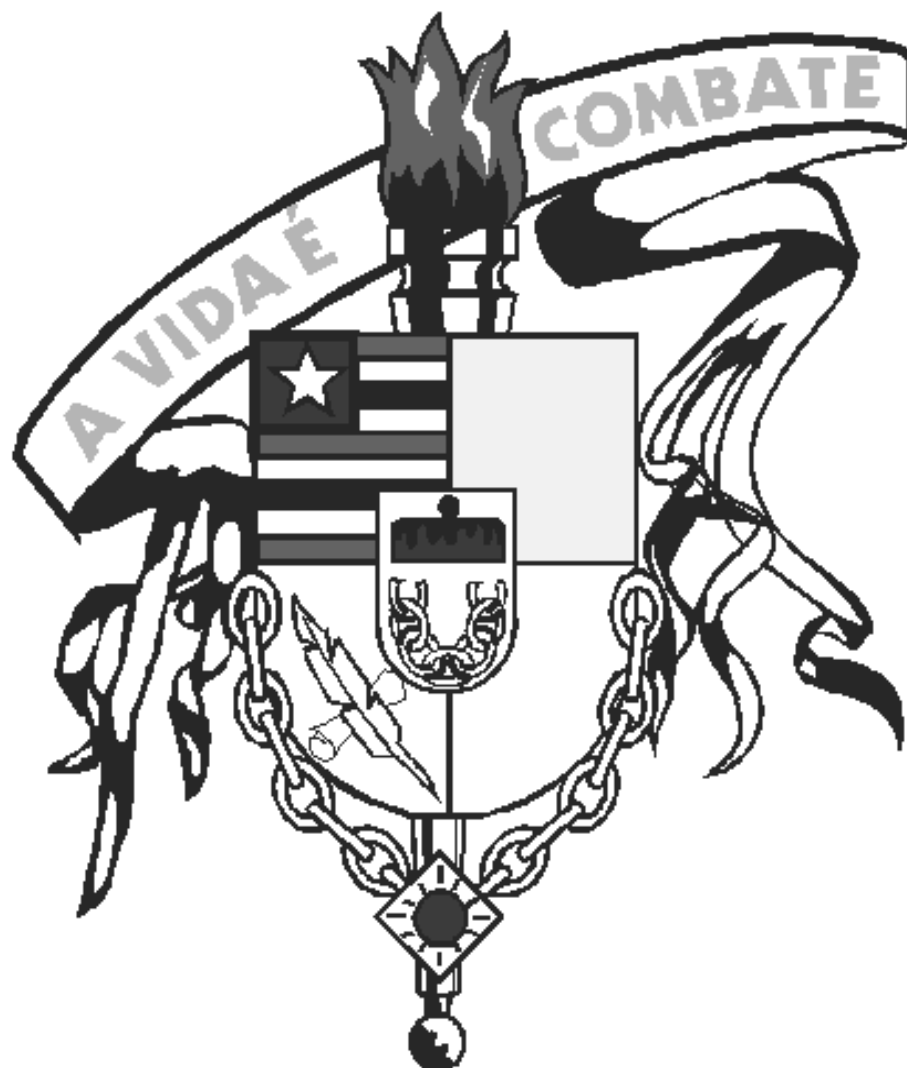


Figura 33: Possíveis interações corantes-adsorventes: *i* ponte de hidrogênio (ligação de hidrogênio), *ii* atração eletrostática e *iii* ressonância de elétrons π .

Capítulo 6



CONCLUSÃO

6 CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos no presente trabalho, foi possível concluir que:

A modificação da superfície da casca de arroz com o ácido nítrico foi obtida com sucesso e sua eficiência foi evidenciada pelas caracterizações, diminuição no ponto de carga zero (pH_{pcz}), menor grau extrativo liberados para o meio e maior potencial de adsorção em todos os pH's estudados.

