

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**CIBELE SANT'ANNA UMPIERRES**

**ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE PROCIÒNA MX-R EM SOLUÇÕES  
AQUOSAS A PARTIR DE LIGNINA QUIMICAMENTE MODIFICADA COM  
ALUMÍNIO E MANGANÊS**

**PORTO ALEGRE, 2014**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

CIBELE SANT'ANNA UMPIERRES

ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE PROCIANA MX-R EM SOLUÇÕES  
AQUOSAS A PARTIR DE LIGNINA QUIMICAMENTE MODIFICADA COM  
ALUMÍNIO E MANGANÊS

Trabalho de conclusão apresentado junto à  
atividade de ensino "Trabalho de conclusão  
de curso – QUI" do Curso de Química,  
como requisito parcial para a obtenção do  
grau de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Éder Cláudio Lima  
Orientador

PORTO ALEGRE, 2014

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente gostaria de agradecer a minha mãe, Maria Luiza, que desde o início desta jornada acadêmica, me incentivou a nunca desistir e sempre correr atrás dos meus objetivos. A minha irmã, Carolina, que sempre soube compreender quando eu não podia estar presente, além de ser um ombro amigo, onde eu pude desabafar nos momentos difíceis.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Éder Cláudio Lima, pela oportunidade de fazer parte do Grupo LATAMA, por toda ajuda e boa vontade em partilhar seu conhecimento.

Aos meus colegas de trabalho do D-217, em especial à Liziê Prola, Johana Purchana e Caroline Saucier, que sempre foram muito compreensivas e pacientes comigo, além de serem ótimas amigas.

Ao corpo docente da Universidade pelo ensino proporcionado ao longo do o curso.

Aos meus amigos que nunca me abandonaram e sempre foram muito compreensivos, me ajudando nos momentos ruins e comemorando os momentos bons.

*“Aos outros, dou o direito de ser como são.  
A mim, dou o dever de ser cada dia melhor...”*

## RESUMO

Neste trabalho, utilizou-se como adsorvente a lignina – uma macromolécula tridimensional encontrada nas – modificada quimicamente com Alumínio e Manganês, para remoção do corante Azul de Procion MX-R de soluções aquosas. Os biossorventes foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), calorimetria diferencial de varredura (SDC), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e  $pH_{PZC}$ . O pH estabelecido e o tempo de contato ideal foram de 2,0 e 5 h, respectivamente. Os dados cinéticos e de equilíbrio se encaixam no modelo cinético de ordem geral e modelo de isoterma de Liu, respectivamente. O complexo de Lignina com Alumínio e Manganês teve os valores de capacidade máxima de adsorção de 73,52 e 55,16  $mgg^{-1}$  a 298K, respectivamente. Foram feitos quatro experimentos de ciclos de adsorção/dessorção, alcançando regenerações de até 98,33% de Complexo de Lignina com Alumínio e 98,08% de Complexo de Lignina com Manganês a partir de adsorventes carregados com corantes, utilizando uma solução de 50% acetona e 50% de solução 0,05% de NaOH. Realizou-se uma simulação com água residual contaminada com corante, o complexo com alumínio removeu cerca 93,97% do corante, enquanto o complexo com manganês removeu aproximadamente 75,91%.

**Palavras-chave:** Adsorção. Azul de Procion MX-R. Lignina modificada.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - A) Fórmula Estrutural do corante AP; B) Fórmula Estrutural Tridimensional Otimizada de dimensões do ânion PB. ....	15
Figura 2 - Reação de monocloroacético com lignina formando Carboximetilignina (CML).....	22
Figura 3 - Reação da Carboximetilignina com $Al^{3+}$ e $Mn^{2+}$ .....	22
Figura 4 – Espectro FTIR; 4A) CML e Lignina; 4B) CML, CML-Al, CML-Mn....	24
Figura 5 – 5A) Desidratação DSC; 5B) DSC completa de Lignina, CML, CML-Al e CML-Mn .....	25
Figura 6 – TGA de 6A) todos os materiais; 6B) Lignina; 6C) CML; 6D) CML-Al; 6E) CML-Mn.....	27
Figura 7 – SEM de: 7A) Lignina não modificada, 7B) CML; SEM e EDX de: 7C) CML-Al, 7D) CML-Mn.....	29
Figura 8 – Influencia do pH na adsorção do corante AP com Lignina, CML, CML-Al e CML-Mn .....	30
Figura 9 – Curva Cinética de adsorção do corante AP com os adsorventes CML-Al e CML-Mn .....	32
Figura 10 – Difusão Intra-partícula do corante AP .....	35
Figura 11 – Curva de Isoterma para adsorção do corante AP com CML-Al e CML-Mn .....	37
Figura 12 – Mecanismo de Adsorção do corante AP com CML-Al e CML-Mn .	42
Figura 13 – Espectros UV-VIS de simulação de efluentes têxteis antes e após o tratamento com CML-Al e CML-Mn. (A) Efluentes A; (B) Efluentes B....	44

