



UFOP

UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
AMBIENTAL



NILDA KENUPP SOUZA

**ADSORÇÃO DE CORANTES CATIÔNICOS E ANIÔNICOS
EM SOLUÇÃO AQUOSA USANDO NOVOS MATERIAIS
BI-FUNCIONALIZADOS A PARTIR DO BAGAÇO DE CANA-
DE-AÇÚCAR**

OURO PRETO
2013

NILDA KENUPP SOUZA

**ADSORÇÃO DE CORANTES CATIÔNICOS E ANIÔNICOS
EM SOLUÇÃO AQUOSA USANDO NOVOS MATERIAIS
BI-FUNCIONALIZADOS A PARTIR DO BAGAÇO DE CANA-
DE-AÇÚCAR**

Dissertação realizada sob orientação do Prof. Dr. Laurent Frédéric Gil e coorientação do Prof. Dr. Leandro Vinícius Alves Gurgel, apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção de título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Área de Concentração: Tecnologias ambientais

OURO PRETO
2013

S729a Souza, Nilda Kenupp.

Adsorção de corantes catiônicos e aniônicos em solução aquosa usando novos materiais bi-funcionalizados a partir do bagaço de cana-de-açúcar [manuscrito] / Nilda Kenupp Souza – 2013.

xvii, 116 f. : il., color.; graf.; tabs.

Orientador: Prof. Dr. Laurent Frédéric Gil.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Instituto de Ciências Exatas e Biológicas. Núcleo de Pesquisas e Pós-Graduação em Recursos Hídricos. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental.

Área de concentração: Tecnologias Ambientais.

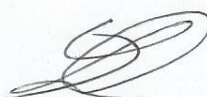
Catálogo: sisbin@sisbin.ufop.br



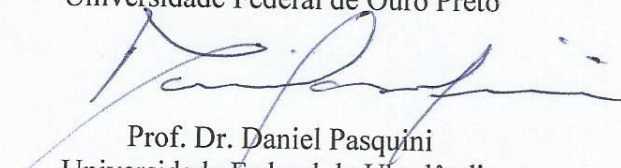
Adsorção de corantes catiônicos e aniônicos em solução aquosa usando novos materiais bi-funcionalizados a partir do bagaço de cana-de-açúcar

Autora: Nilda Kenupp Souza

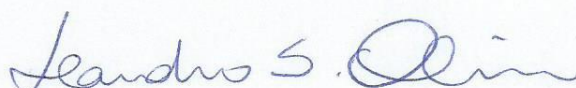
Dissertação defendida e aprovada, em 07 de junho de 2013, pela banca examinadora constituída pelos professores:



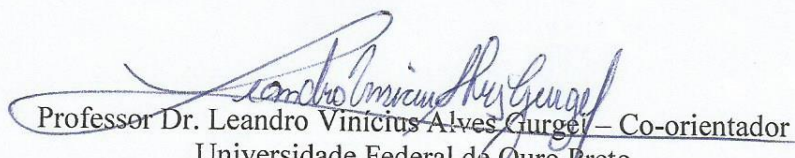
Professor Dr. Laurent Frédéric Gil – Orientador
Universidade Federal de Ouro Preto



Prof. Dr. Daniel Pasquini
Universidade Federal de Uberlândia



Professor Dr. Leandro Soares de Oliveira
Universidade Federal de Minas Gerais



Professor Dr. Leandro Vinícius Alves Gurgel – Co-orientador
Universidade Federal de Ouro Preto

Dedico este trabalho aos meus
familiares e aos meus amigos.

AGRADECIMENTOS

Devido ao grande número de pessoas merecedoras do meu agradecimento, vou me ater exclusivamente aos que estiveram diretamente envolvidos no desenvolvimento deste trabalho na Universidade Federal de Ouro Preto.

Agradeço ao Professor Laurent Frédéric Gil pela oportunidade e pela orientação, à Professora Tânia Márcia Sacramento Melo que, apesar de não o ser oficialmente, sempre considerei minha coorientadora, juntamente com o Professor Leandro Vinícius Alves Gurgel, o coorientador oficial. O título orientador dispensa demais comentários, pois denota a importância dessas pessoas para o sucesso de todos os trabalhos acadêmicos.

Aos Professores Cornélio de Freitas e José Fernando de Paiva, agradeço a disponibilização dos laboratórios e de seus conhecimentos sempre que necessário; e ao Professor Sérgio Aquino que, além disso, me apoiou e estimulou a seguir em frente. À Professora Kátia Novack agradeço pela presteza na conclusão de meus estudos.

Gostaria de agradecer aos amigos do Laboratório de Química Orgânica e Ambiental (LQOA) com quem dividi meus problemas e realizações: Karla Gusmão, Bruno Ferreira, Luide Martins, Patrícia de Assis e Francine Almeida; e aos de outros laboratórios que estiveram sempre dispostos a ajudar: Bruno Baêta, Diego Lima e Marina Tonucci.

Agradeço muito especialmente aos alunos de Iniciação Científica que me ajudaram durante os estudos. Cronologicamente, foram eles: Francine Almeida, Amanda Mais, Débora Braga, Ludmylla Crepalde e Filipe Teodoro. Eles não só foram importantes para o seguimento dos meus experimentos, como se tornaram meus amigos.

Por fim, agradeço ao amigo Leandro Martins que possibilitou um melhor desenvolvimento dos meus estudos e esteve sempre pronto a colaborar com o que fosse preciso.

*“On ne fait jamais attention à ce qui a été fait;
on ne voit que ce qui reste à faire¹”.*

Marie Curie

¹ Jamais damos atenção ao que foi feito, vemos apenas o que ainda resta a fazer.

RESUMO

Este estudo descreve a preparação de dois adsorventes a partir de bagaço de cana mercerizado e succinilado (**B1**). Ele foi reagido inicialmente usando anidrido acético (para produção de anidridos internos) e então reagido com trietilenotetramina para obtenção de **B2**. O adsorvente **B3** foi produzido a partir da quaternização de **B3**. Os adsorventes foram caracterizados quanto à porcentagem de ganho de massa, por termogravimetria e análise térmica diferencial, análise elementar, ponto de carga zero e espectroscopia na região do infravermelho. A capacidade de bagaços de cana-de-açúcar modificados quimicamente foi avaliada em relação aos corantes Amarelo Ouro Remazol (**AOR**), Alaranjado II (**AII**) e Violeta Cristal (**VC**). A cinética e a isoterma da adsorção foram estudadas para sistemas mono e bicomponentes; e a aplicabilidade dos modelos cinéticos de Pseudoprimeira e de Pseudossegunda ordem; e os modelos de isoterma de Langmuir, de Freundlich, de Temkin e de Sips foram testados para esses sistemas. Os estudos monocomponentes com o bagaço modificado **B2** apresentaram capacidades adsorptivas de 305,1 mg/g (mmol/g) para **AOR**; 387,4 mg/g (mmol/g) para **AII** e 959,3 mg/g (mmol/g) para **VC**. Para estudos monocomponente empregando o bagaço modificado **B3**, a capacidade adsorptiva foi de 398,4 mg/g (mmol/g) para **AOR**. No estudo bicomponente foram empregados **AII** e **VC** e as capacidades adsorptivas foram de 367,7 (mmol/g) e 265,9 mg/g (mmol/g), respectivamente, totalizando mmol/g de corantes adsorvidos simultaneamente. As quantidades de corantes adsorvidas para ambos os adsorventes tanto nos estudos monocomponentes quanto nos bicomponentes são superiores a vários valores de adsorventes alternativos encontrados na literatura, mostrando a viabilidade desses bagaços modificados como adsorventes de corantes.

ABSTRACT

*This study describes the preparation of two adsorbents derived from succinylated mercerized sugar cane bagasse (**B1**). It was activated by using acetic anhydride (to form an internal anhydride) and reacted with triethylenetetramine in order to obtain **B2**. The adsorbent **B3** was produced by the quaternization of **B2**. The adsorbents were characterized by mass percent gain, termogravimetry e differential thermal analysis, elemental analysis, point of zero charge and infrared spectroscopy. The adsorption capacity of Remazol Gold Yellow (**AOR**), Orange II (**AII**) and Crystal Violet (**VC**) onto the chemical modified sugar cane bagasses were evaluated. The adsorption kinetic and isotherms were used for single and binary systems, using pseudo-first and pseudo-second order Kinetics models and Langmuir, Freundlich, Temkin and Sips Isotherm models. In the single studies using the modified sugar cane bagasse **B2**, the adsorption capacities of **AOR**, **AII** e **VC** were 305,1 mg/g (mmol/g); 387,4 mg/g (mmol/g) and 359,3 mg/g (mmol/g), respectively. In the single study using the modified bagasse **B3**, the adsorption capacity of **AOR** was 398,4 mg/g (mmol/g). In the binary study using bagasse **B2** and **AII** e **VC** dyes, de adsorption capacities were 367,7 mg/g (mmol/g) and 265,9 mg/g (mmol/g), respectively; totalizing mmol/g of dyes adsorbed simultaneously. The dyes adsorbed quantities are better than the quantities presented in other papers that study the adsorption of the same dyes, showing the utilization viability of this modified bagasses as dyes adsorbents.*

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Objetivos.....	3
2.1	Objetivo Geral	3
2.2	Objetivos Específicos	3
3	Revisão Bibliográfica	4
3.1	Os corantes	4
3.1.1	Classificação dos corantes	5
3.1.2	O corante na indústria têxtil.....	9
3.1.3	Padrões de lançamento para efluentes que apresentem cor	10
3.1.4	Processos de tratamentos de efluentes têxteis	10
3.2	O bagaço de cana-de-açúcar.....	11
3.2.1	Composição química da parede celular vegetal e do bagaço de cana-de-açúcar	12
3.2.2	A mercerização do bagaço de cana	14
3.2.3	Modificação química do bagaço de cana-de-açúcar	15
3.2.4	O bagaço de cana como adsorvente	17
3.2.5	Materiais adsorventes bifuncionalizados.....	18
3.3	Adsorção	18
3.3.1	O processo de adsorção	21
3.3.2	Etapas de adsorção	22
3.3.3	Estudos cinéticos.....	22
3.3.4	Isotermas de adsorção	25
3.3.5	Adsorção competitiva.....	33
3.4	Análise termodinâmica	38
4	Material e métodos	39

4.1 Reagentes e soluções	39
4.2 Matéria-prima para síntese de materiais adsorventes	39
4.3 Adsorvatos	39
4.4 Síntese dos materiais adsorventes	40
4.4.1 Modificação Química do Bagaço de cana-de-açúcar	40
4.4.2 Tratamento inicial do bagaço de cana-de-açúcar	42
4.4.3 Mercerização do bagaço de cana-de-açúcar	42
4.4.4 Modificação química com anidrido succínico (Succinilação)	42
4.4.5 Tratamento de B1 com anidrido acético	43
4.4.6 Preparação do bagaço modificado B2	43
4.4.7 Quaternização do bagaço modificado B2 para síntese de B3	44
4.4.8 Preparação do Bagaço modificado B4 para síntese de B5	44
4.4.9 Quaternização do bagaço modificado B4	45
4.5 Caracterização dos adsorventes	45
4.5.1 Porcentagem de perda de massa devido à remoção de lignina e polioses	45
4.5.2 Porcentagem de ganho de massa	46
4.5.3 Análise Elementar de C, H e N (CHN)	46
4.5.4 Quantificação das funções introduzidas	46
4.5.5 Espectroscopia na região do Infravermelho	47
4.5.6 Análise térmica e análise térmica diferencial	47
4.5.7 Determinação do pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ})	49
4.6 Quantificação dos corantes	49
4.6.1 Determinação espectrofotométrica simultânea: mistura de corantes	50
4.7 Ensaio de adsorção de corantes	53
4.7.1 Estudo de pH	54
4.7.2 Estudo cinético	54
4.7.3 Isoterma de adsorção	55

4.7.4 Estudo competitivo.....	56
5 Resultados e discussão.....	58
5.1 Caracterização dos materiais	58
5.1.1 Porcentagem de perda de massa devido à remoção de lignina e polioses.....	58
5.1.2 Porcentagem de ganho de massa.....	58
5.1.3 Análise elementar de C, H e N	59
5.1.4 Determinação do pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}).....	59
5.1.5 Análise térmica e análise térmica diferencial	60
5.1.6 Quantificação das funções introduzidas	64
5.1.7 Espectroscopia na região do Infravermelho	64
5.2 Estudos de adsorção monocomponente com B2	67
5.2.1 Estudo cinético monocomponente	68
5.2.2 Estudo de pH monocomponente	70
5.2.3 Isoterma de adsorção monocomponente	72
5.3 Estudos de adsorção bicomponente com B2.....	79
5.3.1 Estudo de pH bicomponente	80
5.3.2 Estudo cinético bicomponente	81
5.3.3 Isotermas de adsorção bicomponente.....	82
5.4 Estudo de adsorção com material B3.....	85
5.4.1 Estudo cinético.....	86
5.4.2 Estudo de pH.....	88
5.4.3 Isotermas de adsorção	89
5.5 Comparação dos resultados obtidos com a literatura	90
6 Conclusão	92
7 Referências	93
8 Anexos.....	105

LISTA DE FIGURAS

Figura	3.1	Estruturas moleculares dos precursores majoritários da lignina.....	13
Figura	3.2	Esquema representativo da molécula de celulose, componente majoritário na estrutura do bagaço de cana-de-açúcar (adaptado de KLEMM <i>et al.</i> 2005).....	14
Figura	3.3	Representação das celulosas I e II e das interações intra e intermoleculares presentes em suas estruturas (Adaptado de OH, 2005).....	15
Figura	3.4	Representação simplificada das reações de modificação realizadas em biomassa vegetal.....	16
Figura	3.5	Classificação das isotermas pela IUPAC	25
Figura	3.6	Classificação de isotermas de acordo com Weber e Chakravorti (1974).....	26
Figura	3.7	Sistema de classificação de isoterma de Giles e colaboradores (1960).....	27
Figura	3.8	Flutuação de energia na superfície de adsorvente (adaptado de DO, 1998).....	29
Figura	3.9	Curvas da Isoterma de Freundlich com variação de n .(adaptado de DO, 1998).....	31
Figura	3.10	Curvas da Sips apresentando variação de n .(adaptado de DO, 1998).....	33
Figura	4.1	Corantes empregados neste trabalho.....	40
Figura	4.2	Síntese de bagaço succinilado a partir de bagaço não modificado.....	41
Figura	4.3	Sequência de síntese dos adsorventes B2 e B3	41
Figura	4.4	Síntese de B4 e B5	41
Figura	4.5	Modificação química com anidrido succínico.....	43
Figura	4.6	Modificação química de B1 com anidrido acético.....	43
Figura	4.7	Modificação química com TETA.....	44
Figura	4.8	Quaternização de B2	44
Figura	4.9	Modificação química com EDA.....	45
Figura	4.10	Quaternização de B4 para síntese de B5	45
Figura	4.11	Varredura de AII e VC com respectivos valores de comprimento de onda de absorção máxima.....	51
Figura	4.12	(a)Soluções de AII , VC e mistura de ambas, respectivamente; (b) aspecto das soluções antes e após a adsorção; (c) aspecto do adsorvente B2 após adsorção (bagaço antes da adsorção no detalhe).....	53
Figura	4.13	Soluções em diferentes concentrações empregadas nas isotermas de adsorção.....	56
Figura	4.14	Gráfico empregado para avaliação do ajuste dos modelos aos dados experimentais.....	57

Figura	5.1	Determinação do pH_{PCZ} do material B2	59
Figura	5.2	Determinação do pH_{PCZ} do material B3	60
Figura	5.3	Curvas TG/DTG e DTA do adsorvente B	61
Figura	5.4	Curvas TG/DTG e DTA dos adsorventes (a) B1 ; (b) B2	62
Figura	5.5	Curvas TG/DTG e DTA do adsorvente B3	63
Figura	5.6	Espectro comparativo dos materiais B e B1	65
Figura	5.7	Espectro comparativo dos materiais B1 e B2	66
Figura	5.8	Espectro comparativo dos materiais B2 e B3	66
Figura	5.9	Estudos monocomponente com adsorvente B2	67
Figura	5.10	Variação da adsorção do corante por B2 em função do tempo: (a) AOR , (b) AII e (c) VC ; dados aplicados ao modelo de PSO (d) AOR , (e) AII e (f) VC	69
Figura	5.11	Variação da estrutura de B2 em função da variação do pH.....	70
Figura	5.12	Estudo de pH de B2 em solução de corantes AOR , AII e VC	71
Figura	5.13	Adsorção de AOR por B2 com curvas de isothermas de Langmuir, Freundlich, Temkin e Sips.....	74
Figura	5.14	Relação entre R^2 e NMRS % utilizados para avaliação dos ajustes das isothermas não linearizadas e linearizadas aos dados obtidos experimentalmente pela adsorção de AOR por B2	74
Figura	5.15	Adsorção de AII por B2 com curvas de isothermas de Langmuir, Freundlich, Temkin e Sips.....	76
Figura	5.16	Relação entre R^2 e NMRS % utilizados para avaliação dos ajustes das isothermas não linearizadas e linearizadas aos dados obtidos experimentalmente pela adsorção de AII por B2	76
Figura	5.17	Adsorção de VC por B2 com curvas de isothermas de Langmuir, Freundlich, Temkin e Sips.....	78
Figura	5.18	Relação entre R^2 e NMRS % utilizados para avaliação dos ajustes das isothermas não linearizadas e linearizadas aos dados obtidos experimentalmente pela adsorção de VC por B2	78
Figura	5.19	Adsorção simultânea de AII e VC	79
Figura	5.20	Estudo de pH competitivo de AII e VC pelo adsorvente B2	80
Figura	5.21	Cinética de adsorção competitiva de AII e VC pelo adsorvente B2	81
Figura	5.22	Isoterma de adsorção competitiva de AII e VC pelo adsorvente B2	83
Figura	5.23	Isotermas de adsorção competitivas apresentadas individualmente: (a) adsorção do corante AII por B2 ; (b) adsorção do corante VC por B3	84
Figura	5.24	Modelo de Freundlich não linearizado aplicado aos dados experimentais da adsorção de AII por B2 em estudo competitivo.....	84

Figura	5.25	Síntese de adsorvente quaternizado empregando etilenodiamina.....	85
Figura	5.26	Adsorção de AOR por B3	86
Figura	5.27	Cinética de adsorção de AOR pelo adsorvente B3	87
Figura	5.28	Comparação entre os Estudos cinéticos de adsorção de AOR: (a) pelo adsorvente B2 ; e (b) pelo adsorvente B3	88
Figura	5.29	Estudo do pH de B3 em solução de corante AOR	88
Figura	5.30	Isoterma de adsorção de AOR por B3 com representações não lineares dos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Sips.....	89
Figura	5.31	Relação entre R^2 e NMRS % utilizados para avaliação dos ajustes das isotermas não linearizadas e linearizadas aos dados obtidos experimentalmente pela adsorção de VC por B2	90

LISTA DE TABELAS

Tabela	3.1	Classificação CI de acordo com a constituição química (EASTON, 1995).....	5
Tabela	3.2	Dados dos corantes empregados neste trabalho.....	8
Tabela	3.3	Taxa de fixação estimada para diferentes combinações corante/fibra (EASTON,1995).....	10
Tabela	3.4	Método de modificação química de biomassas vegetais (Adaptado de SHE, 2010).....	16
Tabela	3.5	Breve história da adsorção (DABROWSKI, 2001- Adaptado de Inglezakis e Pouloupoulos, 2007).....	19
Tabela	3.6	Classificação de materiais porosos de acordo com a dimensão dos poros (adaptado de IUPAC, 1985).....	26
Tabela	5.1	Análise elementar de C, H e N.....	59
Tabela	5.2	Dados obtidos pela análise do gráfico TG/DTG.....	60
Tabela	5.3	Parâmetros cinéticos da adsorção de AOR , AII e VC por B2	70
Tabela	5.4	Parâmetros das isotermas de adsorção de AOR em B2 , não linearizadas e linearizadas.....	74
Tabela	5.5	Parâmetros das isotermas de adsorção de AII em B2 , não linearizadas e linearizadas.....	76
Tabela	5.6	Parâmetros das isotermas de adsorção de VC em B2 , não linearizadas e linearizadas.....	78
Tabela	5.7	Parâmetros cinéticos da adsorção competitiva de AOR e AII por B2	82
Tabela	5.8	Parâmetros obtidos na cinética de adsorção de AOR pelo adsorvente B3	87
Tabela	5.9	Parâmetros das isotermas de adsorção de AOR em B3 , não linearizadas e linearizadas.....	89
Tabela	5.10	Materiais adsorventes listados na literatura e suas capacidades de adsorção para corante AOR	90
Tabela	5.11	Materiais adsorventes listados na literatura e suas capacidades de adsorção para corante AII	91
Tabela	5.12	Materiais adsorventes listados na literatura e suas capacidades de adsorção para corante VC (adaptado de Gusmão, 2011).....	91

LISTA DE ANEXOS

Anexo A	Varredura de soluções de AOR, AII e VC em diferentes valores de pH.....	105
Anexo B	Cinéticas e isothermas de Adsorção linearizadas.....	106

LISTA DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS

$1/n$	Reflete a intensidade da adsorção de acordo com o modelo de Freundlich
AII	Corante aniônico alaranjado II
AOR	Corante aniônico amarelo ouro remazol RNL
a_{12} a_{21}	} Constante de correlação empírica de Freundlich em sistema bisoluto
A_T	Constante de equilíbrio de ligação (L/g) do modelo de Temkin
b	Constante de Langmuir (mL/mg)
B	Bagaço mercerizado sem modificação química
$B1$ $B2$ $B3$ $B4$ $B5$	} Bagaços mercerizados quimicamente modificados
b_{11} b_{12} b_{21} b_{22}	} Constantes de correlação empírica de Freundlich em sistema bisoluto
b_F	Parâmetro de Freundlich equivalente a $1/n$
BNM	Bagaço não mercerizado sem modificação química
$BNMI$	Bagaço não mercerizado succinilado
B_T	Constante de Temkin relacionada à energia de adsorção (J/mol)
b_{Te}	Constante de Temkin
C_e	Concentração da fase líquida
DMF	N,N' - dimetilformamida
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
K	Constante termodinâmica de equilíbrio (adimensional)
K_1	Constante da taxa de adsorção do modelo de Pseudoprimeira ordem (min^{-1})
K_2	Constante da taxa de adsorção do modelo de Pseudossegunda ordem (min.g/mg)
K_F	Constante de Freundlich (adimensional)

K_L	Constante de Langmuir (mL/g)
M	Molaridade (mol/L)
n	Constante empírica de Freundlich e Sips
N	Número de parâmetros da isoterma
p	Número de pontos dos dados
P	Fator de interação de Langmuir estendido (adimensional)
PPO	Modelo Cinético de Pseudoprimera ordem
PSO	Modelo Cinético de Pseudossegunda ordem
q_e	Quantidade de adsorvato na fase sólida no equilíbrio (mg/g)
$Q_{máx}$	Quantidade adsorvida no equilíbrio de acordo com modelo de Langmuir (mg/g)
q_t	Quantidade de adsorvato na fase sólida em um tempo t (mg/g)
R_L	Fator de separação de Langmuir
rpm	Rotações por minuto
t	Tempo (min)
TETA	Trietilenotetramina
VC	Corante catiônico violeta cristal

Letras Gregas

η	Fator de interação de Langmuir estendido (adimensional)
--------	---

Subscrito

$calc$	Calculado
exp	Experimental
i	Componente i
j	Todos os componentes de uma mistura

1 INTRODUÇÃO

A contaminação dos recursos hídricos pode ser apontada como um dos grandes problemas tanto de países ricos quanto de países em desenvolvimento. Os rejeitos gerados pela indústria como os metais pesados, os corantes industriais e os compostos orgânicos são, em geral, compostos químicos altamente tóxicos ao solo, à água e ao homem (PAULINO, 2008). O descarte inapropriado destes materiais gera grande preocupação aos ambientalistas, uma vez que causam alterações nas condições naturais do meio onde são descartados. Dentre as indústrias responsáveis pela geração desses efluentes se destaca a indústria têxtil, que consome grande quantidade de água e de corantes sintéticos; e gera grandes volumes de efluentes ricos em matéria orgânica e ainda fortemente tingidos pelos corantes que não se fixaram à fibra dos tecidos. Essa contaminação é facilmente visualizada a olho nu mesmo em baixas concentrações devido à natureza do corante. O lançamento de tais efluentes dá cor e afeta o valor estético dos corpos d'água gerando interferência na penetração da luz solar no meio aquático e com isso retarda a fotossíntese, inibe o crescimento da biótica aquática e interfere na solubilidade de gases em corpos d'água. Além disso, descargas diretas dos efluentes urbanos e/ou águas residuais em ambientes naturais podem toxicidade e carcinogenicidade de acordo com o tipo de corantes sintéticos lançados (GARG *et al.*, 2004).

A fim de controlar o descarte de efluentes industriais e minimizar seus impactos ambientais, as legislações têm se tornado mais rígidas e, com isso, novos métodos de remoção desses contaminantes têm sido buscados. Dentre elas estão: os tratamentos biológicos, os processos com utilização de membrana de filtração, os processos de oxidação avançada, as técnicas eletroquímicas e os processos de adsorção utilizando novos materiais. A adsorção se destaca entre esses processos, pois tem sido considerada melhor que as outras técnicas em termos de custo, flexibilidade, facilidade de operação e porque não sofre influência da composição do efluente (toxicidade e degradabilidade). O carvão ativado é o adsorvente mais amplamente utilizado para esse fim, devido à sua grande área superficial, à sua estrutura microporosa e à sua grande capacidade de adsorção. Contudo o uso em grande escala de carvão ativado como adsorvente eleva o custo do processo tornando-o inviável. O custo da adsorção pode ser reduzido se o adsorvente utilizado for de baixo custo (FORGACS *et al.*, 2004).

Recentemente vários adsorventes de baixo custo derivados de resíduos agrícolas, industriais, subprodutos ou materiais naturais, têm sido investigados a fim de se obter

substitutos baratos e eficientes na remoção de cor das águas residuais, como alternativas ao carvão.

O bagaço de cana-de-açúcar figura entre um dos possíveis materiais de baixo custo a ser empregado, uma vez que é um rejeito da indústria sucro-alcooleira. A maior parte do bagaço gerado é utilizada na geração de vapor para produção de bioeletricidade nas indústrias (UNICA, 2008) o que torna as indústrias autossuficientes na produção de energia elétrica; outra parte é utilizada para fabricação de polpa e produtos do papel. Uma menor parte é descartada, o que pode gerar poluição, caso o rejeito seja queimado a céu aberto. Portanto é de interesse ambiental a utilização desse material, especialmente se levadas em consideração às características do bagaço de cana-de-açúcar, que tem como principal constituinte a celulose: um polímero capaz de sofrer modificações químicas em suas funções hidroxilas, que estão presentes em grandes quantidades na estrutura do bagaço, e assim produzir adsorventes derivados do bagaço.

Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo desenvolver adsorventes de produção simples e de baixo custo por meio de modificações químicas do bagaço, que fossem capazes de remover, simultaneamente, diferentes tipos de corantes empregados na indústria têxtil, além de estudar os mecanismos envolvidos nessa remoção.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Neste trabalho objetivou-se a síntese de adsorventes bifuncionalizados a partir de bagaços de cana-de-açúcar e o emprego dos mesmos em estudos completos de adsorção de corantes catiônicos e aniônicos isoladamente e estudos completos de adsorção competitiva empregando simultaneamente dois corantes de características distintas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- a) sintetizar e caracterizar os materiais adsorventes bifuncionalizados;
- b) estudar a adsorção dos corantes Amarelo Ouro Remazol (aniônico), Alaranjado II (aniônico) e Violeta Cristal (catiônico) isoladamente e simultaneamente pelos materiais adsorvente;
- c) estudar a cinética do processo e estabelecer as isotermas de adsorção de todos os estudos citados acima.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 OS CORANTES

Até o século XIX, todos os corantes empregados para diversos fins, como tingimento de tecidos ou do corpo, eram de origem natural, ou seja, eram obtidos da extração de vegetais, minerais, insetos e moluscos. Muitos dos corantes naturais utilizados ao longo da história ainda são utilizados, como, por exemplo, o índigo, descoberto pelos egípcios e que era extraído das plantas *Isatis tinctoria* e a *Indigofera tinctoria*. O uso de corantes artificiais iniciou-se em 1856 com William Henry Perkin, um químico inglês que sintetizou a mauveína, considerado o primeiro corante sintético produzido. A partir daí, deu-se início a produção de corantes sintéticos em grande escala, como, por exemplo, a produção de índigo por uma rota sintética, que utilizava a anilina como precursor (ROYER, 2008).

Inúmeros corantes artificiais foram desenvolvidos para suprir as necessidades de diferentes setores, que apresentam uma demanda grande e variada, pois eles são utilizados em indústrias de couro, papel, cosméticos, plásticos, alimentícia, automotiva, madeireira, de vernizes, solventes e tintas, farmacêutica, de saponáceos e detergentes e, principalmente, em indústrias têxteis (ROYER, 2008).

Somente na indústria têxtil, já estão catalogados mais de 8.000 corantes sintéticos, diversidade essa justificada pelos diferentes critérios que influenciam na escolha do corante: natureza da fibra têxtil, características estruturais do corante e da fibra, classificação e disponibilidade do corante para aplicação, propriedades de fixação, custo, dentre outros (GUARATINI e ZANONI, 1999).

Os corantes são compostos coloridos, solúveis no veículo de tingimento ou estampagem. São caracterizados por sua capacidade de absorver luz no espectro visível (400 a 700 nm) e por essa razão, parecem coloridos. São moléculas pequenas que compreendem dois componentes-chave: o grupo cromóforo, responsável pela cor, e os grupos funcionais, que se ligam às fibras do tecido. Podem ser citados os seguintes grupos responsáveis pela cor: p-quinona, o-quinona, azo, azoxi, nitro e nitroso. Existem ainda os grupos que auxiliam nas características dos corantes, dentre eles, os grupos auxocromos, que intensificam as cores e proporcionam qualidades tintoriais (grupos amino, amino substituídos, carboxílicos e hidroxílicos); grupos solubilizantes (grupos sulfônicos e aminas quaternárias) (KUNZ *et al.*, 2002).

3.1.1 Classificação dos corantes

Tendo em vista que corantes, pigmentos e branqueadores ópticos são compostos complexos, muitas vezes é impossível traduzi-los por uma fórmula química - alguns são misturas de vários compostos e outros não possuem estrutura química definida. Por esse motivo, a nomenclatura química usual raramente é usada, preferindo-se utilizar seus nomes comerciais (site da Associação Brasileira da Indústria Química – ABIQUIM). Para identificar um mesmo corante comercializado com diferentes nomes, utiliza-se o *Colour Index* (CI), publicação da *American Association of Textile Chemists and Colorists* e da *British Society of Dyers and Colorists*, que contém uma lista organizada de nomes e números para designar os diversos tipos de corantes (site da ABIQUIM e NEEDLES, 1986). A lista de classificação CI de acordo com a constituição química está apresentada na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Classificação CI de acordo com a constituição química (EASTON, 1995).

Classe química	Número de constituição CI	Classe química	Número de constituição CI
Nitroso	10000-10299	Indamina	49400-49699
Nitro	10300-10999	Indofenol	49700-49999
Monoazo	11000-19999	Azina	50000-50999
Diazo	20000-29999	Oxazina	51000-51999
Triazo	30000-34999	Tiazina	52000-52999
Poliazo	35000-36999	Sulfúrico	53000-54999
Azoico	37000-39999	Lactona	55000-55999
Estilbeno	40000-40799	Aminocetona	56000-56999
Carotenoide	40800-40999	Hidroxicetona	57000-57999
Difenilmetano	41000-41999	Antraquinona	58000-72999
Triarilmetano	42000-44999	Indigóide	73000-73999
Xanteno	45000-45999	Ftalocianina	74000-74999
Acridina	46000-46999	Natural	75000-75999
Quinolina	47000-47999	<i>Oxidation base</i>	76000-76999
Metino	48000-48999	Pigmentos inorgânicos	77000-77999
Tiazol	49000-49399		

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química, de acordo com o método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil ou ainda à aplicação a que se destinam (ALCÂNTARA e DALTIM, 1995; GUARATINI e ZANONI, 1999; NEEDLES, 1986).

De acordo com Needles (1986), as principais classes de corantes podem ser esquematizadas como apresentado abaixo:

- **Corantes que contém grupos funcionais aniônicos:** inclui os corantes ácidos, diretos, mordentes e reativos. Contém sais sódicos dos grupos funcionais sulfônicos e ácido carboxílico responsáveis pela solubilidade em água. A subclassificação dos corantes desses grupos depende da afinidade pela fibra e da presença ou não de grupos funcionais específicos.
 - **Corantes ácidos:** são grandes corantes que contém um ou mais grupos funcionais sulfônico ou ácido carboxílico. Esses corantes se fixam à fibra quando em soluções ácidas, uma vez que cargas positivas são produzidas na fibra e a solução ácida atua como uma força motriz para a difusão e migração do corante na fibra. Somente fibras que desenvolvem cargas positivas na presença de solução ácida, como lã, seda, nylon e certos tecidos sintéticos, podem ser facilmente tingida por corantes ácidos;
 - **Corantes diretos:** é uma classe especial de corantes que penetra rapidamente nas fibras celulósicas. Tem boa afinidade por essas fibras devido ao seu tamanho e ao seu formato. Ao contrário dos corantes ácidos, que são grandes e volumosos, os corantes diretos são longos e estreitos, o que permite que eles entrem na estrutura da celulose e interajam com ela. Os corantes diretos geralmente contêm um ou mais grupos azo conectando cromóforos aromáticos, criando, desse modo, uma molécula com cadeia em linha reta. Uma vez que o desenvolvimento de carga não é importante para a difusão de corantes diretos na celulose, esses corantes são, geralmente, utilizados em soluções básicas, as quais geram maiores estabilidade e intumescimento das fibras;
 - **Corantes mordentes:** são corantes ácidos que apresentam grupos capazes de reagir com sais de metal. Os corantes mordentes são feitos “sob medida” para quelar íons metálicos a fim de formar um forte complexo organometálico de solubilidade limitada e melhor capacidade de tingimento;

- **Corantes reativos:** geralmente apresentam a estrutura básica de um corante ácido, direto ou mordente, mas apresentam um grupo reativo adicional capaz de formar ligações covalentes com a fibra. A fibra deve apresentar uma reatividade razoável em relação ao grupo reativo do corante para que haja tingimento, o que limita o uso desses corantes às fibras como as celulósicas, as proteicas e ao nylon.
- **Corantes que contém grupos funcionais catiônicos:**
 - **Corantes básicos ou catiônicos:** são sais catiônicos coloridos derivados de aminas. Os cátions dos corantes básicos migram para as cargas negativas contidas nas fibras. Esses corantes devem ser utilizados em fibra celulósica, proteica, nylon, acrílico e fibras sintéticas especificamente modificadas. Embora esses corantes apresentem brilho e intensidade impressionantes, o tingimento costuma ser fraco. O uso de mordentes auxilia na melhora do tingimento.
- **Corantes que requerem reação química antes da aplicação:**
 - **Corantes vat:** são geralmente insolúveis em água e podem ser reduzidos quimicamente na presença de base para formar o corante solúvel que pode então ser utilizado na fibra;
 - **Corantes azoicos:** são formados *in situ* sobre o tecido por meio de uma reação de acoplamento entre um álcool aromático, uma amina ou um naftol (componentes de acoplamento) e um sal de diazônio (o componente diazo). O corante formado apresenta um grupo azo em sua estrutura;
 - **Corantes sulfurosos:** são complexas misturas reacionais de certos compostos aromáticos com polissulfitos de sódio. Apresentam baixo custo. São quimicamente reduzidos em presença de base antes da aplicação na fibra e são reoxidados após o tingimento da fibra, seja pelo oxigênio atmosférico, seja pela aplicação de um agente oxidante brando, como peróxido de hidrogênio.
- **Classes especiais de corantes:**
 - **Corantes dispersos:** são pequenas moléculas polares que podem ser empregadas para tingir fibras termoplásticas, assim como fibras de triacetato, nylon, poliéster e outras fibras sintéticas;

- **Corantes solventes:** são corantes especialmente formulados para aplicação em outros solventes que não a água;
- **Pigmentos:** não são corantes propriamente ditos. Devem ser incorporados à fibra durante a fiação ou fixado na sua superfície por meio de um polímero adesivo;
- **Corantes naturais:** são misturas complexas provenientes de fontes naturais. São classificadas de acordo com os critérios supracitados.

Neste estudo, foram empregados três corantes: alaranjado II, amarelo ouro remazol e violeta cristal, sendo os dois primeiros aniônicos e o terceiro catiônico.

Os corantes Alaranjado II (**AII**) e Amarelo Ouro Remazol RNL (**AOR**) são azocorantes ácidos e reativos. Apresentam baixa periculosidade, mas devem ser manuseados com cuidado. Atualmente, o uso de corantes reativos tem crescido rapidamente devido ao aumento no uso de fibras celulósicas e das limitações técnicas e econômicas do uso de outros corantes para essas fibras. Eles são solúveis em água e não são facilmente degradáveis, sendo assim podem permanecer no efluente mesmo depois de um tratamento amplo (O'NEILL *et al.*, 1999).

Já o corante Violeta Cristal (**VC**) é um corante triarilmetano básico potencialmente perigoso. O **VC** é nocivo por inalação, ingestão, através de contacto com a pele e também pode causar irritação ocular grave em seres humanos. Estudos mostram uma ligação entre a longa exposição a esse corante e cânceres. (AHMAD, 2009).

A tabela 3.2 apresenta algumas características dos corantes empregados nos estudos realizados para este trabalho.

Tabela 3.2: Dados dos corantes empregados neste trabalho.

Características	Alaranjado II	Amarelo Ouro Remazol	Violeta Cristal
Abreviação	AII	AOR	VC
Número de registro CAS*	15782-04-4	90597-79-8	64070-98-0
Nome CI	<i>Persian Orange</i>	<i>CI Reactive Orange 107</i>	<i>Crystal violet</i>
Número CI	15510		42555
$\lambda_{m\acute{a}x}$	486 nm	410 nm	584 nm
Fórmula química (sal)	$C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$	$C_{16}H_{16}N_4Na_2O_{10}S_3$	$C_{25}H_{30}ClN_3$
Massa molar (sal)	350,32 g/mol	566,49 g/mol	407,98 g/mol

*CAS = Chemical Abstract Service

3.1.2 O corante na indústria têxtil

A tecnologia moderna no tingimento de tecidos consiste de etapas que são escolhidas de acordo com a natureza da fibra têxtil, com suas características estruturais, com a classificação e com a disponibilidade do corante para aplicação, além das propriedades de fixação compatíveis com o destino do material a ser tingido, das considerações econômicas e muitas outras.

A fixação do corante à fibra é feita por intermédio de reações químicas, da simples “insolubilização” do corante ou de derivados gerados e ocorre, usualmente, em diferentes etapas durante a fase de montagem e fixação do corante à fibra. Entretanto, todo processo de tingimento envolve, como operação final, uma etapa de lavagem em banhos correntes para a retirada do excesso de corante original ou corante hidrolisado não fixado à fibra nas etapas precedentes (GUARATINI e ZANONI, 1999). Os despejos do tingimento de tecidos são variados devido aos diferentes tipos de corantes empregados e à maneira pela qual são aplicados: em geral, são volumosos, apresentam forte coloração e, alguns, podem ser tóxicos. Eles são danosos, pois apresentam altas taxas de sólidos suspensos, demanda química e bioquímica de oxigênio, calor, cor e acidez ou basicidade (AL-DEGS *et al.*, 2000)

A produção anual de corantes é superior a 7×10^5 toneladas e cerca de 2% dessa produção é descarregada em efluentes (ROBINSON, 2001). O total de corante consumido apenas em indústrias têxteis está acima de 10^7 kg/ano e uma porção significativa desse total não se adere ao tecido (Tabela 3.3); conseqüentemente enormes quantidades de corantes são descartados nos efluentes exclusivamente por efluentes industriais têxteis (CHOY *et al.*, 1999). Para alguns corantes, uma concentração tão baixa quanto uma parte por milhão pode conferir coloração à água (AL-DEGS *et al.*, 2000).

O lançamento direto desses efluentes causa danos aos corpos receptores, à sua biota e às populações que dele dependam. A coloração das águas, além de ser um problema estético, dificulta a penetração de luz, o que reduz a atividade fotossintética nos corpos receptores e, com isso, causa uma diminuição no desenvolvimento da biota aquática; além de diminuir a solubilidade de gases (GARG *et al.*, 2004) e aumentar a demanda química de oxigênio (DQO). Vários desses corantes são tóxicos e até carcinogênicos, o que causa um sério perigo para os organismos vivos aquáticos (CRINI, 2006; O'NEILL *et al.*, 1999; KAO *et al.*, 2001). Estudos têm mostrado que os azocorantes e seus subprodutos podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos (KUNZ *et al.*, 2002). Porém, mesmo corantes menos tóxicos, se não tratados devidamente, causam impacto evidente ao corpo hídrico. Dentre os danos causados pelo

contato humano com corpos d'água contendo corantes, podem ser citados: respiração curta e dificultada e sensação de queimação devido à inalação; náuseas, vômito, diarreia e gastrite se ingerido. A ingestão acidental de grandes quantidades pode produzir dores no tórax e abdome, fortes dores de cabeça, sudorese profusa, confusão mental, micção dolorosa e metemoglobinemia (GHOSH e BHATTACHARYYA, 2002).

Tabela 3.3: Taxa de fixação estimada para diferentes combinações corante/fibra (Adaptado de EASTON, 1995)

Classe de corante	Fibra	Taxa de fixação (%)	Perda no efluente (%)
Ácido	Poliamida	80-95	5-20
Básico	Acrílico	95-100	0-5
Direto	Celulose	70-95	5-30
Disperso	Poliéster	90-100	0-10
Mordente	Lã	90-98	2-10
Reativo	Celulose	50-90	10-50
Sulforoso	Celulose	60-90	10-40
Vat	Celulose	80-95	5-20

3.1.3 Padrões de lançamento para efluentes que apresentem cor

As Resoluções CONAMA n°357/2005 e CONAMA 430/2011 (BRASIL 2005 e 2011), que estabelecem os padrões de lançamento de efluentes nos corpos hídricos brasileiros não fixam valores máximos para o parâmetro cor. Entretanto estabelecem que o lançamento não pode modificar a característica original do corpo receptor, ou seja, visualmente não poderá haver alteração.