A análise elementar não apresentou alterações significativas entre os adsorventes CAN e CAT. As análises de infravermelho e RMN ^{13}C mostraram que grupos oxigenados foram introduzidos na superfície da casca e arroz tratada. A análise termogravimétrica indicou que as matrizes se mantêm estáveis até temperatura próxima de 200°C e o adsorvente tratado apresentou maior perda de massa referente à decomposição de lignina. Análises de Raios-X mostraram que prevaleceu baixa cristalinidade e caráter amorfo para os adsorventes, além indicar perda de lignina e hemicelulose para o tratado.

O ponto de carga zero (pH_{pcz}) do material *in natura* foi 5,3 e do tratado foi 3,8. Abaixo do valor de pH_{pcz} a superfície está carregada positivamente, favorável a adsorção de espécies aniônicas, como os corantes estudados Violeta e Turquesa.

Estudos cinéticos revelaram que o processo de adsorção é dependente do tempo de contato entre o corante e o adsorvente, sendo necessários 240 minutos para o corante Violeta e 300 minutos para o Turquesa atingirem o equilíbrio. O modelo de segunda ordem foi o que melhor representou a cinética de adsorção dos corantes nas duas concentrações estudadas. E ainda, o modelo de difusão intrapartícula identificou os mecanismos de difusão presentes nos sistemas de adsorção. Os estudos de isotermas de adsorção em diferentes temperaturas denotaram que a eficiência da remoção aumenta com a elevação da temperatura.

O modelo isotérmico de Freundlich foi o que melhor explicou os resultados experimentais para o corante Violeta, enquanto que o corante Turquesa foi melhor ajustado ao modelo de Langmuir.

Os parâmetros termodinâmicos (K_e , ΔG° , ΔH° e ΔS°) obtidos nos sistemas de adsorção revelaram a espontaneidade das reações nas temperaturas estudadas, e ainda, que os sistemas são energeticamente favoráveis, de caráter endotérmico e demonstraram elevado grau de desordem.

Os ensaios de dessorção mostraram a impossibilidade de recuperação dos adsorventes por equilíbrio de protonação e que a interação eletrostática não foi o mecanismo predominante nos sistemas de adsorção.

Diante dos resultados experimentais foram sugeridos possíveis interações de ligações entre os corantes e as superfícies dos adsorventes estudados, baseados em ligação de hidrogênio, atração eletrostática e ressonância de elétrons π .

Portanto, o presente trabalho demonstrou que a casca de arroz, uma biomassa bastante disponível, pode ser utilizada como adsorvente alternativo para remoção dos corantes têxteis Violeta brilhante remazol e Turquesa remazol em soluções aquosas, o qual teve seu desempenho melhorado a partir do tratamento químico com ácido nítrico. Sendo assim, este trabalho propôs uma aplicação viável e ecologicamente correta para a casca de arroz, utilizando-a na remoção de corantes têxteis em efluentes aquosos.

Capítulo 7



REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

- [1] CRINI, G. **Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review**. *Bioresource Technology*, v. 97, n. 9, p. 1061-1085, 2006.
- [2] GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.
- [3] SATHISHKUMAR, P.; MANI, A.; THAYUMANAVAN, P. Utilization of agro-industrial waste *Jatropha curcas* pods as an activated carbon for the adsorption of reactive dye Remazol Brilliant Blue R (RBBR). **Journal of Cleaner Production**, v. 22, p. 67e75, 2012.
- [4] ZHONG, Z.-Y.; YANG, Q.; LI, X.-M.; LUO, K.; LIU, Y.; ZENG, G.-M. Preparation of peanut hull-based activated carbon by microwave-induced phosphoric acid activation and its application in Remazol Brilliant Blue R adsorption. **Industrial Crops and Products**, v. 37, p. 178– 185, 2012.
- [5] BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. **Química Nova**, v.25,n. 3, p. 477-482, 2002.
- [6] FREIRE, R. S.; PEREIRA, W. S. Ferro zero: Uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Química Nova**, v. 28, n.1, p.130-136, 2005.
- [7] PERALTA-ZAMORA, P.; SOUZA, C. R. L. de. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. **Química Nova**, v.28, n. 2, p. 226-228, 2005.
- [8] MORAES, S. G.; FREIRE, R. S.; DURÁN, N. Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes. **Chemosphere**, v. 40, p. 369-373, 2000.
- [9] SHU, H.-Y.; CHANG, M.-C. Decolorization effects of six azo dyes by O₃, UV/O₃ and UV/H₂O₂ processes. **Dyes and Pigments**, v. 65, p. 25-31, 2005.
- [10] DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 433 – 437, 2005.
- [11] ADAMSON, A.W.; GAST, A.P. **Physical chemistry of Surfaces**. 6th ed. New York: John Wiley & Sons, 1997.