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição Química da Simulação de Efluentes Têxteis.....	21
Tabela 2 – Propriedades texturais de Lignina não modificada, CML, CML-Al e CML-Mn.....	28
Tabela 3 – Parâmetros do estudo de Cinética de Adsorção do corante AP utilizando os adsorventes CML-Al e CML-Mn. Condições: Temperatura 298K; pH 2.0; Massa do adsorvente 50.0mg.....	36
Tabela 4 – Parâmetros da Isoterma de adsorção do corante AP com CML-Al e CML-Mn. Condições: tempo de contato 5h; pH 2.0; Massa do adsorvente 50.0mg.....	38
Tabela 5 – Parâmetros Termodinâmicos de adsorção do corante AP com CML-Al e CML-Mn. Condições: massa do adsorvente 50mg; pH 2.0; tempo de contato 5h.....	40
Tabela 6 – Dessorção dos adsorventes CML-Al e CML-Mn carregados com corante. Condições: concentração inicial de AP 100 mg L <sup>-1</sup> ; massa do adsorvente 50.0 mg; pH 2.0; tempo de contato 12h.....	41

## LISTA DE SIGLAS

CML – Carboximetilignina

CML-AL – Carboximetilignina Alumínio (III)

CML-Mn – Carboximetilignina Manganês (II)

AP – Azul de Procione

EDX – Espectroscopia de Raio X por dispersão de energia

SEM – Microscopia Eletrônica de Varredura

pH<sub>PZC</sub> – Ponto de Carga Zero

UV-VIS – Ultravioleta Visível

DCS – Calorimetria Exploratória Diferencial

TGA – Análise Termogravimétrica

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>10</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>13</b>
<b>3</b>	<b>DESENVOLVIMENTO</b>	<b>14</b>
3.1	SOLUÇÕES E REAGENTES.....	14
3.2	SÍNTESE DOS ADSORVENTES.....	16
<b>3.2.1</b>	<b>Esterificação da Lignina.....</b>	<b>16</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Grau de Substituição.....</b>	<b>16</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Complexação da Lignina com Al<sup>3+</sup> e Mn<sup>2+</sup> .....</b>	<b>17</b>
3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES .....	17
3.4	ESTUDO DE ADSORÇÃO.....	19
3.5	CONTROLE DE QUALIDADE E AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DOS PARÂMETROS CINÉTICOS E ISOTÉRMICOS .....	20
3.6	MODELOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO .....	20
3.7	MODELOS DE ISOTERMAS .....	20
3.8	SIMULAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL.....	21
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>22</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES .....	22
<b>4.1.1</b>	<b>FTIR dos Adsorventes.....</b>	<b>23</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Análises Térmicas .....</b>	<b>25</b>
<b>4.1.3</b>	<b>Propriedades Texturais dos Adsorventes .....</b>	<b>28</b>
4.2	ESTUDO DA DEPENDÊNCIA DO PH.....	30
4.3	ESTUDO CINÉTICO.....	32
4.4	ESTUDO DE ISOTERMA .....	36
4.5	ESTUDOS TERMODINÂMICOS.....	39
4.6	ESTUDO DE DESSORÇÃO E MECANISMO DE ADSORÇÃO .....	41
4.7	SIMULAÇÃO DE EFLUENTE TÊXTIL .....	43
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>45</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>46</b>
	<b>APÊNDICES</b>	<b>54</b>



## Adsorption of Procion Blue MX-R dye from aqueous solutions by lignin chemically modified with aluminium and manganese



Matthew A. Adebayo<sup>a,b</sup>, Lizie D.T. Prola<sup>a</sup>, Eder C. Lima<sup>a,\*</sup>, M.J. Puchana-Rosero<sup>a</sup>, Renato Cataluña<sup>a</sup>, Caroline Saucier<sup>a</sup>, Cibele S. Umpierres<sup>a</sup>, Julio C.P. Vaghetti<sup>a</sup>, Leandro G. da Silva<sup>c</sup>, Reinaldo Ruggiero<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Institute of Chemistry, Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), Av. Bento Gonçalves 9500, Postal Box 15003, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brazil