3.1.4 Processos de tratamentos de efluentes têxteis

Mesmo pequenas concentrações de corantes se tornam perceptíveis e causam impactos negativos sobre os corpos hídricos caso os efluentes dos processos de tingimento sejam lançados sem nenhuma forma de tratamento ou tratados inadequadamente. Há, portanto, a necessidade de tratamento da água residuária por meio de processos que podem ser físico-químicos ou biológicos.

Atualmente, os principais métodos utilizados para o tratamento de efluentes contendo corantes têxteis são os processos físico-químicos, como coagulação, floculação e decantação, adsorção em carvão ativado e os processos biológicos, dos quais os lodos ativados são os mais aplicados (KUNZ *et al.*, 2002).

Os processos de tratamento de efluentes baseados em coagulação-floculação e decantação apresentam uma elevada eficiência na remoção de material particulado e em suspensão coloidal. A remoção de cor, entretanto, não atinge níveis considerados aceitáveis para lançamento e, por isso, processos de adsorção são utilizados como tratamento complementar (AL-DEGS *et al.*, 2007). O carvão ativado, adsorvente mais amplamente utilizado, é eficiente na remoção de uma extensa variedade de classes de corantes, porém, apresenta como principal desvantagem o alto custo. Processos de separação por membranas aparecem como uma alternativa eficiente à adsorção, mas também tem seu uso limitado pelo custo.

Os métodos tradicionais têm em comum o fato de serem não destrutivos e de necessitarem de uma destinação final dos lodos, no caso dos tratamentos físico-químicos, ou dos permeados, no caso de tratamento por membranas (AL-DEGS *et al.*, 2000).

Entre os processos destrutivos, os sistemas biológicos são os mais utilizados, em função, especialmente, do custo mais acessível e da facilidade de implantação. Em indústrias têxteis de médio e grande portes os processos de tratamento são normalmente baseados em sistemas físico-químicos, seguidos de tratamento biológico por lodos ativados. Este tipo de sistema apresenta eficiências altas, permitindo a remoção de aproximadamente 80% da carga de corantes. Contudo, suas aplicações são muitas vezes restritas devido à composição do efluente (toxicidade de compostos químicos presentes no efluente para os micro-organismos), do volume de lodo produzido (BHATTACHARYYA e SARMA, 2003) e também da baixa degradabilidade de alguns corantes (KUMAR *et al.*, 1998).

Técnicas como oxidação avançada e osmose reversa têm sido usadas na remoção de corantes têxteis com alguma eficiência (ROBINSON, 2001; FORGACS *et al.*, 2004), mas o uso desses métodos é restrito devido ao alto custo operacional (CRINI, 2006).

3.2 O BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Diversos estudos têm sido realizados a fim de encontrar uma finalidade para resíduos agroindustriais renováveis (CRINI, 2006; FARINELLA *et al.*, 2008; NIGAM *et al.*, 2000), dentre eles, empregando o bagaço de cana-de-açúcar (GUPTA e ALI, 2000; GURGEL *et al.*, 2008; GURGEL *et al.*, 2009b; KARNITZ JÚNIOR *et al.*, 2007; PEREIRA *et al.*, 2009).

O emprego do bagaço de cana mostra-se viável por se tratar de um material renovável e biodegradável, e também devido à sua estrutura química que contém moléculas ricas em grupos hidroxilas que podem sofrer variados tipos de modificações químicas para produção de novos materiais. Além disso, o bagaço de cana se encaixa nas características dos

adsorventes alternativos já estudados, pois se trata de um subproduto da indústria agrícola, requer poucos requisitos de processamento e é um material de baixo custo.

O bagaço de cana-de-açúcar é o principal resíduo gerado na atividade sucro-alcooleira. No Brasil, de acordo com a Companhia Nacional de Abastecimento – CONAB – a área cultivada com cana-de-açúcar que será colhida e destinada à atividade sucroalcooleira na safra 2012/2013 está estimada em 8.567,2 mil hectares com uma produção estimada de 602,2 toneladas de cana moída (BRASIL, 2012), sendo assim, cerca de 169 toneladas de bagaço serão produzidos, uma vez que cada tonelada de cana gera cerca de 280 kg de bagaço (GURGEL, 2007). Parte desse bagaço é utilizada na geração de vapor que é, então, empregado para produção de energia para as indústrias de açúcar e álcool. Adicionalmente, é usado como matéria-prima na fabricação de polpa celulósica, e produtos de papel, além de substâncias químicas como pentoses.

Estudos anteriores que empregaram bagaço como matéria prima para síntese de adsorventes justificavam sua escolha devido à sua grande disponibilidade, tendo em vista que se tratava de um rejeito agrícola. Contudo, um novo emprego para o bagaço e a palha, não só da cana de açúcar, mas de qualquer biomassa rica em lignocelulose, tem ganhado destaque nos últimos anos: a síntese de etanol lignocelulósico, também chamado bioetanol ou etanol de segunda geração (E2G). A grande importância do E2G é que ele permitiria a produção de etanol com maior produtividade em uma mesma área cultivada e também a sua produção em qualquer local em que houvesse disponibilidade de resíduo lignocelulósico, o que expandiria a possibilidade de produzir etanol, inclusive em regiões onde não é possível obter as matérias-primas tradicionais para a síntese de álcool de primeira geração (cana-de-açúcar, milho e beterraba), devido à inaptidão das características climáticas e do solo.

Caso a produção desse tipo de etanol se confirme e passe a se tornar rotineira, o bagaço de cana-de-açúcar poderá se tornar escasso e não mais uma fonte de matéria-prima de grande disponibilidade e baixo custo.

3.2.1 Composição química da parede celular vegetal e do bagaço de cana-de-açúcar

3.2.1.1 A parede celular vegetal

A parede celular vegetal é formada pela parede celular primária, que consiste quimicamente de celulose, hemiceluloses e outros polissacarídeos; e a parede celular secundária que é formada pelos mesmos componentes, sendo a hemicelulose menos

importante nela. As hemiceluloses são como as celuloses, mas não são formadas por glicose, mas por outros açúcares (CUTTER, 1986).

A celulose é um polímero de glicose precisamente definido. É composto por 8000 a 15000 monômeros ligados por ligações β -1,4 e apresentam comprimento que vai de 0,25 a 0,5 μ m. Esse tipo de ligação produz um polímero plano em fita, e isso permite a formação interna de ligações de hidrogênio que estabilizam a molécula. As moléculas podem se posicionar paralelamente umas ao lado das outras e formar mais ligações de hidrogênio entre elas, cristalizando e produzindo agregados chamados microfibrilas. Cada microfibrila contém de 40 a 70 cadeias; todas posicionadas lado a lado. (MAUSETH, 1988). Os espaços entre as moléculas menos regularmente organizadas nas microfibrilas são preenchidos com água, substâncias pécnicas, hemiceluloses e, nas paredes secundárias, lignina e cutina (CUTTER, 1986).

Apenas superada pela celulose como o mais abundante composto orgânico da Terra (RAVEN *et al.*, 2001), a lignina é uma denominação para uma macromolécula de origem fenilpropanoídica de unidade constitucional básica C_6C_3 , distribuída amplamente entre os vegetais superiores (LEWIS *et al.*, 1998). Sua estrutura não é completamente entendida. Ela não é um carboidrato, mas um polímero feito de unidades dos derivados do fenilpropano (CUTTER, 1986). Origina-se de três precursores primários: alcoóis p-cumarílico, coniferílico e sinapílico (Figura 3.1) por meio de oxidação desidrogenativa (WHETTEN *et al.*, 1998). A quantidade de cada monômero difere significativamente de acordo com a espécie, o órgão vegetal, o tecido vegetal e até mesmo em frações distintas da parede celular. A lignina é importante por conferir à parede celular resistência à compressão e rigidez, além de estar relacionada à redução da permeabilidade e à proteção da planta contra micro-organismos, uma vez que se trata de um composto essencialmente fenólico (RAVEN *et al.*, 2001; WIEDENHOEFT, 2010).

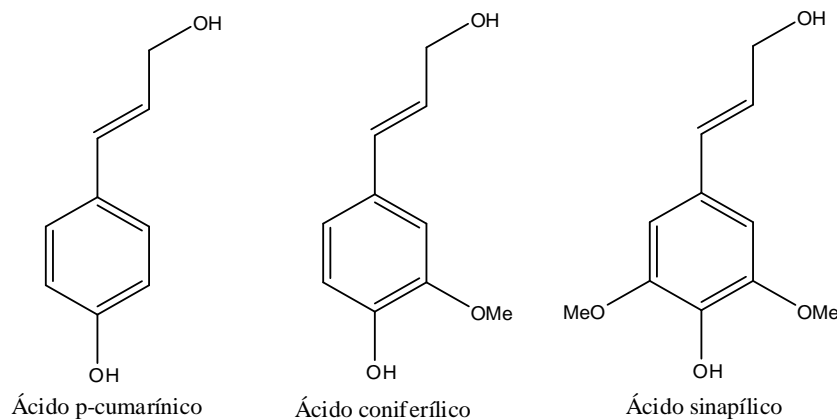


Figura 3.1. Estruturas moleculares dos precursores majoritários da lignina

3.2.1.2 O bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço de cana é o subproduto fibroso resultante da moagem da cana-de-açúcar. é produzido em grande quantidade em indústrias de açúcar e de álcool. O bagaço é composto, principalmente, de celulose (Figura 3.2), de hemicelulose (ou polioses) e de lignina, nas proporções aproximadas de 50, 27 e 23%, respectivamente (CARRASCHI *et al.*, 1996). Entretanto a composição pode variar de acordo com diversos fatores, dentre eles, o tipo de cana, o tipo de solo, as técnicas de colheita e até o manuseio (GURGEL *et al.*, 2009a; PEREIRA *et al.*, 2009).

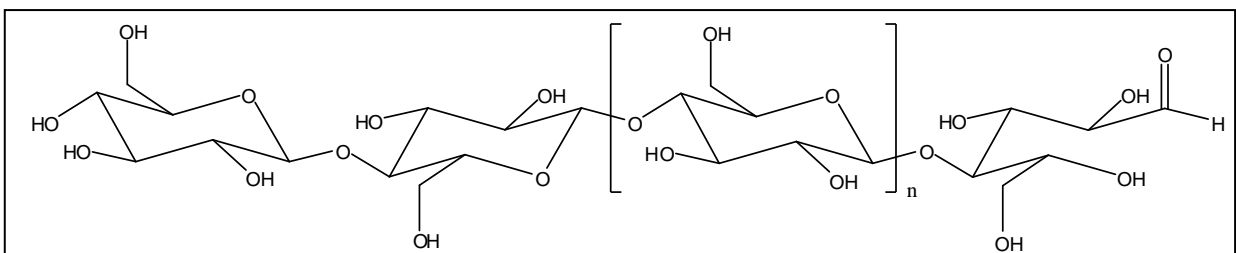


Figura 3.2: Esquema representativo da molécula de celulose, componente majoritário na estrutura do bagaço de cana-de-açúcar (adaptado de KLEMM *et al.*, 2005)

3.2.2 A mercerização do bagaço de cana

O pré-tratamento de rejeitos de plantas pode extrair compostos orgânicos e aumentar sua capacidade adsorptiva. Os métodos de pré-tratamento usam diferentes tipos de agentes modificadores como soluções básicas (hidróxidos de sódio ou de cálcio, carbonato de sódio), soluções ácidas orgânicas ou minerais (ácidos clorídrico, nítrico, sulfúrico, tartárico, cítrico, tioglicólico), compostos orgânicos (etilenodiamina, formaldeído, epícloridrina, metanol), agentes oxidantes (peróxido de hidrogênio), entre outros, com o propósito de remover compostos orgânicos solúveis, eliminar coloração das soluções aquosas e aumentar o poder de adsorção (NGAH e HANAFIAH, 2008).

A mercerização é o processo de tratamento da fibra celulósica com soluções aquosas de hidróxido de sódio (ASS *et al.*, 2006) que melhora a resistência das fibras, aumenta a sua área específica e torna os grupos hidroxila da celulose mais acessíveis por meio da conversão da celulose nativa (celulose I) em celulose recristalizada (celulose II) (Figura 3.3). Esse pré-tratamento se mostrou capaz de melhorar o rendimento das modificações químicas a que o bagaço de cana foi submetido.

A maior disponibilidade dos grupos hidroxila na celulose II pode ser justificado pela sua estrutura, quando comparada à da celulose I. Na figura 3.3 estão representadas

esquemáticamente as estruturas de ambas. Na celulose I há duas ligações de hidrogênio intramoleculares, O(2)–O(6) e O(3)H–O(5), que enrijecem a cadeia; e duas ligações de hidrogênio intramoleculares do tipo O(3)–O(6')H e O(3')–O(6)H. Já a estrutura da celulose II apresenta apenas uma ligação intramolecular, O(3)H–O(5), por essa razão é menos rígida que a molécula de celulose I, o que torna as hidroxilas mais disponíveis; quanto às ligações intermoleculares da celulose II, há também duas: O(2)–O(6')H e O(2')–O(6)H (GURGEL, 2007; OH, 2005).

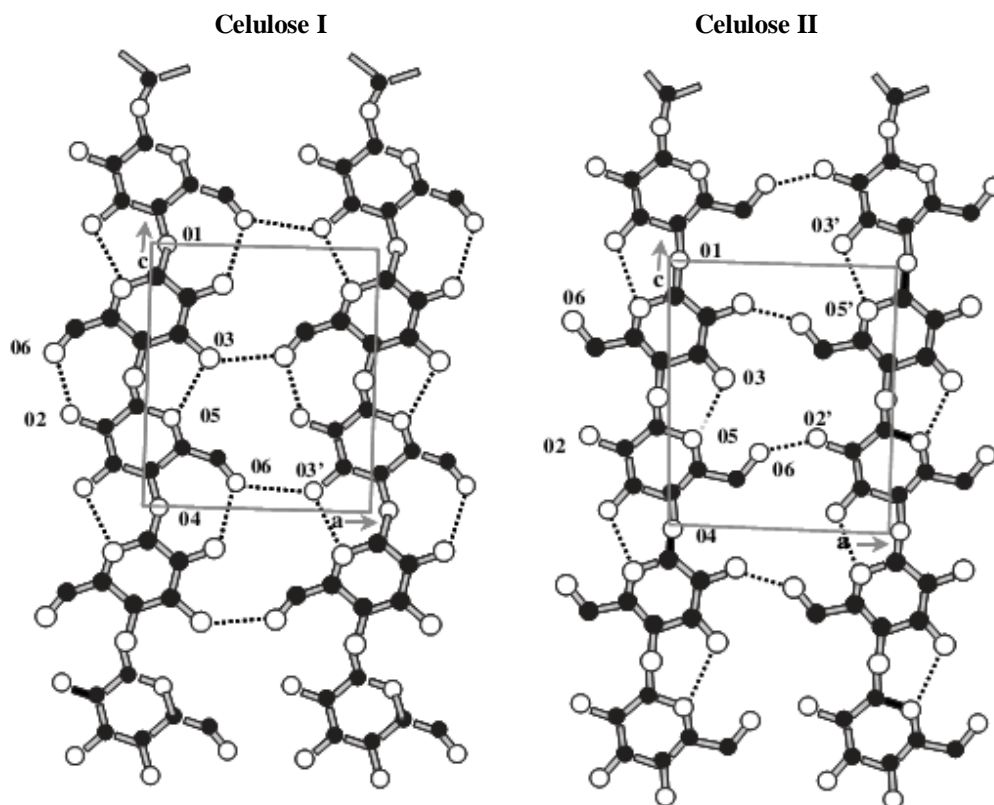


Figura 3.3: Representação das celulosas I e II e das interações intra e intermoleculares presentes em suas estruturas (Adaptado de OH, 2005).

3.2.3 Modificação química do bagaço de cana-de-açúcar

Moléculas de celulose (O'CONNELL *et al.*, 2008; SHE *et al.*, 2010), hemiceluloses (SUN *et al.*, 2003) e ligninas (XIAO *et al.*, 2001) presentes na estrutura do bagaço podem, por intermédio de suas hidroxilas (primárias e secundárias), reagir quimicamente para produção de novos materiais que apresentem novas características (Figura 3.4). Isso ocorre por meio de esterificações, eterificações, halogenações, oxidações e polimerizações das hidroxilas, possibilitando a aquisição de diversas propriedades novas. Algumas modificações que podem ser realizadas em biomassa vegetal estão apresentadas na Tabela 3.4.

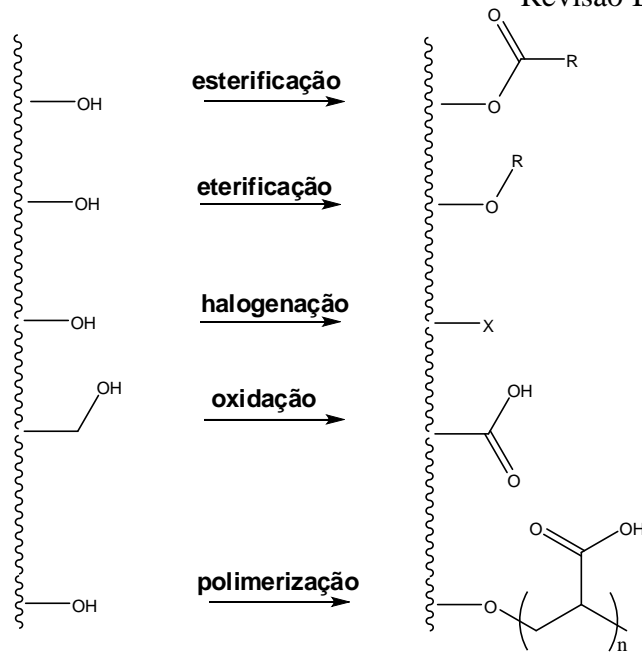
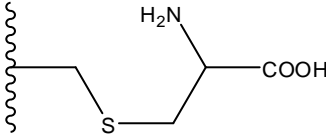
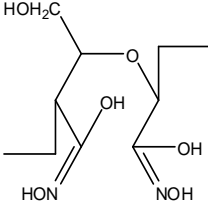
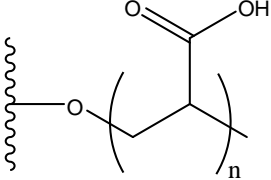


Figura 3.4: Representação simplificada das reações de modificação realizadas em biomassa vegetal

Tabela 3.4: Método de modificação química de biomassas vegetais (Adaptado de SHE, 2010)

Materiais	Substância química reagente	Biomassa modificada	Referência
Reações de Esterificação			
Polpa de madeira	Ácido succínico		LARSSON <i>et al.</i> , 1999
Polpa de madeira	Ácido cítrico		KLINKE <i>et al.</i> , 2004
Reações de Eterificação			
Celulose	Epícloridrina Poliamina		OLSSON e HAGERDAL, 1996
Serragem de madeira	Acrilonitrila NH ₂ OH		KARIMI <i>et al.</i> , 2006.

Continua

Materiais	Substância química reagente	Biomassa modificada	Referência
Reação de Halogenação			
Pó de celulose	Cloreto de Tionila Cisteína		SANCHEZ <i>et al.</i> , 2004
Reação de Oxidação			
Pó de celulose	Metaperiodato sódico		BAYER <i>et al.</i> , 1998
Reação de Polimerização			
Serragem	Ácido acrílico		GAEY <i>et al.</i> , 2000

3.2.4 O bagaço de cana como adsorvente

O bagaço de cana-de-açúcar tem sido empregado em estudos de capacidade adsortiva tanto em sua forma “*in natura*” (sem modificação química), quanto modificado por meio de diferentes processos: Garg e colaboradores (2008) estudaram a capacidade adsortiva de bagaço não modificado; Orlando e colaboradores (2002) empregaram radiações em micro-ondas; Hassan e El-Wakil (2002) modificaram o bagaço de cana utilizando acrilonitrila.

O Laboratório de Química Orgânica e Ambiental (LQOA) da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP) realizou diversos estudos empregando o bagaço de cana-de-açúcar como adsorventes e os estudos comprovaram a sua capacidade de produzir suportes com diferentes propriedades e capacidades variáveis de adsorção, comprovaram também que a modificação química da estrutura do bagaço aumenta significativamente a sua capacidade adsortiva, tornando a adsorção mais eficiente quantitativamente.

Os bagaços preparados no LQOA foram empregados com sucesso para remoção de metais pesados e oxiânions de soluções aquosas (GURGEL 2007; GURGEL *et al.*, 2008,

2009a, 2009b; KARNITZ JÚNIOR, 2007; KARNITZ JÚNIOR *et al.*, 2007), em efluente de galvanoplastia (PEREIRA *et al.*, 2009) e para remoção de corantes (GUSMÃO, 2011).

3.2.5 Materiais adsorventes bifuncionalizados

A busca por materiais bifuncionalizados está relacionada à sua capacidade de adsorção de adsorvatos com características distintas, sejam corantes de classificação/características diferente, sejam metais com cargas diferentes. A maioria dos estudos na literatura apresentam resultados para adsorções de metais ou catiônicos ou aniônicos; e corantes de um mesmo grupo como corantes reativos, corantes básicos ou corantes ácidos. Mall e colaboradores, (2006) e Treviño-Cordero e colaboradores (2013) relatam adsorventes produzidos a partir de biomassa com capacidade adsorvativa para remoção simultânea de corantes aniônicos e catiônicos. Raros são os estudos que justificam a capacidade dos adsorventes por meio de sua estrutura química bifuncionalizada. Pode-se citar Marshal e Wartelle (2006) que produziram uma estrutura que contém, simultaneamente, grupos ácidos carboxílicos e grupos amônio quaternários que tornam esse adsorvente capaz de captar tanto cromatos (CrO_4^{2-}) quanto cobre (Cu^{2+}), mas não apresentam estudo de adsorção simultânea.

3.3 ADSORÇÃO

O primeiro uso conhecido da adsorção se deu em 3750 a.C. por egípcios e sumérios, os quais usaram carvão para redução de cobre, zinco e minérios finos para a manufatura de bronze. Por volta de 1550 a.C., os egípcios aplicaram carvão com propósitos medicinais; ao passo que em 460 a.C., Hipócrates e Plínio introduziram o uso de carvão para tratamento de uma ampla gama de infecções. Por volta da mesma época, fenícios usaram filtros de carvão para tratamento de água para consumo. Esse deve ter sido o primeiro uso de adsorção com propósitos ambientais (INGLEZAKIS e POULOPOULOS, 2007).

Em 157 a.C., Galeno introduziu o uso do carbono de origem vegetal e animal para tratamento de uma ampla gama de situações. Essas aplicações iniciais da adsorção eram baseadas em intuição e não em um estudo sistemático. Foi em 1773 que Scheele fez a primeira observação quantitativa relacionada à adsorção, enquanto F. Fontana, em 1777 relatou seus experimentos de captação de gases em carvão e argilas. Contudo, a aplicação moderna da adsorção é atribuída a Lowitz, o qual utilizou carvão para a descoloração de uma solução de ácido tartárico em 1788 (INGLEZAKIS e POULOPOULOS, 2007).

O estudo sistemático seguinte foi publicado por Saussure em 1814. Ele concluiu que todos os tipos de gases podem ser capturados por certas substâncias porosas e que esse processo é acompanhado por alteração de calor (DABROWSKI, 2001).

Pode-se dizer que uma das aplicações mais vitais da adsorção foi durante a Primeira Grande Guerra, quando foram criadas as máscaras de gás (a princípio utilizando sílica gel e, posteriormente, carvão ativado). Outro importante papel foi durante a Segunda Grande Guerra, pois foi a utilização da sílica gel que permitiu manter a penicilina seca e preveniu que a umidade enferrujasse os equipamentos militares (GUELFY e SCHEER, 2007).

As primeiras aplicações industriais da adsorção aconteceram também durante a Primeira Grande Guerra, na década de 1920, servindo para a remoção de álcool e benzeno de correntes gasosas (desenvolvido pela Bayer AG, Alemanha) e para a recuperação de etano e hidrocarbonetos pesados do gás natural (desenvolvido pela *Union Carbide Co.*, EUA) (GUELFY e SCHEER, 2007). Provavelmente, a utilização mais comum tenha sido o uso de colunas com material hidrofílico (como a sílica gel) para retirar traços de umidade de correntes. Além desses, há processos semelhantes, como a retirada de compostos sulfurados (H_2S e mercaptanas) de correntes de gás natural e de poluentes orgânicos da água (RUTHVEN, 1984). Como os materiais adsorvidos nestes casos estão em baixa concentração, não têm valor agregado e normalmente não são recuperados, estes processos são chamados de purificação (SCHEER, 2002). Na tabela 3.5, a história da adsorção é resumidamente apresentada.

Tabela 3.5: Breve história da adsorção (DABROWSKI, 2001-Adaptado de Inglezakis e Pouloupoulos, 2007)

Cientistas	Importantes Descobertas	Ano
C.W. Scheelle, F. Fontana	Experimentos de captação de gases em carvões e argilas	1773 - 1777
T. Lowitz	Descoloração de ácido tartárico usando carvão	1776-1778
D. M. Kehl	Aplicação de carbonos de origem animal para remoção de cor do açúcar. A indústria açucareira inglesa usou carvão como agente descolorante em 1794	1793
T. de Saussure	Estudos sistemáticos da adsorção. Ele descobriu a característica exotérmica da adsorção	1814
H. Kayser	Introduzido o termo “adsorption”	1881
Van Bemmelen H. Freundlich	A equação de Freundlich foi inicialmente proposta por Van Bemmelen e popularizada por Freundlich	1888

Continua

Cientistas	Importantes Descobertas	Ano
M. S. Tswett	Descoberta a adsorção seletiva. Ele usou o termo e a tecnologia de “ <i>column solid-liquid adsorption chromatography</i> ”	1903
J. Dewar	Descoberta a adsorção seletiva de oxigênio de uma mistura com nitrogênio, durante a captação de ar por carvão	1904
W. A. Zelinsky	Adaptado o uso de carvão ativado como um meio adsorvente em máscaras de gás para uso na Primeira Grande Guerra	1915
I. Langmuir	Criado o conceito de adsorção em monocamada. Recebeu o Prêmio Nobel de Química em 1932	1918
S. Brunauer, P. H. Emmet E. Teller	Um marco no desenvolvimento da ciência de adsorção foi a equação de isoterma em multicamada, nomeadas B.E.T.	1938
A. J. P. Martin B. L. M. Synge	Introduzida a prática laboratorial de separação cromatográfica sólido-líquido, tanto em coluna quanto planar	1941
R. M. Barrer D. W. Breck	Inventado o método de síntese de zeólitas. No mesmo ano, a <i>North-American Linde Company</i> começou a produção de zeólitas sintéticas em escala comercial	1956

Os processos que utilizam a adsorção para a separação de uma mistura em diferentes correntes tiveram um maior desenvolvimento ainda mais recentemente, na década de 1950, como o processo Arosorb para recuperação de hidrocarbonetos. Esses processos tiveram um grande desenvolvimento durante a década de 1970, causando uma alta nos preços do petróleo e fazendo com que algumas aplicações da destilação se tornassem inviáveis (RUTHVEN, 1984).

A adsorção é capaz de realizar separações que seriam impossíveis ou impraticáveis por técnicas convencionais, como destilação, absorção (gás-líquido) e até mesmo em sistemas de membrana. A adsorção encontrou recentemente aplicação na resolução de problemas ambientais, atendendo a requisitos de qualidade rigorosos. Aplicações importantes da adsorção estão relacionadas à purificação, mas essa utilização representa uma pequena fração dos usos da adsorção. A mais simples e mais ampla aplicação é o tratamento de águas residuais (KNAEBEL, 2009).

3.3.1 O processo de adsorção

O termo “sorção” é usado para descrever todo tipo de captura de substância em superfícies externas de sólidos. Dependendo do tipo de ligação envolvida, a sorção pode ser classificada de acordo com as definições abaixo (INGLEZAKIS e POULOPOULOS, 2007).

- **Sorção física ou fisiossorção:** não é observada troca de elétrons. Atrações intermoleculares se estabelecem entre sítios com energias favoráveis e independem das propriedades eletrônicas das moléculas envolvidas. A fisiossorção é caracterizada por energias de interação comparáveis a calores de vaporização (condensação). O adsorvato é mantido na superfície por forças de van der Waals relativamente fracas e múltiplas camadas podem ser formadas com aproximadamente o mesmo calor de adsorção. O calor de adsorção da fisiossorção é de poucas quilocalorias por mol e, por consequência, esse tipo de adsorção é estável somente até 150 °C.
- **Sorção química ou quimissorção:** envolve troca de elétrons entre sítios específicos de superfícies e moléculas do soluto; como resultado ligações químicas são formadas. A quimissorção é caracterizada por energias de interação superfície-adsorvato comparáveis às forças de ligações químicas (dezenas de kcal/mol) e consequentemente é mais forte e mais estável às altas temperaturas que a fisiossorção. Geralmente, apenas uma camada de adsorvato pode ser adsorvida.
- **Sorção eletrostática ou troca iônica:** é um termo reservado para forças de atração de Coulomb entre íons e grupos funcionais carregados.

O termo “adsorção” inclui a captação de componentes gasosos e líquidos de misturas pelas superfícies externas e/ou internas de substâncias porosas. Na engenharia química, é denominado adsorção o processo de separação durante o qual componentes específicos de uma fase de fluido é transferida para a superfície de um sólido adsorvente (McCABE et al., 1993).

A adsorção pode ocorrer em mono ou multicamadas, sendo que na adsorção monocamada todas as moléculas adsorvidas estão em contato com a superfície do adsorvente e na multicamada o adsorvente acomoda mais que uma camada de moléculas de adsorvato, assim, nem todas as moléculas adsorvidas estarão em contato direto com a camada superficial (IUPAC, 1985).

3.3.2 Etapas de adsorção

O processo de adsorção é um processo cinético que envolve uma série de mecanismos de transferência de massa (McKAY e AL DURI, 1987):

1. transporte das moléculas de adsorvato da fase líquida para a camada limite que circunda o adsorvente. Este mecanismo de transporte pode ocorrer por processos de difusão ou por advecção;
2. transporte do adsorvato por difusão molecular da camada limite até a superfície externa do adsorvente (mecanismo de transferência externa de massa);
3. uma vez que o adsorvato tenha ultrapassado a camada limite que circunda o adsorvente, o seu transporte passa a ocorrer em seu interior.;
4. após o encontro de um sítio de adsorção vazio por um adsorvato, o processo de adsorção propriamente dito é realizado, ou seja, é efetuada a ligação entre o adsorvente e o adsorvato. O processo de adsorção física ou química é muito rápido.

A primeira etapa pode ser afetada pela concentração do adsorvato, assim, um aumento da concentração pode acelerar a difusão para a superfície do adsorvente.

A segunda etapa da adsorção é dependente da natureza das moléculas do adsorvato e, a terceira etapa é geralmente considerada a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos. Deve-se considerar, contudo, que em situações em que se tem um adsorvato volumoso, a terceira etapa pode não ser a determinante, e sim a segunda, uma vez que o transporte interno de massa não será significativo.

3.3.3 Estudos cinéticos

Quando um material adsorvente é colocado em solução aquosa, o equilíbrio entre adsorvente e adsorvato não é imediato, pois as moléculas do adsorvato precisam ser transportadas dessa solução aquosa para a superfície externa do material adsorvente e, a partir daí, ao longo dos poros até sua superfície interna. O desenvolvimento de modelos matemáticos para a descrição da cinética do processo de adsorção parte das seguintes hipóteses (ALÉM SOBRINHO e FERREIRA FILHO, 1997):

1. o processo de adsorção ocorre sob condições isotérmicas e é um processo reversível;
2. os mecanismos de transferência de massa na camada limite que circunda o adsorvente e, em seu interior, podem ser descritos como processos difusivos;

3. a etapa de adsorção propriamente dita é mais rápida do que os mecanismos de transporte interparticular e intraparticular;
4. a partícula do adsorvente é esférica e isotrópica;
5. Assume-se que a fase líquida em torno do adsorvente é completamente misturada.

A otimização das condições experimentais como, por exemplo, o ajuste da concentração do adsorvato, da concentração do adsorvente, do pH, da agitação ou do fluxo, a área superficial, a massa específica, a porosidade, o diâmetro da partícula e uma preparação adequada da matriz e da superfície de adsorção, auxiliam num melhor processo de adsorção.

O sistema adsorvedor pode apresentar dois diferentes comportamentos: o que possui o meio adsorvedor em suspensão na fase líquida, como o sistema em batelada; e o que possui esse meio fixo, como os que apresentam leitos. Para adsorventes que possuem diâmetro reduzido, como o bagaço de cana-de-açúcar apresentado neste trabalho, são empregados sistemas que utilizam o adsorvente suspenso na fase líquida.

Diversos modelos cinéticos podem ser utilizados para descrever a adsorção de um adsorvato sobre um adsorvente. Dois modelos simples, aos quais estudos de adsorção se aplicam bem, são o modelo de pseudoprimeira ordem (PPO) ou modelo de Lagergren e de pseudossegunda ordem (PSO). Esses modelos consideram que a diferença entre a concentração da fase sólida em qualquer tempo e a concentração da fase sólida no equilíbrio, é a força motriz da adsorção, e a taxa de adsorção global ou é proporcional à força motriz, no caso da equação de PPO, ou é o quadrado da força motriz, para o modelo de PSO. Esses modelos consideram, ainda, que a adsorção é um processo de “falsa” (pseudo) ordem de reação química e a taxa de adsorção pode ser determinada pelas equações de reação de primeira ordem e de segunda ordem, respectivamente.

3.3.3.1 Modelo Pseudoprimeira Ordem

O modelo de PPO assume que a taxa de variação da captação do soluto com o tempo é diretamente proporcional à diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida em qualquer tempo. É uma análise simples da cinética de adsorção descrito da seguinte forma:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (3.1)$$

Na equação, q_e (mol/g) é a concentração de adsorvato no equilíbrio, q_t (mol/g) é a concentração de adsorvato na fase sólida em um determinado tempo, t (min) é o tempo e K_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade de reação de **PPO**.

A equação de Lagergren é obtida integrando-se a equação 3.1 e é a mais utilizada em processos de adsorção.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (3.2)$$

Se este modelo se ajusta aos dados, um gráfico $\ln(q_e - q_t)$ versus t deve fornecer uma reta com coeficiente angular $-K_1$ e coeficiente linear $\ln q_e$.

3.3.3.2 Modelo Pseudosegunda Ordem

O modelo de PSO considera que a taxa de variação da captação do soluto com o tempo é diretamente proporcional ao quadrado da diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida em qualquer tempo. Pode ser representado pela equação:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (3.3)$$

em que K_2 é a constante da taxa de adsorção de **PSO** (min.g/mg).

O ajuste do modelo aos dados experimentais, de acordo com a equação 3.4, indica a adequabilidade deste modelo aos dados experimentais. A equação (3.4) obtida a partir da equação diferencial 3.3 e na forma linearizada é descrita por:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.4)$$

Se a cinética de **PSO** é aplicável, um gráfico (t/q) versus t , deve mostrar uma relação linear, com coeficiente linear $(1/(K_2 q_e^2))$ e coeficiente angular $(1/q_e)$. O valor da constante K_2 é obtido através do coeficiente linear da reta (ÖZACAR e SENGIL, 2003).

A aplicabilidade dos modelos cinéticos é feita pela análise gráfica; pela avaliação dos dados e pela análise do coeficiente de correlação da reta (R^2), cujo valor deverá ficar próximo a 1 para que o do modelo cinético aos dados experimentais seja satisfatório (YANG *et al.*, 2005).

3.3.4 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção fornecem informações sobre como o adsorvente efetivamente adsorverá as impurezas presentes e se a purificação desejada poderá ser obtida. Além disso, pode-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 e na remoção de um contaminante específico durante o tratamento de efluentes (ROOSTAEI e TEZE, 2004).

São descritas por equações matemáticas que evidenciam as relações entre a quantidade de um determinado elemento adsorvido e sua quantidade remanescente na solução em equilíbrio. As isotermas representam uma relação termodinâmica de equilíbrio entre as fases fluida e sólida do sistema a uma determinada temperatura e pH. Desta forma, o processo de adsorção pode ser avaliado quantitativamente por meio das isotermas (SENA, 2005).

A *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)*, em recomendação de 1984, demonstra seis tipos de isotermas de fisiossorção (Figura 3.5) produzidas por sistemas gás/sólido que são apresentadas a seguir.

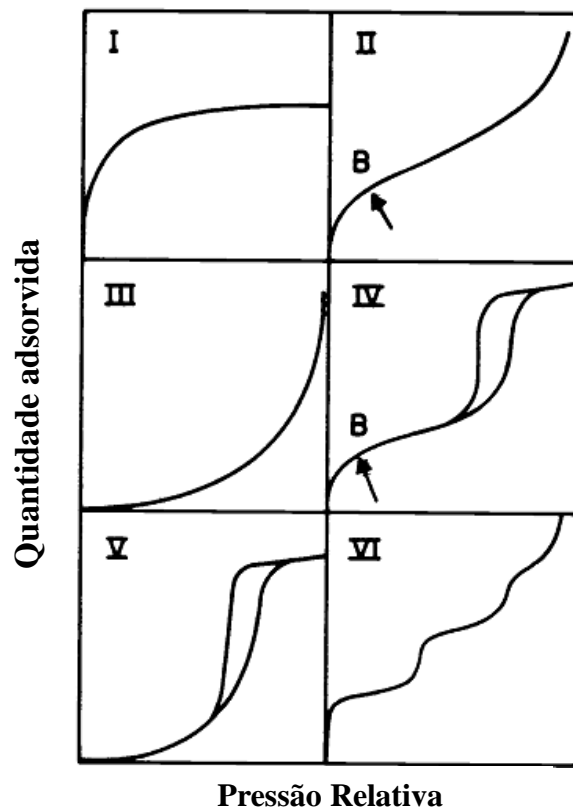


Figura 3.5: Classificação das isotermas pela IUPAC

A isoterma do tipo I representa a adsorção em monocamada de materiais microporosos (Tabela 3.6) com superfície externa relativamente pequena (como carbonos ativados, peneiras moleculares zeólitas e certos óxidos porosos) A do tipo II mostra como seria a adsorção sobre

um material não poroso ou macroporoso com forte interação adsorvente-adsorvato. O ponto B mostra quando houve a cobertura completa do adsorvente por monocamada e a partir da qual a adsorção multicamada se inicia. A isoterma do tipo III, com concavidade para cima, não é comum. Ela apresenta uma curvatura gradual, um ponto B não distinguível e é característica de sistemas que apresentam uma importante interação adsorvente-adsorvente. A isoterma IV apresenta um aspecto característico, um “loop” da histerese que está associado à condensação capilar que ocorrem em mesoporos, limitando a captação às altas pressões/concentrações. O tipo V é incomum. Também apresenta o fenômeno da condensação capilar, característicos de materiais mesoporosos e apresenta histerese capilar. Está relacionado ao tipo III, mas costuma ocorrer quando há interações adsorvente-adsorvato fracas. O tipo VI representa adsorção com formação de multicamadas de um sólido não poroso com uma superfície uniforme. Cada cume dos degraus representa a capacidade adsorptiva de cada camada de adsorvente. (IUPAC, 1985; CARMODY *et al.*,2007).

Tabela 3.6: Classificação de materiais porosos de acordo com a dimensão dos poros (adaptado de IUPAC, 1985)

Classificação	Descrição
Macroporosos	Contém poros que excedem 50 nm (0,05 μm) de diâmetro
Mesoporos	Contém poros com diâmetro entre 2 e 50 nm (de 0,02 a 0,05 μm)
Microporosos	Contém poros que não atingem 2 nm (0,02 μm) de diâmetro.

Também foram desenvolvidas classificações de isotermas utilizando sistemas de adsorção em meio aquoso. Weber e Chakravorti (1974) relacionam o equilíbrio entre a concentração do adsorvato na solução e a concentração do adsorvato nas partículas do adsorvente a uma dada temperatura. A adsorção pode ter tanto caráter físico quanto químico e a sua classificação é indicada pela forma gráfica que a isoterma apresenta (Figura 3.6).

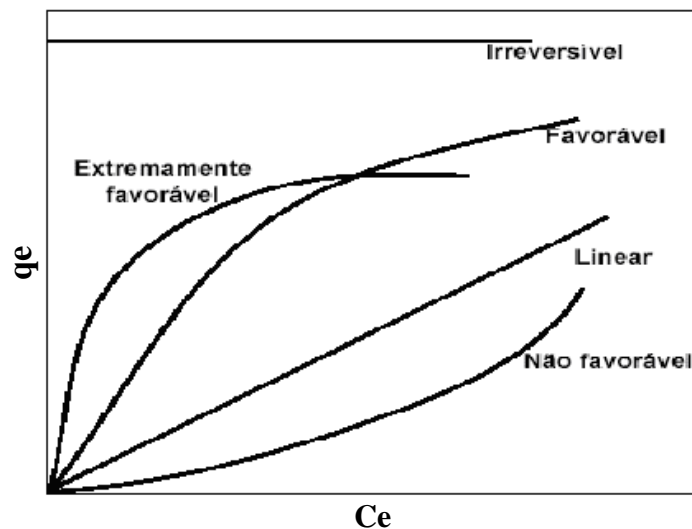


Figura 3.6: Classificação de isotermas de acordo com Weber e Chakravorti (1974)

A isoterma do tipo linear apresentada na Figura 3.6 representa uma proporcionalidade direta da massa do adsorvato retido no adsorvente (q_e) e a concentração do adsorvato na solução (C_e) no equilíbrio. Desta maneira, quanto maior for a concentração do adsorvente, maior será a adsorção.

As isotermas com concavidade para baixo são favoráveis e idealmente desejadas, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de adsorvente. As isotermas com concavidade para cima não são favoráveis, pois indicam que, mesmo em grandes concentrações de adsorvente, ocorre uma baixa adsorção.

O sistema de classificação de Giles e colaboradores (1960) divide todas as isotermas em quatro classes principais de acordo com o aclave ou declive inicial da curva (Figura 3.7).