- [12] MAK, S.-Y.; CHEN, D.-H. Fast Adsorption of Methylene Blue on Polyacrylic Acid-Bond Iron Oxide Magnetic Nanoparticles. **Dyes and Pigments**, v. 61, p. 93-98, 2004.
- [13] MANE, V. S.; MALL, I. D.; SRIVASTAVA, V. C. Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 710-720, 2009.
- [14] OLIVEIRA, C. C. N. **Estudos de equilíbrio e modelagem cinética de adsorção de corante têxtil remazol black B sobre bagaço da cana de açúcar e carvão ativado**. Dissertação (Mestrado em Química), Pernambuco, 2003.
- [15] BABEL, S.; KURNIAWAN, T.A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal Hazardous Material**. B97, p. 219-243, 2003.
- [16] McKAY, G. Colour removal by adsorption. **Am. Dyestuff Rep.**, v. 69, p. 38-46, 1980.
- [17] VIEIRA, A. P.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S. S.; CHAVES, J. A. P.; MELO, J. C. P.; FILHO, E. C. S.; AIROLDI, C. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 1272–1278, 2009.
- [18] COSTA, E. P.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; SCHULTZ, M. S. Uso da casca de arroz como adsorvente na remoção do Corante têxtil vermelho remazol 5R. **Caderno de Pesquisa**, v. 16, n. 2, p. 44-50, 2009.
- [19] GONG, R.; JIN, Y.; CHEN, F., CHEN, J.; ZHILI, L.. Enhanced malachite green removal from aqueous solution by citric acid modified rice straw. **Journal of Hazardous Materials**, v.137, p.865–870, 2006.
- [20] ANNADURAI, G. Adsorption of basic dye on strongly chelating polymer: batch kinetics studies. **Iranian Polymer Journal**, v. 11, p. 237–44, 2002.
- [21] DELLA, V.P.; KUHN, I.; HOTZA, D. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p.778-782, 2001.
- [22] IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). Lavoura, 2010. Disponível em: www.ibge.gov.br. Acesso em 06 novembro 2011.
- [23] DELLA, V.P.; KUHN, I.; HOTZA, D. Estudo comparativo entre sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e sílica obtida por tratamento térmico da cinza de casca de arroz. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p.1175-1179, 2006.