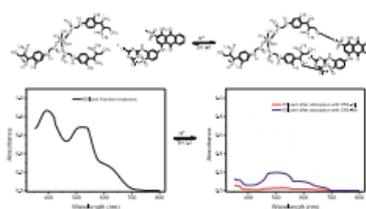
<sup>b</sup> Department of Chemical Sciences, Ajayi Crowther University, PMB 1066 Oyo, Oyo State, Nigeria

<sup>c</sup> Institute of Chemistry, Federal University of Uberlândia (UFU), AV. João Naves de Ávila 2121 block 1D—Campus Santa Mônica, 38400-902 Uberlândia, MG, Brazil

### HIGHLIGHTS

- Complexes of carboxy-methylated lignin with Al and Mn were used as adsorbents.
- The optimum adsorption conditions were achieved at pH 2 and 298 K.
- Maximum adsorption capacities are  $73.52 \text{ mg g}^{-1}$  (CML-Al) and  $55.16 \text{ mg g}^{-1}$  (CML-Mn).
- CML-Al could remove ca. 95.83% of dye-contaminated industrial effluents.
- CML-Al and CML-Mn are effective for treatment of simulated dye-house effluents.

### GRAPHICAL ABSTRACT



### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 10 November 2013

Received in revised form 2 January 2014

Accepted 5 January 2014

Available online 8 January 2014

#### Keywords:

Adsorption

Lignin complex

Procion Blue MX-R dye

Nonlinear isotherm fitting

General order kinetic model

### ABSTRACT

A macromolecule, CML, was obtained by purifying and carboxy-methylating the lignin generated from acid hydrolysis of sugarcane bagasse during bioethanol production from biomass. The CMLs complexed with  $\text{Al}^{3+}$  (CML-Al) and  $\text{Mn}^{2+}$  (CML-Mn) were utilised for the removal of a textile dye, Procion Blue MX-R (PB), from aqueous solutions. CML-Al and CML-Mn were characterised using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning differential calorimetry (SDC), scanning electron microscopy (SEM) and  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ . The established optimum pH and contact time were 2.0 and 5 h, respectively. The kinetic and equilibrium data fit into the general order kinetic model and Liu isotherm model, respectively. The CML-Al and CML-Mn have respective values of maximum adsorption capacities of  $73.52$  and  $55.16 \text{ mg g}^{-1}$  at 298 K. Four cycles of adsorption/desorption experiments were performed attaining regenerations of up to 98.33% (CML-Al) and 98.08% (CML-Mn) from dye-loaded adsorbents, using 50% acetone + 50% of  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  NaOH. The CML-Al removed ca. 93.97% while CML-Mn removed ca. 75.91% of simulated dye house effluents.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1 INTRODUÇÃO

Os corantes fazem parte de nossas vidas há muito tempo, sejam eles utilizados na indústria têxtil - dando cor a tecidos e fibras – na indústria alimentícia – colorindo geleias, temperos, sorvetes, etc – ou na indústria cosmética – para colorir perfumes, cremes e maquiagens (CARDOSO, 2012a). Com a crescente preocupação como meio ambiente, um estudo sobre a remoção desses corantes de efluentes das indústrias é muito importante para não prejudicar o meio ambiente e nem a flora marinha (DOTTO, LIMA, PINTO, 2012; HESSEL et al 2007).

A indústria têxtil utiliza muitos corantes sintéticos para colorir seus produtos e cerca de 30% dos corantes utilizados fazem parte do grupo de corantes reativos (PROLA et al 2013; ALLÈGRE et al 2006). Esses são muito prejudiciais ao meio ambiente e a flora marinha, pois contamina água de rios e lagos – onde são despejados os resíduos industriais – e dificulta o processo de fotossíntese de plantas e algas – pois os corantes impedem a penetração de luz na água (DOTTO et al 2012; LIMA, R. et al 2007). Os efluentes têxteis também apresentam uma forte coloração, uma vez que cerca de 20% do corante inicial não é fixada à fibra durante o processo de tingimento (LIMA, R. et al, 2007; OPLATOWSKA, 2011).