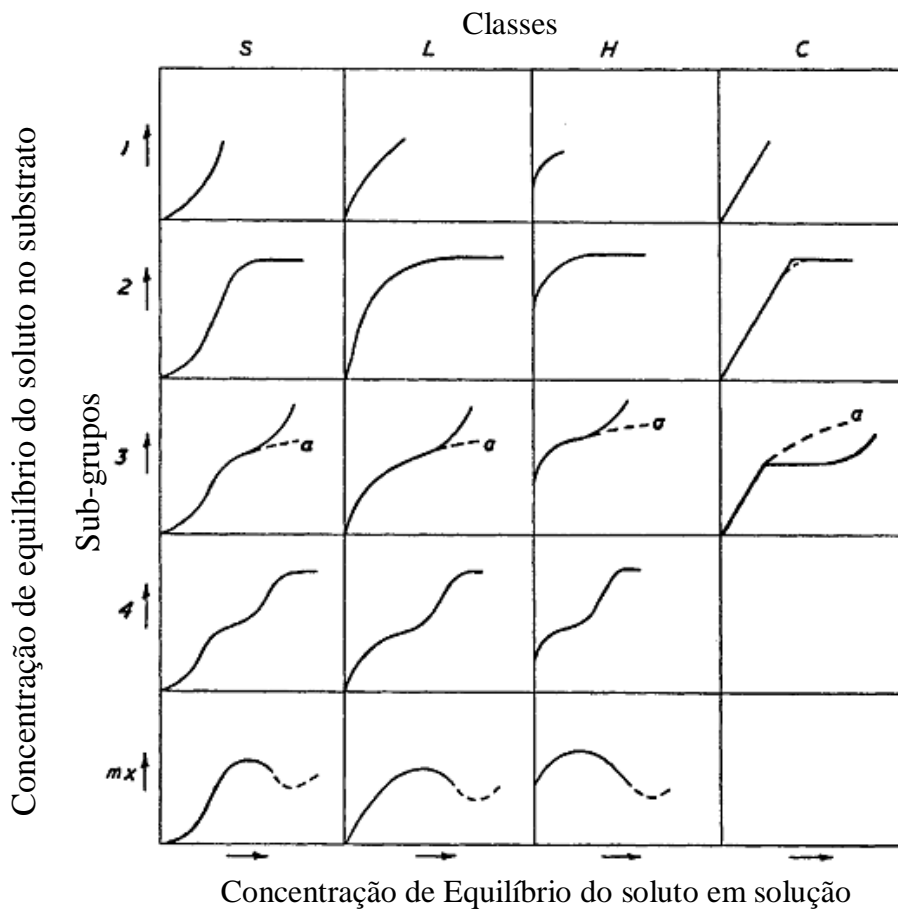


Figura 3.7: Sistema de classificação de isoterma de Giles e colaboradores (1960)

As quatro classes principais são chamadas **S**; **L** (Langmuir); **H** (*high affinity*) e **C** (*Constant partition*). As variações dentro dessas classes criam as subdivisões, os subgrupos. Classificações anteriores descreveram as mesmas curvas, porém com outras denominações. Provavelmente a primeira tentativa de classificação foi realizada em 1922 por Ostwald e de Izaguirre, que descreveram dois tipos de curvas (L2 e C1 da classificação de Giles e colaboradores) para soluções diluídas. Brunauer, no livro “*The adsorption of Gases and*

Vapours” 1944, descreve cinco tipos de isoterma de adsorção gás-sólido e elas são representadas na classificação de Giles e colaboradores como H2, L3, S1, L4 e S2. A classificação de Giles e colaboradores é muito utilizada e seus critérios de classificação são frequentemente discutidos e reanalisados, como no estudo de Em (2001).

O declive/active inicial depende da taxa de variação na disponibilidade de sítios adsorptivos com o aumento do soluto adsorvido. À medida que mais soluto é retido, há uma diminuição progressiva na probabilidade de uma molécula de soluto encontrar um sítio adsorptivo disponível, onde possa ser adsorvido. Já o *plateau* ou ponto B, está relacionado à capacidade adsorptiva em monocamada. Costuma-se chamar ponto B uma mudança bem pequena na inclinação da curva. Longos *plateaux* podem indicar uma grande barreira energética que deve ser vencida para que uma nova camada de adsorção possa ocorrer, depois que a superfície do adsorvato já está recoberta. Indica ainda que o soluto apresenta alta afinidade pelo solvente, mas baixa afinidade para o adsorvente que contém moléculas de soluto já adsorvidas, isso se deve, provavelmente, à tendência dos solutos adsorvidos de repelir outras moléculas de soluto em solução (GILES *et al.*, 1960).

A curva **S** indica que a adsorção se torna mais fácil à medida que a concentração do soluto aumenta. Na prática, a curva **S** ocorre quando três condições são atendidas: a molécula de soluto (*a*) é monofuncional, (*b*) tem atração intermolecular moderada, causando um acondicionamento vertical em arranjo regular na superfície do adsorvente, e (*c*) encontra forte competição por sítios adsorptivos, com moléculas do solvente ou de outras espécies adsorptivas.

A curvatura inicial de **L** mostra que quanto mais sítios adsorptivos são preenchidos, maior se torna a dificuldade de moléculas de soluto encontrem sítios livres. Isso implica em uma adsorção sem orientação vertical com provável ausência de competição com o solvente. Isotermas do tipo **L** seguem pelo menos uma das características seguintes: (i) das moléculas adsorvidas a maioria é adsorvida horizontalmente; ou (ii) são (*a*) sistemas com soluto e adsorvente altamente polares; e (*b*) sistemas nos quais há substâncias monofuncionais iônicas com atração intermolecular muito forte, os quais podem ser adsorvidos como aglomerações formadas anteriormente à adsorção. De todas as curvas descritas pela classificação de Giles e colaboradores, a mais conhecida é a **L**, sendo o subgrupo **L2**, provavelmente, o caso de maior ocorrência em soluções diluídas.

A isoterma **H** é um caso especial da isoterma **L** em que o soluto apresenta uma alta afinidade pelo adsorvente e é adsorvido completamente ou até que valores muito baixos de adsorvato permaneçam em solução. A porção inicial da isoterma é, por esse motivo, vertical. As espécies adsorvidas são, geralmente, de grande dimensão.

A curva **C** é caracterizada por uma constante divisão de soluto entre a solução e o adsorvente. Fundamentalmente, a linearidade mostra que o número de sítios disponíveis para adsorção se mantêm constantes, ou seja, quanto mais soluto é adsorvido, mais sítios são criados. Essa isoterma parece ocorrer em certos tipos de sistemas: (i) solutos aromáticos não iônicos ou mono iônicos em polímeros hidrofóbicos; (ii) certos aminoácidos e peptídeos em meio aquoso adsorvidos em sílica em pó; e (iii) fenóis em meio aquoso adsorvido em polipeptídeos sintéticos (GILES *et al.*, 1960).

Vários modelos matemáticos podem ser usados a fim de encontrar um modelo ao qual os dados obtidos experimentalmente se apliquem.

3.3.4.1 Modelo de Langmuir

É o modelo mais básico de adsorção. Ele permite compreender a adsorção superficial em monocamada em superfície ideal. Como superfície ideal entenda-se superfície que apresenta uma variação energética periódica (Figura 3.8) e com magnitude maior que a energia térmica da molécula, assim os vales de flutuação de energia agem como sítios de adsorção. Se a distância entre dois sítios vizinhos for superior ao diâmetro da molécula de adsorvato, o processo de adsorção é chamado localizado e cada adsorvato ocupará um sítio. Além disso, a profundidade dos sítios de adsorção de uma superfície ideal é sempre a mesma, sendo assim, a energia liberada pela adsorção em cada sítio é a mesma, independentemente do que é adsorvido (DO, 1998).

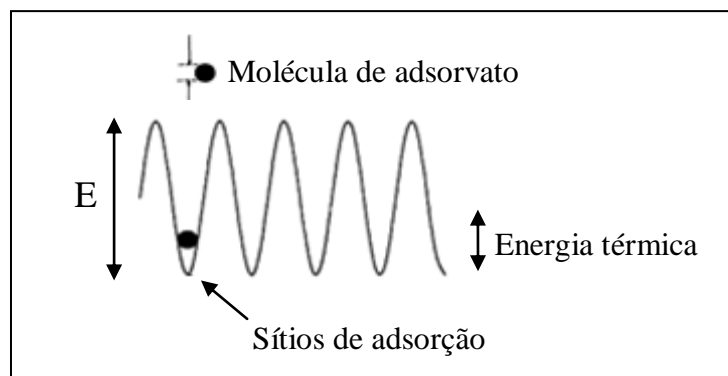


Figura 3.8: Flutuação de energia na superfície de adsorvente (adaptado de DO, 1998)

Em resumo, pode-se afirmar que o modelo de Langmuir assume que:

- a superfície é homogênea e que a energia de adsorção é constante em toda a superfície;
- a adsorção é localizada, ou seja, átomos ou moléculas de adsorvato são adsorvidas em sítios definidos e localizados;

- cada sítio pode acomodar somente uma molécula ou átomo e forma-se uma monocamada.

O modelo de Langmuir é baseado em um princípio cinético no qual a taxa de adsorção é igual à taxa de dessorção, mantendo a taxa de acumulação de adsorvato na superfície do adsorvente, no equilíbrio, igual à zero (DO, 1998).

O esboço da isoterma de Langmuir é a curva I da classificação IUPAC, é a isoterma favorável da classificação de Weber e Chakravorti (1974) e também a isoterma L da classificação de Giles e colaboradores (1960).

A equação de Langmuir (equação 3.5) tem ampla aplicação, podendo representar sistemas em fase sólida ou líquida; contudo, em soluções iônicas sua validade de uso se prende mais ao fato de constituir uma boa equação empírica do que atender às condições físicas pré-determinadas (SENA, 2005).

$$q_e = Q_{max} \frac{bC_e}{1 + bC_e} \quad \text{ou, alternativamente,} \quad q_e = \frac{K_L C_e}{1 + bC_e} \quad (3.5)$$

Nessa equação $Q_{máx}$, b e K_L são as constantes de Langmuir; $Q_{máx}$ representa a capacidade máxima de adsorção da fase sólida, b a constante de energia relacionada ao calor de adsorção e K_L a constante de equilíbrio de Langmuir (MOHANTY *et al.*, 2006; TREVIÑO-CORDEIRO *et al.*, 2013). Quando a constante de afinidade b é grande, a superfície é mais recoberta por moléculas de adsorvato como resultado da maior afinidade das moléculas de adsorvato pelo adsorvente (DO, 1998). C_e (mg/L) e q_e (mg/g) são as concentrações da fase líquida e sólida no equilíbrio, respectivamente.

A equação pode ser rearranjada para sua forma linear, conforme equação 3.6:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_{max}b} + \frac{C_e}{Q_{max}} \quad (3.6)$$

Assim, o gráfico de Langmuir é representado por C_e/q_e versus C_e . É obtido, dessa forma, um gráfico linear, sendo que valores de Q_{max} e b podem ser determinados pelo intercepto e pela inclinação da curva do gráfico.

Uma das características essenciais da isoterma de Langmuir (AL DEGS *et al.*, 2007) pode ser expressa por um fator de separação ou parâmetro de equilíbrio, R_L , que é definido como:

$$R_L = \frac{1}{1 + (bC_i)} \quad (3.7)$$

em que C_i é a concentração inicial do corante. O valor de R_L indica se uma isoterma é irreversível ($R_L=0$), favorável ($0 < R_L < 1$), linear ($R_L=1$), ou desfavorável ($R_L > 1$).

3.3.4.2 Modelo de Freundlich

Por considerar a não uniformidade da superfície adsorvente, o modelo de Freundlich, pressupõe a existência de diferentes sítios de energias que possuem diferentes energias de adsorção. Além disso, o modelo considera que é possível a formação de mais de uma camada de adsorção, sendo assim, ocorre interação entre as moléculas de adsorvato que estão adsorvidas e as que estão em solução.

A equação que representa o modelo de Freundlich é:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{ou, alternativamente,} \quad q_e = K_F C_e^{b_F} \quad (3.8)$$

em que K_F é um indicador da capacidade de adsorção e n reflete a intensidade de adsorção de acordo com a teoria de Freundlich, o que indica se a adsorção é favorável e ainda um provável perfil da isoterma (Figura 3.9). O parâmetro $1/n$, quando apresenta valores entre 0 e 1 indica que a adsorção é favorável (ALLEN *et al.*, 2003; CHENG *et al.*, 2010; DO, 1998).

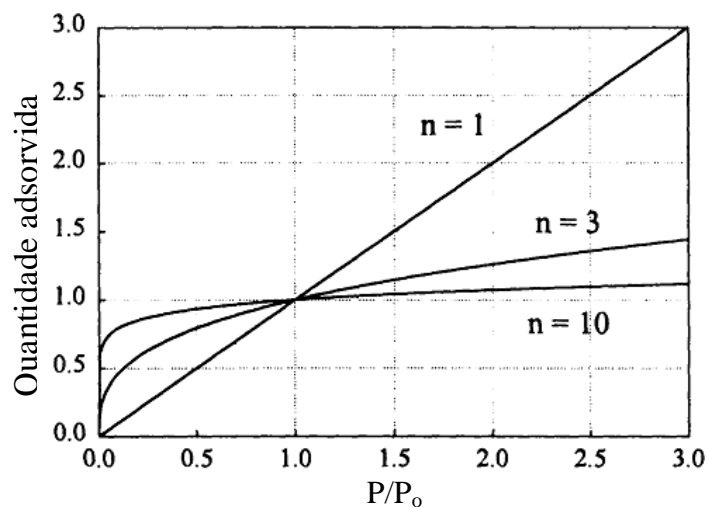


Figura 3.9: Curvas da Isoterma de Freundlich com variação de n . (adaptado de DO, 1998)

Pode ser constatado, de acordo com a Figura 3.9 que quanto maior o valor de n , mais afastada da linearidade se torna a curva, e quando se encontra no valor 10 a isoterma é retangular (ou isoterma irreversível). O termo irreversível é normalmente utilizado porque a pressão ou concentração precisam ser reduzidas a valores extremamente baixos para que moléculas de adsorvato se desorbam da superfície sólida. A equação de Freundlich não apresenta bom ajuste em baixas pressões ou concentrações e não apresenta limite finito de adsorção quando a pressão ou concentração é suficientemente alta (DO, 1998).

Tanto K_F quanto n são constantes empíricas de Freundlich obtidas pela linearização da Equação 3.8, demonstrada pela equação 3.9.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3.9)$$

Os valores de K_F e $1/n$ são calculados pelo intercepto e pela inclinação do gráfico de $\ln q_e$ versus $\ln C_e$.

3.3.4.3 Modelo de Temkin

A equação da isoterma de Temkin leva em conta interações indiretas adsorvato-adsorvato. Sugere-se que devido a essas interações e ignorando valores muito altos e muito baixos de concentração, o calor de adsorção de todas as moléculas pode diminuir linearmente ao longo da cobertura do adsorvente pelo adsorvato (GIMBERT *et al.*, 2008). O modelo admite, assim, que a energia de adsorção de todas as moléculas envolvem uma distribuição uniforme da energia máxima de ligação e admite ainda que a diminuição do calor de adsorção é linear, e não logarítmica como ocorre no modelo de Freundlich (HUBE *et al.*, 2011). A equação da isoterma de Temkin é usualmente escrita como:

$$q_e = B_T \ln(A_T C_e) \quad (3.10)$$

sendo,

$$B_T = \frac{RT}{b_{Te}} \quad (3.11)$$

em que R é a constante universal dos gases (8,314J/mol.K), T é a temperatura absoluta em Kelvin, a constante B_T está relacionada à energia de adsorção (J/mol), b_{Te} é a constante de Temkin, A_T é a constante de equilíbrio de ligação (L/g) (GUPTA *et al.*, 2013), e corresponde à energia máxima de ligação (HUBE *et al.*, 2011;).

A equação pode ser linearizada e apresentada como:

$$q_e = B_T \ln A_T + B_T \ln C_e \quad (3.12)$$

Com a linearização é possível calcular A_T e B_T a partir dos coeficientes linear e angular da curva produzida pelo gráfico $\ln C_e$ versus q_e .

3.3.4.4 Modelo de Sips

A equação do modelo de Sips (equação 3.13) é semelhante à de Langmuir, diferindo pelo parâmetro n que está presente também no modelo de Freundlich.

$$q_e = Q_{m\acute{a}x} \frac{(bC_e)^{1/n}}{1 + (bC_e)^{1/n}} \quad (3.13)$$

Quando o parâmetro n é igual à unidade, têm-se a conversão da equação de Sips na equação de Langmuir, aplicável a superfícies ideais. Por essa razão, o parâmetro n pode ser considerado como aquele que caracteriza a heterogeneidade do sistema, seja do adsorvente, do adsorvato ou uma combinação de ambos. O parâmetro n é, geralmente, maior que a unidade e quanto maior o parâmetro, mais heterogêneo o sistema. A Figura 3.10 mostra o comportamento da equação de Sips à medida que n é variado. O comportamento se assemelha ao de Freundlich, exceto pelo fato de que a equação de Sips possui um limite finito de saturação quando a pressão ou concentração é suficientemente alta. Contudo a equação de Sips apresenta a mesma desvantagem que a isoterma de Freundlich, ambas apresentam ajuste ruim em baixas pressões ou concentrações. (DO, 1998; GIL *et al.*, 2011)

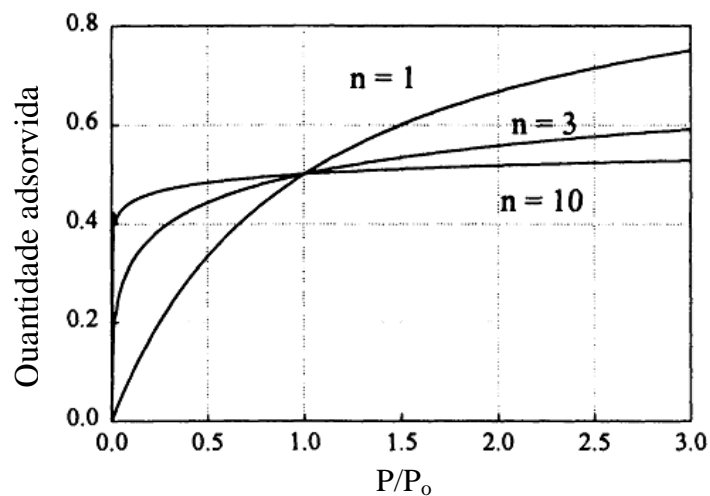


Figura 3.10: Curvas da Sips apresentando variação de n . (adaptado de DO, 1998)

3.3.5 Adsorção competitiva

No processo de adsorção para purificação de águas residuais, normalmente haverá uma mistura de muitos compostos, e não apenas um. A interação desses compostos pode aumentar ou diminuir reciprocamente as suas capacidades adsorptivas (HO e McKAY, 1999).

Estudos têm mostrado que, para todos os corantes estudados, a capacidade adsorptiva de um corante em mistura é menor que a de um corante adsorvido individualmente (ALLEN *et al.*, 1988; AL-DEGS *et al.*, 2000). A presença de um segundo ou terceiro corante diminui a

quantidade adsorvida de um determinado corante quando comparado a um estudo empregando solução de corante único. Essa redução pode ser atribuída a vários fatores combinados (AL-DEGS *et al.*, 2000, McKAY e AL DURI, 1987), entre eles :

- mudança de afinidade adsorvente-adsorvato devido ao reajuste do equilíbrio no sistema, alcançando novo status de adsorção-dessorção,
- mudança na capacidade de difusão de cada componente;
- alteração na energia de adsorção, levando a mudanças na adsorção de cada componente;
- mudança da carga superficial do adsorvente;
- adsorção competitiva entre os corantes por sítios ativos na superfície do adsorvente onde efeitos de deslocamento alteram as posições de outros corantes.

Esses efeitos agem juntos para produzir um novo sistema adsortivo para cada componente diferindo do sistema adsortivo contendo apenas um soluto.

Predizer dados de equilíbrio em sistemas multicomponente normalmente requer “soluções” gráficas complexas, a menos que suposições sejam assumidas a fim de simplificá-las. Modificações na teoria básica de sistemas do tipo Langmuir foram feitas inicialmente por Butler e Ockrent (1930) para prever os dados de um sistema bicomponente a partir de dados de sistemas monocomponente, não tendo sido testadas com sistemas bisoluto. Uma técnica simples desenvolvida por McKay e Al Duri (1987) correlaciona dados de isotermas de Langmuir de sistemas mono e multicomponente; e o modelo estendido de Freundlich, criado por Fritz e Schlünder (1974), correlaciona dados de estudos mono e multicomponentes.

3.3.5.1 Modelos modificados para soluções bisoluto e multisoluto

Modelo de Langmuir Estendido

Butler e Ockrent, em 1930, foram os primeiros a desenvolver uma modificação no modelo de Langmuir para empregá-lo em adsorção competitiva; é a Equação de Langmuir Estendida. Esse modelo assume uma superfície homogênea quanto às energias de adsorção, a não interação entre os adsorvatos e que todos os sítios de adsorção estão igualmente disponíveis para todos os adsorvatos.

Considerando uma mistura de r componentes, a isoterma de Langmuir foi estendida para produzir a equação:

$$q_i = \frac{Q_{\max,i} b_i C_{e,i}}{1 + \sum b_j^0 C_{e,j}} \quad (3.14)$$

em que K_i^0 e b_i^0 são constantes de Langmuir na adsorção do adsorvato i em sistema monocomponente; e b_j^0 e $C_{e,j}$ representam cada um dos r componentes contidos na mistura (McKAY e AL DURI, 1987 E 1989, CHOY *et al.*, 2000 e 2004a, NOROOZI *et al.*, 2008).

Como as condições estabelecidas para o modelo de Langmuir estendido ocorrem simultaneamente em raros casos, o modelo apresentou validade restrita e foi modificada e aperfeiçoada em 1973 por Jain e Snoeyink, que consideraram que uma parte da adsorção ocorre sem competição porque nem todos os sítios adsorptivos estão disponíveis para todas as espécies. Isso foi atribuído às diferentes naturezas químicas dos sítios adsorptivos e dos adsorvatos ou à dimensão molecular relativamente grande destes. O número de sítios com adsorção não competitiva é dado pela diferença entre as capacidades máximas adsorptivas em estudos individualizados ($Q_{máx,1} - Q_{máx,2}$) (McKAY.e AL DURI, 1989; HO e McKAY, 1999, CHOY *et al.*; 2000, VALDERRAMA *et al.*, 2010). O modelo é descrito pelas equações:

$$q_1 = \frac{(Q_{máx,1} - Q_{máx,2})b_1 C_{e,1}}{1 + b_2 C_1} + \frac{Q_{máx,2} b_1 C_{e,1}}{1 + b_1 C_1 + b_2 C_2} \quad (3.15)$$

$$q_2 = \frac{Q_{máx,2} b_2 C_{e,2}}{1 + b_1 C_1 + b_2 C_2} \quad (3.16)$$

O primeiro termo da equação (3.15) se refere à quantidade de adsorvato 1 adsorvido sem competição com o adsorvato 2; o termo é proporcional à $(Q_{máx,1} - Q_{máx,2})$, em que $Q_{máx,1} > Q_{máx,2}$. O segundo termo fornece a quantidade de adsorvato 1 adsorvido em competição com 2, aplicando o modelo estendido de Langmuir. De acordo com a equação (3.16), o número de moléculas de soluto 2 adsorvido na superfície do adsorvente (proporcional à $Q_{máx,2}$ e em competição com o soluto 1) pode ser calculada a partir da equação de Langmuir estendida (CHOY *et al.*, 2000).

Esse modelo foi validado para sistemas bisoluto com ampla diferença de dimensão molecular ou com ampla diferença de propriedades químicas dos adsorvatos. Entretanto, para sistemas com mais de dois componentes ele não é aplicável.

Misturas que apresentem mais de dois componentes empregam a Equação de Langmuir Estendida (equação 3.14) e consideram todos os componentes da mistura, empregando na equação os parâmetros encontrados em estudos monocomponentes de cada um deles.

As discussões e equações descritas acima são predições de dados multicomponente a partir de dados monocomponente. A seguir serão discutidos modelos que correlacionam os dados obtidos em estudos multicomponente com aqueles obtidos em estudos monocomponente, avaliando o comportamento do adsorvato nas duas condições.

3.3.5.2 Correlação de dados de sistemas monocomponente e multicomponente.

Modelo de Langmuir Estendido modificado pelo fator P

Um modelo simplificado foi desenvolvido por McKay e Al Duri (1987) para comparar e correlacionar isotermas de adsorção de corante do tipo Langmuir monocomponente com sistema de Langmuir multicomponente. Emprega-se a relação K_L/b de sistemas mono e multicomponente, chamado fator P , para modificar o componente q_e (concentração de adsorbato na fase sólida) do sistema monocomponente de Langmuir (equação 3.15 para sistemas binários e 3.16 para sistemas multicomponentes). O fator de capacidade P é adimensional e expresso pela equação (3.17) (CHOY *et al.*, 2000 e 2004b; VALDERRAMA *et al.*, 2010).

$$P_i = \frac{(K_{L,i}/b_i)_{mono}}{(K_L/b)_{multi}} \quad (3.17)$$

em que $(K_{L,i}/b_i)_{mono}$ é a capacidade de adsorção em monocamada do adsorbato i em um sistema monocomponente, enquanto $(K_{L,i}/b_i)_{multi}$ é a capacidade de adsorção de i em monocamada em sistema multicomponente. Esse modelo foi criado a partir do modelo de Langmuir e para cada componente i , a equação da isoterma multicomponente é descrita por McKay e Al Duri (1987) como:

$$q_{e,multi} = P_i \frac{K_{L,i} C_{e,i}}{1 + b_i C_{e,i}} \quad (3.18)$$

Choy e colaboradores (2004b) utilizaram o fator P não apenas para modificar q_e , mas também C_e , resultando em duas equações (equações 3.19 e 3.20) com as quais eram produzidos gráficos dos sistemas multicomponente em função do fator P .

$$C_{e,i,multi} = \frac{1}{P_i} C_{e,i,mono} \quad (3.19)$$

$$q_{e,i,multi} = \frac{1}{P_i} \frac{K_{L,i} C_{e,i,mono}}{1 + b_i C_{e,i,mono}} \quad (3.20)$$

Modelo de Langmuir Estendido Modificado pelo fator η

Outra maneira de relacionar dados de sistemas mono e multi componente introduz o fator de interação η à Equação Estendida de Langmuir (equação 3.16). Ele incorpora ao modelo estendido características do sistema multicomponente que são desconsideradas pelo modelo

não modificado, como a interação e a competição adsorvato-adsorvato e a mudança no equilíbrio devido à alteração na afinidade adsorvato-adsorvente (McKAY e AL DURI , 1987 e 1989; CHOY *et al.*, 2000; VALDERRAMA *et al.*, 2010).

$$q_{e,i} = \frac{K_{L,i}(C_{e,i}/\eta)}{1 + \sum b_j(C_{e,j}/\eta)} \quad (3.21)$$

O temo η é calculado empregando a função de erro fracionário híbrido (*HYBRID*) (CHOY *et al.*, 2000). De acordo com Allen e colaboradores (2004), a função de erro híbrido é calculada por:

$$\frac{100}{p - N} \sum_{i=1}^p \frac{(q_{e,calc} - q_{e,exp})_i^2}{q_{e,exp}} \quad (3.22)$$

em que p é o número de pontos dos dados e N o número de parâmetros da isoterma.

Modelo de Freundlich Estendido

Este modelo é uma extensão empírica da isoterma de Freundlich que combina parâmetros dos sistemas mono e multicomponente (FRITZ e SCHLÜNDER, 1974 e 1980; McKAY e AL DURI , 1989; VALDERRAMA *et al.*, 2010). O modelo é baseado na suposição de que há uma distribuição exponencial das energias de sorção disponíveis para cada componente. As equações para sistemas binários são:

$$q_1 = \frac{K_1 C_{e,1}^{n_1+b_{11}}}{C_{e,1}^{b_{11}} + a_{12} C_{e,2}^{b_{12}}} \quad (3.23)$$

$$q_2 = \frac{K_2 C_{e,2}^{n_2+b_{22}}}{C_{e,2}^{b_{22}} + a_{21} C_{e,1}^{b_{21}}} \quad (3.24)$$

em que K_1 , n_1 , K_2 e n_2 são as constantes de Freundlich para adsorção de adsorvatos 1 e 2, respectivamente, em sistema monocomponente. Os parâmetros empíricos $b_{11}, b_{12}, b_{21}, b_{22}, a_{12}$ e a_{21} são obtidos pela minimização do quadrado dos erros entre os dados do modelo calculado e do experimental (equação 3.25). (VALDERRAMA *et al.*, 2010)

De acordo com Allen e colaboradores (2004), a função do quadrado dos erros é expressa por:

$$\sum_{i=1}^p (q_{e,calc} - q_{e,exp})_i^2 \quad (3.25)$$

3.4 ANÁLISE TERMODINÂMICA

Diferentes equações de isotermas de adsorção têm sido empregadas para descrever o comportamento da adsorção no equilíbrio. No estudo da termodinâmica da adsorção, a constante de equilíbrio deriva de várias isotermas, assim como de algumas fórmulas especialmente definidas, que vêm sendo sempre empregadas para o cálculo das variações da energia livre ou energia de Gibbs (ΔG^0), da entalpia (ΔH^0) e da entropia (ΔS^0) da adsorção. Obviamente, a determinação da constante de equilíbrio é a chave para estimar corretamente ΔG^0 , ΔH^0 e ΔS^0 (YU, 2009).

A variação da energia de Gibbs (ΔG^0) indica o grau de espontaneidade do processo adsorptivo, e quanto mais negativo o valor, mais energeticamente favorável à adsorção.

De acordo com a lei termodinâmica, ΔG^0 da adsorção pode ser calculada de acordo com a equação:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (3.26)$$

em que K é a constante termodinâmica de equilíbrio adimensional, T é a temperatura em Kelvin e R é a constante dos gases (8,314 J/mol.K).

Apesar de não ser adimensional, o valor da constante de equilíbrio de Langmuir (b) tem sido empregada, muito frequentemente, em substituição ao K na equação de ΔG^0 (3.26). Esse uso é correto, de acordo com Yu (2009), uma vez que a constante de equilíbrio de Langmuir, para adsorvatos neutros ou adsorvatos que apresentem cargas muito baixas, é numericamente igual à constante termodinâmica de equilíbrio de adsorção.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

Para a realização deste estudo foram utilizados os seguintes reagentes de pureza analítica: hidróxido de sódio, álcool etílico (95%), piridina, anidrido succínico, anidrido acético, éter etílico, N,N'- dimetilformamida (DMF), trietilenotetramina (TETA), bicarbonato de sódio, carbonato de sódio, iodeto de metila, hidróxido de sódio e ácido clorídrico.

Antes de serem utilizadas, a DMF foi tratada com peneira molecular de 4 Å durante toda a noite anterior à sua utilização e a piridina foi purificada através de destilação.

Para purificação da piridina, a mesma foi deixada sob refluxo em balão de fundo redondo por uma noite na presença de hidróxido de sódio. Após o refluxo, a piridina foi destilada e guardada em balões contendo hidróxido de sódio, que foram lacrados para impedir o contato com a umidade (GUSMÃO, 2011).

Foi utilizado carbonato de cálcio anidro na quaternização do bagaço **B2** produzindo **B3**, para tanto o carbonato foi submetido a aquecimento em mufla a 270 °C por 30 minutos.

4.2 MATÉRIA-PRIMA PARA SÍNTESE DE MATERIAIS ADSORVENTES

O bagaço de cana-de-açúcar submetido às modificações químicas foi obtido em um ponto comercial na cidade de Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil.

4.3 ADSORVATOS

Os corantes amarelo ouro remazol RNL (**AOR**), Alaranjado II (**AII**) e violeta cristal (**VC**) (Figura 4.1) utilizados para a produção das soluções empregadas nos estudos de adsorção foram obtidos das empresas Vetec - Química Fina e Plasticores - Produtos para serigrafia, respectivamente. Foram pesados com precisão e adicionados a água destilada ou a soluções de HCl ou NaOH com pH previamente ajustado àquele necessário aos estudos.

Para ajuste do pH da água destilada foram empregados HCl concentrado e solução 5M de NaOH. Ao se alcançar o pH requerido para o estudo em questão, o corante foi adicionado à solução.

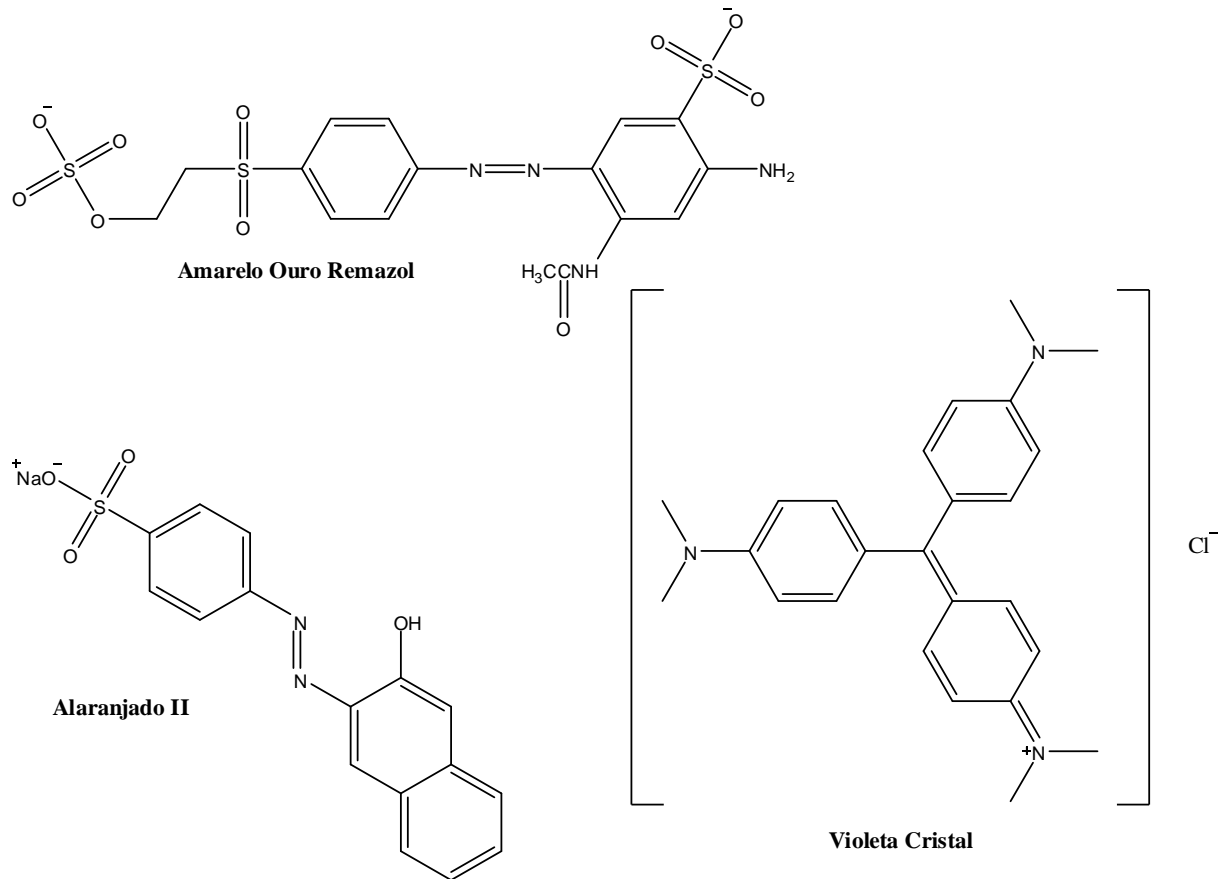


Figura 4.1: Corantes empregados neste trabalho

Durante os estudos de adsorção em que o corante **AOR** foi utilizado notou-se que havia uma diminuição da concentração de corante na solução aquosa ao longo do tempo. Essa diminuição foi estudada, quantificada e levada em conta nos estudos de adsorção em que o adsorvato era o corante **AOR**.

4.4 SÍNTESE DOS MATERIAS ADSORVENTES

4.4.1 Modificação Química do Bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço de cana sofreu modificações sucessivas. A primeira sequência (Figura 4.2) foi realizada utilizando bagaço não mercerizado (**BNM**) para síntese de bagaço não mercerizado succinilado (**BNM1**); a segunda sequência (Figura 4.3) utilizou bagaço mercerizado (**B**) para síntese de bagaço mercerizado e succinilado (**B1**) e, a partir dele, produzir os adsorventes **B2** e **B3**. A terceira sequência (Figura 4.4) foi realizada por meio da mesma sequência de síntese empregada para a produção de **B2** e **B3**, utilizando, contudo, a etilenodiamina (EDA) em substituição à trietilenotetramina (TETA), produzindo os adsorventes **B4** e **B5**.

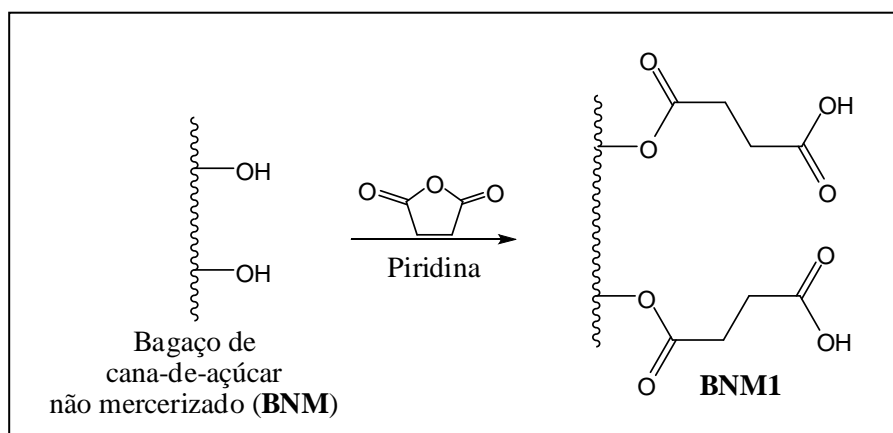


Figura 4.2: Síntese de bagaço succinilado a partir de bagaço não modificado

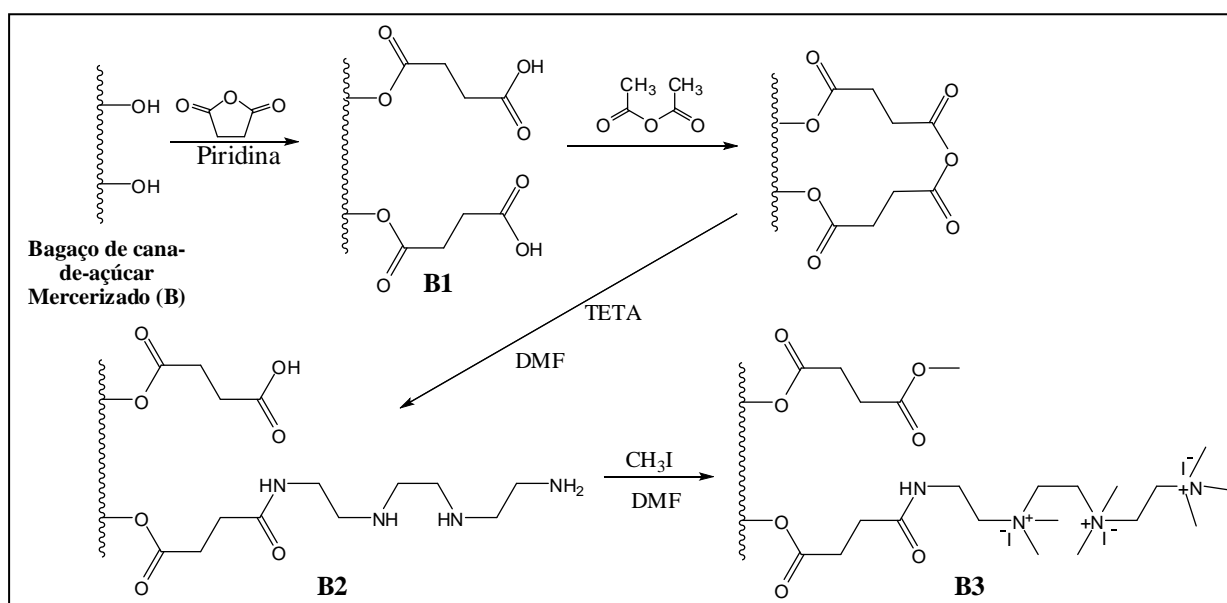


Figura 4.3: Sequência de síntese dos adsorventes **B2** e **B3**

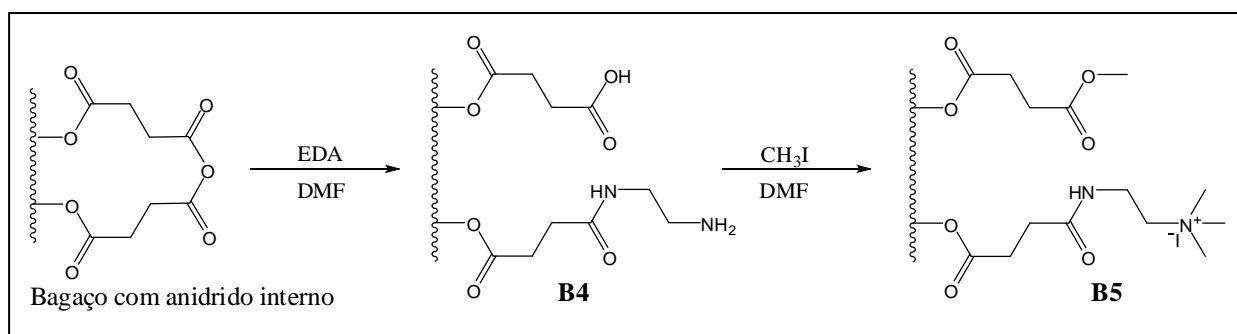


Figura 4.4: Síntese de **B4** e **B5**

4.4.2 Tratamento inicial do bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço *in natura* foi seco, inicialmente, ao sol e posteriormente em estufa por 24 horas. O bagaço seco e em pedaços foi pulverizado em um moinho com anéis de tungstênio e o material pulverizado obtido foi separado através de peneiramento utilizando peneiras de 60, 100 e 200 mesh, que correspondem a aberturas de 0,250 mm, 0,150 mm e 0,075 mm, respectivamente. A fração que passou pela peneira de 200 mesh foi selecionada para realização deste estudo, ou seja, a fração superior a 200 mesh.