- [24] MAYER, F. D.; HOFFMANN, R.; RUPPENTHAL, J. E. Gestão Energética, Econômica e Ambiental do Resíduo Casca de Arroz em Pequenas e Médias Agroindústrias de Arroz. In: SIMPÓSIO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO DA UNESP, 13. Bauru, SP. **Anais eletrônicos**. Bauru: UNESP, 2006. Disponível em: <http://www.simpep.feb.unesp.br/anais/anais_13/artigos/124.pdf>. Acesso em: 10 novembro de 2010.
- [25] ROCHA, J. D. E.; GÓMEZ, O.; PÉREZ, J. M. M.; CORTEZ, L. A. B.; SEYE, O.; GONZÁLEZ, L. E. B., The demonstration fast pyrolysis plant to biomass conversion in Brazil; World Renewable Energy Congress VII WREC, 2002.
- [26] MOTA, M. C.; LUZ, A.; SOUZA, A.; LUDWIG, R.; SILVA, M. L. G.; GOMES, M. C. Estudo da Viabilidade Econômica para Implantação de Usina Termelétrica a partir da Casca de Arroz. In: XIX ENPOS Mostra Científica, 2010. Disponível em: <http://www.ufpel.edu.br/cic/2010/cd/pdf/EN/EN_00439.pdf>. Acesso em: 10 novembro de 2010.
- [27] KRISHNANI, K. K.; MENG, X.; CHRISTODULATOS, C.; BODDU, V. M. Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from Rice husk. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p.1222-1234, 2008.
- [28] ARANTES, V.; SADDLER, J.N. Access to cellulose limits the efficiency of enzymatic hydrolysis: the role of amorphogenesis. *Biotechnology for Biofuels*, v. 3, n. 4. Disponível em www.biotechnologyforbiofuels.com/content/3/1/4. Acesso em fevereiro de 2010.
- [29] KOOTSTRA, A. M. J.; BEEFTINK, H. H.; SCOTT, E. L.; SANDERS, J. P. M. Optimization of the dilute maleic acid pretreatment of wheat straw. *Biotechnology for Biofuels*, v. 2, n. 31. Disponível em www.biotechnologyforbiofuels.com/content/2/1. Acesso em 20 outubro de 2010.
- [30] LEMOS, J. L. S. **Estudo da produção de xilanases por *Aspergillus awamori* em bagaço de cana**. 2001.103 f. Tese de Doutorado (Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químico e Bioquímicos). Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- [31] SAFA, Yusra; BHATTI, Haq Nawaz. Kinetic and thermodynamic modeling for the removal of Direct Red-31 and Direct Orange-26 dyes from aqueous solutions by rice husk. **Desalination**, v. 272, p. 313–322, 2011.
- [32] SILVA, F. M.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S. Adsorção do corante têxtil Azul de Remazol R por pseudocaule da bananeira (*musa sp*). **Caderno de pesquisa**, São Luís, v. 17, n. 3, set/dez. 2010.
- [33] DURÁN, N.; MORAIS, S. G.; FREIRE, R. S. Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes. *Chemosphere*, v. 40, p. 369-373, 2000.

- [34] ROBINSON, T.; CHANDRAN, B.; NIGAM, P. Remediation of Dyes in Textile Effluent: a critical Review on Current Treatment Technologies with a Proposed Alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 247-255, 2000
- [35] BHATNAGAR, Amit; JAIN, A. K. A Comparative Adsorption Study with Different Industrial Wastes as Adsorbents for the Removal of Cationic Dyes From Water. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 281, p. 49-55, 2005.
- [36] KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURAN, N.; Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, p. 78-82, 2002.
- [37] ROBINSON, T.; CHANDRAN, B.; NIGAM, P. Effect of Pretreatments of Three Waste Residues, Wheat Straw, Corncobs and Barley Husks on dye Adsorption. **Bioresource Technology**, v. 85, p. 119-124, 2002.
- [38] LOURENÇO, N. D.; NOVAIS, J. M.; PINHEIRO, H. M.; Kinetic studies of reactive azo dye decolorization in anaerobic/aerobic sequencing bath reactors. **Biotechnology Letters**, v. 28, p. 733- 739, 2006.
- [39] OSUGI, M. E.; UMBUZEIRO, G. A.; MARC, A. A.; ZANONI, M. V. B. Degradation of metallophthalocyanine dye by combined processes of electrochemistry and photoelectrochemistry. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 5261–5269, 2005.
- [40] NOLL, K. E., GOUNARIS, V., HOU, W. S.; Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control. **Lewir Publishers**, p.347, Chelsea, 1992.
- [41] XIAO, J.; ZHANG, Y; WANG, C.;ZHANG, J.; BAO, Y.; ZHAO, Z . Adsorption of Cationic-Anionic Surfactant Mixtures on Activated Carbon. **Carbon**, v. 43, p. 1032-1038, 2005.
- [42] COSTA, A. E., **Adsorção Purificação de Corantes Naturais com Sílica Amorfa**. 2005. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- [43] DABROWSKI, A. Adsorption - from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135-224, 2001.
- [44] LAGERGREN, S. **About the theory of so-called adsorption of soluble substances**, Kungliga Suensk Vetenskapsakademiens Handlingar, v. 24, p. 1–39, 1898.
- [45] HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes, **Process Biochemical**, v. 34, p. 451–465, 1999.
- [46] HAMEED, B. H.; AHMAD, A. A.; AZIZ, N. Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash. **Chemical Engineering Journal**, v.133, p. 195–203, 2007.