A remoção destes corantes reativos é muito importante para o meio ambiente, pois alguns podem ser mutagênicos, cancerígenos e tóxicos, afetando diretamente a sobrevivência dos seres vivos (LIMA, R., 2007; OPLATOWSKA, 2011). Entretanto, a dificuldade para a remoção de corantes reativos, cresce à medida que temos compostos aromáticos complexos na estrutura molecular destes, fazendo com que os corantes reativos sejam estáveis e não biodegradáveis (WANG et al, 2014; THANGAVADIVEL et al, 2013).

As indústrias têxteis geram grandes quantidades de efluentes contaminados com corantes. Os processos de tinturaria e lavagem são as principais fontes de poluição da água, produzindo 45 a 65 litros de efluente por quilograma de tecido processado (LIMA, R. et al, 2007; CARNEIRO et al, 2010). Os corantes são visíveis em concentrações muito baixas, como 1 mg.L<sup>-1</sup>. Os efluentes têxteis possuem concentrações que variam de 10 a 200 mg.L<sup>-1</sup>.

dependendo do tipo de corante e fibra utilizados (ANANDAN et al, 2010). A composição média dos efluentes têxteis é dada por: sólidos totais na faixa de 1000 mg.L<sup>-1</sup> a 1600 mg.L<sup>-1</sup>; DBO de 200 mg.L<sup>-1</sup> a 600 mg.L<sup>-1</sup>, pH alcalino e alcalinidade total de 300 mg.L<sup>-1</sup> a 900 mg.L<sup>-1</sup>. Esses valores são superiores aos estabelecidos pelas resoluções CONAMA nº 357/2005 e nº 397/2008, que são: 500 mg.L<sup>-1</sup> de sólidos totais, DBO de até 3 mg.L<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>, pH neutro, e 250 mg.L<sup>-1</sup> de alcalinidade (RIERA-TORRES, 2010; TRAVLOU et al, 2013).

Antes dos corantes serem lançados ao meio ambiente (BAËTA et al, 2013; ROYER et al, 2010), as indústrias são obrigadas, por legislação (HESSEL et al, 2007), a fazer um tratamento de suas águas residuais. Esta obrigação tem levado a busca de técnicas simples, como o processo de adsorção, que é de baixo custo e não causa prejuízo para o meio ambiente, removendo corantes de efluentes para o tratamento de efluentes, provenientes de indústrias têxteis (CARDOSO et al, 2012; KANNAN, MUTHURAJA, DEVI, 2013). É uma técnica relativamente de baixo custo e simples, devido a disponibilidade de adsorventes baratos no mercado (PROLA et al, 2013b; DOTTO, 2012; CARDOSO et al, 2011; ROYER et al, 2010; KANNAN, MUTHURAJA, DEVI, 2013; KHAN, DAHIYA, ALI, 2012).

Através do processo de adsorção, foi observado alta eficiência de remoção, já que os adsorvatos são transferidos da fase aquosa para a fase sólida, reduzindo consideravelmente a disponibilidade dos corantes para os organismos vivos (HESSEL et al 2007). O efluente descontaminado pode ser descartado no ambiente ou utilizado em processos industriais que necessitam de água com um menor grau de pureza (ZHAO et al, 2010). O adsorvente pode ser regenerado ou estocado em um local seco após seu uso, sem contato direto com o ambiente (PROLA et al, 2013b; IREM, 2013; MACHADO et al, 2011).

Existe uma gama de adsorventes alternativos que podem ser utilizados para a remoção de corantes de água residual (ROYER et al, 2010), entre eles podemos citar: argila (BERBERIDOU, AVLONITIS, POULIOS 2009); silicatos (LOPES et al, 2003); zeólitas naturais (PACHECO-PALENCIA, DUNCAN, TALCOTT, 2009); bagaço de frutas (LARGEGBEN, 1898); restos de folhas de chá (LARGEGBEN, 1898); casca de pinhão (VAGHETTI et al, 2009b); pele de

maracujá (HO, McKAY, 1999 ; WEBER, MORRIS, 1963); pele de tangerina (WEBER, MORRIS, 1963); casca da castanha do Pará (LANGMUIR, 1918); casca de árvore (FREUNDLICH, 1906); coroa de abacaxi (SIPS, 1948); mesocarpo do coco de babaçu (VAGHETTI et al 2008); resíduo de grama (LIMA, E. et al, 2002a); borra de chá (LIMA, E. et al 1998a); resíduos de plantas de algodão (LIMA, E. et al 1998b), microrganismos (LIMA, E. et al, 2007).