O bagaço selecionado foi, então, lavado com água a 70 °C e a seguir com álcool etílico para remoção de açúcares residuais. A fração foi lavada com uma mistura de hexano e etanol (1:1) por quatro horas em sistema de soxhlet. Tal lavagem objetivou a remoção de substâncias orgânicas solúveis, como ácidos graxos e compostos aromáticos de cadeia pequena, assim como sais inorgânicos, adubo e outros resíduos agrícolas.

Após essas lavagens o bagaço, chamado não mercerizado (**BNM**), foi seco em estufa a 90 °C e armazenado em dessecador (GURGEL *et al.*, 2009a; PEREIRA *et al.*, 2009). Para a síntese de bagaço não mercerizado succinilado (**BNM1**) o bagaço não passou por nenhum outro tratamento antes de sofrer a modificação; já para a síntese de **B1**, **B2**, **B3**, **B4** e **B5** o bagaço passou por mercerização antes de sofrer as modificações químicas para produção desses adsorventes.

4.4.3 Mercerização do bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço de cana destinado à síntese de **B1**, **B2**, **B3**, **B4** e **B5**, lavado e seco (20,00 g), foi tratado com 200,0 mL de solução de NaOH 20 % (m/v) à temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) por 16 horas sob agitação constante. O bagaço foi então submetido à filtração em funil sinterizado e lavado com água destilada e, em seguida, com acetona. Esse processo foi realizado duas vezes. Após secagem em estufa por 2 horas a 90 °C, o bagaço mercerizado (**B**) foi armazenado em dessecador (GURGEL *et al.*, 2008).

4.4.4 Modificação química com anidrido succínico (Succinilação)

O bagaço mercerizado **B** (9,74 g) foi tratado com anidrido succínico (48,68 g) sob refluxo de piridina (292,0 mL) por 4 horas (Figura 4.5). O material foi então filtrado em funil sinterizado e lavado na seguinte sequência: solução 1M de ácido acético em CH₂Cl₂, etanol 95 %, água destilada, solução de HCl 0,01 M, água destilada e, finalmente, etanol 95 %. O

bagaço mercerizado succinilado **B1** foi, então, seco em estufa a 90 °C por 1 hora e mantido em dessecador por 24 horas (GURGEL, 2007).

Para a síntese de **BNM1** foi utilizada a mesma metodologia, mas empregando o bagaço não mercerizado (**BNM**) como precursor.

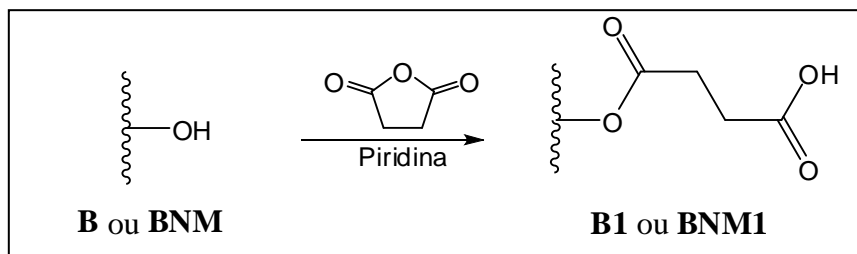


Figura 4.5: Modificação química com anidrido succínico

4.4.5 Tratamento de **B1** com anidrido acético

O bagaço mercerizado succinilado, **B1** (15,10 g), foi submetido à reação com anidrido acético (250,0 mL) a 100 °C sob agitação constante por 24 horas a fim de obter funções anidridos de ácidos carboxílicos (Figura 4.6). A mistura reacional foi filtrada em funil sinterizado, lavada com éter etílico, seco em estufa a 80 °C por 1 hora e imediatamente utilizado para a próxima reação, a amidação com a trietilenotetramina. (GURGEL *et al.*, 2009a).

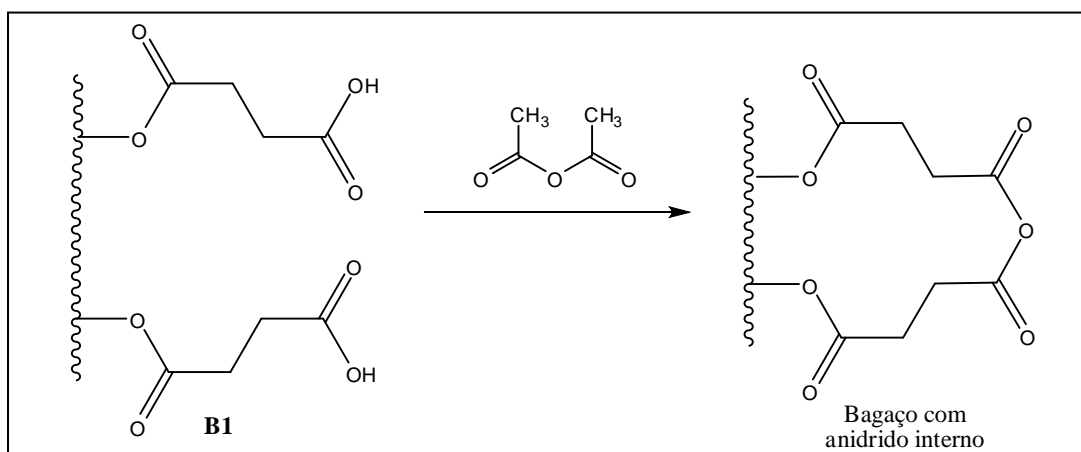


Figura 4.6: Modificação química de **B1** com anidrido acético

4.4.6 Preparação do bagaço modificado **B2**

O bagaço intermediário contendo funções anidridos de ácidos carboxílicos (15,10 g) foi submetido à reação com trietilenotetramina (TETA) (80,0 mL) na presença de N,N'-dimetilformamida (DMF) (263,0 mL), por 24 horas, a 25 °C para produzir funções amidas resultantes da reação das funções aminas da TETA e dos grupos anidridos de ácidos (Figura

4.7). O bagaço **B2** assim obtido foi filtrado em funil sinterizado e lavado utilizando-se DMF, etanol, água destilada, solução saturada de NaHCO_3 , água destilada, etanol e éter etílico, respectivamente (GURGEL, 2007). O material **B2** foi, então, seco à vácuo por, aproximadamente, 2 horas.

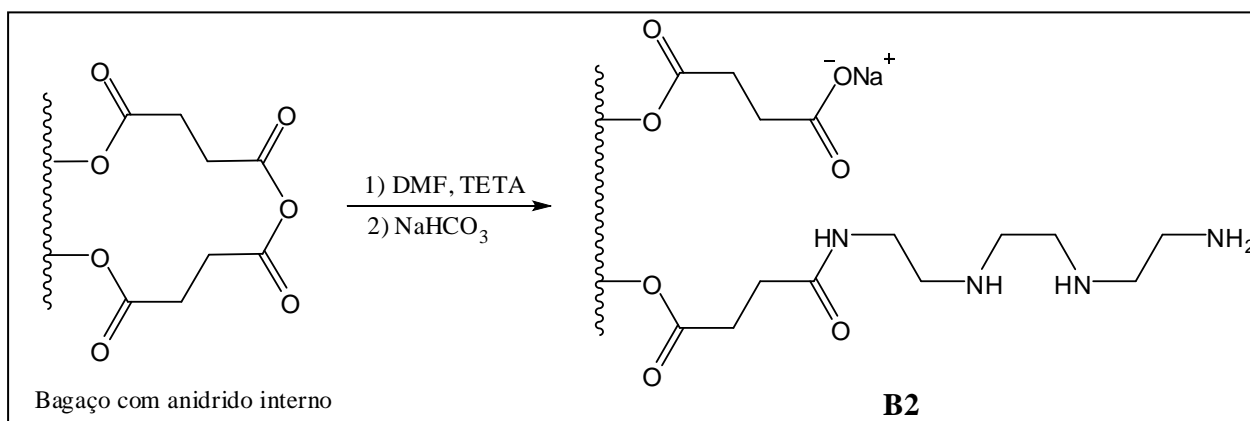


Figura 4.7: Modificação química com TETA

4.4.7 Quaternização do bagaço modificado **B2** para síntese de **B3**

Com o objetivo de obter sais de amônio quaternário, o bagaço **B2** (11,9 g) foi reagido com iodeto de metila (21,3 mL) e carbonato de sódio anidro (7,5 g) em DMF (177,0 mL) sob agitação a 50 °C por 24 horas (Figura 4.8). O produto obtido **B3** foi filtrado em funil sinterizado e lavado com DMF, água, álcool e éter etílico, respectivamente (GURGEL *et al.*, 2009b). O material **B3** foi, então, seco à vácuo por aproximadamente 2 horas.

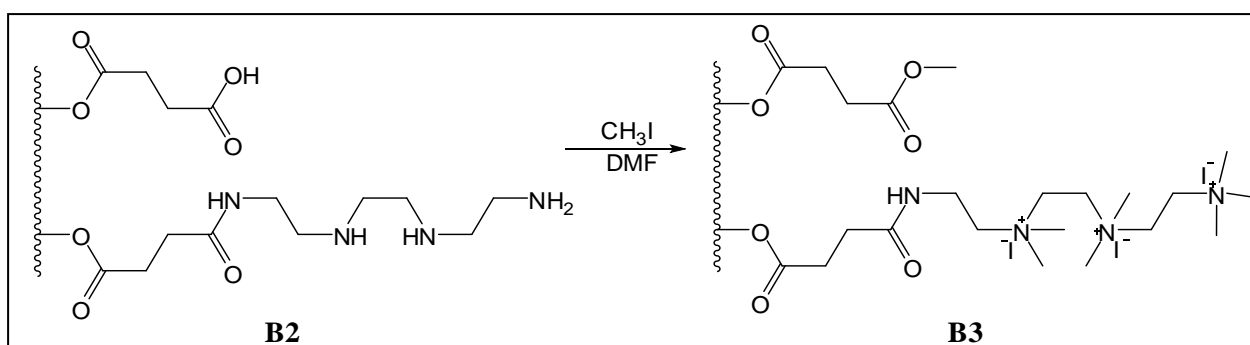


Figura 4.8: Quaternização de **B2**

4.4.8 Preparação do Bagaço modificado **B4** para síntese de **B5**

A síntese de **B4** foi realizada empregando o precursor contendo anidrido interno (21,4 g), EDA (43 mL) e DMF (300 mL) (Figura 4.9). Os reagentes foram adicionados em banho de

gelo com auxílio de um funil de adição e depois mantidos sob agitação em temperatura ambiente por 2 horas.

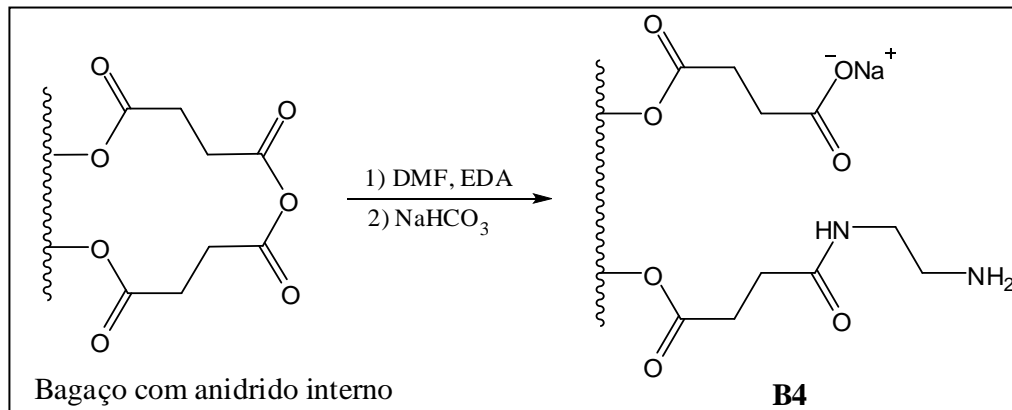


Figura 4.9: Modificação química com EDA

4.4.9 Quaternização do bagaço modificado B4

Para a síntese de **B5** (Figura 4.10) foi utilizada a mesma metodologia para preparação de **B3** (Item 4.4.7).

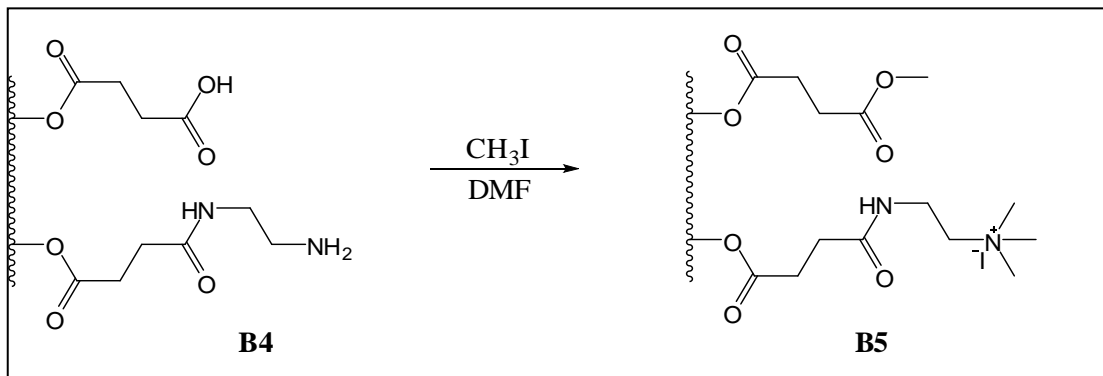


Figura 4.10: Quaternização de **B4** para síntese de **B5**

4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

4.5.1 Porcentagem de perda de massa devido à remoção de lignina e polioses

A porcentagem de perda de massa devido à remoção de ligninas e polioses através da mercerização do bagaço é definida como:

$$perda(\%) = \left(\frac{m_i - m_f}{m_i} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

em que m_i é a massa de bagaço de cana-de-açúcar anterior ao tratamento com solução de NaOH e m_f é a massa de bagaço de cana-de-açúcar após o tratamento.

4.5.2 Porcentagem de ganho de massa

A porcentagem de ganho de massa foi baseada no aumento de massa do bagaço após a reação de modificação quando comparado à massa de bagaço utilizada inicialmente em cada reação. Assim, pode-se calcular a porcentagem de ganho de massa através da equação a seguir:

$$ganho(\%) = \left(\frac{m_f - m_i}{m_i} \right) \times 100 \quad (4.2)$$

em que m_f é a massa de bagaço ao final da reação e m_i é a massa de bagaço anterior ao procedimento.

4.5.3 Análise Elementar de C, H e N (CHN)

As análises elementares de C, H e N foram realizadas em um equipamento Perkin Elmer Series II, modelo 2400, do departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

4.5.4 Quantificação das funções introduzidas

4.5.4.1 Grau de succinilação

O grau de succinilação dos materiais foi determinado medindo-se a quantidade de funções ácidas introduzidas. A concentração de funções ácido carboxílico (C_{COOH}) por grama de material modificado foi determinada por retrotitulação. Uma quantidade de 0,10 g de material **B1** foi tratada com 100,0 mL de uma solução aquosa de NaOH (0,01 M) em um erlenmeyer de 250 mL e permaneceu sob agitação constante por 1 hora. Logo após esse tratamento o material foi separado por filtração simples e três alíquotas de 25 mL foram tituladas com solução aquosa 0,01 M de HCl (KARNITZ JÚNIOR *et al.*, 2007). A concentração de funções ácidos carboxílicos, de acordo com Gurgel (2007), pode ser calculada através da equação:

$$C_{COOH} = \frac{(C_{NaOH} \times V_{NaOH}) - (4 \times C_{HCl} \times V_{HCl})}{m_{mat}} \quad (4.3)$$

em que C_{NaOH} é a concentração da solução de NaOH (mmol/L), C_{HCl} é a concentração de solução de HCl (mmol/L), V_{NaOH} é o volume de solução de NaOH (L), V_{HCl} é o volume de HCl (L) gasto na titulação do excesso de NaOH não reagido e m_{mat} é a massa de material succinilado utilizado (g).

4.5.5 Espectroscopia na região do Infravermelho

Os materiais adsorventes obtidos após a modificação foram submetidos à análise em espectrômetro Nicolet modelo Impact 410. Em forma de pastilha, 1mg de amostras de **B**, **B1**, **B2** e **B3** foram prensadas com 100 mg de KBr. O espectro na região do infravermelho foi gerado entre 4000 e 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras por amostra.

4.5.6 Análise térmica e análise térmica diferencial

Uma definição internacionalmente aceita de termogravimetria (TG) ou análise térmica é “uma técnica na qual o peso da substância, com ambiente em aquecimento ou resfriamento em temperatura controlada, é registrado em função da temperatura ou do tempo” (KEATTCH e DOLLIMORE, 1975; CAVALHEIRO *et al.*, 1995, MATOS e MACHADO, 2004a; ASTM, 2008). Essa técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química, fixa, definida e constante; a temperatura em que começam a se decompor; acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição, etc. Durante os processos térmicos, a amostra deve liberar um produto volátil devido a processos físicos ou químicos, tais como desidratação, vaporização, dessorção, oxidação, redução, etc.; ou deve interagir com o gás da atmosfera atuante no interior do forno resultando em processos que envolvem ganho de massa, tais como: absorção, oxidação de ligas ou metais, óleos, etc. As variações de massa podem ser determinadas quantitativamente, enquanto outras informações obtidas a partir de uma curva termogravimétrica ou, simplesmente curva TG, são de natureza empírica, visto que as temperaturas dos eventos térmicos são dependentes de parâmetros relacionados às características da amostra e/ou fatores instrumentais (MATOS e MACHADO, 2004a).

No método termogravimétrico convencional ou dinâmico, são registradas curvas de massa da amostra (m) em função da temperatura (T) ou do tempo (t), conforme a equação:

$$m = f(T \text{ ou } t) \quad (4.4)$$

Na termogravimetria derivada (DTG), as curvas são registradas a partir de curvas TG e correspondem à derivada primeira da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt), que é registrada em função da temperatura ou do tempo, isto é, conforme a equação:

$$\frac{dm}{dt} = f(T \text{ ou } t) \quad (4.5)$$

Ou, ainda, à derivada primeira da variação de massa em relação à temperatura (dm/dT) que é registrada em função da temperatura ou do tempo, isto é, conforme a equação:

$$dm/dT = f(T \text{ ou } t) \quad (4.6)$$

Independentemente do caso, a curva resultante é a derivada primeira da curva TG.

A curva DTG não contém mais informações do que a curva TG integral, ela simplesmente apresenta os dados de forma diferente:

- a curva DTG apresenta as informações de forma mais facilmente visualizável, e
- a curva DTG permite a pronta determinação da temperatura em que a taxa de variação de massa é máxima.

Além disso, pode ser empregada para separação de reações sobrepostas, para cálculo de variação de massa em reações sobrepostas, para análise quantitativa por medida da altura do pico e para distinção de eventos térmicos quando comparada com a curva de análise térmica diferencial (DTA).

A análise térmica diferencial é a técnica na qual a diferença de temperatura entre a substância e o material de referência (termicamente inerte) é medida em função da temperatura, enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura. A temperatura é medida por termopares conectados aos suportes metálicos das cápsulas de amostra e do material de referência, ambos contidos no mesmo forno (MATOS e MACHADO, 2004b). A diferença de temperatura (ΔT , Equação 4.7) entre a temperatura da amostra (T_a) e a temperatura de referência (T_r) é, então monitorada e registrada em função da temperatura da amostra para fornecer um termograma diferencial (HOLLER *et al.*, 2009).

$$\Delta T = T_a - T_r \quad (4.7)$$

De maneira geral, todos os eventos térmicos indicados nas curvas DTG também o são nas curvas DTA por picos descendentes (endotérmicos) ou ascendentes (exotérmicos). Por outro lado, os eventos de origem física que não envolvem perda de massa são evidenciados apenas nas curvas DTA. Assim, uma associação entre os resultados de DTG e DTA permite uma

interpretação mais apurada dos processos térmicos que ocorrem com um dado material (MATOS e MACHADO, 2004a)

A análise termogravimétrica foi realizada no Laboratório de Análise Térmica do Departamento de Química da UFOP utilizando a termobalança SDT2960. Os testes foram desenvolvidos em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min e razão de aquecimento de 10 °C/min até 800 °C em cadinho de alumina. Empregaram-se amostras secas dos bagaços **B**, **B1**, **B2** e **B3**; e foram traçadas curvas TG, DTG e DTA.

4.5.7 Determinação do pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ})

O pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) para cada amostra foi obtido através do valor assintótico de pH obtido quando quantidades progressivas de massa de adsorvente foram mantidas em contato com soluções de diferentes valores de pH inicial, até que houvesse estabilização do pH da solução (GUSMÃO, 2011; NOH e SCHWARZ, 1990; VALDÉS *et al.*, 2002).

Soluções de NaNO₃ nos valores de pH 3, 6 e 9 foram preparadas usando soluções de HNO₃ (0,1 M) e NaOH (0,1 M). Seis alíquotas das soluções dos diferentes valores de pH foram adicionadas a erlenmeyers contendo diferentes massas de adsorvente (0,05; 0,1; 0,5; 1,0; 5,0 e 10% em massa). Os erlenmeyers foram agitados por 6 horas para que um pH de equilíbrio fosse alcançado. Os valores de pH obtidos foram empregados para a construção de gráficos: porcentagem de massa *versus* pH.

4.6 QUANTIFICAÇÃO DOS CORANTES

A técnica empregada na análise das amostras provenientes dos estudos de adsorção foi a espectrofotometria na região do UV-Vis. Esta técnica permite o cálculo da concentração das soluções a partir de uma curva de calibração (concentração em função da absorbância) previamente construída em comprimento de onda correspondente a absorbância máxima do corante. A construção da curva foi baseada na Lei de Lambert-Beer, que segue a equação:

$$A = \epsilon cl \quad (4.8)$$

em que, A é absorbância, ϵ (dm³/mol cm) é a absorvidade molar, c (mol/L) é a concentração e l (cm) é o caminho ótico.

Para determinar o comprimento de onda em que houvesse a absorção máxima, foram realizadas varreduras em diferentes valores de pH (Anexo A) a fim de verificar, também, se a

variação de pH seria capaz de causar mudança no comprimento de onda da absorção máxima e, ainda, se haveria degradação com conseqüente alteração nas concentrações obtidas. Os valores obtidos foram utilizados para a construção de curvas de calibração para determinar a concentração de acordo com a Lei de Lambert-Beer. Foi selecionado para os corantes **AOR** e **AII** o pH 2, sendo o primeiro em comprimento de onda 410 nm e o segundo 486 nm; e para o corante **VC** empregou-se o pH 8 e comprimento de onda de 584 nm.

4.6.1 Determinação espectrofotométrica simultânea: mistura de corantes

Na espectrofotometria simultânea de dois solutos em solução, as absorvâncias são aditivas, desde que não haja reação entre os dois solutos. Pode-se escrever:

$$A_{\lambda_1} = \lambda_1 A_1 + \lambda_1 A_2 \quad (4.9)$$

$$A_{\lambda_2} = \lambda_2 A_1 + \lambda_2 A_2 \quad (4.10)$$

em que A_{λ_1} e A_{λ_2} são valores de adsorbância *medidas* nos dois comprimentos de onda λ_1 e λ_2 , e os índices 1 e 2 representam duas substâncias diferentes. Os comprimentos de onda foram selecionados de modo que não houvesse coincidência dos máximos de adsorção dos dois solutos; o espectro de absorção dos dois solutos não deveria superpor-se apreciavelmente, de modo que a substância 1 absorvesse fortemente no comprimento de onda λ_1 e fracamente no comprimento de onda λ_2 , enquanto a substância 2 absorvesse fortemente em λ_2 e fracamente em λ_1 . Fazendo uso da lei de Lambert-Beer, $A = \epsilon cl$, e considerando l como 1 cm, sega-se às seguintes equações:

$$A_{\lambda_1} = \lambda_1 \epsilon_1 \cdot c_1 + \lambda_1 \epsilon_2 \cdot c_2 \quad (4.11)$$

$$A_{\lambda_2} = \lambda_2 \epsilon_1 \cdot c_1 + \lambda_2 \epsilon_2 \cdot c_2 \quad (4.12)$$

em que c_1 e c_2 são as concentrações das soluções de substâncias 1 e 2, respectivamente; $\lambda_1 \epsilon_1$ e $\lambda_2 \epsilon_1$ são as absorvidades molares da solução de substância 1 em comprimentos de onda λ_1 e λ_2 , respectivamente; $\lambda_1 \epsilon_2$ e $\lambda_2 \epsilon_2$ são as absorvidades molares da solução de substância 2 em comprimentos de onda λ_1 e λ_2 , respectivamente.

Resolvendo as equações (4.11) e (4.12) simultaneamente, resulta:

$$c_1 = \frac{\lambda_2 \epsilon_2 \cdot A_{\lambda_1} - \lambda_1 \epsilon_2 \cdot A_{\lambda_2}}{\lambda_1 \epsilon_1 \cdot \lambda_2 \epsilon_2 - \lambda_1 \epsilon_2 \cdot \lambda_2 \epsilon_1} \quad (4.13)$$

$$c_2 = \frac{\lambda_1 \epsilon_1 \cdot A_{\lambda_2} - \lambda_2 \epsilon_1 \cdot A_{\lambda_1}}{\lambda_1 \epsilon_1 \cdot \lambda_2 \epsilon_2 - \lambda_1 \epsilon_2 \cdot \lambda_2 \epsilon_1} \quad (4.14)$$

Os valores dos coeficientes de absorção molares ϵ_1 e ϵ_2 foram deduzidos das medidas das absorvâncias das soluções das substâncias puras 1 e 2. Medindo a absorvância da mistura nos comprimentos de onda λ_1 e λ_2 , as concentrações dos dois componentes puderam ser calculadas (BASSETT *et al.*, 1981).

Neste estudo foi utilizada uma mistura dos corantes **AII** ($\lambda = 486$ nm) e **VC** ($\lambda = 584$ nm). Essa escolha se deu devido à capacidade de ambos se manterem em solução simultaneamente sem interagir de forma significativa, por apresentarem um comprimento de onda de adsorção máxima em valores distantes e por terem picos de adsorção que não interferem significativamente na leitura um do outro (Figura 4.11). As interferências, contudo, são eliminadas ao empregar as equações (4.15) e (4.16) para o cálculo das soluções envolvidas no estudo bisoluto.

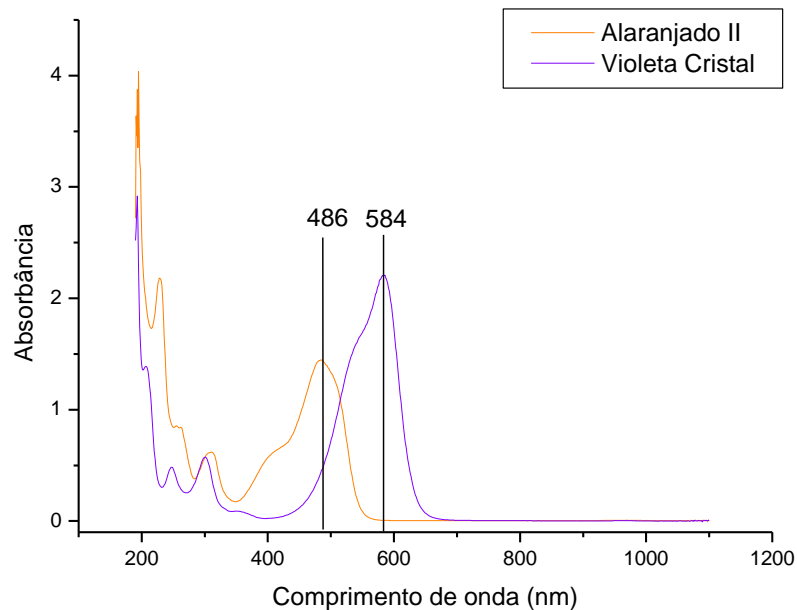


Figura 4.11: Varredura de **AII** e **VC** com respectivos valores de comprimento de onda de absorção máxima.

A concentração dos corantes em mistura foi determinada de acordo com as equações a seguir:

$$C_{AII} = \frac{\lambda_{584} \epsilon_{VC} \cdot A_{\lambda_{486}} - \lambda_{486} \epsilon_{VC} \cdot A_{\lambda_{584}}}{\lambda_{486} \epsilon_{AII} \cdot \lambda_{584} \epsilon_{VC} - \lambda_{486} \epsilon_{VC} \cdot \lambda_{584} \epsilon_{AII}} \quad (4.15)$$

$$C_{VC} = \frac{\lambda_{486} \epsilon_{AII} \cdot A_{\lambda_{584}} - \lambda_{584} \epsilon_{AII} \cdot A_{\lambda_{486}}}{\lambda_{486} \epsilon_{AII} \cdot \lambda_{584} \epsilon_{VC} - \lambda_{486} \epsilon_{VC} \cdot \lambda_{584} \epsilon_{AII}} \quad (4.16)$$

em que C_{AII} é a concentração do corante alaranjado II (**AII**) na mistura e C_{VC} é a concentração de corante violeta cristal (**VC**) na mistura; $A_{\lambda_{486}}$ é a absorbância medida no comprimento de onda 486 nm e $A_{\lambda_{584}}$ no comprimento de onda 584 nm; $\lambda_{486} \epsilon_{AII}$ é a absorvidade molar de AII no comprimento de onda 486 nm e $\lambda_{584} \epsilon_{AII}$ no comprimento de onda 584 nm; $\lambda_{486} \epsilon_{VC}$ é a absorvidade molar de VC no comprimento de onda 486 nm e $\lambda_{584} \epsilon_{VC}$ no comprimento de onda 584 nm.

A absorvidade molar (ϵ) foi obtida das curvas de calibração de cada corante em ambos os comprimentos de onda.

Outra combinação possível de corantes para mistura de corantes catiônico e aniônico seria **AOR** ($\lambda=410$ nm) e **VC** que não foi utilizada devido à forte interação ocorrida entre ambos no momento em que suas soluções foram misturadas (os corantes se agregaram) o que impediu que os mesmos fossem estudados em mistura.

As soluções empregadas nos estudos bicomponente foram produzidas pela mistura de soluções 100 mg/L de cada corante em volumes iguais. Anteriormente aos estudos, a capacidade adsorviva simultânea de **B2** foi testada qualitativamente a fim de verificar a viabilidade de tais estudos. Para isso foram produzidas soluções com concentração abaixo de 100 mg/L, que permitissem a visualização da mudança de coloração na mistura da solução (Figura 4.12 (a)) e também a coloração do bagaço **B2** após a adsorção (Figura 4.12 (b) e 4.12 (c)). A partir da análise desses testes foi confirmada a capacidade adsorviva de B2 em tais condições experimentais e os estudos completos de adsorção foram desenvolvidos.

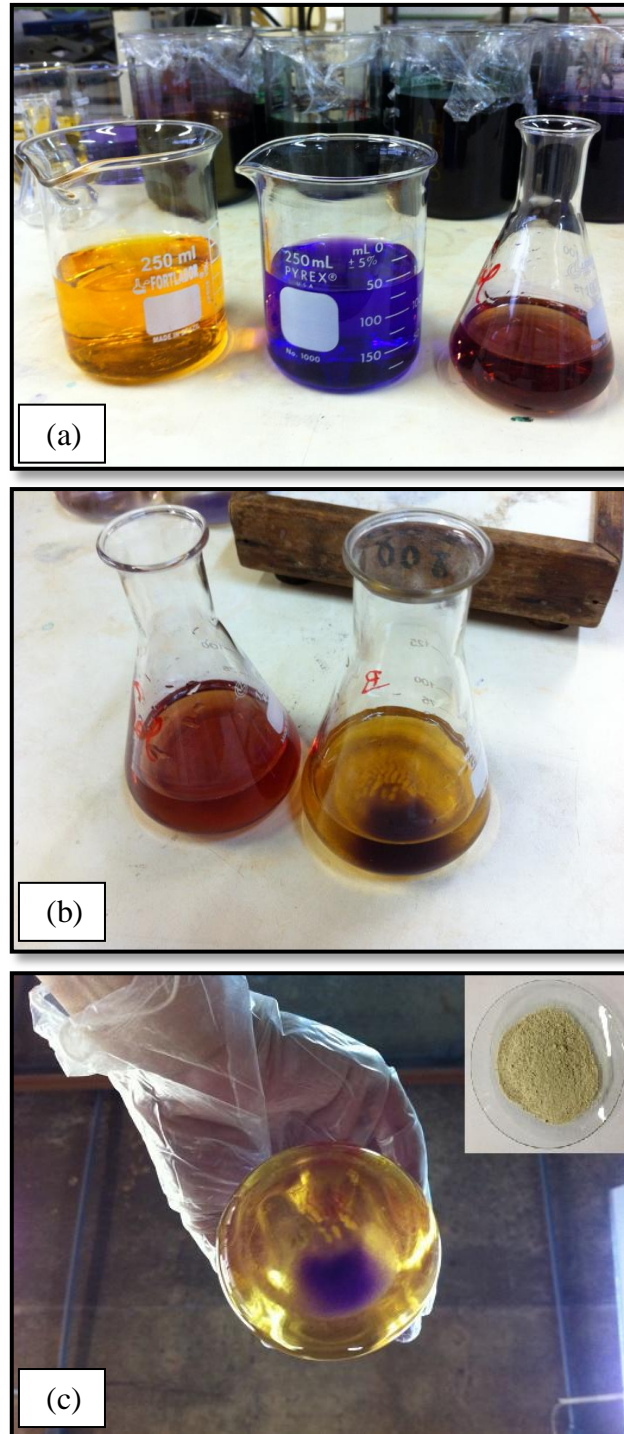


Figura 4.12: (a) Soluções de **AII**, **VC** e mistura de ambas, respectivamente; (b) aspecto das soluções antes e após a adsorção; (c) aspecto do adsorvente **B2** após adsorção (bagaço antes da adsorção no detalhe)

4.7 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE CORANTES

Concluída a síntese dos materiais adsorventes, iniciaram-se os estudos cinéticos a fim de determinar a eficiência do material **B2** na remoção dos corantes catiônico violeta cristal (**VC**), e aniônicos Alaranjado II (**AII**) e amarelo ouro remazol (**AOR**), tanto em estudos com

soluções monocomponente, quanto em estudo binário de corantes (**AII** e **VC**). Todos os estudos foram realizados em batelada.

O bagaço modificado **B3** foi testado quanto à sua capacidade de adsorção de **AOR** em estudos que empregaram soluções contendo apenas um corante.

A capacidade adsortiva do bagaço de cana mercerizado e sem modificação química (**B**) foi determinada a fim de avaliar se as modificações químicas causavam aumento significativo na quantidade de corantes adsorvida. Para isso foram realizados estudos cinéticos monocomponentes com os três corantes utilizados neste trabalho: **AOR**, **AII** e **VC**; e foi estabelecida a capacidade adsortiva no equilíbrio (q_e) para esses corantes.

4.7.1 Estudo de pH

No estudo de pH foram adicionados à um erlenmeyer de 250 mL: 50,0 mg de material e 100,0 mL de solução de corante com concentração 450,0 mg/L que já apresentava um dos pH's utilizados no estudo. Para a produção das soluções de corante foram utilizadas soluções previamente preparadas nos valores de pH que seriam necessários ao estudo. Desta maneira, evitou-se a diluição da solução de corante durante ajuste de pH do conjunto.

Os estudos envolveram faixas de pH entre 2 e 9, evitando os pH's extremos, uma vez que esses poderiam degradar o material em estudo. O conjunto foi agitado constantemente até o tempo de equilíbrio e, em seguida, centrifugado a 3600 rpm por 20 minutos. O sobrenadante foi retirado e sua concentração determinada por espectrofotometria na região do UV-Vis. As leituras de absorbância foram feitas em três replicatas e a média dessas leituras empregada para obtenção da concentração da solução final.

4.7.2 Estudo cinético

Realizou-se o estudo cinético a fim de analisar a influência do tempo de contato dos materiais e da solução de adsorvato, na quantidade adsorvida.

Nos estudos cinéticos foram adicionados à um erlenmeyer de 250 mL, 50,00 mg de material (**B**, **B2** e **B3**) e 100,0 mL de solução 450,0 mg/L de um dos corantes, sendo em pH 8 para **VC** e pH 2 para **AOR** e **AII**. O pH empregado no estudo de **VC** foi básico a fim de desprotonar os grupos ácido carboxílico e, conseqüentemente favorecer a adsorção desse corante catiônico; assim como os estudos com **AOR** e **AII** foram realizados em pH ácido a fim de que as funções aminas estivessem desprotonadas e, assim, favorecessem a adsorção desses corantes aniônicos.

O conjunto foi submetido à agitação constante em erlenmeyers fechados por tempos variados, sendo eles (em minutos): 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 360, 480, 600, 720, 960 e 1440. Passado o tempo estabelecido, o conjunto foi centrifugado a 3600 rpm por 20 minutos a fim de separar a solução do material adsorvente. O sobrenadante foi, então, retirado e a determinação da concentração final das soluções foi feita por espectrofotometria na região do UV-Vis. As leituras de absorbância foram feitas em três replicatas e a média empregada para o cálculo da concentração da solução. A quantidade de corante adsorvida em cada período de tempo foi calculada através da seguinte equação, de acordo com Gusmão, 2011:

$$q_t = \left[\frac{(C_i - C_f) \times V}{M} \right] \quad (4.17)$$

em que q_t é a quantidade de corante adsorvido (mg) por massa de material (g) no tempo t , V é o volume da alíquota de corante utilizada (L), C_i é a concentração inicial do corante (mg/L), C_f é a concentração do corante após a adsorção (mg/L) e M é a massa do material utilizada (mg).

4.7.3 Isoterma de adsorção

As isotermas em batelada são obtidas colocando em contato um volume fixo da solução com uma determinada quantidade de adsorvente, variando-se a concentração a razão adsorvente/adsorvato, seja pela variação da massa do adsorvente com uma mesma concentração de solução, seja pela manutenção da massa do adsorvente e variação da concentração da solução. O sistema assim formado permanece sob agitação até o equilíbrio, para então ser obtida a quantidade adsorvida e a concentração que permanece em solução. Com os dados obtidos é possível construir isotermas de acordos com os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e SIPS.

Neste estudo foram empregados o tempo de equilíbrio e o pH mais adequado à adsorção do corante em estudo, de acordo com dados obtidos, respectivamente, no estudo cinético e no estudo de pH. O estudo foi realizado através da variação da concentração do corante, de 50 à 500 mg/L (Figura 4.13), e manutenção da massa de material utilizada (50 mg).

Os tempos de equilíbrio encontrados experimentalmente para **B2** foram 500 minutos (cerca de 8 horas e 20 minutos) para adsorção do corante **VC** e 800 minutos (cerca de 13 horas e 20 minutos) para o corante **AOR**. Já o pH que apresentou maior adsorção de corante pelo bagaço **B2** foi o pH natural da solução de corante **VC** (pH 8) e para a solução de corante **AOR** foi o pH 2.



Figura 4.13: Soluções em diferentes concentrações empregadas nas isotermas de adsorção

Para o material **B3** o pH 2 é o mais adequado para adsorção de corante **AOR** em um tempo de equilíbrio de 1000 minutos.

A quantidade adsorvida no equilíbrio, q_e (mg/g), foi calculada pela equação a seguir, de acordo com Gusmão (2011):

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \times V}{M} \quad (4.18)$$

em que C_i e C_e (mg/L) são a concentração do corante na fase líquida, inicial e no equilíbrio, respectivamente, V (L) é o volume de solução, e M (g) é a massa de adsorvente usado.

4.7.4 Estudo competitivo

Estudos competitivos foram realizados empregando-se uma mistura dos corantes: alaranjado II (**AI**) e violeta cristal (**VC**).

Para produzir as soluções contendo dois corantes foram produzidas, separadamente, soluções de concentração 100 mg/L de cada corante; a seguir foram misturados volumes iguais de ambas, obtendo-se uma solução binária com concentração total de corantes de 100 mg/L e concentrações de 50 mg/L de cada corante. Foram realizados estudos de pH, cinético e isoterma, sendo que, todos os estudos foram feitos em duplicata, utilizando pH 2 e empregando os mesmos procedimentos descritos para soluções monocomponente. As concentrações de cada corante na mistura foram determinadas através da média de três replicatas das absorbâncias na espectroscopia UV-VIS e aplicadas às equações 4.15 e 4.16 para que fossem eliminadas interferências que um corante pudesse ter sobre o outro.

Os modelos matemáticos foram aplicados tanto aos dados obtidos em sistemas monocomponente, quanto em sistema bicomponente. Na adsorção de solução de corante

bicomponente, os modelos matemáticos foram empregados a cada sistema negligenciando prováveis interferências na adsorção (foram consideradas apenas as interferências quando da determinação da concentração através de espectrofotometria). As possíveis reduções na adsorção de corante em soluções bisoluto foram avaliadas pela comparação entre as adsorções máximas dos estudos mono e bicomponente para cada corante.

4.7.3.2 Avaliação do ajuste dos modelos aos dados experimentais

O ajuste dos modelos matemáticos aos dados experimentais obtidos nas isotermas, foi avaliado através do coeficiente de correlação (R^2) e pelo NMRS (*Normalized Root Mean Square*), conforme equação:

$$NMRS (\%) = 100 \sqrt{\left[\left(\frac{q_{e,exp} - q_{e,calc}}{q_{e,exp}} \right)^2 \right] \div N} \quad (4.19)$$

em que $q_{e,exp}$ e $q_{e,calc}$ são as capacidades de adsorção no equilíbrio experimental e calculada, respectivamente; N é o número de pontos experimentais (ALVES, 2012).

Para facilitar a interpretação dos dados, um gráfico R^2 versus NMRS foi produzido (Figura 4.14). Os valores de R^2 acima de 0,95 e de NMRS (%) abaixo de 5 são indicativos de bons ajustes, por isso os pontos plotados devem estar contidos no quarto quadrante do gráfico (ALVES, 2012) representam pontos com bons ajustes.

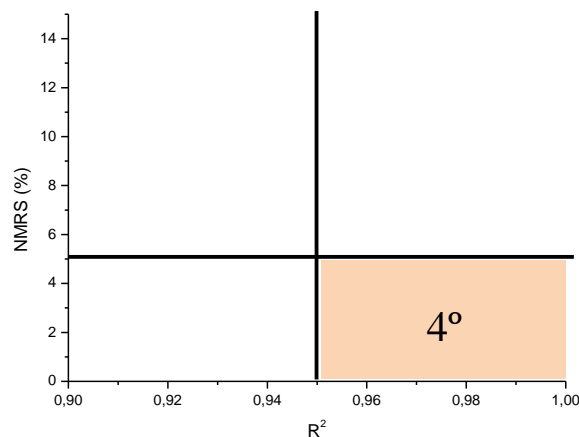


Figura 4.14: Gráfico empregado para avaliação do ajuste dos modelos aos dados experimentais

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

5.1.1 Porcentagem de perda de massa devido à remoção de lignina e polioses

O bagaço de cana-de-açúcar foi submetido a um pré-tratamento, a mercerização, que utiliza solução de hidróxido de sódio não só como reagente na degradação, mas também como solvente para os produtos da hidrólise.