- [47] JUANG, R. S.; WU, F. C.; TSENG, R.L. Characterization and Use of Activated Carbons Prepared from Bagasses for Liquid-phase Adsorption. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 201, p. 191-199, 2002.
- [48] WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetic of adsorption on carbon from solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 89, p. 31 – 59, 1963.
- [49] CHEN, J. P.; WU, S.; CHONG, K-H. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid enhancement of copper adsorption. **Carbon**, v. 41, p. 1979-1986, 2003.
- [50] FRANCISCHETTI, J., **Remoção de Metais Pesados em Efluentes Líquidos Através da Filtração Adsorptiva**. 2004. 81 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- [51] LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, p. 1361 – 1403, 1918.
- [52] CIOLA, R., **Fundamentos da Catálise**. Ed 1, São Paulo: Editora Moderna, Editora da Universidade de São Paulo, 1981.
- [53] WALKER, G. M.; WEATHERLEY, L. R. Adsorption of Dyes from Aqueous Solution – the Effect of Adsorbent Pore Size Distribution and Dye Aggregation. **Chemical Engineering Journal**, v. 83, p. 201-206, 2001.
- [54] FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385 – 470, 1906.
- [55] ALOK, M.; MITTAL, J.; MALVIYA, A.; KAUR, D.; GUPTA, V.K. Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 343, p. 463-473, 2010.
- [56] CESTARI, A. R.; VIEIRA, E. F. S.; VIEIRA, G. S.; COSTA, L. P.; TAVARES, A. M. G.; LOH, W.; AIROLDI, C. The removal of reactive dyes from aqueous solutions using chemically modified mesoporous silica in the presence of anionic surfactant -The temperature dependence and a thermodynamic multivariate analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 307–316, 2009.
- [57] DAI, M. Mechanism of Adsorption for Dyes on Activated Carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 198, p. 6-10, 1998.
- [58] TUNÇ, O.; TANACI, H.; AKSU, Z. Potential use of cotton plant wastes for the removal of Remazol Black B reactive dye. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 187–198, 2009.

- [59] CHOWDHURY, S.; MISHRA, R.; SAHA, P.; KUSHWAHA, P. Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk. **Desalination**, v. 265, p. 159–168, 2011.
- [60] ONG, S. T.; LEE, C. K.; ZAINAL, Z. Removal of basic and reactive dyes using ethylenediamine modified rice hull. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2792–2799, 2007.
- [61] NASCIMENTO, R. F. do. **Adsorção dos corantes têxteis Viloeta brilhante remazol e Turquesa remazol por Aguapé (*Eichhornia crassipes*)**. São Luís: Maranhão, 101f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) Universidade Federal do Maranhão, São Luís – MA, 2011.
- [62] VADIVELAN, V.; KUMAR, K. V. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, p. 90–100, 2005.
- [63] MONTEIRO, M. S. **Mesocarpo de coco verde (*Coco conífera*) e pó de serragem de tatajuba (*Bagassaguianesis* Aubl) como adsorventes em meio aquoso**. São Luís: Maranhão, 108f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica), Universidade Federal do Maranhão, São Luís – MA, 2010.
- [64] GONG, R.; ZHONG, K.; HUA, Y.; CHEN, J.; ZHUA, Guoping. Thermochemical esterifying citric acid onto lignocellulose for enhancing methylene blue sorption capacity of rice straw. **Journal of Environmental Management**, v. 88, p. 875–880, 2008.
- [65] LEAL, C. C. A. **Avaliação da remoção do corante Remazol Black B em efluentes têxteis utilizando como adsorvente o mesocarpo do coco verde**. 73 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal do Pernambuco, Pernambuco, 2003.
- [66] SOUZA, J. L. **Mesocarpo do coco verde (*Cocos nucífera*) como adsorvente para os corantes: turquesa remazol e azul remazol**. São Luís: UFMA 134 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química Analítica, Universidade Federal do Maranhão, São Luís - MA, 2009.
- [67] RODRIGUES, N. F. M., **Adsorção dos corantes têxteis Viloeta brilhante remazol e Turquesa remazol pelo pseudocaule de bananeira (*Musa ssp.*)**. São Luís: Maranhão, 98f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) Universidade Federal do Maranhão, 2011.
- [68] PINTO, T. F. **Adsorção de corante têxtil (violeta brilhante 5R remazol) por serragem de madeira modificada com anidrido succínico**. São Luís: Maranhão, 108f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica), Universidade Federal do Maranhão, 2010.
- [69] HOLANDA, C. A. **Aguapé (*Eichhornia crassipes*) como bioadsorvente do corante turquesa remazol**. São Luís: Maranhão, 108f. Dissertação