Entre as substâncias naturais mais abundantes na terra está a Lignina. Ela ocupa cerca de 30% da biosfera (PROLA et al, 2013), e é formada no interior da parede celular vegetal. Ligninas com composição de álcoois *p*-coniferílico e *p*-cumarílico têm estrutura molecular mais complexa do que aqueles compostos de álcoois *p*-coniferílico e *p*-sinapílico (ZHAO et al 2010; WHETTEN, SEDEROFF, 1995). Tanto a lignina natural como a lignina quimicamente modificada são baratas e ecológicas no processo de remoção de corantes de soluções aquosas (RUGGIERO et al, 2005; SILVA et al 2011).

Neste trabalho, foram utilizados como adsorventes para remoção do corante Azul de Procion MX-R (também conhecido como Azul Reativo 4) de soluções aquosas a Lignina modificada com Alumínio (CML-Al) e a Lignina modificada com Manganês (CML-Mn), produzidas a partir da hidrólise ácida do bagaço da cana-de-açúcar.

O corante Azul de Procion MX-R é um corante antraquinona comercialmente importante (SAAD et al, 2012) e largamente utilizado para o tingimento de algodão. Devido à sua elevada toxicidade (SAAD et al, 2012), é necessário remover o corante de efluentes aquosos.

## 2 OBJETIVOS

O trabalho tem como objetivo testar a aplicação de complexos de lignina modificados com Alumínio e Manganês como adsorventes para a remoção do corante reativo Azul de Procion MX-R de soluções aquosas. Este corante é muito utilizado em indústrias têxteis para tingimento de algodão.

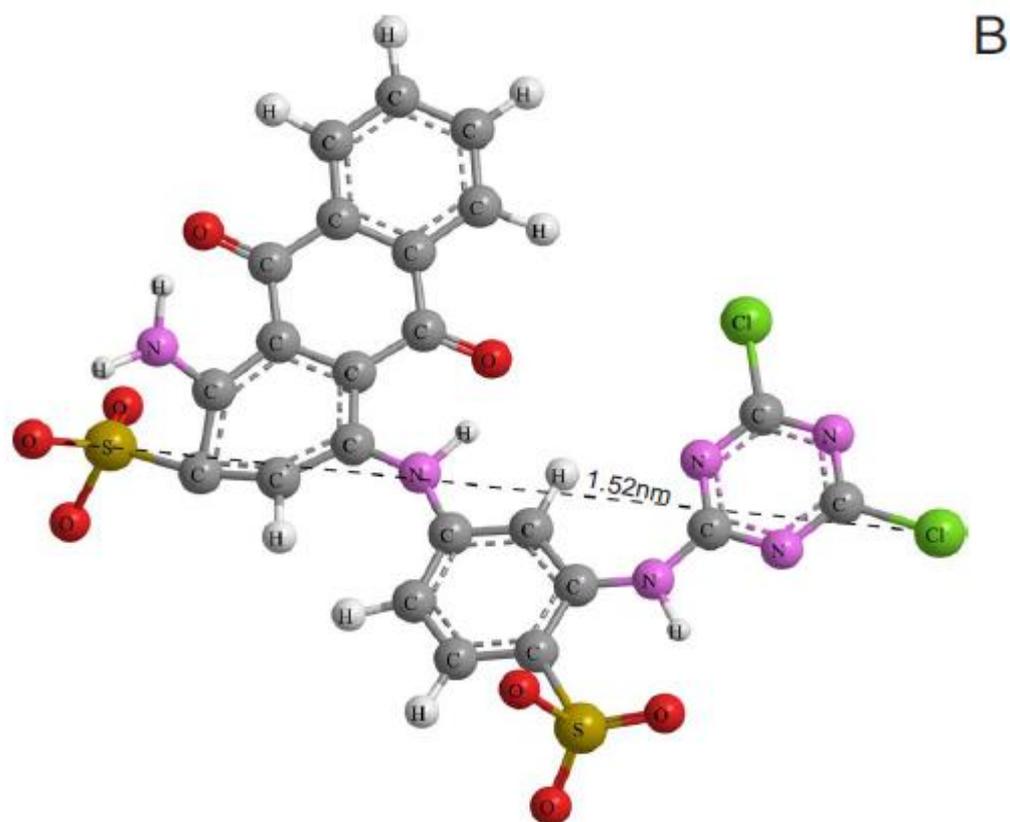
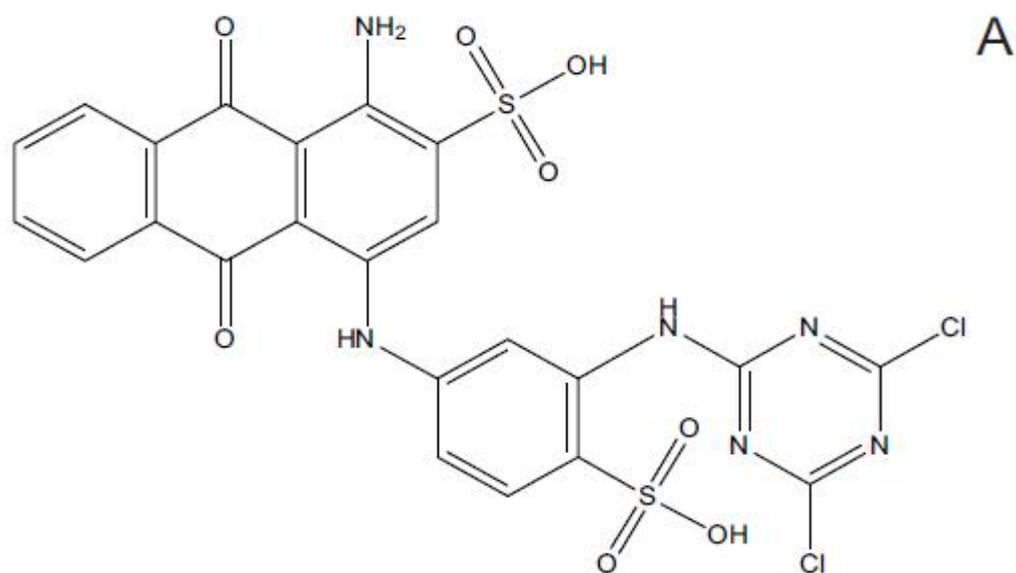
### 3 DESENVOLVIMENTO