A mercerização causa uma alteração na estrutura do bagaço (item 3.2.2), o que permite que mais grupos hidroxila da estrutura estejam disponíveis para reagir com o anidrido succínico.

Na amostra analisada iniciou-se o processo de mercerização com 20,00 g de bagaço e obteve-se 9,74 g de bagaço mercerizado. De acordo com a equação 4.1, houve uma perda de massa de 51,3 % durante esse pré-tratamento.

5.1.2 Porcentagem de ganho de massa

A equação 4.2 foi empregada para determinação do ganho de massa dos produtos obtidos após cada modificação química. Na reação de obtenção do material **B1**, houve ganho de massa de 123,28 %. A mercerização do bagaço de cana influenciou no ganho de massa obtido, uma vez que o ganho de massa do bagaço de cana não mercerizado (**BNM**) submetido à mesma reação para síntese de **BNM1** foi de 82,5%.

O ganho de massa na obtenção de **B2** foi 10%; enquanto de **B4** foi de 9%. Já na modificação química que objetivou quaternizar os bagaços (produzindo **B3** e **B5**), houve ganho de massa de 6% e 5%, respectivamente.

Tendo em vista que reações envolvendo materiais lignocelulósico costumam apresentar perda de massa, considera-se o resultado obtido satisfatório. Contudo, não pôde ser usado como indicativo da efetividade das reações. Assim, outras análises foram realizadas a fim de avaliar se as reações obtiveram os produtos desejados.

5.1.3 Análise elementar de C, H e N

O aumento do teor de nitrogênio foi significativo quando comparados ao bagaço não mercerizado e não modificado quimicamente **BNM** e o adsorvente **B2**, indicando que houve introdução de grupos amina na estrutura do adsorvente (Tabela 5.1). A análise elementar dos demais materiais não foi considerada essencial, pois as demais reações envolviam modificações sem, no entanto, introduzir novas estruturas aos materiais.

Tabela 5.1: Análise elementar de C, H e N

Material	C (%)	H (%)	N (%)
BNM	43,98	6,02	0,13
B2	41,61	5,11	4,91

5.1.4 Determinação do pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ})

O pH de ponto de carga zero é o pH no qual o material analisado não apresenta carga superficial. Acima desse pH a carga superficial é negativa (favorecendo a adsorção de cátions) e abaixo desse pH os materiais apresentarão carga superficial positiva (favorecendo a adsorção de ânions). Os valores de pH, para os potenciais de carga zero, dos materiais **B2** e **B3** foram, respectivamente: 4,0 e 7,8; como pode ser observado pelos gráficos apresentados nas Figuras 5.1 e 5.2.

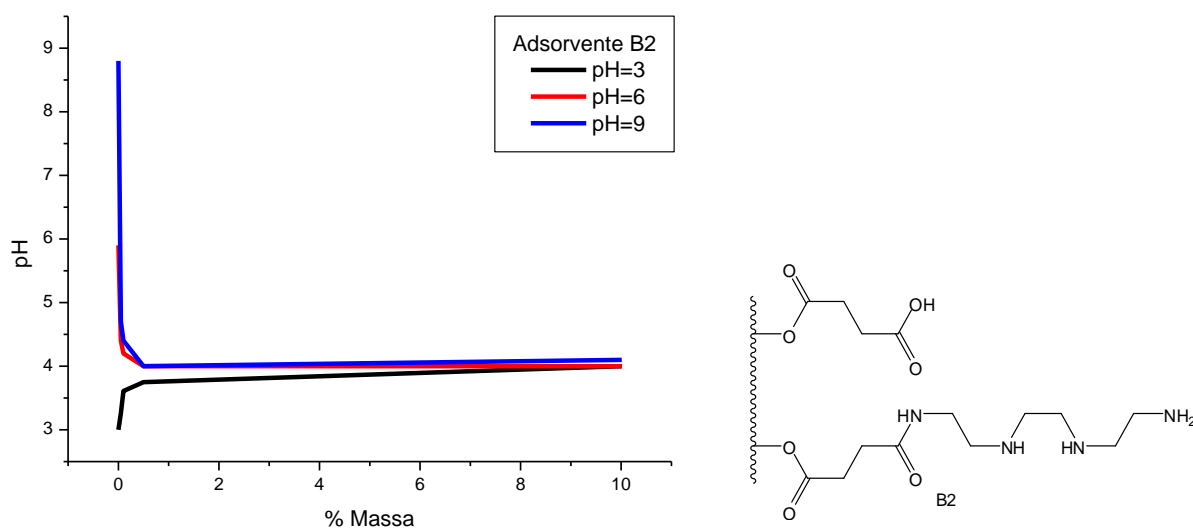
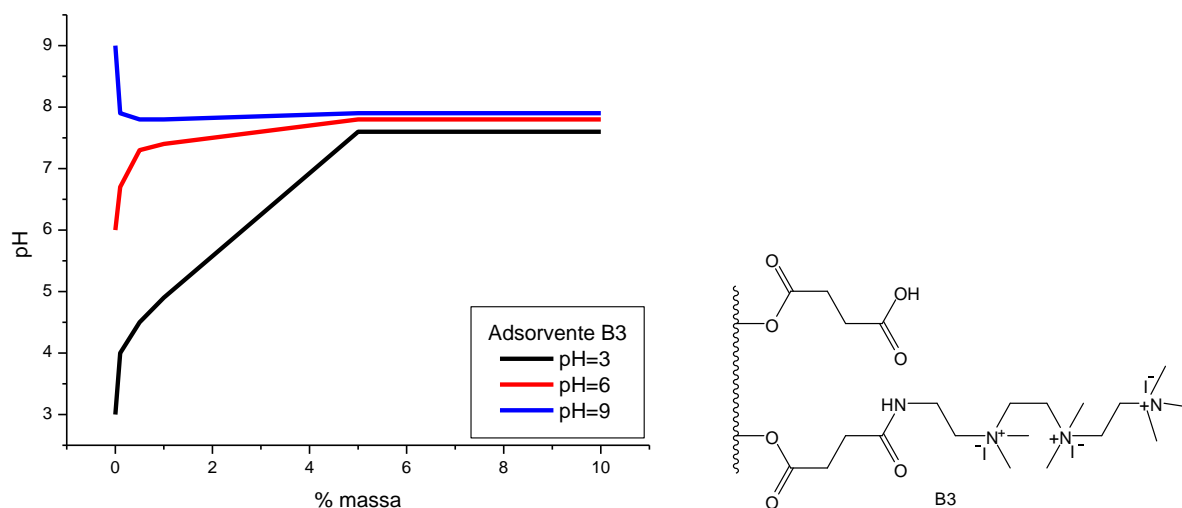


Figura 5.1: Determinação do pH_{PCZ} do material **B2**

Figura 5.2: Determinação do pH_{PCZ} do material **B3**

5.1.5 Análise térmica e análise térmica diferencial

As técnicas TG, DTG e DTA foram utilizadas para avaliar a estabilidade e a decomposição térmica de **B**, **B1**, **B2** e **B3**. Os dados obtidos pelas curvas TG/DTG estão listados na tabela 5.2 e os gráficos contendo as curvas e os parâmetros estão apresentados nas Figuras 5.3, 5.4 e 5.5. As derivadas das curvas termogravimétricas são importantes na análise de TG porque apresentam com mais nitidez os pontos de maiores perdas de massa.

Tabela 5.2: Dados obtidos pela análise do gráfico TG/DTG

Material	Massa da amostra (mg)	Início da degradação (°C)	Final da degradação acentuada (°C)	Intervalos (°C)	Temperatura correspondente ao máximo (pico) de perda na curva DTG (°C)	Perda de massa na curva TG (%)	Resíduo (%)
B	5,7	220	400	25-100	36,2	8,7	9,5
				100-800	307,7		
					362,2		
B1	4,9	150	400	25-100	32,2	6	7,8
				100-800	265,3		
					333,9		
B2	7,4	150	400	25-100	44,3	6,3	17,6
				100-800	292,5		
					76,1		
B3	6,9	150	550	25-100	49,4	18,5	25,5
				100-348	254,2		
				348-550	279,4		
				550-800	390,4		
					449,9		

Todos os materiais apresentaram perda de massa até os 100 °C que é mais pronunciada para **B3**, apesar de todos serem termicamente estáveis até essa temperatura. A perda de massa

ocorrida até 50 °C se dá devido à água de sorção contida nos materiais, assim há picos de TG nas quatro amostras (**B**=36,2 °C; **B1**=32,2 °C, **B2**= 44,3 °C e **B3**=49,4 °C). À medida que a temperatura aumenta e se aproxima do ponto de ebulição da água, ocorre a evaporação também das águas de hidratação. Por se tratar de um sal, o adsorvente **B3** é mais higroscópico e por isso apresentou maior perda de massa.

A degradação do bagaço não modificado quimicamente (**B**) se inicia a partir dos 220 °C e ocorre mais pronunciadamente até 400 °C, quando a redução de massa é mais branda, até que sobre em 800 °C, 9,5 % de resíduo. O bagaço não modificado é, dentre as quatro amostras, o que se apresenta estável até a temperatura mais elevada, mostrando que as modificações químicas diminuem a estabilidade do bagaço de cana-de-açúcar. Os picos da curva DTG (222,9, 307,7 e 362,1 °C) indicam que a decomposição ocorreu em três etapas. Já na curva DTA há pico descendente (exotérmico) em 370,2 °C que coincide com o pico de degradação da curva DTG, o que mostra que foi um evento térmico em que houve perda de massa, logo, um evento químico, já que eventos físicos ocorrem sem perda de massa.

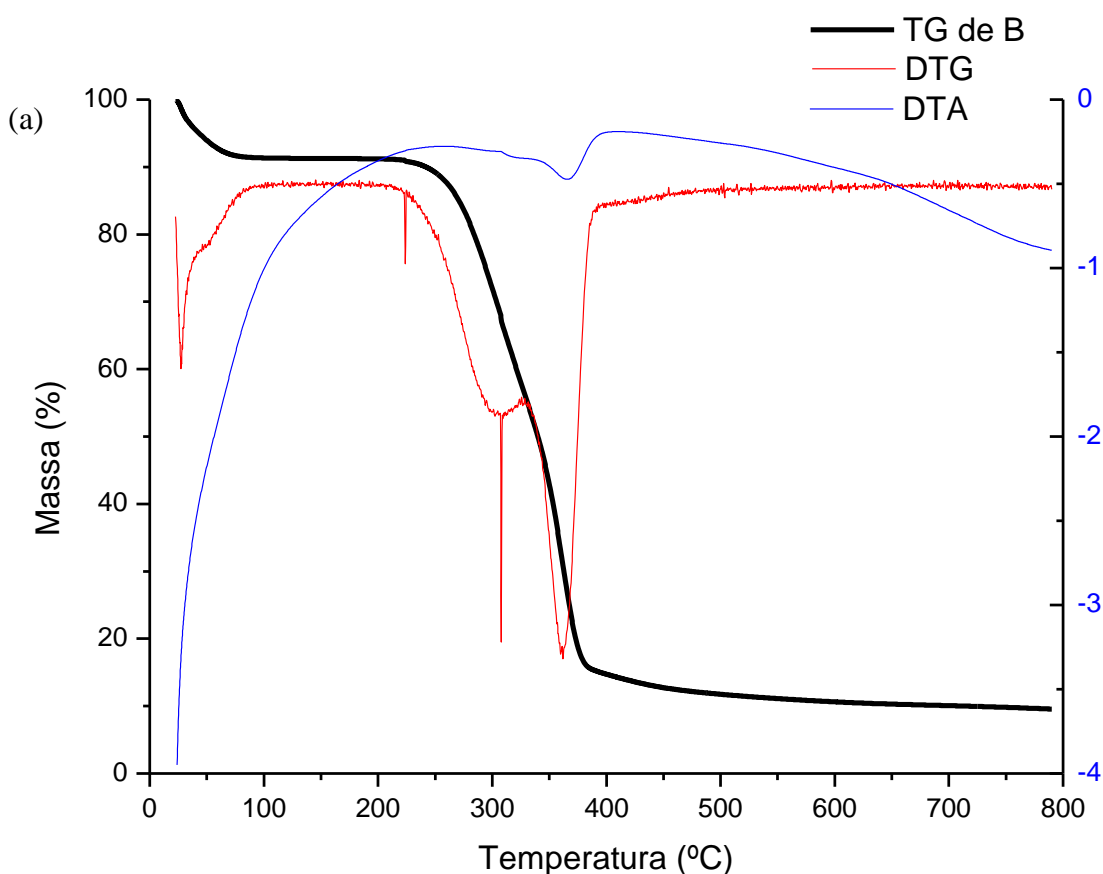


Figura 5.3: Curvas TG/DTG e DTA do adsorvente **B**

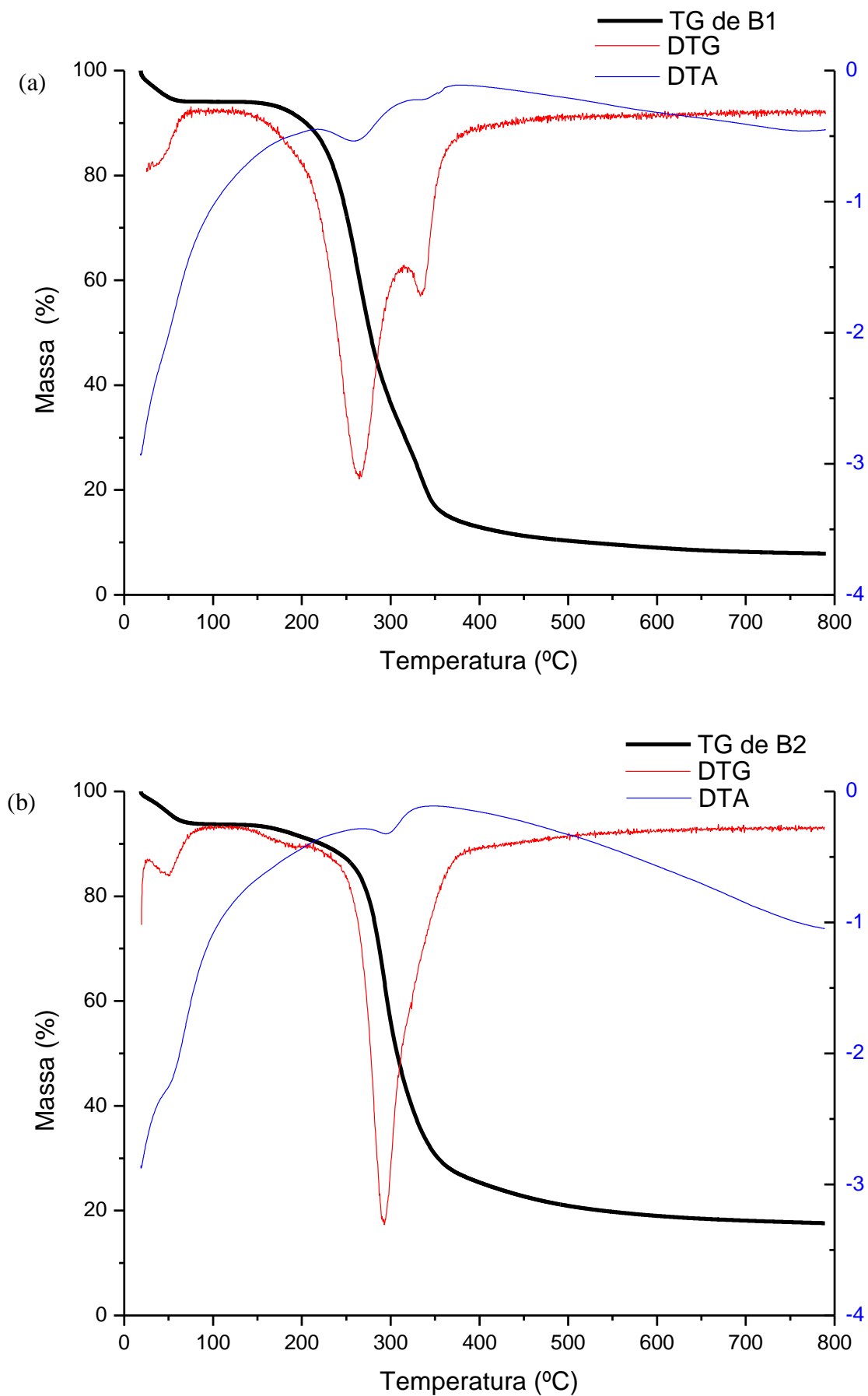


Figura 5.4: Curvas TG/DTG e DTA dos adsorventes (a) B1; e (b) B2.

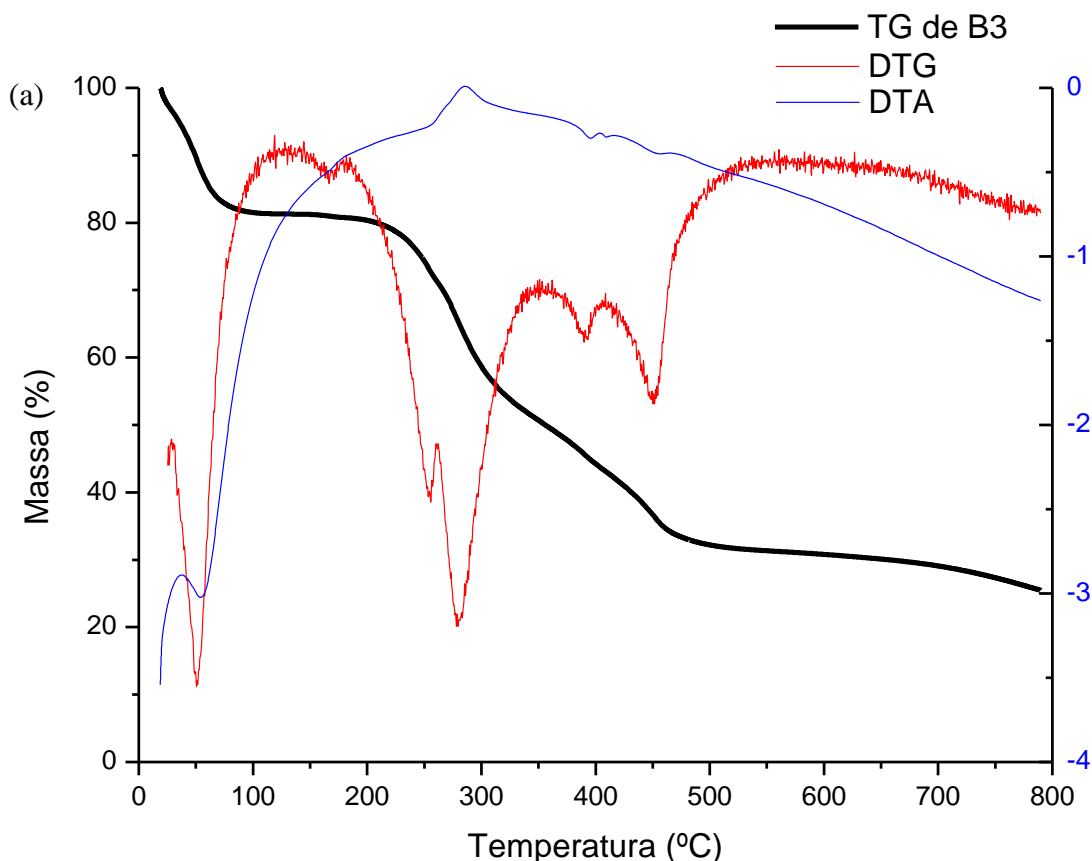


Figura 5.5: Curvas TG/DTG e DTA do adsorvente **B3**.

A degradação do bagaço succinilado (**B1**) se inicia por volta de 150 °C e ocorre acentuadamente até 400 °C, temperatura a partir da qual há uma pequena perda de massa até que é alcançada a temperatura final da análise com resíduo de 7,8 % da massa inicial. Os picos de TG em 265,3 e 333,9 °C indicam que a decomposição térmica ocorreu em duas etapas. A coincidência desses picos com os picos descendente de DTA indicam que houve perda de massa em ambos os eventos térmicos, logo se tratam de eventos químicos exotérmicos.

A degradação do bagaço que contém a trietilenotetramina (**B2**) também inicia em torno de 150 °C e ocorre até a temperatura de 400 °C de forma acentuada. Dessa temperatura até a temperatura final analisada há uma perda branda de massa com resíduo de 17,6 % da massa inicial. Esse percentual é bem superior ao apresentado por **B** e **B1**, o que indica que a modificação do material diminui o percentual de material que se decompõe por aquecimento. Isso ocorre porque os grupos ácidos carboxílicos são mais termolábeis e estão em maior quantidade em **B** e **B1** do que no material **B2** (MOLINA-SABIOR, 1998; RODRÍGUEZ-REINOSO, 1998). O pico único presente na curva DTG (292,5 °C) indica que a decomposição de B2 naquela faixa de temperatura ocorreu em apenas uma etapa e essa decomposição foi

exotérmica, já que a curva DTA apresenta pico descendente coincidente com o pico da curva DTG.

A degradação do material adsorvente quaternizado (**B3**) é o que apresenta maiores diferenças quando comparado aos demais, uma vez que sua degradação se inicia em 150 °C, e ocorre de forma fracionada. Há um primeiro estágio de degradação até 348 °C com duas etapas de decomposição (evidenciadas pelos picos de DTG em 254,2 e 283,5 °C), e um segundo estágio que vai de 348 °C à 550 °C e também apresenta duas etapas (390,4 e 449,9 °C). A partir daí há uma pequena redução de massa que ocorre até a temperatura final da análise, quando se tem um resíduo final de 25,5%. O resíduo final aumentado quando comparado aos demais pode ser atribuído à formação de sais de iodo pelos contra-íons iodeto que acompanham as cargas positivas dos grupos amônio quaternários.

A grande variação de resultados das curvas TG/DTG e DTA reafirma a alteração estrutural entre as amostras e sustenta, junto com as demais análises e caracterizações dos materiais, que as reações foram realizadas com sucesso.

O conhecimento da instabilidade térmica das amostras foi um empecilho à caracterização dos materiais quanto à área superficial e porosidade utilizando a técnica desenvolvida por Brunauer-Emmett-Teller (BET), uma vez que tal análise requer a desgaseificação das amostras a altas temperaturas em uma etapa anterior à adsorção de nitrogênio pelas amostras.

5.1.6 Quantificação das funções introduzidas

5.1.6.1 Grau de succinilação

O grau de succinilação de **B1** foi calculado de acordo com a equação 4.3 e obteve-se 7,4 mmol/g, ou seja, a cada grama de bagaço há 7,4 mmol de funções ácidas. Comparando-se este resultado com resultados obtidos anteriormente empregando a mesma metodologia, comprova-se que houve um grau de succinilação considerável, pois esses estudos anteriores obtiveram resultados entre 5,0 mmol/g e 7,4 mmol/g (GURGEL *et al.*, 2008; GUSMÃO, 2011; PEREIRA *et al.*, 2009).

5.1.7 Espectroscopia na região do Infravermelho

Os materiais **B**, **B1**, **B2** e **B3** foram submetidos à análise por espectroscopia na região do infravermelho para comprovar a introdução das novas funções.

Como apresentado na Figura 5.6, as principais mudanças que podem ser relacionadas à modificação do material com anidrido succínico são o aparecimento e intensificação das bandas em 2970, 2929 e 2852 cm^{-1} que correspondem ao estiramento assimétrico dos grupos CH_2 ; o aparecimento das bandas 1419 e 1215 cm^{-1} , que correspondem à deformação de grupos OH de ácidos carboxílicos fora do plano; aparecimento de bandas em 1747, 1739 e 1734 cm^{-1} que, provavelmente, são fruto de carbonilas de ácidos carboxílicos e de ésteres. As bandas em 1653 cm^{-1} e 1655 cm^{-1} correspondem a estiramentos do grupo $\text{C}=\text{O}$, sendo que a primeira foi intensificada pela succinilação do material.

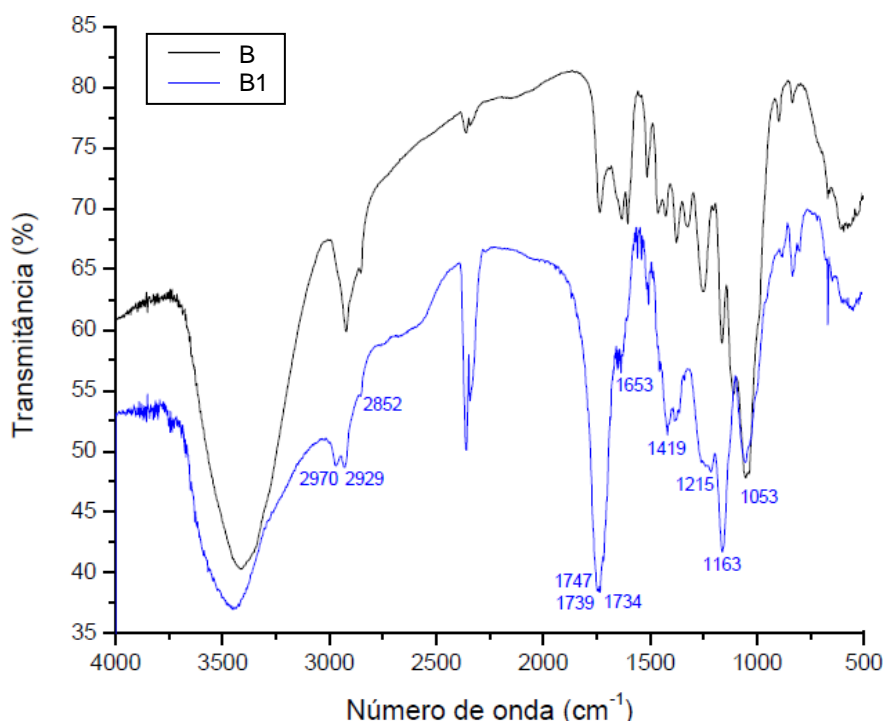


Figura 5.6: Espectro dos bagaços **B** e **B1**

Ao analisar os espectros obtidos através da análise de **B1** e **B2** (Figura 5.7), pode-se destacar o aparecimento das seguintes bandas, como sendo as mais relevantes: 1650, 1570, 1420, 1160 e 1050 cm^{-1} . A banda em 1650 cm^{-1} é atribuída ao estiramento de grupos carbonila ($\text{C}=\text{O}$) de amida primária, a banda 1570 cm^{-1} é atribuída à deformação de vibração de grupos $-\text{NH}-$ de aminas, as bandas 1420 e 1160 cm^{-1} são atribuídas à deformação de vibração de $\text{C}-\text{N}$ e a banda 1050 cm^{-1} ao estiramento assimétrico de $\text{C}-\text{N}-\text{C}$.

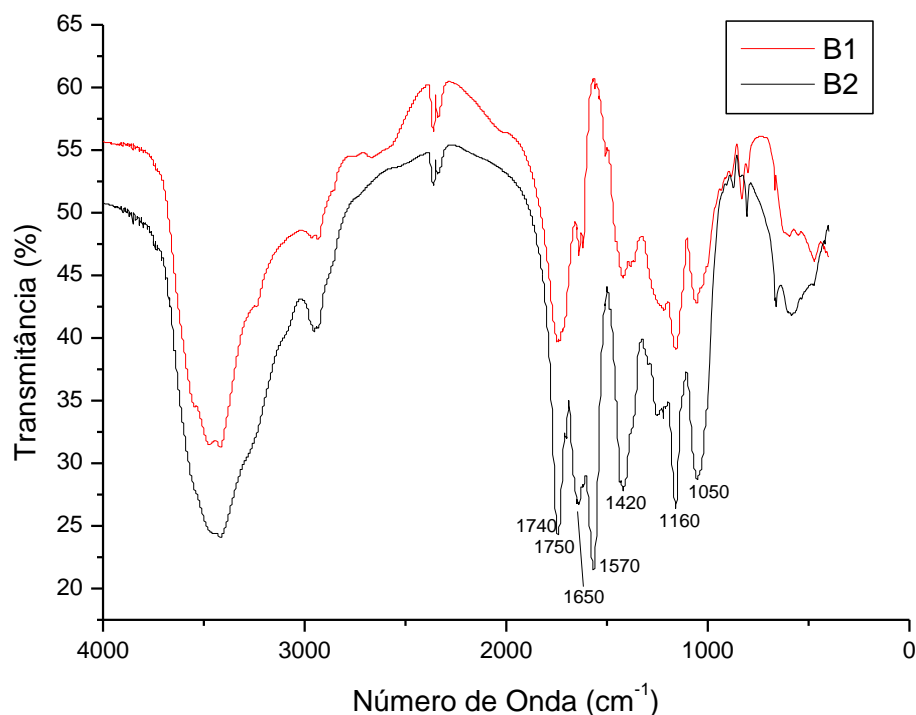


Figura 5.7: Espectro comparativo dos materiais **B1** e **B2**

Ao comparar, por sua vez, os espectros obtidos pela análise dos materiais **B2** e **B3** (Figura 5.8), pode-se destacar o aparecimento das seguintes bandas que se mostram mais relevantes: 1560, 1460 e 1360 cm^{-1} . A banda 1560 cm^{-1} é atribuída a deformação simétrica e assimétrica de $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ e as bandas 1460 e 1360 cm^{-1} são atribuídas à deformação assimétrica de $-\text{CH}_3$.

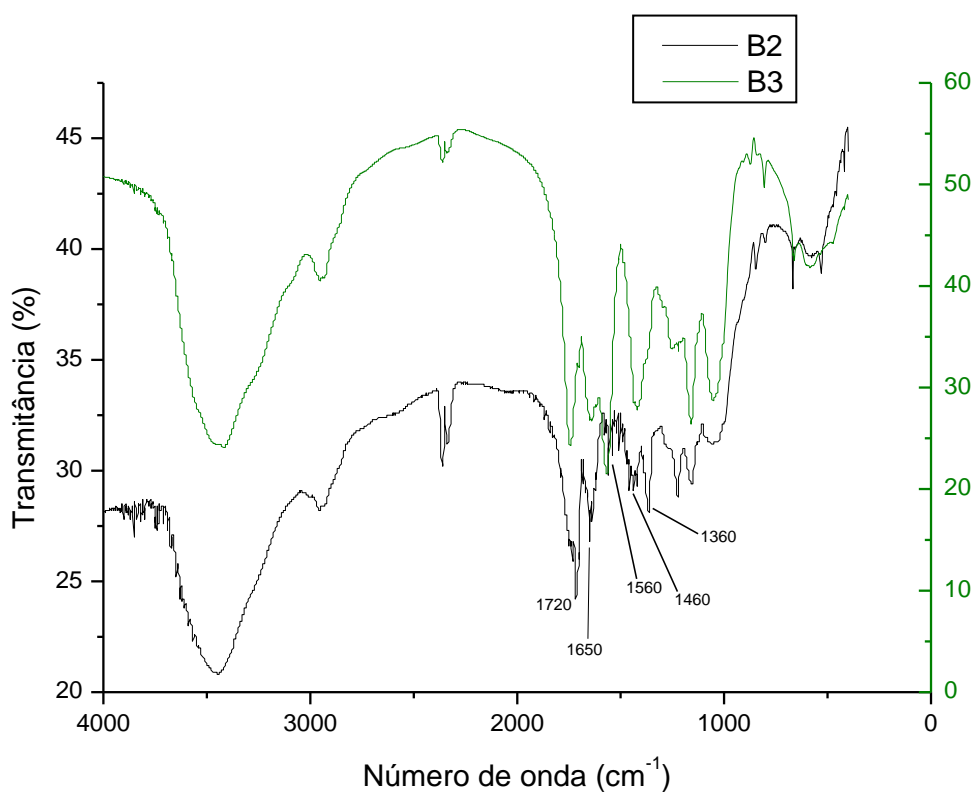


Figura 5.8: Espectro comparativo dos materiais **B2** e **B3**

Os espectros comparativos mostraram diferenças significativas, sendo conclusivos quanto à efetividade das modificações químicas a que os bagaços foram submetidos

5.2 ESTUDOS DE ADSORÇÃO MONOCOMPONENTE COM B2

A estrutura bifuncionalizada do material **B2** (Figura 5.9) permite que sejam realizados estudos que empreguem tanto as funções amina quanto as funções ácido carboxílico, ambas ionizáveis, em estudos de adsorção. O pH do meio torna-se, portanto, essencial em ambos os casos, pois dele depende a formação das funções carboxilato, quando os ácidos carboxílicos forem desprotonados e dele também depende a formação de grupos amônio a partir das funções amina da estrutura do bagaço **B2**. Os carboxilatos representam uma fonte de cargas negativas que podem exercer atração sobre corantes que contenham cargas positivas, tornando-se um sítio de ligação; assim como os amônios, uma fonte de carga positiva que pode funcionar como sítio de ligação para corantes que possuam carga negativa.

Baseando-se, então, na estrutura do bagaço **B2**, foram realizados estudos de adsorção empregando corantes catiônicos e aniônicos.

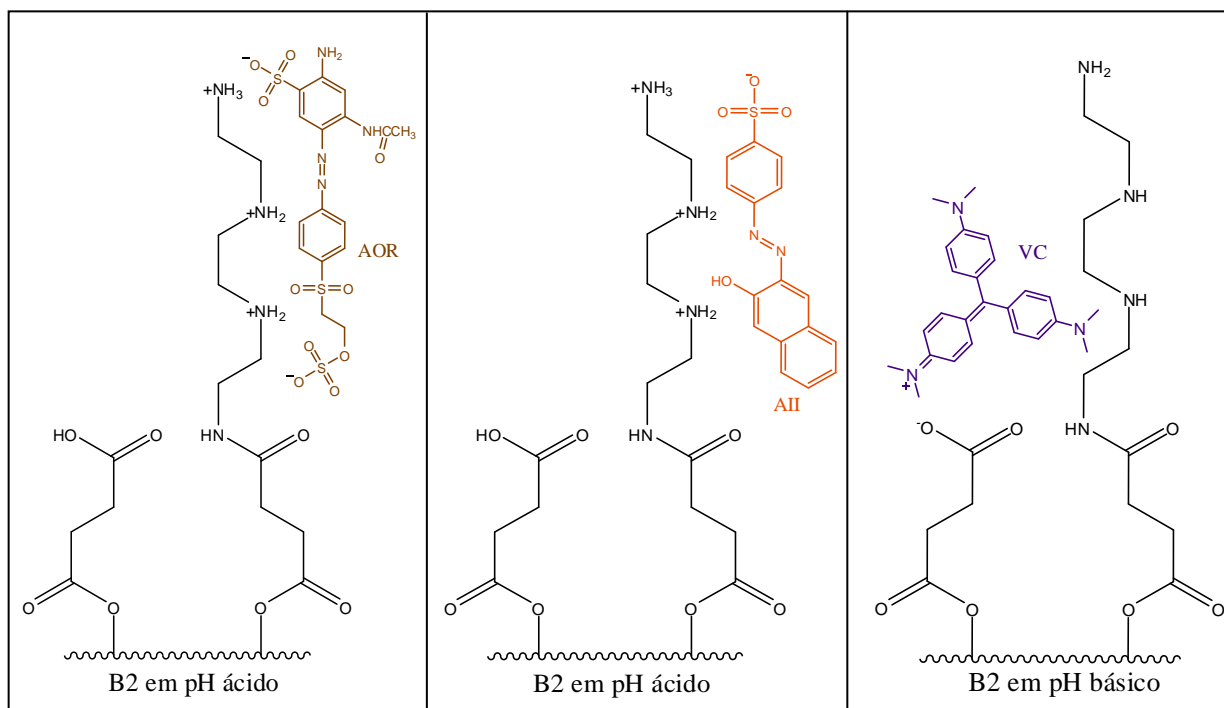


Figura 5.9: Estudos monocomponente com adsorbente **B2**

5.2.1 Estudo cinético monocomponente

O estudo cinético realizado de acordo com a metodologia descrita no item 4.7.2 forneceu os perfis gráficos apresentados na Figura 5.10 (a), (b) e (c).

De acordo com o gráfico, pode-se inferir sobre o tempo de equilíbrio da adsorção. Isso se dá quando não mais ocorre aumento de q_e em função do tempo, ou seja, a adsorção alcança um valor máximo. Para adsorção de corante **AOR** pelo bagaço **B2**, o tempo de equilíbrio foi de 1000 minutos (cerca de 16 horas e 40 minutos), para o corante **AII** foi de 200 minutos (cerca de 3 horas e 20 minutos), enquanto para o corante **VC** foi de 500 minutos (cerca de 8 horas e 20 minutos).

Os parâmetros cinéticos são necessários para determinar as melhores condições operacionais em um processo contínuo de remoção. Para investigar os mecanismos da adsorção, modelos cinéticos foram utilizados para testar os dados experimentais. A cinética do processo de adsorção dos corantes **AII**, **AOR** e **VC** pelos materiais **B2** foi investigada através das equações de **PPO** e **PSO** (Os modelos linearizados estão apresentados no Anexo B deste trabalho).

A partir dos dados de q_t e q_e , obtidos com os experimentos de adsorção, foi possível avaliar o ajuste dos pontos aos modelos através das equações linearizadas. As Figuras 5.10 (d), (e) e (f) mostram o modelo que melhor se ajustou aos dados (material **B2** com os corantes, **AOR**, **AII** e **VC**, respectivamente), o modelo de **PSO**. Os parâmetros cinéticos obtidos estão apresentados na Tabela 5.3.

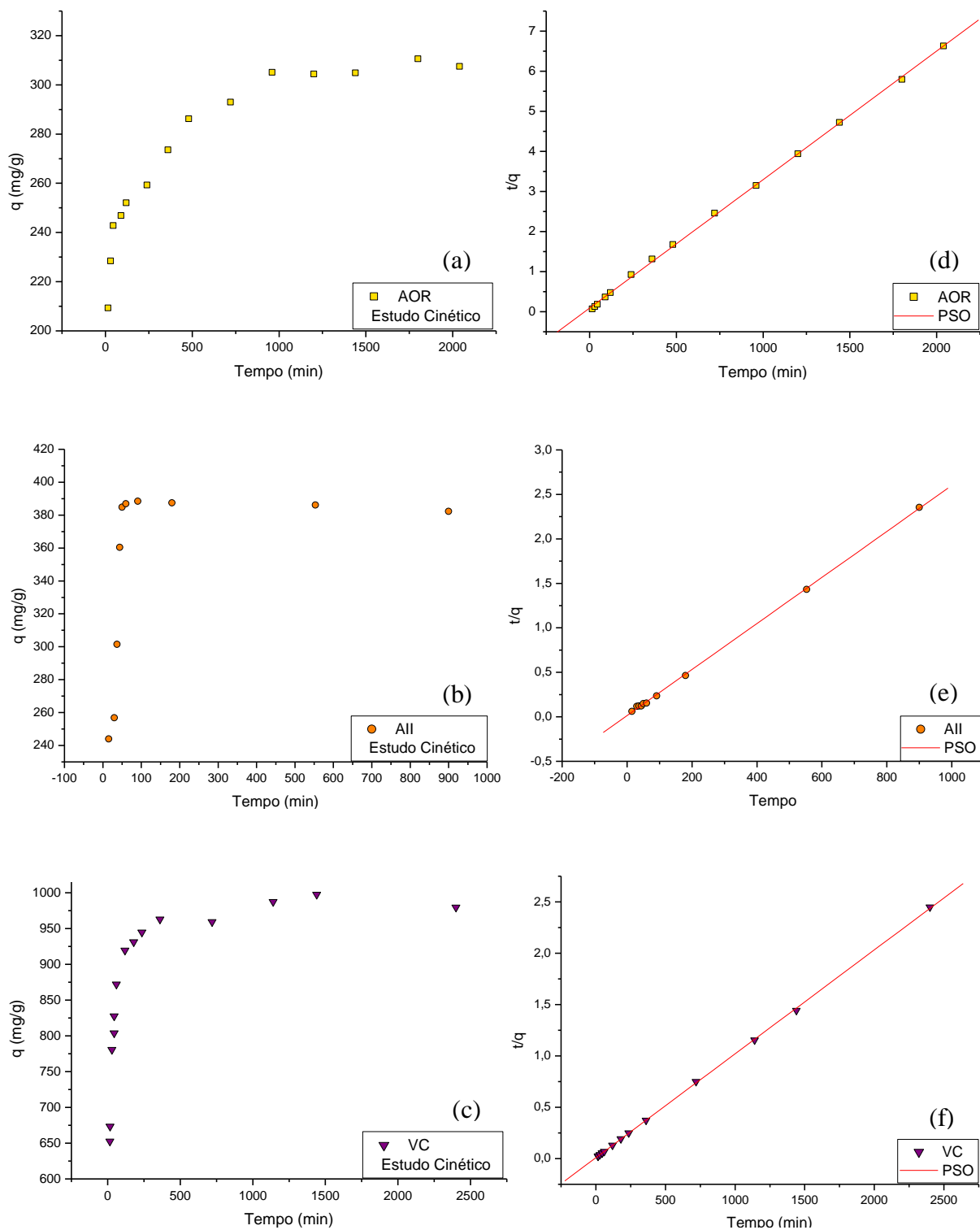


Figura 5.10: Variação da adsorção dos corantes aniônicos por B2 em função do tempo: (a) **AOR**, (b) **AII** e (c) **VC**; dados aplicados ao modelo de **PSO** para os corantes (d) **AOR**, (e) **AII** e (f) **VC**.

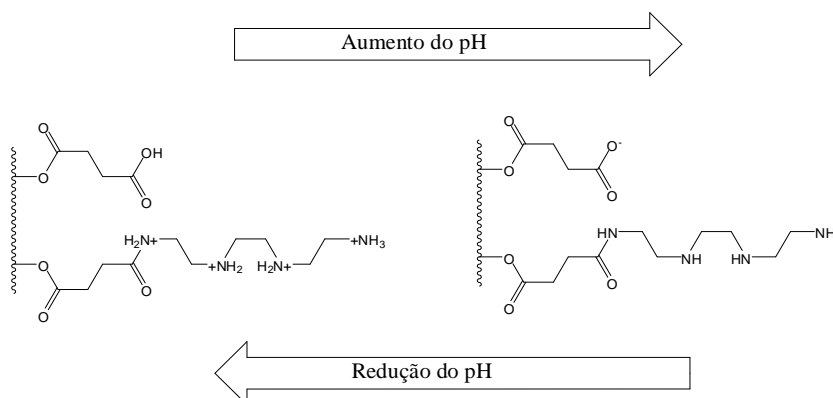
Tabela 5.3: Parâmetros cinéticos da adsorção de **AOR**, **AII** e **VC** por **B2**.