(Mestrado em Química Analítica) Universidade Federal do Maranhão, São Luís – MA, 2010.

[70] CHOWDHURY, S.; MISHRA, R.; SAHA, P.; KUSHWAHA, P. Adsorption of Crystal Violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, p.1533– 1541, 2011.

[71] GONG, R.; JIN, Y.; CHEN, J.; HU, Y.; SUN, J. Removal of basic dyes from aqueous solution by sorption on phosphoric acid modified rice straw. **Dyes and Pigments**, v. 73, p.332-337, 2007.

[72] PONNUSAMI, V.; KRITHIKA, V.; MADHURAM, R.; SRIVASTAVA, S. N. Biosorption of reactive dye using acid-treated rice husk: Factorial design analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 142, p. 397-403, 2007.

[73] HARRIS, D. C. **Química analítica**. 5 ed. New York: W. H. Freeman and Company, 1999.

[74] BALISTRERI, L. S., MURRAY, J. W. The surface chemistry of goethite (α – FeOOH) in major ion seawater, **American Journal of Science**, v. 281, 788-806, 1981.

[75] CHIOU, M. S.; HO, P. Y.; LI, H. Y. Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. **Dyes and Pigments**, v. 60, p. 69–84, 2004.

[76] BAEK, M.; JAGBEMI, C. O.; SE-JIN, O.; KIM, D. Removal of Malachite Green from aqueous solution using degreased coffee bean. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, p. 820–828, 2010.

[77] SILVA, G da; PINHEIRO, G. F. M. Caracterização de 2,2', 4,4', 6,6' - hexanitoestilbeno via análises instrumentais. **Química Nova**, v.29, n. 4, p. 681-684, 2006.

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

[79] KAMATH, S.R.; PROCTOR, A. Sílica gel from rice hull ash: preparation and characterization. **Cereal Chem**. v. 75, p.484–487, 1998.

[80] TSERKI, V.; MATZINOS, P.; KOKKOU, S.; PANAYIOTOU, C. Novel biodegradable composites based on treated lignocellulosic waste flour as filler. Part I. Surface chemical modification and characterization of waste flour. **Composites: Part A**, v. 36, p. 965-974, 2005.

[81] FRAS, L.; JOHANSSON, L. S.; STENIUS, P.; LAINE, J.; STANKLEINSCHKE, K.; RIBITSCH, V. Analysis of the oxidation of cellulose fibres by