#### 3.1 SOLUÇÕES E REAGENTES

Para a preparação de todas as soluções foi utilizada água deionizada. O corante têxtil, Azul de Procion MX-R (AP), também conhecido como Azul Reativo 4 (PB; C.I. 61205; CAS 13324-20-4;  $C_{23}H_{14}N_6Cl_2O_8S_2$ , 637,429 g mol<sup>-1</sup>;  $\lambda_{max} = 594$  nm; (Fig. 1). O corante foi fornecido pela empresa Alfa Aesar (Ward Hill, MA, EUA) a 85% de pureza, que foi utilizado como fornecido, sem purificação adicional. O corante AP tem dois grupos sulfonato, que são carregados negativamente, mesmo em meio ácido, pois seu pKa (-log K<sub>a</sub>) apresenta valores abaixo de zero, indicando um grupo muito ácido (EPOLITO et al, 2005).

Uma solução estoque de 5,00 g L<sup>-1</sup> de corante AP foi preparada pesando com precisão 5,00 g do corante e dissolvida em um litro de água deionizada. Diferentes soluções de trabalho foram preparadas por diluição da solução estoque de corante para as concentrações necessárias. O pH das soluções foi ajustado com o auxílio do pHmetro (Schott Lab 850), utilizando soluções de 0,10 mol L<sup>-1</sup> NaOH e/ou 0,10 mol L<sup>-1</sup> HCl.

Figura 1 - A) Fórmula Estrutural do corante AP; B) Fórmula Estrutural Tridimensional Otimizada de dimensões do ânion PB.



## 3.2 SÍNTESE DOS ADSORVENTES

### 3.2.1 Esterificação da Lignina

A lignina isolada por sacarificação, utilizada neste trabalho, foi fornecida pela empresa Dedini SA., São Paulo, Brasil. O processo de hidrólise ácida do bagaço da cana de açúcar, para a produção de etanol, utilizou uma mistura de acetona e água, e como catalisador foi utilizado ácido sulfúrico. Os polissacarídeos foram então dissolvidos, e a lignina foi recuperada na forma de resíduo durante a hidrólise ácida do bagaço de cana de açúcar (SUTEU, MALUTAN, BILBA, 2010).