	AOR	AII	VC
	$q_{e,exp}$	$q_{e,exp}$	$q_{e,exp}$
	305,13 mg/g	387,41 mg/g	959,35 mg/g
	0,5862 mmol/g	1,183 mmol/g	2,5752 mmol/g
Pseudoprimeira ordem			
k_1 (min^{-1})	0,00141	0,0032	0,00151
$q_{e,calc}$ (mg/g)	73,657	36,132	136,7822164
(mmol/L)	0,14151	0,11038	0,36717101
r^2	0,9138	0,2231	0,5852556
Pseudossegunda ordem			
k_2 (g/ mg.min)	0,00011	0,00052	0,00012
$q_{e,calc}$ (mg/g)	311,53	386,10	990,10
(mmol/L)	0,5985	1,17951	2,6578
r^2	0,9995	0,9996	0,9998

Os valores de q_e (mg/g) calculados a partir do modelo de **PSO** para o material **B2** foram 311,53; 386,10 e 990,10 mg/g, para **AOR**, **AII** e **VC**, respectivamente. Esses valores são muito próximos dos valores obtidos experimentalmente nos estudos cinéticos. A semelhança entre os valores experimental e calculado confirma, juntamente com os bons coeficientes de correlação linear, o ajuste dos dados ao modelo de **PSO**.

4.2.2 Estudo de pH monocomponente

O pH é um importante fator controlador do processo de adsorção e visando encontrar o pH mais adequado para remoção dos corantes **VC** e **AOR** por **B2**, realizou-se experimentos de acordo com a metodologia apresentada no item 4.7.1. A influência do pH na estrutura de **B2** e, logo, na adsorção dos corantes, está apresentado na Figura 5.11 e os resultados obtidos experimentalmente estão apresentados na Figura 5.12.

Figura 5.11: Variação da estrutura de **B2** em função da variação do pH

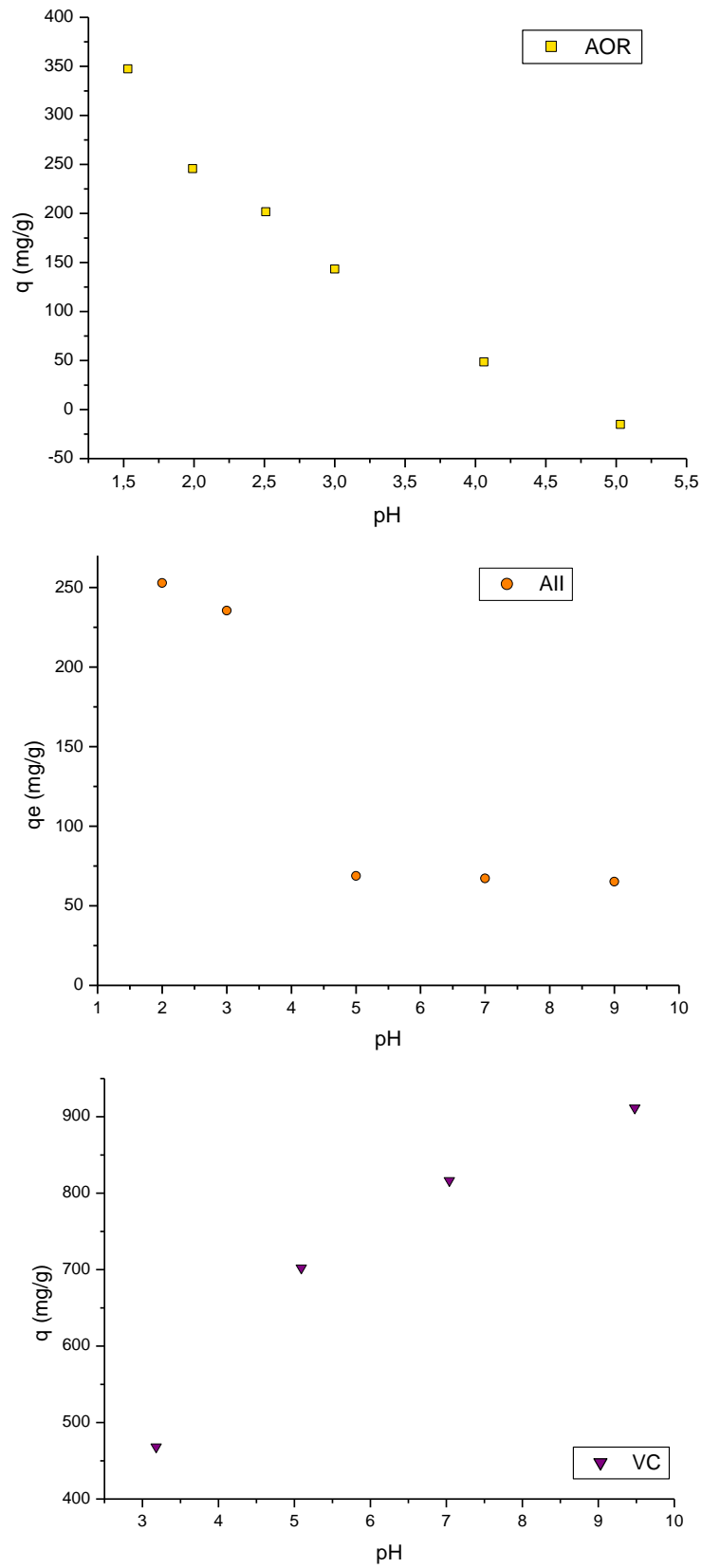


Figura 5.12: Estudo de pH de **B2** em solução de corantes **AOR**, **AII** e **VC**.

No estudo do pH empregando corante **VC** (corante catiônico) e o material **B2**, observa-se um aumento da quantidade de corante adsorvida por grama de material à medida que o pH do meio aumenta. Este resultado é coerente com as características estruturais do adsorvente utilizado. Como discutido anteriormente, a estrutura de **B2** apresenta grupos ácido carboxílicos e eles serão desprotonados com o aumento do pH, ou seja, quanto menor a quantidade de íons hidrônio (H_3O^+) no meio, maior o número de carboxilatos em **B2** (Figura 5.11). O aumento de cargas negativas na estrutura favorece a adsorção de corantes catiônicos, a exemplo do que ocorreu neste estudo. Além disso, o aumento do pH causa a desprotonação dos grupos amônio, reduzindo as cargas positivas do material, o que diminui sua repulsão à carga positiva do corante. Já no estudo em que foram utilizados os corantes **AOR** e **AII** (corantes aniônicos), o comportamento foi oposto: houve um aumento da adsorção de corante com a diminuição do pH. Isso ocorreu porque a diminuição do pH causa a protonação dos grupos amina, formando grupos amônio que representam cargas positivas agindo como sítios de adsorção para corantes aniônicos. A diminuição do pH causa, ainda a protonação dos grupos carboxilato, o que impede que as cargas desses grupos causem repulsão aos corantes aniônicos.

O comportamento apresentado pelo corante **AII** no estudo de pH indica que sua adsorção é influenciada pela mudança de pH apenas em pH inferiores ao ponto de carga zero (pH_{PCZ}), que é 4. A adsorção em valores de pH 5, 7 e 9 parecem ocorrer sem que haja influência do pH, uma vez que a quantidade é mantida ao longo desses valores de pH. Assim, supõe-se que mecanismos diferentes estejam envolvidos na adsorção de **AII**.

5.2.3 Isoterma de adsorção monocomponente

Para produzir as isotermas de adsorção foram utilizados o tempo de equilíbrio encontrado no estudo cinético e o pH adequado, determinado através do estudo de pH. Assim empregou-se cerca de 17 horas e pH 2 para estudo com **AOR**; cerca de 4 horas e pH 2 para o estudo com **AII**, e cerca de 9 horas e pH 8 para o estudo com **VC**

Os resultados obtidos estão apresentados a seguir em gráficos não lineares para os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Sips (gráficos das isotermas linearizadas estão apresentados no Anexo B). As tabelas apresentam tanto os parâmetros das isotermas lineares quanto não lineares e um gráfico R^2 versus NMRS %, que avalia o ajuste dos modelos de isoterma aos dados também de isotermas lineares e não lineares.

5.2.3.1 Isoterma de adsorção de Amarelo Ouro Remazol por adsorvente B2

A isoterma de adsorção que empregou o adsorvente **B2** para adsorver o corante **AOR** foi realizada com tempo de equilíbrio de 4 horas e em pH 2. Essas condições foram estabelecidas de acordo com os resultados do estudo de pH e do estudo cinético realizados previamente.

A isoterma não linearizada fornecida experimentalmente pela adsorção de **AOR** por adsorvente **B2** (Figura 5.13) apresenta um perfil favorável, de acordo com Weber e Chakravorti (1974) e pertence à classe **L** de acordo com Giles e colaboradores (1960). O aclave inicial acentuado indica uma grande disponibilidade de sítios adsorptivos. A isoterma tende à um *plateau*, o que sugere que o preenchimento dos sítios adsorptivos dificulta a adsorção de novas moléculas de adsorvente, uma vez que o soluto terá menor probabilidade de encontrar sítios adsorptivos disponíveis para adsorção.

De acordo com a análise gráfica, com os parâmetros apresentados na tabela 5.4 e com a avaliação dos ajustes empregando NMRS % e o coeficiente de correlação R^2 (Figura 5.14), pode-se afirmar que os quatro modelos de isoterma se ajustam aos dados experimentais, contudo os modelos de Langmuir e Sips tiveram um melhor ajuste quando comparado aos demais modelos.

O modelo de Langmuir é um modelo de dois parâmetros e indica uma adsorção mais seletiva, homogênea e em monocamada. O modelo sugere que a adsorção ocorre de forma localizada, o que é reforçado pela classificação **L** de Giles e colaboradores (1960) que afirma que a adsorção ocorre de forma paralela.

O modelo de Sips é um modelo semelhante ao de Langmuir, mas apresenta o parâmetro n que está relacionado à heterogeneidade do sistema. Quanto maior o valor desse parâmetro, mais heterogêneo o sistema. Assim, quando se tem n igual à unidade, a isoterma de Sips se iguala à de Langmuir; valores maiores que a unidade (o que ocorre em geral) aproxima a isoterma de Sips do comportamento da isoterma de Freundlich. Os dados experimentais forneceram valor de n inferior à unidade, o que sugere a homogeneidade do sistema de acordo com o esperado, já que o modelo de Langmuir se ajustou bem aos dados. O fator de separação (R_L) de Langmuir também corrobora com o discutido, uma vez que se encontra entre zero e um, indicando que a isoterma é favorável.

Os valores da energia livre de Gibbs (ΔG^0) sugerem uma quimissorção e denota um processo adsorptivo espontâneo e favorável.

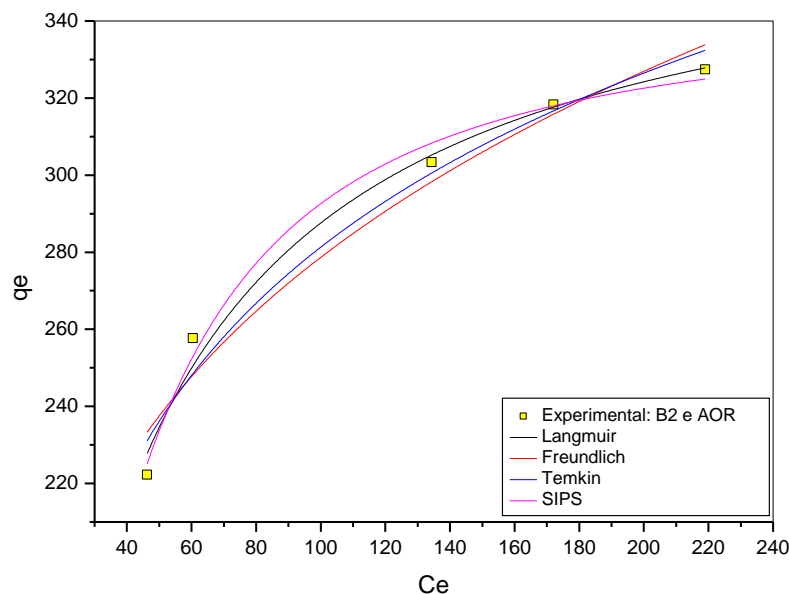


Figura 5.13: Adsorção de AOR por B2 com curvas de isoterma de Langmuir, Freundlich, Temkin e Sips.

Tabela 5.4: Parâmetros das isoterma de adsorção de AOR em B2, não linearizadas e linearizadas

	Langmuir		Freundlich		Temkin		Sips	
	Não lineariz.	Linearizada	Não lineariz.	Linearizada	Não lineariz.	Linearizada	Não lineariz.	
Q_{max} (mg/g)	371,6	370,37	K_F 96,401	93,195	$A_T(L/g)$ 0,74905	0,74905	Q_{max} (mg/g)	343,01
(mmol/g)	0,7139	0,71154	n 4,3384	4,2100	$B_T(J/mol)$ 65,175	65,175	(mmol/g)	0,65897
b (mL/mg)	0,0343	0,03452	$1/n$ 0,23050	0,23753	b_{Te} 38,014	38,014	b (mL/mg)	0,03384
R^2	0,9854	0,99948	R^2 0,95164	0,95867	R^2 0,96664	0,97498	n	0,6932
R_L	0,0609	0,0605					R^2	0,9843
K	178389	179689						
$\ln K$	9,7891	9,7964						
ΔG^0 (Kcal/mol)	-24,2654	-24,2834						

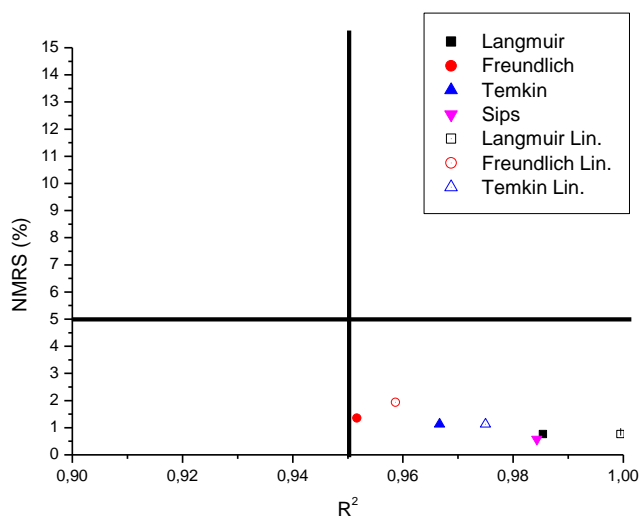


Figura 5.14: Relação entre R^2 e NMRS % utilizados para avaliação dos ajustes das isoterma não linearizadas e linearizadas aos dados obtidos experimentalmente pela adsorção de AOR por B2

5.2.3.2 Isoterma de adsorção de Alaranjado II por adsorvente B2

A isoterma de adsorção que empregou o adsorvente **B2** para adsorver o corante **AII** foi realizada com tempo de equilíbrio de 17 horas e em pH 2. Essas condições foram estabelecidas de acordo com os resultados do estudo de pH e do estudo cinético realizados previamente.

Assim como a isoterma anteriormente descrita, a isoterma da adsorção de **AII** por **B2** (Figura 5.15) apresenta concavidade voltada para baixo, caracterizando uma isoterma favorável de acordo com Weber e Chakravorti (1974), já que grandes quantidades de adsorvato podem ser adsorvidas mesmo com baixas concentrações de adsorvente. A isoterma pode também ser classificada, de acordo com seu formato, como classe **L** na classificação de Giles e colaboradores (1960), a qual denota uma diminuição de adsorção à medida que moléculas de adsorvato vão sendo adsorvidas pelo adsorvente.

Analisando as isotermas não linearizadas, os parâmetros apresentados na tabela 5.5 e a relação entre o coeficiente de correlação e NMRS% (Figura 5.16), pode-se afirmar que todos os modelos analisados se ajustaram aos dados experimentais, apesar do modelo de Langmuir ter apresentado um coeficiente de correlação baixo (0,9051) na sua forma não linearizada. Esse resultado pode ser atribuído à pouca quantidade de pontos experimentais e da sua disposição, isso porque a isoterma não consegue se “encaixar” nos dados experimentais o que possivelmente ocorreria se mais pontos houvessem na isoterma.

O $Q_{máx}$ calculado por meio do modelo de Langmuir é semelhante ao encontrado experimentalmente na cinética e tanto o fator de separação (R_L) quanto o valor negativo da energia livre de Gibbs (-29,6 KJ/mol) mostram que a adsorção é uma quimissorção favorável, sendo que o segundo parâmetro denota ainda a espontaneidade da adsorção.

O modelo de Temkin, o qual também se ajustou aos dados, é semelhante ao de Langmuir já que está associado a um processo de adsorção homogêneo. Além disso, os altos valores de B_T , que está relacionado à energia de adsorção (50,1 KJ/mol) e de A_T , que corresponde à energia máxima de ligação (30,4 L/g), confirmam que essa adsorção é química. O modelo de Sips possui o parâmetro n que está relacionado ao grau de heterogeneidade do sistema. Valores superiores à unidade indicam um sistema heterogêneo e contrariamente ao esperado, foi o que se obteve neste caso. Contudo, não se trata de um valor elevado de n , ou seja, não indica uma alta heterogeneidade do sistema e essa heterogeneidade pode ser atribuída tanto ao adsorvente quanto ao adsorvato. O modelo de Freundlich, tendo também se ajustado aos dados, confirma certo grau de heterogeneidade do sistema.

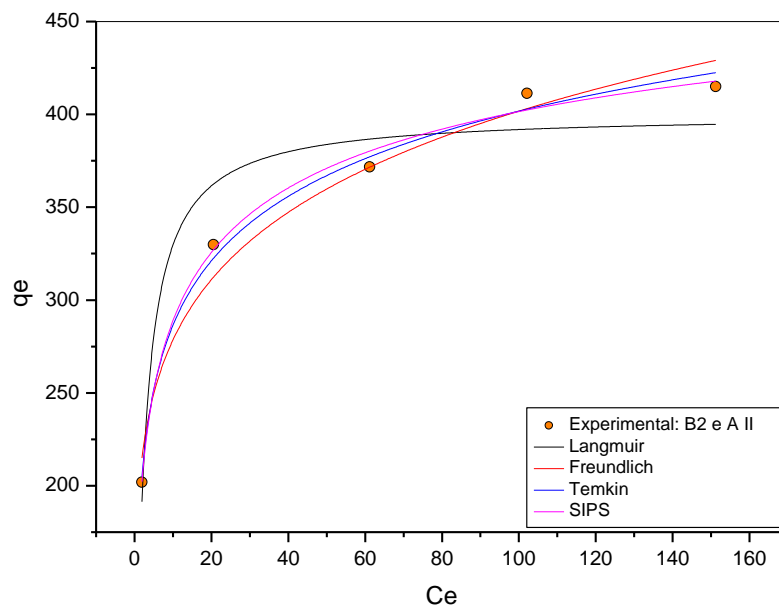


Figura 5.15: Adsorção de **AII** por **B2** com curvas de isoterma de Langmuir, Freundlich, Temkin e Sips.

Tabela 5.5: Parâmetros das isoterma de adsorção de **AII** em **B2**, não linearizadas e linearizadas

	Langmuir		Freundlich		Temkin		Sips			
	Não lineariz.	Linearizada	Não lineariz.	Linearizada	Não lineariz.	Linearizada	Não lineariz.			
$Q_{max} (mg/g)$	400,24	427,35	K_F	193,09	185,53	$A_T(L/g)$	30,407	30,405	$Q_{max} (mg/g)$	540,40
$(mmol/g)$	1,2237	1,3055	n	6,2853	5,9053	$B_T(J/mol)$	50,096	50,096	$(mmol/g)$	1,6508
$b (mL/mg)$	0,4669	0,19814	$1/n$	0,15910	0,16934	b_{Te}	49,456	49,456	$b (mL/mg)$	0,1413
R^2	0,9051	0,99814	R^2	0,96774	0,98006	R^2	0,9904	0,9928	n	2,4947
R_L	0,0047	0,01109							R^2	0,98896
K	152822	64859								
$\ln K$	11,93703	11,07997								
$\Delta G^0(Kcal/mol)$	-29,5897	-27,4652								

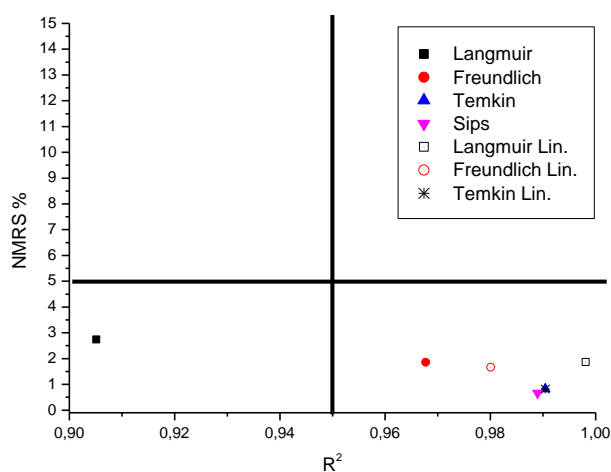


Figura 5.16: Relação entre R^2 e NMRS % utilizados para avaliação dos ajustes das isoterma não linearizadas e linearizadas aos dados obtidos experimentalmente pela adsorção de **AII** por **B2**

5.2.3.3 *Isoterma de adsorção de Violeta Cristal por adsorvente B2*

A isoterma de adsorção que empregou o adsorvente **B2** para adsorver o corante **VC** foi realizada com, tempo de equilíbrio de 8 horas e 30 minutos e em pH 8.

Os dados experimentais forneceram uma isoterma com concavidade voltada para baixo (Figura 5.17) que é classificada como favorável por Weber e Chakravorti (1974) devido ao seu aclave inicial acentuado que caracteriza uma adsorção significativa mesmo em baixas concentrações de adsorvato. Já de acordo com a classificação de Giles e colaboradores (1960), trata-se de uma isoterma da classe L, subgrupo L1. De acordo com tais autores, o progressivo aumento da indisponibilidade de sítios de adsorção causado pela adsorção é o responsável pela diminuição da adsorção à medida que a concentração de adsorvato aumenta.

A análise gráfica e a avaliação de NMRS e R^2 (Figura 5.18), juntamente com os parâmetros apresentados na Tabela 5.6 mostram um melhor ajuste para o modelo de Temkin, sendo que todos os demais modelos apresentam-se no quarto quadrante. Contudo, é notável a grande discrepância existente entre os erros apresentados pelos modelos de Langmuir e Freundlich linearizados quando comparados aos seus pares não linearizados. Isso pode ser atribuído ao erro inerente à linearização aplicada às isotermas. Daí a importância de avaliar a forma não linearizada das isotermas. A isoterma de Freundlich foi a que apresentou melhor ajuste gráfico aos dados experimentais, assim como uma avaliação de erro e coeficiente de correlação aceitáveis. O valor de $1/n$ desse modelo indica que a adsorção do **VC** pelo adsorvente **B2** é favorável.

A isoterma de Temkin apresentou o melhor ajuste, de acordo com a análise de R^2 e NMRS (%). Os altos valores de B_T indicam uma alta energia de adsorção (222,8 J/mol) com energia máxima de ligação, representada por A_T , também elevada (19,5 L/g). Avaliados em conjunto com os valores de ΔG^0 , pode-se afirmar que se trata de uma quimissorção.

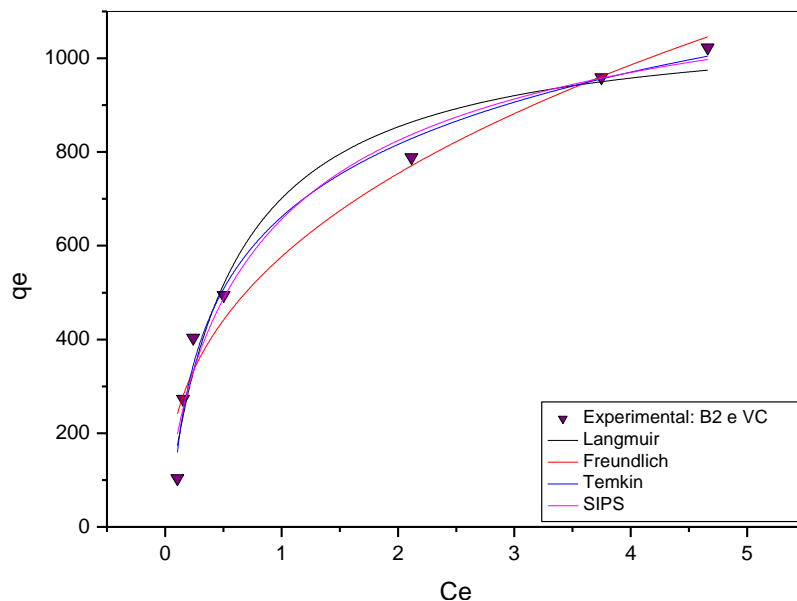


Figura 5.17: Adsorção de VC por B2 com curvas de isothermas de Langmuir, Freundlich, Temkin e Sips.

Tabela 5.6: Parâmetros das isothermas de adsorção de VC em B2, não linearizadas e linearizadas

	Langmuir		Freundlich		Temkin		Sips	
	Não lineariz.	Linearizada	Não lineariz.	Linearizada	Não lineariz.	Linearizada	Não lineariz.	
Q_{max} (mg/g)	1091,1	1112,6	K_F 576,74	603,13	$A_T(L/g)$ 19,485	23,827	Q_{max} (mg/g)	1292,0
(mmol/g)	2,9289	2,9867	n 2,5858	2,7909	$B_T(J/mol)$ 222,80	211,36	(mmol/g)	3,4682
b (mL/mg)	1,7964	0,6049	I/n 0,38672	0,3583	b_{Te} 11,120	11,722	b (mL/mg)	1,0423
R^2	0,96722	0,9920	R^2 0,9555	0,97952	R^2 0,9846	0,99052	n	1,2953
R_L	0,00123	0,0036					R^2	0,9643
K	669212,9	229083						
$\ln K$	13,41386	12,34184						
ΔG^0 (Kcal/mol)	-33,2505	-30,5932						

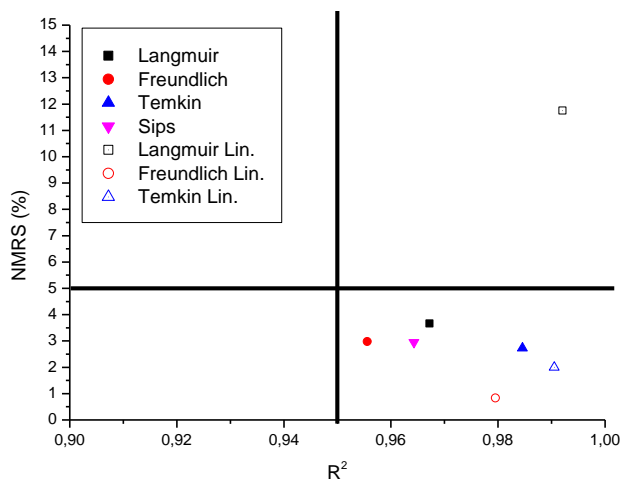


Figura 5.18: Relação entre R^2 e NMRS % utilizados para avaliação dos ajustes das isothermas não linearizadas e linearizadas aos dados obtidos experimentalmente pela adsorção de VC por B2

5.3 ESTUDOS DE ADSORÇÃO BICOMPONENTE COM B2

Os estudos competitivos de adsorção foram realizados empregando o material **B2**, uma vez que ele apresenta cargas positivas em pH ácido e cargas negativas em pH básico (Item 4.2.2) e empregou os corantes aniônico **AII** e catiônico **VC** (Figura 5.19). A capacidade adsorptiva de corantes aniônicos e catiônicos isoladamente foi comprovada e o estudo bicomponente também foi realizado com resultados promissores (Figura 5.20).

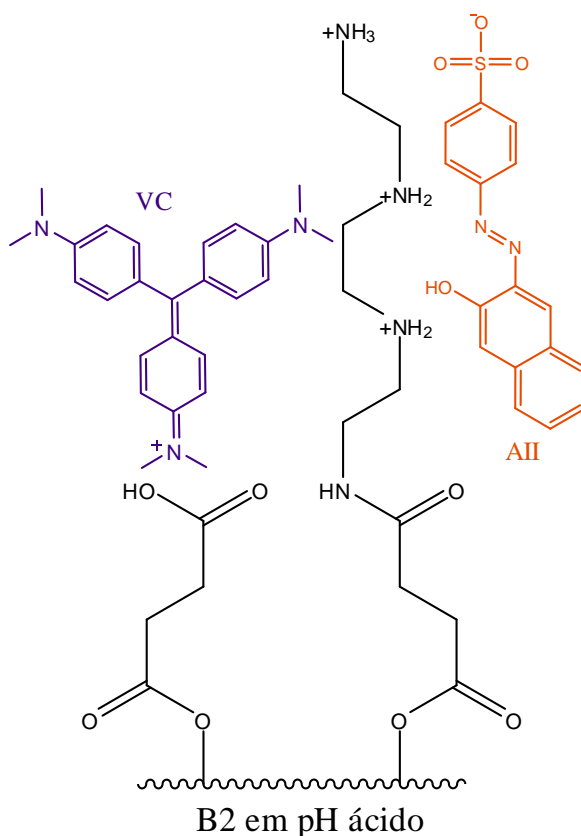


Figura 5.19: Adsorção simultânea de **AII** e **VC**.

5.3.1 Estudo de pH bicomponente

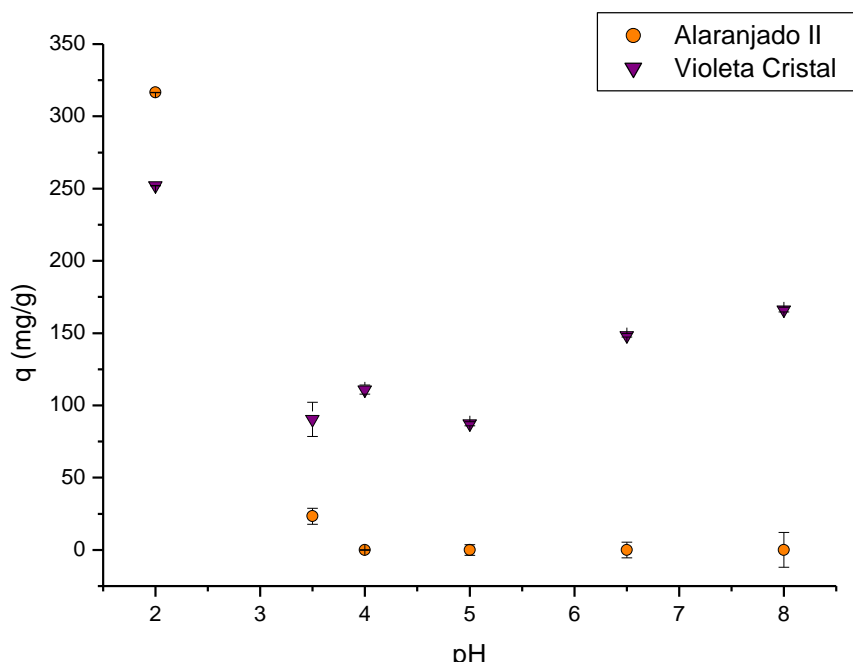


Figura 5.20: Estudo de pH competitivo de **AII** e **VC** pelo adsorvente **B2**

As quantidades adsorvidas de cada corante no estudo de pH bicomponente foram significativamente inferiores às encontradas nos estudos monocomponente. O estudo mostrou que a adsorção de **VC** apresentou um comportamento esperado; sendo melhor para adsorção em pH alto e diminuindo à medida que o valor do pH foi reduzido. Ocorreu, porém, um aumento súbito de adsorção quando o pH foi reduzido de 3,5 para 2. Nesse pH houve também o pico de adsorção de **AII** que havia apresentado adsorção praticamente nula até que o pH fosse reduzido a 3,5. Em pH 2, e apenas nesse pH, o corante **AOR** apresentou quantidade adsorvida comparável ao estudo monocomponente desse mesmo corante.

O comportamento apresentado pode ser atribuído à formação de camadas múltiplas alternadas de corantes no adsorvente, isso porque o corante **AII**, sendo aniônico, seria adsorvido em pH 2 formando uma camada inicial que favoreceria a adsorção de **VC**, mesmo em condições nas quais o corante **VC** não seria adsorvido significativamente (no Estudo de pH com **VC** isolado e material adsorvente **B2** a adsorção foi de 468 mg/g em pH 3,5).

Uma justificativa para tal comportamento é a formação de pares iônicos em solução em que a interação **VC–AII** seja mais favorável energeticamente que a ligação desses corantes com a matriz lignocelulósica. Dessa maneira, em valores de pH acima de 4, em que a matriz apresenta carga superficial predominante negativa ($pH_{PCZ} = 4$) ocorre adsorção de **VC** com valores significativamente mais baixos dos encontrados em estudo monocomponente e não há adsorção de corante aniônico **AII**, que além de estar formando pares iônicos, sofre repulsão

da matriz. Em valores de pH abaixo de 4, a ligação com a matriz parece ser mais favorável aos corantes, sendo a adsorção de **AII** quantitativamente comparável à quantidade adsorvida em estudos monocomponentes. Essa adsorção parece favorecer a adsorção do corante catiônico **VC**, mesmo em pH não adequado para sua adsorção pelo adsorvente **B2**; o que sugere que a adsorção possa estar ocorrendo tanto por meio de uma adsorção dos pares **AII-VC**, quanto pela atração que a camada inicial de **AII** adsorvida exerça sobre o corante **VC**.

Pode-se concluir, a partir da análise dos resultados, que apenas em pH 2 houve uma adsorção simultânea considerável de corantes, sendo o valor adsorvido nesse pH 1,83 mol de corantes (sendo 1,12 mol de **AII** e 0,71 mol de **VC**). Nos demais valores de pH do estudo bicomponente, as quantidades adsorvidas por **B2** foram inferiores ao encontrado nos estudos monocomponente.

5.3.2 Estudo cinético bicomponente

O estudo cinético foi realizado empregando-se o pH 2 e o resultado confirmou os valores de adsorção encontrados experimentalmente no estudo de pH (Figura 5.21).

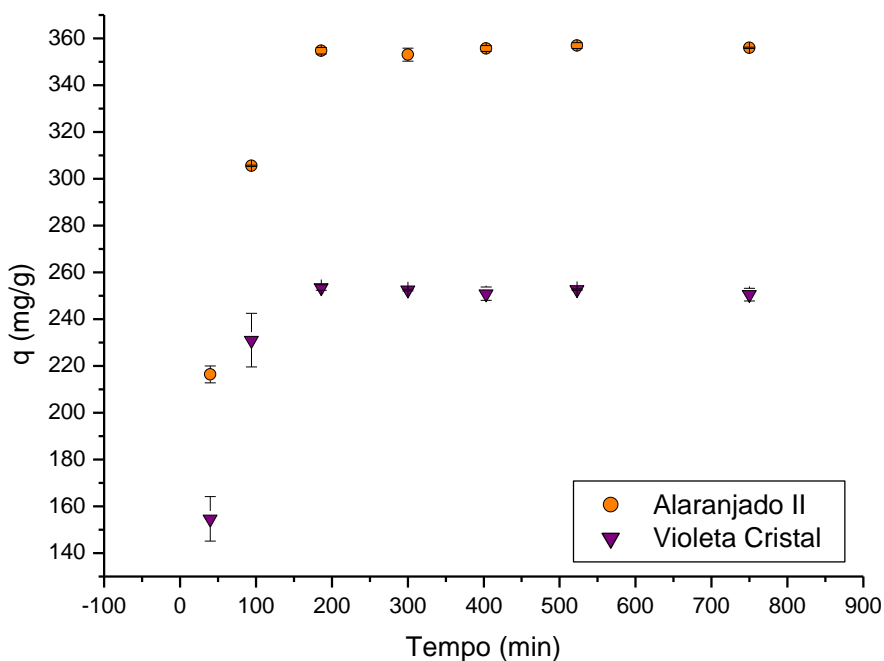


Figura 5.21: Cinética de adsorção competitiva de **AII** e **VC** pelo adsorvente **B2**

Ambos corantes foram adsorvidos rapidamente, apresentando baixo tempo de equilíbrio (cerca de 3 horas e 30 minutos). Aos dados obtidos experimentalmente foram empregados os modelos matemáticos de **PPO** e **PSO** de forma isolada a fim de analisar o ajuste do modelo aos dados. A representação gráfica dos modelos está apresentada detalhadamente no Anexo B e os parâmetros obtidos estão apresentados na tabela 5.7.

Tabela 5.7: Parâmetros cinéticos da adsorção competitiva de **AII** e **VC** por **B2**.

	AII	VC
	q _{e,exp}	q _{e,exp}
	367,68 mg/g	265,96 mg/g
	1,1231 mmol/L	0,7140 mmol/L
Pseudoprimeira ordem		
k₁ (min⁻¹)	0,00828	0,00391
q_e (mg/g)	47,225	12,529
(mmol/L)	0,14426	0,0336
R²	0,57798	0,14119
Pseudossegrunda ordem		
k₂ (g/ mg.min)	0,00016	0,00031
q_e (mg/g)	367,65	265,97
(mmol/L)	1,123	0,7139
R²	0,9991	0,9931

O modelo que melhor se ajustou aos dados foi o de **PSO**, tanto para a adsorção de **AII**, quanto de **VC**. Isso pode ser afirmado devido à semelhança das quantidades adsorvidas experimentalmente e calculadas por meio dos modelos matemático e, ainda, pelo coeficiente de correlação alto encontrado para ambos os corantes pelo modelo de **PSO**.

5.3.3 Isotermas de adsorção bicomponente

As isotermas de adsorção foram realizadas em pH 2 e com tempo de equilíbrio de 4 horas. Nenhuma das isotermas encontradas apresentou perfil favorável. Sendo assim, pode-se afirmar que a presença de um segundo corante em solução causou interferência na adsorção de ambos, desfavorecendo nos dois casos a adsorção, pois tanto o corante **AII** quanto o **VC** apresentaram perfil favorável de adsorção pelo adsorvente **B2** nos estudos monocomponente.

Os modelos modificados ou estendidos que correlacionam dados experimentais multicomponente/competitivos não podem ser empregados nestes resultados porque requerem um ajuste de ambos adsorvatos ao mesmo modelo, tanto em estudo monocomponente quanto em estudo multicomponente, já que empregam tanto parâmetros de ambos.

O modelo de Langmuir estendido, que fornece uma predição do comportamento dos adsorvatos em adsorções binárias ou múltiplas a partir de dados obtidos em estudos individualizados, requer o parâmetro *b* e o valor de $Q_{máx}$ monocomponente dos solutos da solução binária ou múltipla. Ele não pode, por isso, ser empregado nos resultados obtidos neste estudo porque o modelo de Langmuir não se ajustou aos dados obtidos no estudo monocomponente de **AII**. Já os modelos que correlacionam os dados obtidos na adsorção

monocomponente com os dados obtidos na adsorção binária, como Langmuir estendido modificado com fator P ou com fator η e o modelo de Freundlich estendido, para serem empregados, requerem os mesmos parâmetros para estudos monocomponente e multicomponente. Por exemplo, para empregar o modelo de Langmuir estendido modificado pelo fator P são necessários parâmetros K_L e b de Langmuir, tanto para adsorção monocomponente quanto para adsorção multicomponente, a fim de calcular o fator P que correlaciona os dados dos estudos mono e multicomponente. Não havendo qualquer dos parâmetros, o uso dos modelos não é possível.

A isoterma de **AII** é uma isoterma linear (Figuras 5.22 e 5.23), ou seja, mantém o número de sítios de adsorção disponíveis para adsorção à medida que a concentração vai aumentando e as adsorções vão ocorrendo, logo, quanto mais soluto é adsorvido, mais sítios são criados (GILES *et al.*, 1960). Isotermas lineares, de acordo com Weber e Chakravorti (1974), apresentam uma proporcionalidade direta da massa do adsorvato retido no adsorvente (q_e) e a concentração do adsorvato na solução (C_e) no equilíbrio. Dessa maneira, quanto maior for a concentração do adsorvente, maior será a adsorção. O modelo de Freundlich descreve isotermas lineares quando o valor de n é igual à unidade. O modelo não linearizado de Freundlich apresentou $n=1,16$ e coeficiente de correlação 0,9933 o que indica que o modelo se ajusta aos dados de adsorção de **AII** em estudo competitivo com **VC** (Figura 5.24). Tendo em vista que a isoterma se aproxima da linearidade, não foi produzida a isoterma de Freundlich linearizada.