- titration and XPS. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 260, p. 101 – 108, 2005.
- [82] SMITS, J.; GRIEKEN, R. V. *Analytica Chimica Acta*, v. 9, p. 123, 1981.
- [83] LIU, C. F.; SUN, R. C.; ZHANG, A. P.; REN, J. L. Preparation of sugarcane bagasse cellulosic phthalate using an ionic liquid as reaction medium. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, p. 17–25, 2007.
- [84] CHANG, S. T.; CHANG, H. T. Comparisons of the photostability of esterified wood. **Polymer Degradation and Stability**, v. 71, p. 261-266, 2001.
- [85] TARLEY, C. R. T.; ARRUDA, M. A. Z. Biosorption of heavy metals using rice milling byproducts. Characterization and application for removal of metals from aqueous effluents, **Chemosphere**, v. 54, p. 987–995, 2004.
- [86] HAN, R.; ZHANG, L.; SONG, C.; ZHANG, M.; ZHU, H.; ZHANG, L. J. Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue adsorption in batch mode. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, 1140–1149, 2010.
- [87] IKOMA, T.; KOBAYASHI, H.; TANAKA, J.; WALSH, D.; MANN, S. Microstructure, mechanical, and biomimetic properties of fish scales from *Pagrus major*. **Journal of Structural Biology**, v. 142, p. 327–333, 2003.
- [88] JANOS, P.; COSKUN, S.; PILAROVÁ, V.; REJNEK, J. Removal of basic (Methylene Blue) and acid (Egacid Orange) dyes from waters by sorption on chemically treated wood shavings. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 1450–1453, 2009.
- [89] SAEED, A.; SHARIF, M.; IQBAL, M. Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: kinetics, equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, p. 564 – 572, 2010.
- [90] OLIVEIRA, C. S. **Estudo cinético e termodinâmico da interação de corantes aniônicos com escama de peixe Piau (*Leporinus elongatus*)**. São Cristovão – SE, 110f. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química). Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão – SE, 2010.
- [91] SANTOS, D. O. **Mesocarpo do coco verde: caracterização e potencialidade de adsorção frente a corantes da indústria têxtil**. Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de química industrial. Universidade Federal do Maranhão. São Luis, 2009.
- [92] SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 18, p. 1024 – 1026, 1950.
- [93] TEMKIN, M. I. Theoretical models of the kinetics of heterogeneous catalytic reactions. **Kinet. Katal**, v. 13, p. 555-565, 1972.

- [94] DUBININ, M. M. Porous structure of adsorbents and catalysts. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 2, p. 217–35, 1968.
- [95] REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A useful adsorption isotherm. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 63, p. 1024–1026, 1959.
- [96] ACHAK, M.; HAFIDI, A.; OUZZANI, N.; SAYADI, S.; MANDI, L. Low cost biosorbent “banana peel” for the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater: Kinetic and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, v.166, p. 117-125, 2009.
- [97] NAMASIVAYAM, C.; KUMAR, M. D.; SELVI, K.; BEGUM, R. A.; VANATHI, T.; YAMUNA, R. T. Waste coir pith-a potential biomass for the treatment of dyeing wastewaters. **Biomass and Bioenergy**, v. 21, p. 477- 483, 2001.
- [98] CHAVES, J. A. P. **Adsorção de corantes têxteis sobre quitosana condições, modelagem e otimização**. Tese (Doutorado em Química Analítica). 2009. 96 f. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, Paraíba.
- [99] BEKÇI, Z.; SEKI, Y.; CAVAS, L. Removal of malachite green by using an invasive marine alga *Caulerpa racemosa* var. *Cylindracea*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 1454 – 1460, 2009.
- [100] ALKAN, M.; DEMIRBAS, O.; CELIKCAPA, S.; DOGAN, M. Sorption of acid red 57 from aqueous solution onto sepiolite, **Journal of Hazardous Materials**, v. 116, p. 135 – 145, 2004.
- [101] ZHOU, Y. T.; NIE, C. B.-W.; ZHU, J. C. Adsorption mechanism of Cu²⁺ from aqueous solution by chitosan-coated magnetic nanoparticles modified with α -ketoglutaric acid. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 74, p. 244 – 252, 2009.
- [102] CHATTERJEE, S.; CHATTERJEE, B.P.; GUHA, A.K.; Adsorptive removal of congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: Binding mechanism, equilibrium and kinetics. **Colloids and Surfaces A: Physicochem.** v. 299, p.146–152, 2007.