A purificação da lignina foi realizada por lavagem com água a 80°C, para remover gorduras e açúcares residuais. A suspensão foi filtrada e seca numa estufa a 105°C. Uma massa de 10,0g de lignina foi suspensa em 270 ml de etanol (72%) com agitação contínua feita por um agitador magnético. Logo, um volume de 27 ml de uma solução aquosa de NaOH a 30% (v/v) foi adicionado gota a gota à temperatura ambiente ao longo de um período de 30 minutos. Depois da agitação durante o período de 90 minutos, 12,0 g de Ácido Cloroacético foram adicionados gradualmente ao longo de um período de 30 min. A mistura foi então agitada por mais 210 minutos a 55°C. A solução foi filtrada. O resíduo foi suspenso em 670 ml de etanol aquoso 95% (v/v) e neutralizado com ácido etanoico e, subsequentemente, refiltrado. Após a filtração, o produto foi lavado várias vezes com etanol para remover as impurezas e alguns intermediários, então secou-se a 60°C em uma estufa, até um peso constante (SUTEU, MALUTAN, BILBA, 2010). O produto foi designado Carboximetilignina (CML) – síntese mostrada na Fig. 2.

### 3.2.2 Grau de Substituição

Para a determinação do grau de substituição (DS) da Carboximetilcelulose, foi utilizado o método modificado de Klemm et al., 1998 (apud TULLY, 2000). Uma massa de 30 mg de CML purificado foi dissolvido em 30 ml de água deionizada com agitação contínua. O pH da solução foi ajustado para 7,0 por adição de algumas gotas de soluções de 1 mol L<sup>-1</sup> HCl

e/ou de 1 mol L<sup>-1</sup> NaOH. Uma solução aquosa de 0,1 mol L<sup>-1</sup> poli cloreto de dialil dimetil amônio (Sigma-Aldrich) – com base no monômero – foi adicionada, com a ajuda de uma bureta automática, a uma taxa de fluxo de 0,2 ml min<sup>-1</sup>, com agitação contínua, até que uma súbita floculação e clarificação da solução turva fosse obtida. Neste ponto de equivalência, toda a lignina poli eletrolítica (CML) foi complexada com o polímero aniônico.

### 3.2.3 Complexação da Lignina com Al<sup>3+</sup> e Mn<sup>2+</sup>

Uma massa de 1,0 g de lignina modificada (CML) foi dissolvida em 250 ml de água ultrapura deionizada com agitação contínua. Após, um volume de 100 ml de uma solução de AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O a 10% (v/v) foi adicionado, e a reação foi deixada sob agitação durante 24 horas a 25°C. Um produto sólido (CML-Al) foi filtrado num funil de Büchner e lavou-se várias vezes com água deionizada para purificar a solução e remover o excesso de íons de alumínio. Após a lavagem e filtração, o CML-Al foi seco num forno a 65°C até se obter um peso constante (ver Fig. 3). O mesmo procedimento foi utilizado para preparar a CML-Mn, porém utilizou-se MnCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (SUTEU, MALUTAN, BILBA, 2010), ao invés de utilizar AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O.

## 3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

Os espectros de FTIR dos adsorventes foram medidos num espectrofotômetro FTIR (Bruker Equinócio 55) com uma resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 64 varreduras em pastilhas de KBr na proporção de amostra 100:1 (SUTEU, MALUTAN, BILBA, 2010).

A análise térmica foi feita em DSC 2910 (TA Instruments). Uma massa de 5 mg de cada composto: lignina não modificada em pó, Carboximetilignina (CML), Carboximetilignina complexado com alumínio (CML-AL) e Carboximetilignina complexado com manganês (CML-Mn) foi pesado e colocado em cadinhos de alumínio. As amostras foram aquecidas de 30°C a 600°C a uma taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>, sob uma vazão de nitrogênio de 20 ml min<sup>-1</sup>. A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada no Modelo de Shimadzu DTG-60H. Uma massa de 10 mg de amostra foi aquecida a 25°C a

900°C a uma taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>, sob vazão de nitrogênio de 20 mL min<sup>-1</sup> (BAËTA et al, 2013).

A análise de superfície, assim como a porosidade dos adsorventes, foi realizada a -195,8°C (ponto de ebulição de nitrogênio) com o auxílio do Analisador de Adsorção Volumétrica (ASAP 2020, Micrometrics). Os adsorventes foram inicialmente aquecidos a 200°C durante 24h, sob nitrogênio, para remover a umidade aprisionada na superfície de adsorventes. Posteriormente, as amostras foram submetidas a uma temperatura de 25°C sob vácuo, a uma pressão residual de 10<sup>-4</sup> Pa. As técnicas estabelecidas foram Método Brunauer, Emmett and Teller (BET) e Método Barret, Joyner, and Halenda (BJH) (KLEMM et al, 1998; JACQUES et al, 2007a) e empregadas para a determinação de cálculos de área e de poros.