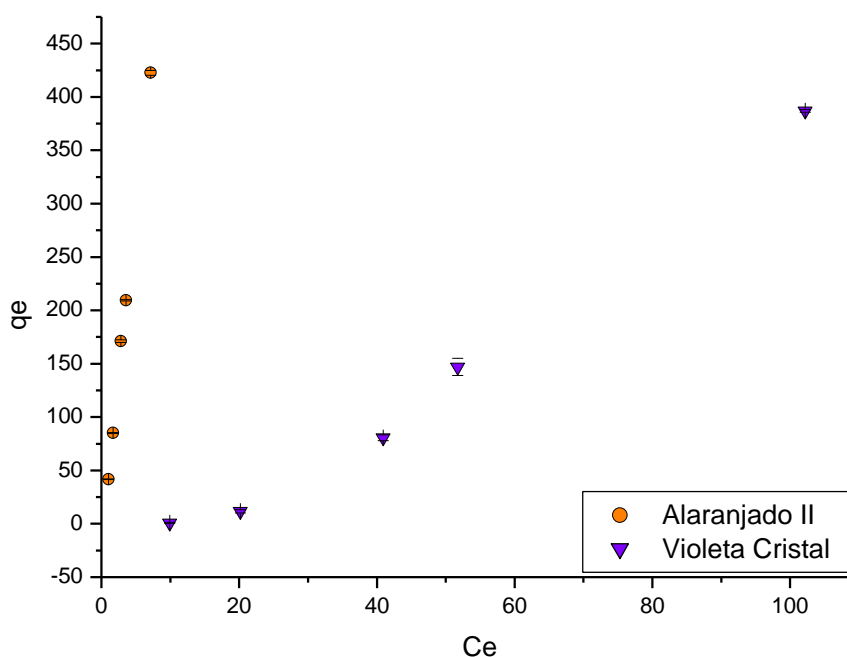


Figura 5.22: Isoterma de adsorção competitiva de **AII** e **VC** pelo adsorvente **B2**

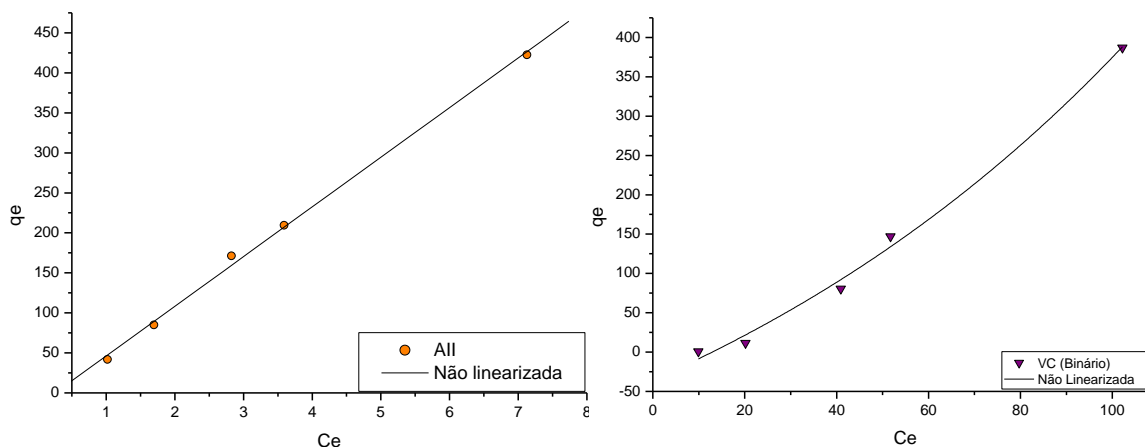
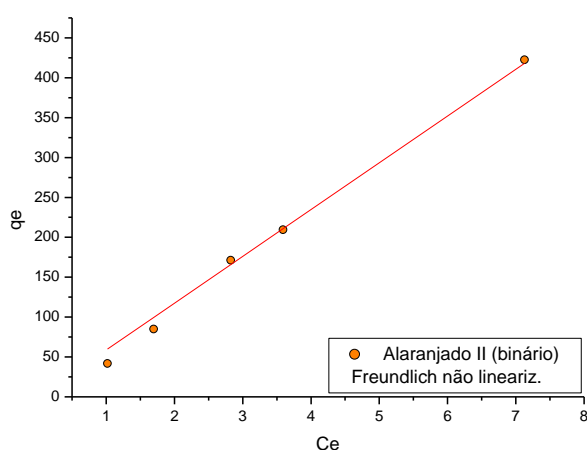


Figura 5.23: Isotermas de adsorção competitivas apresentadas individualmente: (a) adsorção do corante **AII** por **B2**; (b) adsorção do corante **VC** por **B3**

A isoterma de adsorção de **VC** apresentou concavidade para cima, caracterizando uma isoterma não favorável. Em tais isotermas ocorre uma melhora na adsorção à medida que a concentração aumenta, mas há baixa adsorção mesmo em altas concentrações de adsorvente (WEBER e CHAKRAVORTI, 1974).

A adsorção de **AII** apresentou valores equivalentes ao obtido experimentalmente na adsorção não competitiva, assim, apesar de ter apresentado perfis de isotermas diferentes em cada caso, a presença de outro corante não interferiu quantitativamente na adsorção do **AII**. O **VC**, por sua vez, teve um valor bem inferior ao encontrado na adsorção monocomponente em pH baixo (468 mg/g), mostrando que a interferência do **AII** na sua adsorção foi capaz de desfavorecer significativamente a adsorção de **VC**.



Modelo de Freundlich não linearizado	
K_f	58,66
n	1,16
$1/n$	0,86
R^2	0,9933

Figura 5.24: Modelo de Freundlich não linearizado aplicado aos dados experimentais da adsorção de **AII** por **B2** em estudo competitivo

O grande êxito deste trabalho foi produzir um material com características que permitiram a adsorção de corantes com características muito distintas, tanto de forma isolada quanto simultaneamente. A maioria dos estudos empregam corantes com características

semelhantes ou mesma classificação: corantes reativos (AL-DEGS *et al.*, 2000 e 2007), corantes catiônicos/básicos (McKAY e AL DURI, 1987; ALLEN *et al.*, 1988, 2003 e 2004; NOROOZI *et al.*, 2008; YU *et al.*, 2011;), corantes ácidos (CHOY *et al.*, 1999, 2000, 2004a e 2004b). Essa adsorção competitiva não apenas foi comprovada como ocorreu em quantidades significativas quando comparada a valores encontrados em estudos monocomponentes apresentados na literatura.

5.4 ESTUDO DE ADSORÇÃO COM MATERIAL B3

O bagaço **B3** também foi produzido com objetivo de criar um material bi-funcionalizado, mas, diferentemente de **B2**, apresentaria cargas positivas reais independentes de pH. Esperava-se com isso que a adsorção de corantes aniônicos não dependesse do pH do meio e, assim, ocorresse em uma ampla faixa de pH, guardados os devidos limites extremos onde poderia ocorrer a degradação do material, e que também fosse capaz de adsorver o corante catiônico **VC**.

Estudos realizados com o corante catiônico **VC** não apresentaram bons resultados e esse insucesso foi relacionado, inicialmente, à repulsão do corante pelas cargas positivas dos grupos amônio. Para eliminar essa hipótese, foi produzido um material que apresentasse apenas uma carga por meio da utilização de Etilenodiamina (EDA) em substituição à TETA. O objetivo era produzir **B4** a partir do intermediário contendo funções anidridos de ácido carboxílico e por meio da quaternização de **B4**, obter **B5'** (Figura 5.25).

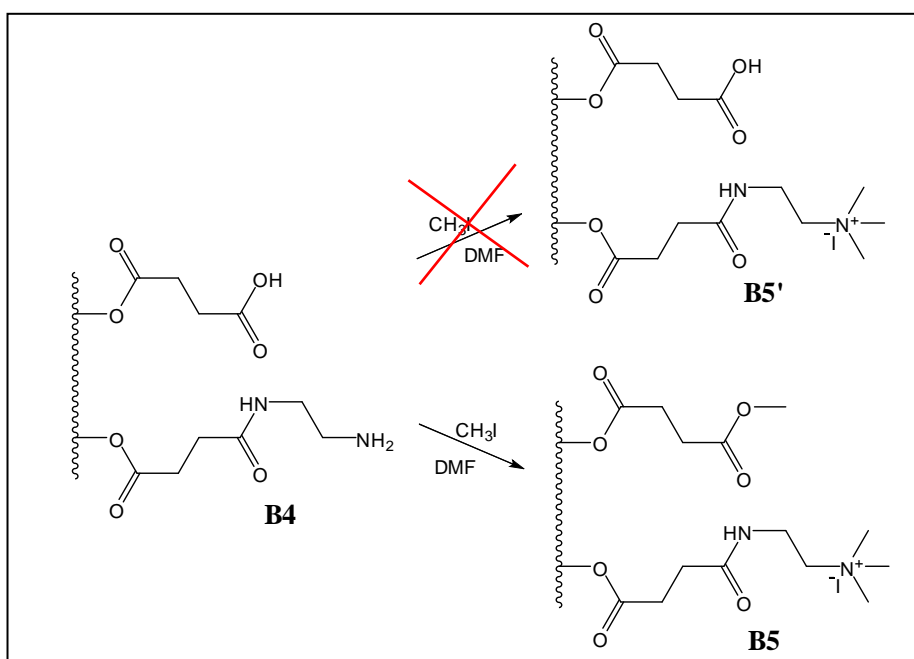


Figura 5.25: Síntese de adsorvente quaternizado empregando etilenodiamina

Têm sido realizados no LQOA estudos a fim de produzir materiais quaternizados sem interferir no carboxilato. Para isso estão sendo testadas sequências de síntese envolvendo proteção e desproteção do grupo carboxilato e o uso de materiais já quaternizados, o que elimina a etapa de quaternização.

Os estudos realizados durante o desenvolvimento deste projeto confirmaram a melhora na adsorção de corante aniônico pelo bagaço **B3** quando comparado ao bagaço **B2**, mostrando que as cargas positivas fixas dos grupos amônio quaternários (Figura 5.26) melhoraram a capacidade adsortiva do bagaço.

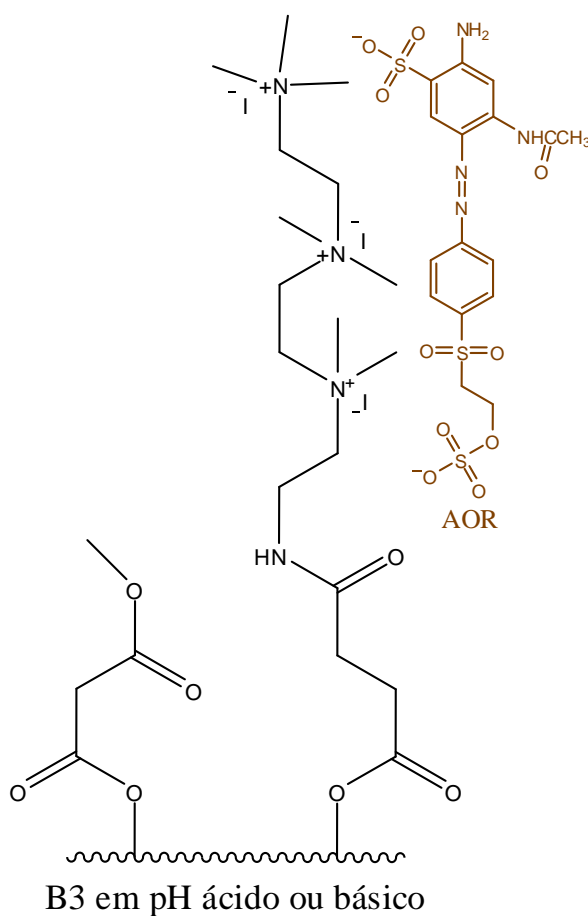


Figura 5.26: Adsorção de **AOR** por **B3**

5.4.1 Estudo cinético

O estudo cinético de **B3**, empregando o corante **AOR**, realizado de acordo com a metodologia descrita no item 4.7.2 forneceu o perfil gráfico apresentado na Figura 5.27 (a). A partir dele foi possível estabelecer o tempo de equilíbrio de 1000 minutos (16 horas e 40 minutos), tempo a partir do qual não houve aumento da adsorção ao longo do tempo. A capacidade máxima experimental de adsorção de **AOR** por **B3** foi de 386,71 mg/g ($q_{e,exp}$).

Os dados de q_e e q_t fornecidos pelo estudo cinético foram utilizados em modelos matemáticos de **PPO** e **PSO** (os modelos linearizados estão apresentados no anexo B deste trabalho) a fim de verificar qual dos modelos se ajustariam aos dados (Figura 5.27 (b)). Os parâmetros cinéticos encontrados estão apresentados na tabela 5.8.

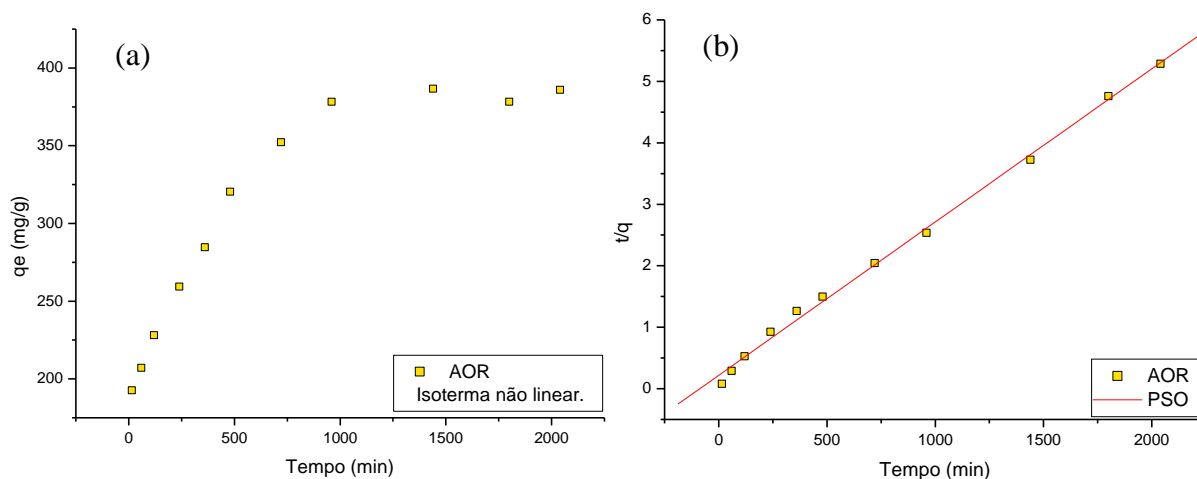


Figura 5.27: (a) Cinética de adsorção de **AOR** pelo adsorbente **B3** e (b) Modelo de **PSO** ajustado aos dados

Tabela 5.8: Parâmetros obtidos na cinética de adsorção de **AOR** pelo adsorbente **B3**

AOR	
$q_{e,exp}$	386,71 mg/g
	0,7429 mmol/g
Pseudoprimeira ordem	
K_1 (min ⁻¹)	0,00321
$q_{e,calc}$ (mg/g)	261,034
(mmol/L)	0,5015
R^2	0,838
Pseudosegunda ordem	
K_2 (g/ mg.min)	0,00014
$q_{e,calc}$ (mg/g)	401,61
(mmol/L)	0,7715
R^2	0,997

O modelo cinético **PSO** se ajustou melhor aos dados obtidos experimentalmente, pois apresentou coeficiente de correlação (R^2) mais próximo de 1 (0,99648) e q_e (398,4 mg/g) semelhante ao encontrado experimentalmente (386,71 mg/g).

A comparação dos valores de $q_{e,exp}$ obtidos nos estudos cinéticos de **B2** e **B3** (Figura 5.28), realizados sob as mesmas condições, são um indicativo de que a metilação dos grupos amina foi efetiva e que o produto possui cargas positivas reais, pois houve um aumento na quantidade de corante adsorvida pelo corante quaternizado.

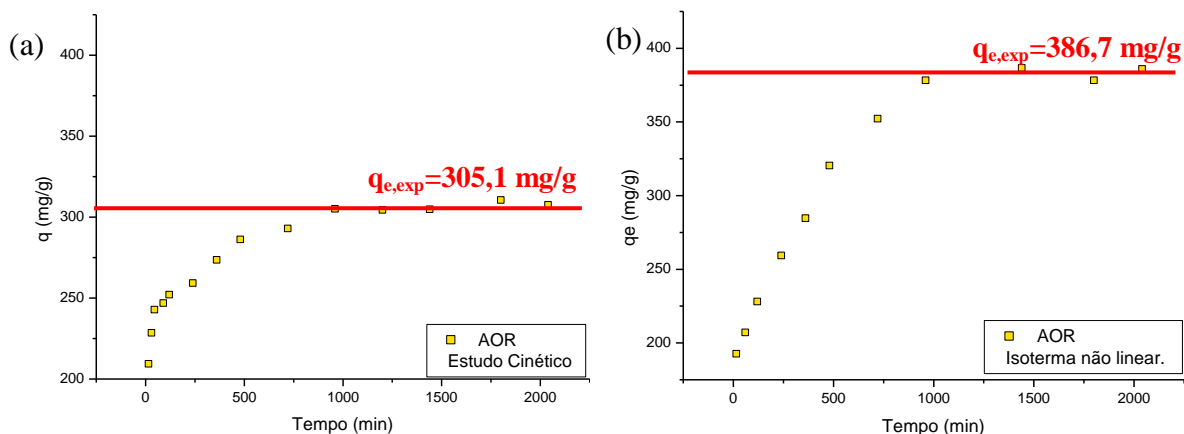


Figura 5.28: Comparação entre os Estudos cinéticos de adsorção de AOR: (a) pelo adsorvente B2; e (b) pelo adsorvente B3.

5.4.2 Estudo de pH

Quanto ao estudo de pH realizado utilizando B3 como adsorvente e AOR como adsorvato, obteve-se o gráfico 5.29.

A comparação do estudo de pH dos adsorventes B2 e B3 para adsorção de AOR mostra que a inserção de cargas formais positivas no material diminuiu a influência do pH na adsorção uma vez que pode ser observado um *plateau* entre os valores de pH 5 e 9. Esse comportamento difere do comportamento de B2 que é influenciado pelo pH e a adsorção de corantes por B2 está diretamente ligada à essa influência do pH.

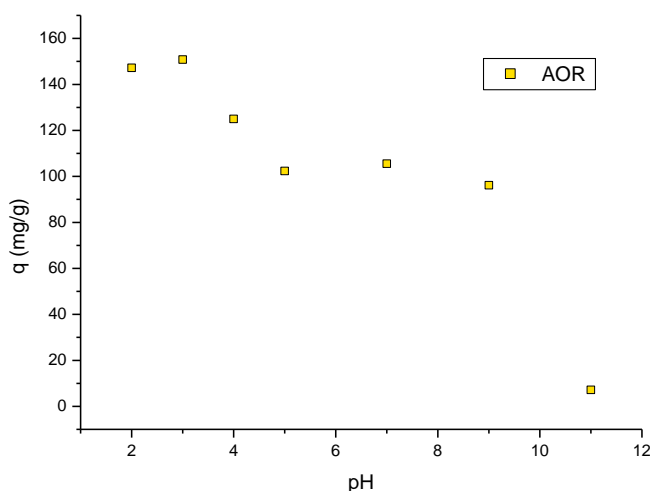


Figura 5.29: Estudo do pH de B3 em solução de corante AOR

A influência na adsorção em valores de pH baixos podem indicar que não houve a quaternização de todos os grupos amina, assim, a presença desses grupos pode ser responsável pelo aumento de adsorção do corante AOR por B3, uma vez que a redução do pH leva à

protonação desses grupos, produzindo uma carga superficial na matriz que favoreceria a adsorção desse corante aniônico.

5.4.3 Isotermas de adsorção

As mesmas condições utilizadas para a produção das isotermas com o material **B2**, foram empregadas para a produção de isotermas com o produto **B3**, a saber, 17 horas e pH 2 para a adsorção de corante **AOR**.

Dos quatro modelos de isoterma empregados nos dados experimentais, apenas o modelo de Freundlich se ajustou a eles (Figuras 5.30 e 5.31, Tabela 5.9). O valor de $1/n$ está entre 0 e 1, indicando que a adsorção é favorável. Os modelos linearizados estão apresentados no Anexo B deste trabalho.

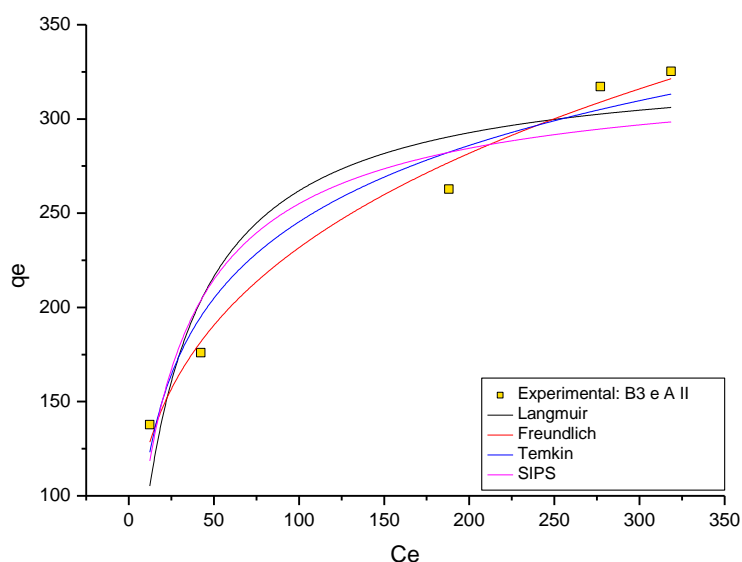


Figura 5.30: Isoterma de adsorção de **AOR** por **B3** com representações não lineares dos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Sips.

Tabela 5.9: Parâmetros das isotermas de adsorção de **AOR** em **B3**, não linearizadas e linearizadas

	Langmuir		Freundlich		Temkin		Sips		
	Não lineariz.	Linearizada	Não lineariz.	Linearizada	Não lineariz.	Linearizada	Não lineariz.	Linearizada	
Q_{max} (mg/g)	331,72	350,88	K_F 63,139	67,563	A_T (L/g)	0,6619	0,6619	Q_{max} (mg/g)	331,72
(mmol/g)	0,6373	0,6741	n 3,5423	3,7243	B_T (J/mol)	58,533	58,533	(mmol/g)	0,6373
B (mL/mg)	0,0375	0,0280	$1/n$ 0,2823	0,2685	b_{Te}	42,327	42,327	b (mL/mg)	0,0407
R_2	0,8502	0,9841	R^2 0,9809	0,9863	R^2	0,9406	0,9555	n	0,8564
R_L	0,0559	0,0735						R^2	0,8700
K	19519,5	14574,56							
$Ln K$	9,879169	9,587033							
ΔG^0 (Kcal/mol)	-24,4887	-23,7645							

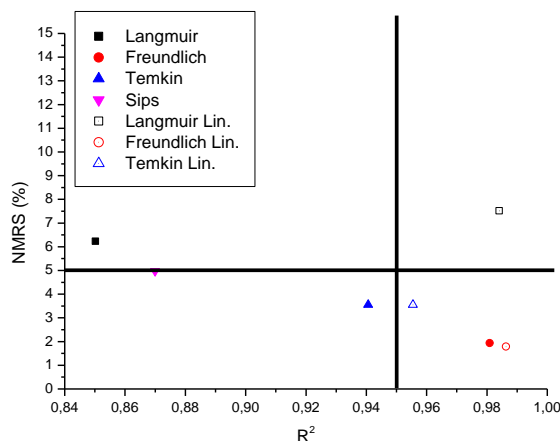


Figura 5.31: Relação entre R^2 e NMRS % utilizados para avaliação dos ajustes das isotermas não linearizadas e linearizadas aos dados obtidos experimentalmente pela adsorção de AOR por B3

5.5 COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS COM A LITERATURA

As quantidades de corantes AOR, AII e VC adsorvidas em estudo monocomponente por B2 (305,1; 387,4 e 959,3 mg/g), de AOR pelo adsorvente B3 (398,4 mg/g); e as quantidades adsorvidas em estudo competitivo de AII e VC por B2 (367,7 ; 266 mg/g) podem ser consideradas significativas quando comparadas a estudos de adsorção que empregaram outros adsorventes para esses mesmos corantes (Tabelas 5.10, 5.11, 5.12).

Assim, pode-se considerar os bagaços B2 e B3 aplicáveis como adsorventes de corantes, sendo B2 para corantes catiônicos e aniônicos, isoladamente ou em competição, e B3 para corantes aniônicos.

Tabela 5.10: Materiais adsorventes listados na literatura e suas capacidades de adsorção para corante AOR

Material adsorvente	Capacidade adsortiva (mg/g)	Referência
Carvão ativado de casca de coco	555,0	BESINELLA JUNIOR <i>et al.</i> , 2009
Carvão ativado comercial	600,0	ALLEN <i>et al.</i> , 2005
Alga verde <i>Chlorella vulgaris</i>	52,8	AKSU E TEZER, 2005
Levedura <i>Kluyveromyces marxianus</i>	33	AKSU, 2005
B2	305,1	Este trabalho
B3	386,7	Este trabalho

Tabela 5.11: Materiais adsorventes listados na literatura e suas capacidades de adsorção para **AII**

Material adsorvente	Capacidade adsortiva (mg/g)	Referência
Pérolas de Quitosana	1940,0	CHIOU <i>et al.</i> , 2004
Carvão ativado	404,0	ZHANG <i>et al.</i> , 2007
Quitosana	116,0	UZUN e GÜZEL, 2005
Zeólitas não modificadas	0,63	JIN <i>et al.</i> , 2008
Zeólitas modificadas com DSS*	12,32	JIN <i>et al.</i> , 2008
Coluna de argila intercalada com alumínio	8,5	GIL <i>et al.</i> , 2011
Coluna de argila intercalada com zircônio	38,0	GIL <i>et al.</i> , 2011
B2	387,4	Este trabalho
B2 (estudo competitivo)	367,7	Este trabalho

Tabela 5.12: Materiais adsorventes listados na literatura e suas capacidades de adsorção para corante **VC** (adaptado de Gusmão, 2011)

Material adsorvente	Capacidade adsortiva (mg/g)	Referência
Palha de trigo esterificada com ácido cítrico	312,5	GONG <i>et al.</i> , 2008
Resíduos de casca de semente de girassol	92,6	HAMEED, 2008
Carvão de casca da semente de girassol ativado com ácido sulfúrico	64,9	MOHANTY <i>et al.</i> , 2006
Carvões de casca de arroz ativado com cloreto de zinco	61,6	MOHANTY <i>et al.</i> , 2006
Bagaço modificado com anidrido succínico	1273,2	GUSMÃO, 2011
Bagaço modificado com anidrido de EDTA	327,9	GUSMÃO, 2011
B2	959,3	Este trabalho
B2 (estudo competitivo)	265,9	Este trabalho

6 CONCLUSÃO

A sequência de síntese proposta foi efetiva na produção do adsorvente **B2** bifuncionalizados e de **B3** a partir de bagaço de cana-de-açúcar. Fato esse comprovado por análises como ganho de massa, análise elementar (CHN), espectroscopia na região do infravermelho, termogravimetria e ponto de carga zero (pH_{PCZ}).

A presença de grupos ionizáveis na estrutura de **B2** foi comprovada através do estudo de pH, em que se constatou a alteração na carga superficial em função da mudança de pH. Tal comportamento possibilitou a adsorção de corantes catiônico e aniônico de características bem distintas, tanto isoladamente quanto em mistura. A adsorção simultânea ocorreu significativamente apenas em pH 2. A capacidade de adsorção de adsorventes distintos é pouco encontrada na literatura.

As condições reacionais de quaternização produziram a alquilação não só das aminas, com formação de grupos amônio quaternários, como também dos carboxilatos. Isso eliminou o caráter bifuncional do adsorvente **B3** e impediu que houvesse adsorção do corante catiônico **VC**.

A influência da quaternização dos grupos amina na estrutura do material **B3**, em relação a **B2**, foi evidenciada pelo aumento de adsorção de corante aniônico (**AOR**) quando comparados os quantidades máximas adsorvidas por cada adsorvente individualmente. O aumento na adsorção demonstra que as cargas fixas no material quaternizado (**B3**) influenciaram a quantidade adsorvida, pois para o bagaço quaternizado (**B3**) houve adsorção superior ao encontrado para o bagaço não quaternizado. A menor influência do pH sobre a adsorção por **B3** é outra evidência de que a modificação química foi efetiva, já que os grupos amônio quaternários não são ionizáveis.

As quantidades adsorvidas nos estudos empregando os adsorventes **B2** e **B3** se mostraram superiores a diversos valores encontrados na literatura, mostrando que as modificações químicas favoreceram a adsorção de corantes e criou um produto de maior valor agregado a partir da matriz lignocelulósica.

7 REFERÊNCIAS

ABIQUIM, Associação Brasileira da Indústria Química. **Classificação de corantes e pigmentos**. Disponível em: www.abiquim.org.br/corantes/cor_classificacao.asp , acessado em 01 de abril de 2013.

AHMAD, R. Studies on adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto coniferous pinus bark powder (CPBP). **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1-3, p. 767-773, 2009.

AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. **Process Biochemistry**, v.40, p. 997–1026, 2005.

AKSU, Z.; TEZER, S. Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. **Process Biochemistry**, v 40, p. 1347–1361, 2005.

ALCÂNTARA, M. R.; DALTIM, D. A química do processamento têxtil. **Química nova**, v. 19, p. 320, 1995.

AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 927-935, 2000.

AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S.J.; AHMAD, M. N.; WALKER, G. M. Competitive adsorption of reactive dyes from solution: Equilibrium isotherm studies in single and multisolute systems. **Chemical Engineering Journal**, v.128, p. 163-167, 2007.

ALÉM SOBRINHO, P.; FERREIRA FILHO, S. S. **Aspectos cinéticos envolvidos no processo de absorção em meios adsorvedores fixos utilizados no tratamento de água**. In: XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1997. Foz do Iguaçu. Anais do XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1997.

ALLEN, S. J.; MCKAY, G.; KHADER, K. Y. H. Multi-component Sorption Isotherms of Basic Dyes onto Peat. **Environmental Pollution**, v.52, p. 39-53, 1988.

ALLEN, S. J.; GAN, Q.; MATTHEWS, R.; JOHNSON, P. A. Comparison of optimized isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. **Bioresource Technology**, v. 88, n. 2, p. 143-152, 2003.

ALLEN, S. J.; MCKAY, G.; PORTER, J. F. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. **Colloid and Interface Science**, v.280,p.322-333,2004.

ALLEN, S. J.; KOUMANOVA, B. Decolourisation of water/wastewater using adsorption (Review). **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, V. 40, p. 175-192, 2005.

ALVES, C. C. O. **Remoção de aminoácidos aromáticos de soluções aquosas por adsorvente preparado de resíduo agrícola**. Belo Horizonte, 2012. 207f. Dissertação (Doutorado em Farmácia) – Universidade Federal de Minas Gerais.

ASS, B. P.; BELGACEM, M. N.; FROLLINI, E. Mercerized linters cellulose: characterizations and acetylation in N,N-dimethylacetamide/lithium chloride. **Carbohydrates Polymers**, v. 63, p.19-29, 2006.

ASTM - American Society for Testing and Materials. **Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry**, designation: E1131, 2008.

BASSETT, J.; DENNEY, R. C.; JEFFERY, G. H.; MENDHAM, J. Colorimetria e Espectrofotometria. *In:_____*. **Vogel - Análise Inorgânica Quantitativa**. 4.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981.

BAYER, E.A.; SHIMON, L.J.; SHOHAM, Y.; LAMED, R. Cellulosomes-structure and ultra structure, **Journal. Of Structural Biology**, v. 124, p. 221-234, 1998.

BESINELLA JUNIOR, E.; MATSUO, M. S.; WALZ, M.; SILVA, A. F.; SILVA, C. F. Efeito da temperatura e do tamanho de partículas na adsorção do corante Remazol Amarelo Ouro RNL em carvão ativado. **Acta Scientiarum Technology**, v. 31, p. 185-193, 2009.

BHATTACHARYYA, K. G., SARMA, A., Adsorption characteristics of the dye, Brilliant Green, on Neem leaf powder. **Dyes Pigments**, v. 57, p211, 2003.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Companhia Nacional de Abastecimento - CONAB**. Acompanhamento de safra brasileira : cana-de-açúcar. Primeiro levantamento, safra 2012/2013, abril/2012 – Brasília, 2012.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA**. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, nº 53, p. 58-63. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 02 de maio de 2011.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA**. Resolução nº 430 , de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Diário Oficial da União, Brasília,

nº 92, p. 89. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 02 de maio de 2013.

BUTLER, J. A. V.; OCKRENT, C., Studies in Electrocapillarity. Part III: The Surface Tensions of Solutions Containing Two Surface-Active Solutes. **Journal of Physical Chemistry**, v. 34, p. 2841–2859, 1930.

CARRASCHI, J. C.; CAMPANA, S. P.; CURVELO, A. A. S. Preparação e caracterização de polpas obtidas a partir de bagaço de cana de açúcar. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 3, p. 24-29, 1996.

CARMODY, O.; FROST, R.Y.; KOKOT, S. Surface characterisation of selected sorbent materials for common hydrocarbon fuels. **Surface Science**, v. 601, p. 2066-2076, 2007.

CAVALHEIRO, E. T. G.; IOSHINARO, M.; BREVIGLIERI, S. T.; MARINO, G.; CHIERICE, O. A influência de fatores experimentais nos resultados de análises termogravimétricas. **Química Nova**, v. 18, p. 305-308, 1995.

CHENG, S. H.; DARIVANDI, N.; GHRIB, F. The design of an optimal viscous damper for a bridge stay cable using energy-based approach. **Journal of Sound and Vibration**, v. 329, n. 22, p. 4689-4704, 2010.

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

CHOY, K. K. H.; McKAY, G.; PORTER, J. F. Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. **Resources, conservation and recycling**, v. 27, p. 57-71, 1999.

CHOY, K. K. H.; PORTER, J. F.; McKAY, G. Langmuir isotherm models applied to the multicomponent sorption of acid dyes from effluent onto activated carbon. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 45, p. 575-584, 2000.

_____. Single and multicomponent equilibrium studies for the adsorption of acidic dyes on carbon from effluents. **Langmuir**, v. 20, p. 9646-9656, 2004a.

_____. Intraparticle diffusion in single and multicomponent acid dye adsorption from wastewater onto carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 103, p. 133-145, 2004b.

CRINI, C., Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review, **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1061, 2006.

CUTTER, E. G. A parede Celular. In:_____. Anatomia Vegetal, Parte I – Células e tecidos. 2.ed. São Paulo: Editora Roca, 1986, p.49-70.

DABROWSKI, A. Adsorption – from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135-224, 2001.

DO, D. D. Practical Approaches of Pure Component Adsorption Equilibria. *In:_____*. **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics**. London: Imperial College Press, 1998, p.49-148.

EASTON, J. R. The dye maker's view. *In: COOPER, P. Colour in Dyehouse Effluent*. West Yorkshire: Society of Dyers and Colourists, 1995, p. 9-21.

FARINELLA, N. V.; MATOS, G. D.; LEHMANN, E. L.; ARRUDA, M. A. Z. Grape bagasse as an alternative natural adsorbent of cadmium and lead for effluent treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, p. 1007-1012, 2008.

FORGACS, E.; TIBOR, C.; GYULA, O. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environment International**, v. 30, p. 953-971, 2004.

FRITZ, W.; SCHLÜNDER, E. U. Simultaneous adsorption equilibria of organic solutes in dilute aqueous solutions on activated carbon. **Chemical Engineering Science**, vol. 29, p.1279-1282, 1974.

_____. Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon – I: Adsorption Equilibria. **Chemical Engineering Science**, vol. 36, p.721-730, 1980.

GAEY, M.; MARCHETTI, V.; CLEMENT, A.; LOUBINOUX, B.; GERARDIN, P. Decontamination of synthetic solutions containing heavy metals using chemically modified sawdusts bearing polyacrylic acid chains, **Journal of Wood Science**, v. 46, p. 331-333, 2000.

GARG, V. K.; AMITA, M.; KUMAR, R.; GUPTA, R. Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste. **Dyes and Pigments**, v. 63, p. 243-250, 2004.

GARG, U. K.; KAUR, M. P.; GARG V. K.; SUD, D. Removal of Nickel(II) from aqueous solution by adsorption on agricultural waste biomass using a response surface methodological approach. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 1325–1331, 2008.

GIL, A.; ASSIS, F.C.C.; ALBENIZ, S.; KORILI, S.A. Removal of dyes from wastewater by adsorption on pillared clays. **Chemical Engineering Journal**, v.168, p. 1032-1040, 2011

GILES, C. H.; MacEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of Chemical Society**, p. 3973-3993, 1960.

GIMBERT, F.; MORIN-CRINI, N.; RENAULT, F. BADOT, P. CRINI, G. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v.157, p. 34–46, 2008.

GONG, R. M. et al. Adsorption behavior of cationic dyes on citric acid esterifying wheat straw: kinetic and thermodynamic profile. **Desalination**, v. 230, n. 1-3, p. 220-228, 2008.

GHOSH, D.; BHATTACHARYYA, K. G. Adsorption of methylene blue on kaolinite. **Applied Clay Science**, v. 20, p. 295-300, 2002.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis: Revisão. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71 – 78, 1999.

GUELFY, L. R.; SCHEER, A. P.; **Estudo de Adsorção Para Purificação e Separação de Misturas na Indústria Petrolífera**. Curitiba, 2007, 44 f. Monografia (Graduação) – Programa Interdisciplinar em Engenharia de Petróleo e Gás Natural, Universidade Federal do Paraná.

GUPTA, V. K.; ALI, I. Utilization of bagasse fly ash (a sugar industry waste) for the removal of cooper and zinc from wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 18, p. 131-140, 2000.

GUPTA, V. K.; PATHANIA, D.; SHARMA, S.; AGARWAL, S.; SINGH, P. Remediation and recovery of methyl orange from aqueous solution onto acrylic acid grafted *Ficus carica* fiber: Isotherms, kinetics and thermodynamics. **Journal of Molecular Liquids**, v. 177, 325-334, 2013.

GURGEL, L. V. A. **Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina: Preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb (II)**. Ouro Preto, 2007. 203 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto.

GURGEL, L. V. A.; JÚNIOR, O. K.; GIL, R. P.; GIL, L. F. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by cellulose and mercerized cellulose chemically modified with succinic anhydride. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 8, p. 3077-3083, 2008.

GURGEL, L. V. A. ; GIL, L. F. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by succinylated mercerized cellulose modified with triethylenetetramine. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, n. 1, p. 142-149, 2009a.

GURGEL, L. V. A.; MELO, J. C. P.; LENA; J. C.; GIL, L. F. Adsorption of chromium (VI) ion from aqueous solution by succinylated mercerized cellulose functionalized with quaternary ammonium groups. **Bioresource Technology**, V. 100, p.3214–3220, 2009b.

GUSMÃO, K. A. G. **Estudo de adsorção em solução aquosa de dois corantes catiônicos e de uma eteramina usando bagaços de cana modificados quimicamente.** Ouro Preto, 2011, 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto.

HAMEED, B. H. Equilibrium and kinetic studies of methyl violet sorption by agricultural waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, n. 1-3, p. 204 - 212, 2008.

HASSAN, M. L.; EL-WAKIL, N. A. Heavy Metal Ion Removal by Amidoximated Bagasse. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 87, p. 666–670, 2002.

HINZ, C. Description of sorption data with isotherm equations. **Geoderma**, v.99, p. 225-243, 2001.

HO, Y. S.; McKAY, G. Competitive sorption of coppers and nickel ions from aqueous solution using peat, **Adsorption**, v.5, p. 409-417, 1999.

HOLLER, F.J.; SKOOG, D.A., CROUCH, S.R. Métodos Térmicos. *In:_____*. **Princípios de Análise instrumental**, 6.ed. São Paulo: Artmed Editora Ltda., 2009, p.908-922

HUBE, M. A.; HASAN, S. H.; DUCOSTE, J.J. Cellulosic substrates for removal os pollutants from aqueous systems: a review, 1. Metals. **Bioresurces**, v. 6, p.2161-2287, 2011.

INGLEZAKIS, V. J.; POULOPOULOS, S. G. **Adsorption, Ion Exchange and Catalysis.** Elsevier Science and Technilogy, 2007.

IUPAC - INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY, Recommendation 1984. Reporting physiosorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area end porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, p. 603-619, 1985.

JIN, X.; JIANG, M. Q.; SHAN, X. Q.; PEI, Z. G.; CHEN, Z. Adsorption of methylene blue and orange II onto unmodified and surfactant-modified zeolite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 328, p. 243–247, 2008.

KAO, C. M.; CHOU, M. S.; FANG, W. L.; LIU, B. W. HUANG, B. R. Regulating colored textile wastewater by 3/31 wavelength admi methods in Taiwan. **Chemosphere**, v.44, p. 1055 – 1063, 2001.

KARIMI, K.; KHERADMANDINIA, S.; TAHERZADEH, M.J. Conversion of rice straw to sugars by dilute acid hydrolysis, **Biomass Bioenergy**, v. 30, p.247-253, 2006.

KARNITZ JÚNIOR, O. **Modificação química do bagaço de cana e celulose usando anidrido de EDTA. Uso deste materiais na adsorção de metais pesados em solução**

aquosa. Ouro Preto, 2007, 128 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto.

KARNITZ JÚNIOR, O.; GURGEL, L. V. A.; DE MELO, J. C. P.; BOTARO, V. R.; MELO, T. M. S.; DE FREITAS GIL, R. P. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 6, p. 1291-1297, 2007.

KEATTCH, C. J.; DOLLIMORE, D. Origins. *In:_____*. **An introduction to thermogravimetry**. 2.ed. London: Heyden, 1975.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H.P.; BOHN, A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. **Angewandte Chemie**, v.44, p. 3358-3393, 2005.

KLINKE, H.B. ; THOMSEN, A.B.; AHRING, B.K. Inhibition of ethanol producing yeast and bacteria by degradation products produced during pretreatment of biomass, **Applied Microbiology Biotechnology**, v. 66, p.1026, 2004.

KNAEBEL, K. S.; Adsorption. *In: ALBRIGHT, L.F. Albright's Chemical Engineering Handbook*. Boca Raton: CRC Press, 2009, p. 1119-1172.

KUMAR, M. N. V. R., SRIDHARI, T. R., BHAVANI, K. D., DUTTA, P. K., Trends in color removal from textile mill effluents. **Colorage**, v. 45, p.25, 1998.

KUNZ, A., ZAMORA, P. P., MORAES S. G., DURAN, N., Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis, **Química Nova**, v. 25, p. 78, 2002.

LARSSON, S.; PALMQVIST, E.; HAGERDAL, B. H.; TENGBORG, C.; STENBERG, K.; ZACCHI, G.; NILVEVRANT, N. O. The generation of fermentation inhibitors during dilute acid hydrolysis of soft wood, **Enzyme Microbial Technology**, v. 24, p. 151-159, 1999.

LEWIS, N. G.; SARKANEN, S. Lignin and Lignan Biosynthesis *In: LEWIS, N.G.; DAVIN, L.B.;SARKANEN, S. Lignin and Lignan Biosynthesis: Distinctions and Reconciliations* Washington, DC: American Chemical Society, 1998.

MALL, I. D.; SRIVASTAVA, V. C.; AGARWAL, N. K. Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash: kinetic study and equilibrium isotherm analyses. **Dyes and Pigments**, v. 69, p. 210-223, 2006.

MARSHALL, W. E.; WARTELLE, L. H. Chromate (CrO_4^{2-}) and copper (Cu^{2+}) adsorption by dual-functional ion exchange resins made from agricultural by-products. **Water Research**, v. 40, 2541–2548, 2006.

MATOS, J. R.; MACHADO L. D. B. Análise térmica - termogravimetria. *In: CANEVAROLO JR., S.V. Técnicas de caracterização de polímeros*. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2004a, p. 177-200.

_____. Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. *In: CANEVAROLO JR., S.V. Técnicas de caracterização de polímeros*. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2004b, p.229-263.

MAUSETH, J. D. The Cell. *In: _____*. **Plant anatomy**. Eastbourn: Anthony Rowe Ltd, 1988, p.19-40.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 5. ed. Singapore: McGraw-Hill, 1993.

McKAY, G.; AL DURI, B. Simplified model for the equilibrium adsorption of dyes from mixtures using activated carbon. **Chemical Engineering and Processing**, v. 22, p. 145-156, 1987.

_____. Prediction of Multicomponent Adsorption Equilibrium Data Using Empirical Correlations. **The Chemical Engineering Journal**, v. 41, p.9 – 23, 1989.

MOHANTY, K.; NAIDU, J. T. ; BISWAS, M. N. Removal of crystal violet from wastewater by activated carbons prepared from rice husk. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 14, p. 5165-5171, 2006.

NEEDLES, H.L. Preparation, Dyeing, and Finishing Processes *In: _____*. **Textile Fibers, Dyes, Finishes, And Processes: a concise guide**. Nova Jersey: Noyes publications, 1986, p. 154-211.

NGAH, W. S. W.; HANAFIAH, M. A. K. M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant waste as adsorbent: A review. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 3935-3948, 2008.

NIGAM, P.; ARMOUR, G.; BANAT, I. M.; SINGH, D.; MARCHANT, R. Physical Removal of Textile Dyes from Effluents and Solid-State Fermentation of Dye-Adsorbed Agricultural Residues. **Bioresource Technology**, v. 72, p. 219-226, 2000.

NOH, J. S.; SCHWARZ, J. A. effect of HNO₃ treatment on the surface acidity of activated carbons. **Carbon**, v. 28, p. 675-682, 1990.

NOROOZI, B.; SORIAL, G. A.; BAHRAMI, H.; ARAMI, M. Adsorption of binary mixtures of cationic dyes. **Dyes and Pigments**, v.76, p. 784-791, 2008.

O'CONNELL D. W.; BIRKINSHAW. C.; O'DWYER T. F. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 6709–6724, 2008.

O'NEILL, C., HAWKES, F. R., HAWKES, D. L., LOURENCO, N. D., PINHEIRO, H. M., DELÉE, W., Colour in textile effluents-sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 74, p. 1009, 1999.

OH, S.Y.; SHIN, Y.; KIM, H.Y.; CHUNG, Y.S.; PARK, W.H. YOUK, J.H. Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, v. 340, p. 1376-2391, 2005.

OLSSON, L.; HAGERDAL, B. H. Fermentation of lignocellulosic hydrolysates for ethanol production, **Enzyme Microbiology Technology**, v. 18, p. 312-331, 1996.

ORLANDO, U. S.; BAES, A. U.; NISHIJIMA, W.; OKADA, M. Preparation of chelating agents from sugarcane bagasse by microwave radiation as an alternative ecologically benign procedure. **Green Chemistry**, v 4, P. 555–557, 2002

ÖZACAR, M.; SENGIL, I. A. Adsorption of Reactive Dyes on Calcined Alunite from Aqueous Solutions. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 98, p. 211-224, 2003.

PAULINO, A. T. **Produção de adsorventes não-convencionais aplicação na remediação de águas e efluentes industriais**. 2008. 181f. Tese (Doutorado em Ciências) Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Maringá, Maringá.

PEREIRA, F. V.; GURGEL, L. V. A.; DE AQUINO, S. F.; GIL, L. F. Removal of Zn²⁺ from electroplating wastewater using modified wood sawdust and sugarcane bagasse. **Journal of Environmental Engineering**, v. 135, n. 5, p. 341-350, 2009.

RAVEN, P. H.; EVERT, R. F.; EICHHORN, S. E. A composição molecular das células vegetais. In: _____. **Biologia Vegetal**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2001, p. 16-39.

RAVVE, A. Principles of polymer chemistry, 3.ed. Nova York: **Plenum Press**, 1995.

ROBINSON, T. et al. Review: Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 247-255, 2001.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F; MOLINA-SABIO, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons, *Advances in Colloid Interface Science* v.76-77, p. 271-294, 1998.

ROOSTAEI, N.; TEZE, F. H. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. **Journal of Environmental Management**, v. 70, p. 157-164, 2004.

ROYER, B. **Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de *Araucaria Augustifolia* como biosorvente**. Porto Alegre, 2008. 68 pp. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**. United States of America: Wiley – Interscience Publication, 1984.

SANCHEZ, G.; PILCHER, L.; ROSLANDER, C.; MODIG, T.; GALBE, M.; LIDEN, G. Dilute acid hydrolysis for fermentation of the Bolivian straw material Paja brava, **Bioresource Technology**, v. 93 p. 249-256, 2004.

SCHEER, A. P. **Desenvolvimento de um sistema para simulação e otimização do processo de adsorção para avaliação da separação de misturas líquidas**. Campinas, 2002. 64 pp. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

SENA, L. F., **Adsorção de pb por caulinita tratada com ácidos acético e cítrico**. Belém, 2005. 67 pp. Dissertação (Mestrado em Geologia e Geoquímica) – Centro de Geociência, Universidade Federal do Pará.

SHE D.; SUN R. C.; JONES G. L. Chemical Modification of Straw as Novel Materials for Industries. *In*: SUN, R.C. **Cereal Straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels: chemistry, extractives, lignins, hemicelluloses and celluloses**. Oxford: Elsevier. 2010, p. 209-287.

SUN, X. F.; SUN, R. C.; TOMKINSON, J.; BAIRD, M. S. Preparation of sugarcane bagasse hemicellulosic succinates using NBS as a catalyst. **Carbohydrate Polymers**, v. 53, p. 483–495, 2003.

SUN, X. F.; SUN, R. C.; SUN, J. X. Acetylation of sugarcane bagasse using NBS as a catalyst under mild reaction conditions for the production of oil sorption-active materials. **Biosource Technology**, v. 95, p. 343-350, 2004.

TREVIÑO-CORDERO, H.; JUÁREZ-AGUILAR, L. G.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; HERNÁNDEZ-MONTOYA, V.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; MONTES-MORÁN, M. A. Synthesis and adsorption properties of activated carbons from biomass of *Prunus domestica* and *Jacaranda mimosifolia* for the removal of heavy metals and dyes from water. **Industrial Crops and Products**, v.42, p, 315-323, 2013.

UNICA – UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR. 1º Relatório de Sustentabilidade do setor sucroenergético brasileiro. São Paulo, 2008.

UZUN I., GÜZEL, F. Rate studies on the adsorption of some dyestuffs and p-nitrophenol by chitosan and monocarboxymethylated (mcm)-chitosan from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v.118, p. 141–154, 2005

VALDERRAMA, C.; BARIOS, J. I.; FARRAN, A. CORTINA, J. L. Sorption of phenol/aniline from aqueous solutions onto granular activated carbon and hypercrosslinked polymeric resin (MN200). **Water, Air & Soil Pollution**, v. 210, p. 421-434, 2010.

VALDÉS, H.; SÁNCHEZ-POLO, M.; RIVERA-UTRILLA, J.; ZAROR, C. A. Effect of ozone treatment on surface properties of activated carbon. **Langmuir**, v.18, p. 2111-2116, 2002.

WEBER, T. W.; CHAKRAVORTI, R. K. Pore and Solid Diffusion Models for Fixed-Bed Adsorbers. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v. 20, n. 2, pp. 228-238, 1974.

WHETTEN, R. W.; MACKAY, J. J.; SEDEROFF, R. R. Recent Advances in understanding lignin biosynthesis. **Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology**, v. 49, p. 585-609, 1998.

WIEDENHOEFT, A. Structure and Function of Wood. *In: Wood handbook—Wood as an engineering material*. Centennial Edition. Madison: The Forest Products Laboratory Publications, 2010.

WRIGHT, J.D. Ethanol from biomass by enzymatic hydrolysis, **Chemical Engineering Progress**, v. 84 p. 62-79, 1988.

XIAO, B.; SUN, X.; SUN, R. The chemical modification of lignins with succinic anhydride in aqueous systems. **Polymer Degradation and Stability**, v.71, p. 223-231, 2001.

YANG, Q.; YEDILER, A.; YANG, M.; KETTRUP, A. Decolorization of Azo Dye, Reactive Black 5 and MnP Production by Yeast Isolate: *Debaryomyces polymorphus*. **Biochemical Engineering Journal**, v. 24, p. 249-253, 2005.

YU, L. Is the Free Energy Change of Adsorption Correctly Calculated? **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 54, p. 1981–1985, 2009.

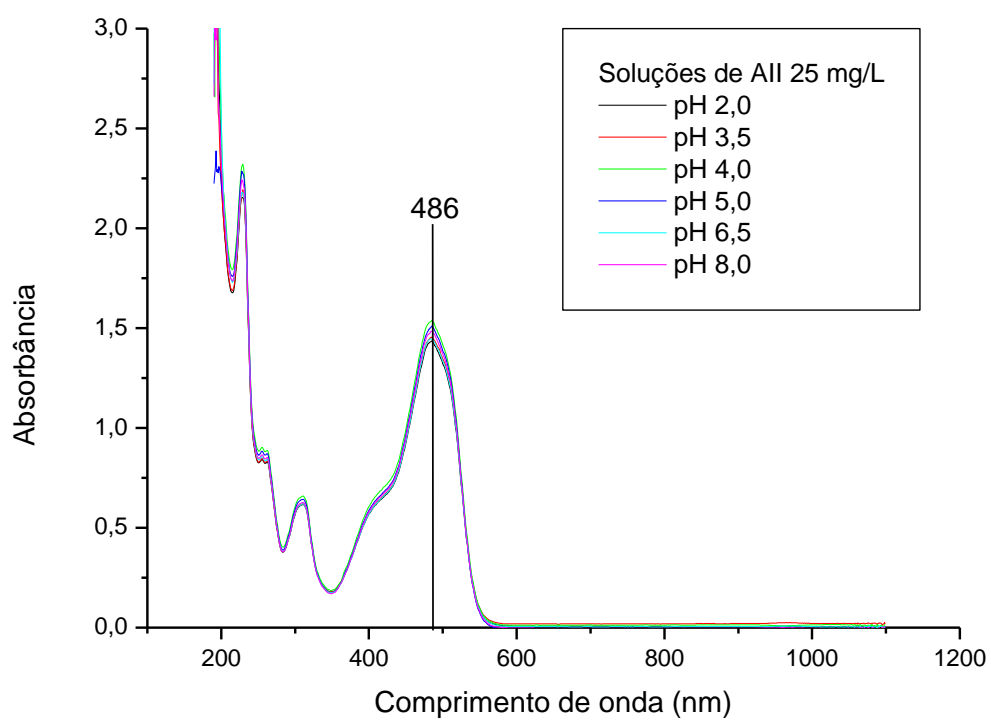
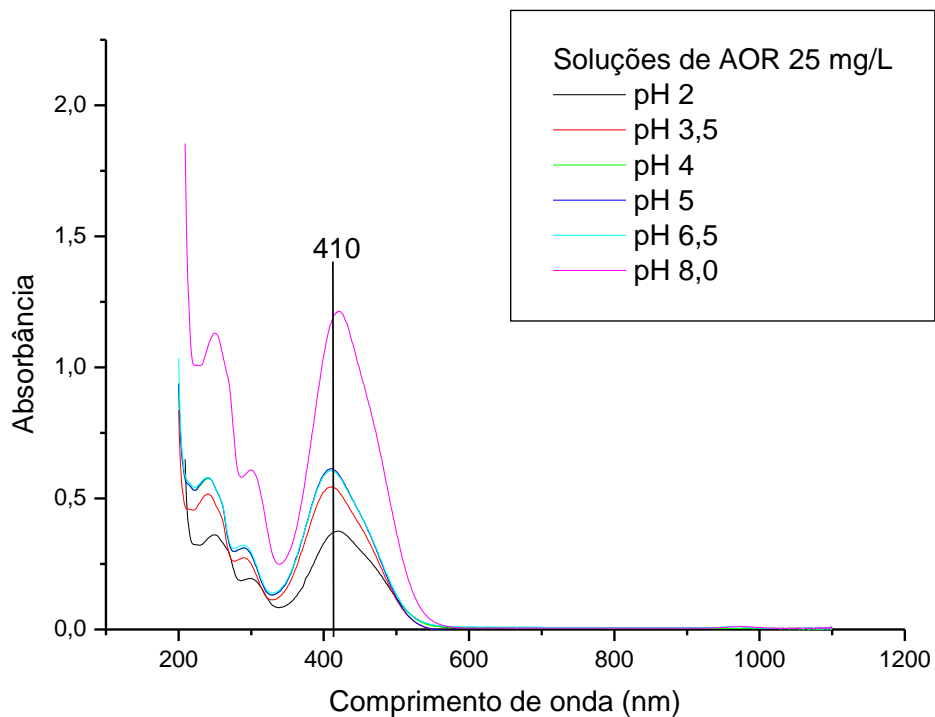
YU, J; CHI, R.; H. E, Z.; QI, Y. Adsorption Performances of cationic dyes from aqueous solution on pyromellitic dianhydride modified sugarcane bagasse. **Separation Science and Technology**, v.46, p.452-459, 2011.

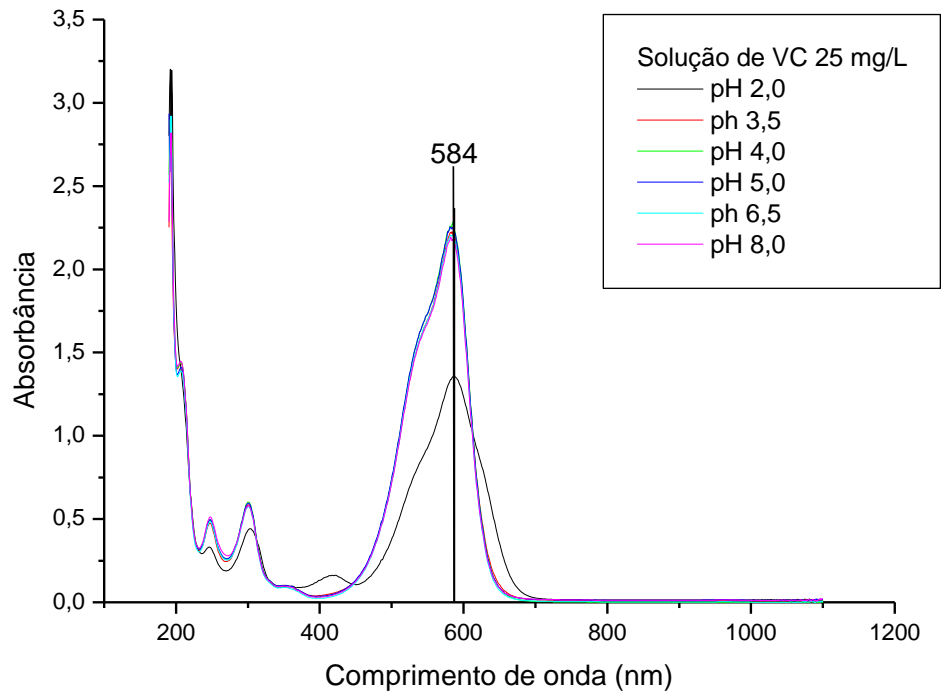
ZHANG, G.; QU, J.; LIU, H.; COOPER, A.T.; WU, R. CuFe₂O₄/activated carbon composite: A novel magnetic adsorbent for the removal of acid orange II and catalytic regeneration. **Chemosphere**, v. 68, p. 1058–1066, 2007.

ZUBER M.; ZIA, K.M; BHATTI,I.A.; ALI, Z.; ARSHAD M.; SAIF, M.J. Modification of cellulosic fibers by UV-irradiation. Part II: After treatments effects. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 51, p. 743–748, 2012.

8 ANEXOS

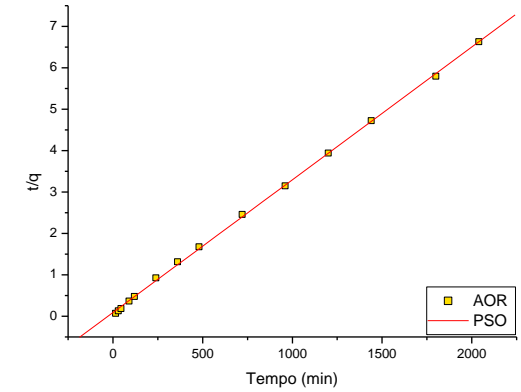
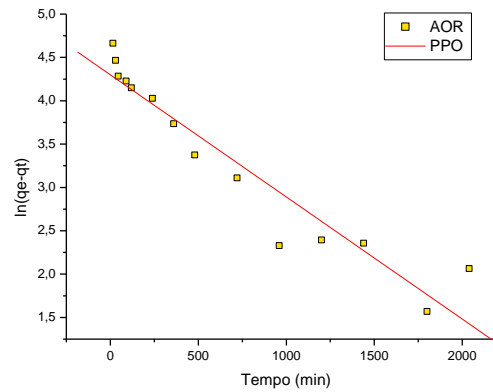
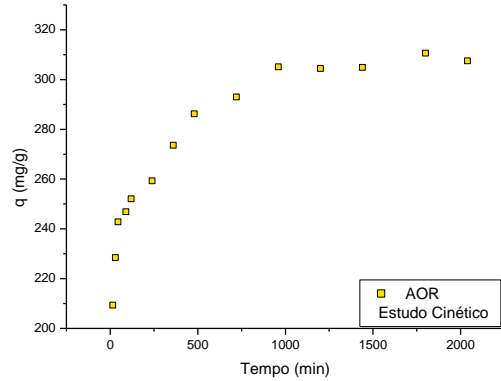
ANEXO A – VARREDURA DE SOLUÇÕES DE AOR, AII E VC EM DIFERENTES VALORES DE PH.





ANEXO B – CINÉTICAS E ISOTERMAS DE ADSORÇÃO LINEARIZADAS

Cinética de adsorção de Amarelo Ouro Remazol por B2 linearizadas



Linear Regression for PFO:

$$Y = A + B * X$$

Parameter	Value	Error

A	4,29942	0,11946
B	-0,00141	1,24963E-4

R	SD	N P

-0,95592	0,31353	14 <0.0001

Linear Regression for PSO:

$$Y = A + B * X$$

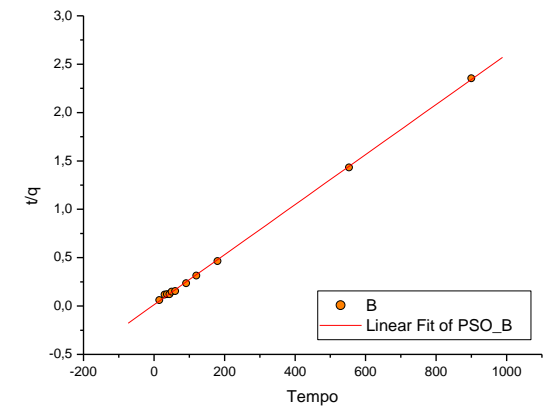
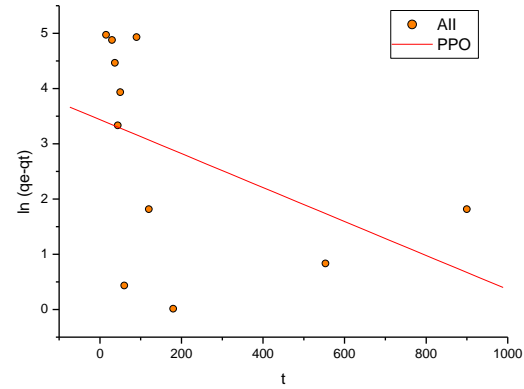
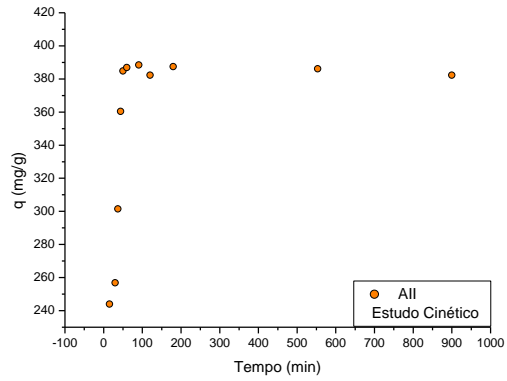
Parameter	Value	Error

A	0,09007	0,0192
B	0,00321	2,00818E-5

R	SD	N P

0,99976	0,05038	14 <0.0001

Cinética de adsorção de Alaranjado II por B2 linearizadas



Linear Regression for PPO_B:

$$Y = A + B * X$$

Parameter	Value	Error	

A	3,58719	0,72037	
B	-0,0032	0,00211	

R	SD	N	P

-0,47238	1,86618	10	0,16802

Linear Regression for PSO_B:

$$Y = A + B * X$$

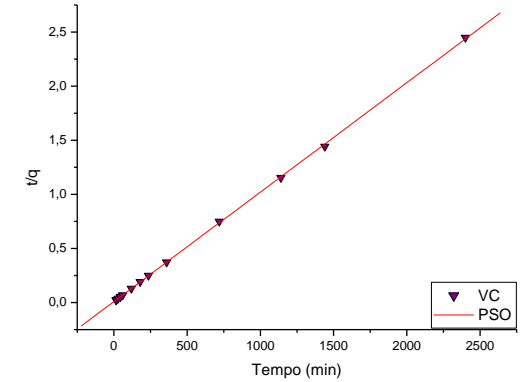
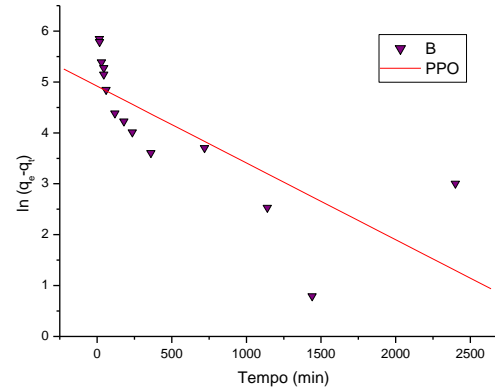
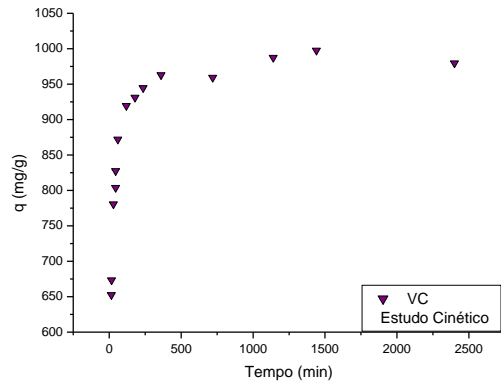
Parameter	Value	Error	

A	0,01295	0,00549	
B	0,00259	1,67625E-5	

R	SD	N	P

0,99981	0,01488	11	<0.0001

Cinética de adsorção de Violeta Cristal por B2 linearizadas



Linear Regression for PPO_B:

$$Y = A + B * X$$

Parameter	Value	Error
-----------	-------	-------

A	4,91839	0,30828
---	---------	---------

B	-0,00151	3,66736E-4
---	----------	------------

R	SD	N	P
---	----	---	---

-0,76502	0,94088	14	0,00143
----------	---------	----	---------

Linear Regression for PSO_B:

$$Y = A + B * X$$

Parameter	Value	Error
-----------	-------	-------

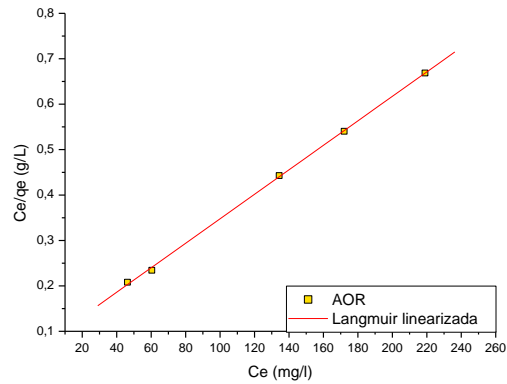
A	0,0088	0,00286
---	--------	---------

B	0,00101	3,39969E-6
---	---------	------------

R	SD	N	P
---	----	---	---

0,99993	0,00872	14	<0.0001
---------	---------	----	---------

Isotermas de adsorção de Amarelo Ouro Remazol por B2 linearizadas



Linear Regression for Langmuir:

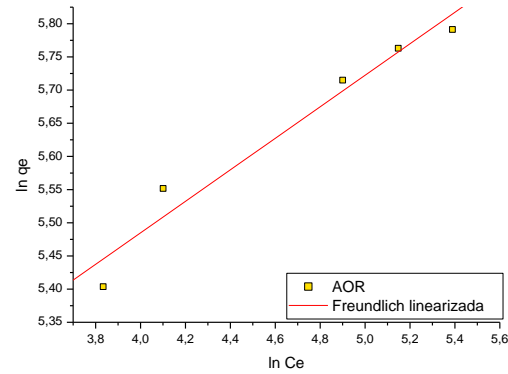
$$Y = A + B * X$$

Parameter	Value	Error
-----------	-------	-------

A	0,07821	0,00501
B	0,0027	3,5211E-5

R	SD	N	P
---	----	---	---

0,99974	0,00516	5	<0.0001
---------	---------	---	---------



Linear Regression for Freundlich:

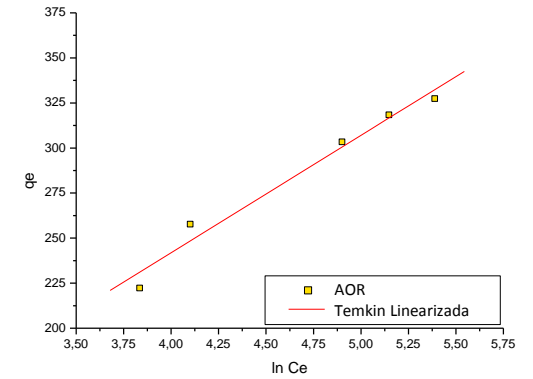
$$Y = A + B * X$$

Parameter	Value	Error
-----------	-------	-------

A	4,53469	0,1342
B	0,23753	0,02847

R	SD	N	P
---	----	---	---

0,97912	0,03842	5	0,00361
---------	---------	---	---------



Linear Regression for Temkin:

$$Y = A + B * X$$

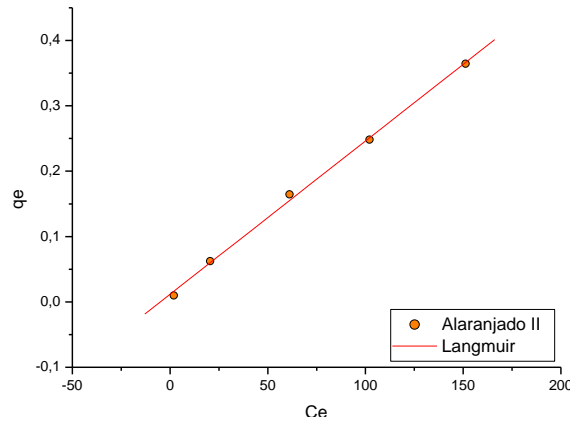
Parameter	Value	Error
-----------	-------	-------

A	-18,83222	28,41051
B	65,175	6,0279

R	SD	N	P
---	----	---	---

0,98741	8,13377	5	0,00169
---------	---------	---	---------

Isotermas de adsorção de Alaranjado II por B2 linearizadas



Linear Regression for Langmuir:

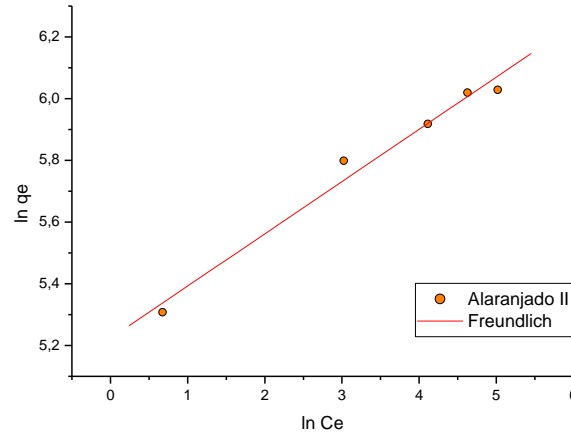
$$Y = A + B * X$$

Parameter	Value	Error	

A	0,01181	0,00505	
B	0,00234	5,82925E-5	

R	SD	N	P

0,99907	0,00708	5	<0.0001



Linear Regression for Freundlich:

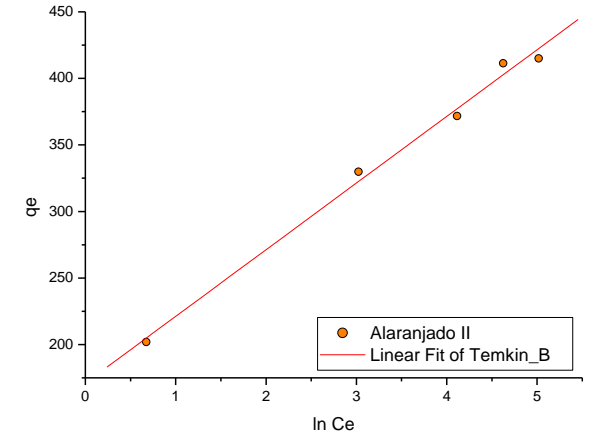
$$Y = A + B * X$$

Parameter	Value	Error	

A	5,22322	0,05333	
B	0,16934	0,01395	

R	SD	N	P

0,98998	0,04864	5	0,0012



Linear Regression for Temkin:

$$Y = A + B * X$$

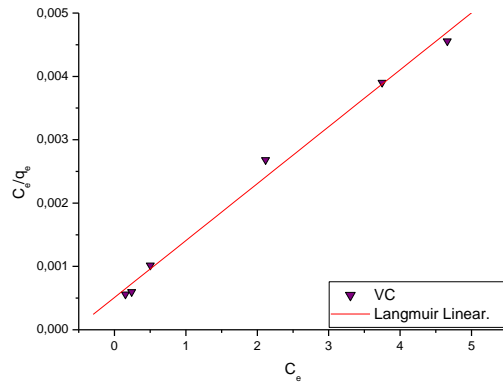
Parameter	Value	Error	

A	171,06062	9,41165	
B	50,09639	2,46138	

R	SD	N	P

0,9964	8,5838	5	2,59315E-4

Isotermas de adsorção de Violeta Cristal por B2 linearizadas



Linear Regression for Langmuir:

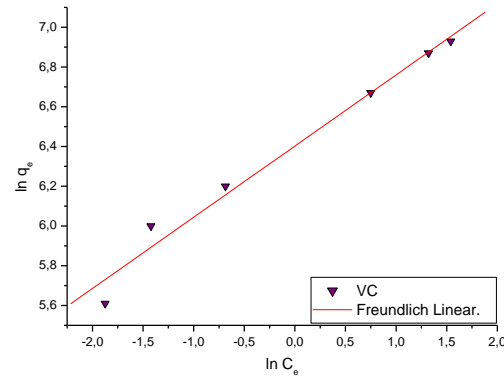
$$Y = A + B * X$$

Parameter	Value	Error

A	5,09349E-4	1,04782E-4
B	8,98769E-4	4,02867E-5

R	SD	N P

0,99601	1,74854E-4	6 <0.0001



Linear Regression for Freundlich:

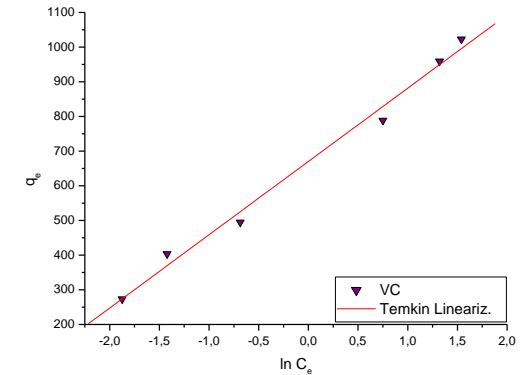
$$Y = A + B * X$$

Parameter	Value	Error

A	6,40214	0,03456
B	0,35828	0,0259

R	SD	N P

0,98971	0,08455	6 1,58364E-4



Linear Regression for Temkin:

$$Y = A + B * X$$

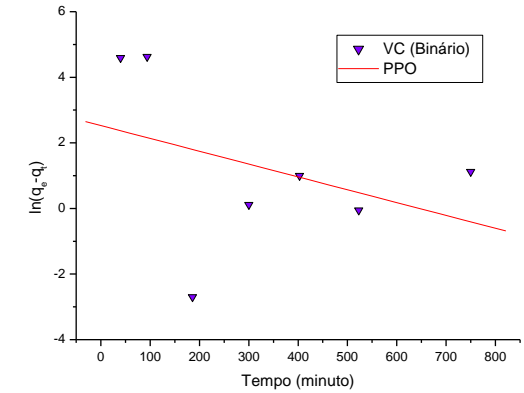
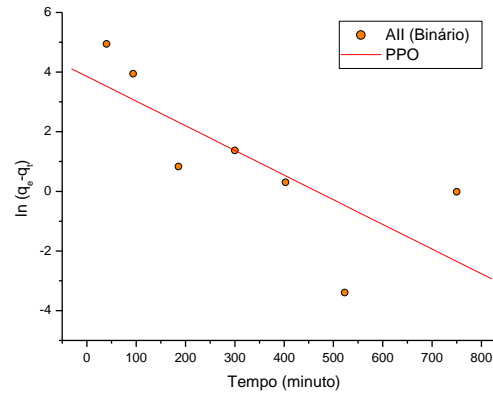
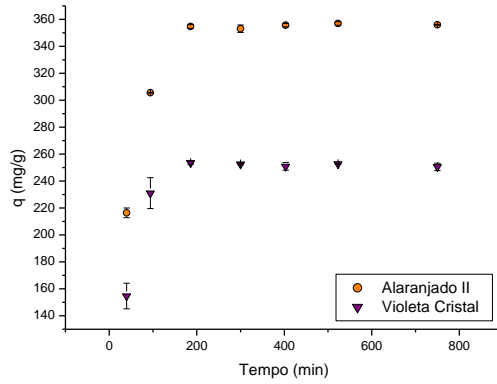
Parameter	Value	Error

A	670,20391	13,79258
B	211,36519	10,33876

R	SD	N P

0,99525	33,74854	6 <0.0001

Estudo cinético da mistura de Alaranjado II e Violeta Cristal



Linear Regression for PPO_{AII}:

$$Y = A + B * X$$

Parameter	Value	Error

A	3,85493	1,27269
B	-0,00828	0,00316

R	SD	N P

-0,76025	1,95064	7 0,04728

Linear Regression for PPO_{VC}:

$$Y = A + B * X$$

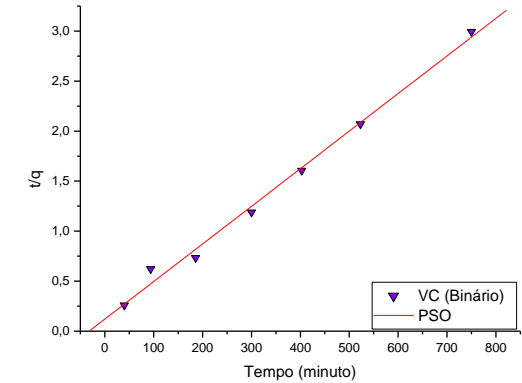
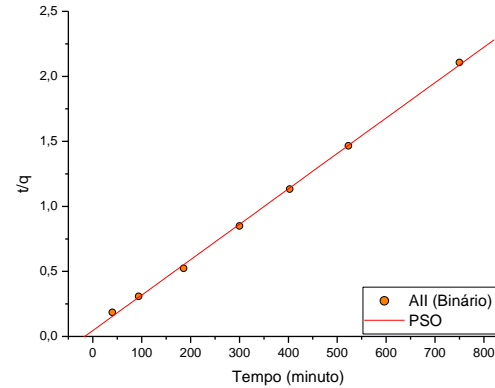
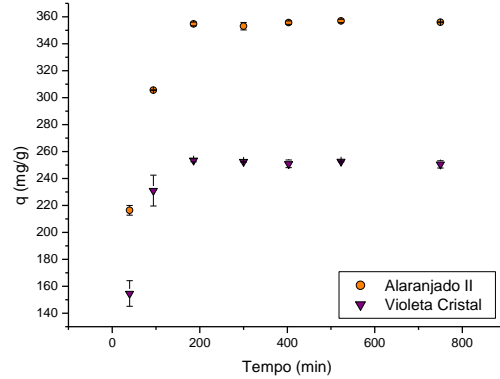
Parameter	Value	Error

A	2,52805	1,73712
B	-0,00391	0,00432

R	SD	N P

-0,37576	2,66246	7 0,40616

Estudo cinético da mistura de Alaranjado II e Violeta Cristal



Linear Regression for PSO_{AII}:

$$Y = A + B * X$$

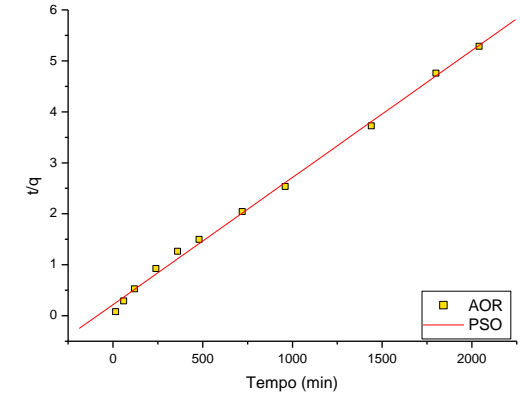
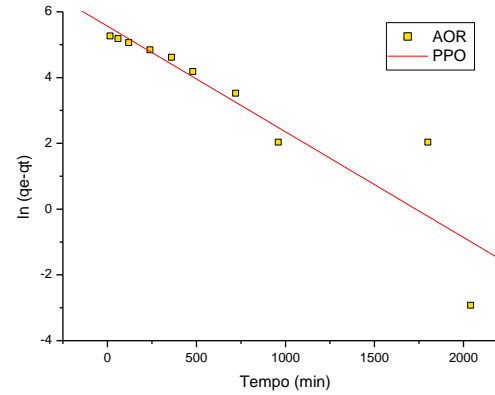
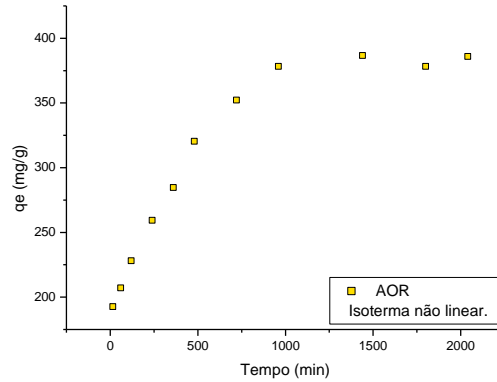
Parameter	Value	Error
A	0,04528	0,01417
B	0,00272	3,52193E-5
R	0,99958	0,02172
SD		7
N		<0.0001
P		

Linear Regression for PSO_{VC}:

$$Y = A + B * X$$

Parameter	Value	Error
A	0,1203	0,05631
B	0,00376	1,39928E-4
R	0,99655	0,0863
SD		7
N		<0.0001
P		

Cinética de adsorção de Amarelo Ouro Remazol por B3 linearizadas



Linear Regression for PFO:

$$Y = A + B * X$$

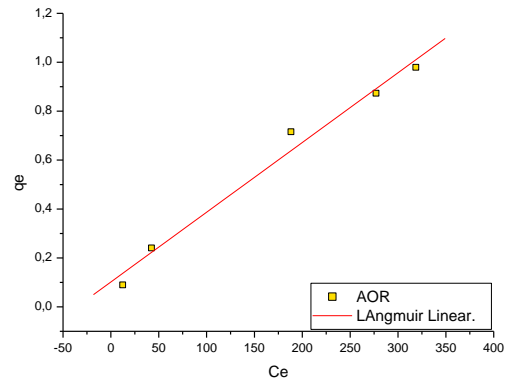
Parameter	Value	Error
A	5,56465	0,48078
B	-0,00321	4,99156E-4
R	-0,91543	1,07756
SD	10	2,01867E-4
N		
P		

Linear Regression for PSO:

$$Y = A + B * X$$

Parameter	Value	Error
A	0,21832	0,0459
B	0,00249	4,51864E-5
R	0,99852	0,1029 11
SD		
N		
P		<0.0001

Isotermas de adsorção de Amarelo Ouro Remazol por B3 linearizadas



Linear Regression for Langmuir:

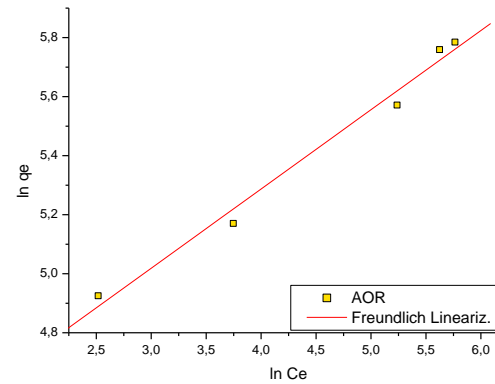
$$Y = A + B * X$$

Parameter	Value	Error

A	0,10176	0,0435
B	0,00285	2,09463E-4

R	SD	N P

0,992	0,05735	5 8,57871E-4



Linear Regression for Freundlich:

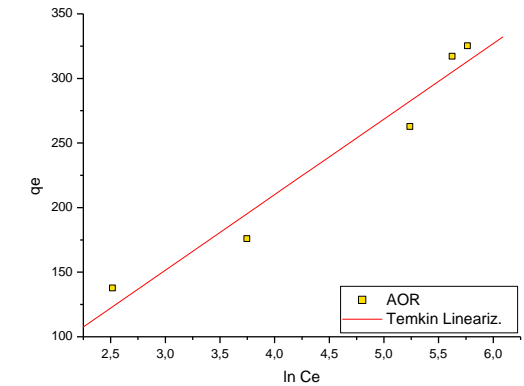
$$Y = A + B * X$$

Parameter	Value	Error

A	4,21306	0,08678
B	0,26852	0,01828

R	SD	N P

0,99312	0,0513	5 6,84505E-4



Linear Regression for Temkin:

$$Y = A + B * X$$

Parameter	Value	Error

A	-24,15101	34,62646
B	58,53336	7,29481

R	SD	N P

0,97749	20,46977	5 0,00404