O procedimento para a determinação do ponto de carga zero (pH<sub>PZC</sub>) consistiu em adicionar a diferentes tubos Falcon 50 ml de fundo chato, 50,0 mg do adsorvente e 20,00 mL de uma solução de 0,050 mol L<sup>-1</sup> NaCl (com pH previamente ajustado; os valores de pH inicial (pH<sub>i</sub>) das soluções foram ajustadas entre 1,0-14,0 por adição de 0,10 mol L<sup>-1</sup> HCl e/ou 0,10 mol L<sup>-1</sup> NaOH), e foram imediatamente fechados firmemente. As soluções foram colocadas adequadamente em agitação num agitador termostatizado a 298K durante 48h. As soluções foram centrifugadas a 15.000 rpm durante 10 min para separar o resíduo (adsorvente) a partir da solução aquosa. O pH<sub>i</sub> das soluções sem adsorventes e os valores de pH final (pH<sub>f</sub>) do sobrenadante após o contato com os adsorventes foram registados. O valor pH<sub>PZC</sub> é o ponto em que o gráfico de ΔpH (pH<sub>f</sub>-pH<sub>i</sub>) versus pH<sub>i</sub> cruza a linha igual a zero da curva (PROLA, 2013b).

A fim de determinar a quantidade de Al (III) e Mn (II) nos complexos CML-Al e CML-Mn, estes foram digeridos como descrito na literatura (JACQUES et al, 2007a) e o produto destas digestões, foram determinados por Espectrometria de Absorção Atômica de Chama (Espectrômetro de Absorção Atômica - Perkin Elmer Analyst 200), utilizando as condições recomendadas do fabricante.

### 3.4 ESTUDO DE ADSORÇÃO

Foram realizados estudos de adsorção para avaliar a remoção do corante AP com os adsorventes CML-Al e CML-Mn a partir de soluções aquosas, estes foram realizados em triplicata utilizando o método de adsorção. Neste procedimento, colocou-se em tubos Falcon 50 ml: soluções com diferentes valores de pH (2,0 a 10,0), 50,0 mg do adsorvente seco e 20,00 ml de uma solução de corante AP (50,00 - 340,0mg L<sup>-1</sup>). Os tubos foram fechados e colocados sob agitada durante um tempo apropriado, de 5,0 min a 8,0 horas, utilizando um agitador com controle termostático (Oxylab, São Leopoldo, Brasil), as temperaturas variaram de 298-323K. Após, decorrido este tempo, as soluções foram centrifugadas (Centrífuga UNICEN M Herolab, Stuttgart, Alemanha), imediatamente após os estudos de adsorção, a 15000 rpm durante 5 minutos para separar o adsorvente das soluções aquosas de corante AP. Se necessário, para leitura no espectrofotômetro, uma alíquota do sobrenadante é diluída com água deionizada no pH requerido.

As concentrações de corante AP deixadas na solução foram determinadas com o auxílio de espectrofotômetro UV-Visível (T90+UV-VIS, PG Instruments, Londres, Reino Unido) utilizando cubetas de quartzo óptico. As medidas de absorbância do corante AP foram efetuadas no comprimento de onda ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) de 594 nm.

A quantidade e a percentagem de corante AP adsorvido pelos adsorventes CML-Al e CML-Mn foram calculadas e estão no Apêndice A.

Para o processo de dessorção, foram realizados os seguintes procedimentos: os adsorventes carregados com corante foram lavados com água para remover qualquer corante AP não adsorvido. Subsequentemente, 20,0 ml de solução aquosa contendo 0,050-0,50 mol L<sup>-1</sup> de NaCl; ou 10-50% de acetona + 90-50 % de água; ou 10-50% de acetona + 90-50% de NaOH 0,05M, foram adicionados ao corante adsorvido no adsorvente e agitado durante 1h. O corante AP dessorvido foi separado e quantificado do mesmo modo que na adsorção.

Como as soluções de trabalho estavam em meio ácido (pH 2,0), poderia ocorrer a libertação de Al (III) ou Mn (II) dos complexos CML-Al ou

CML-Mn para a solução de adsorvato, assim, os teores de Al e Mn foram determinados utilizando a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (Perkin Elmer Analyst 200 Espectrômetro de Absorção Atômica).

Para a caracterização das superfícies morfológicas de CC-1.0 e ACC-1.0, foi utilizada a técnica de Microscopia eletrônica de varredura (SEM) (Microscópio modelo Evo MA 10, Carl Zeiss, Jena, Alemanha).

### 3.5 CONTROLE DE QUALIDADE E AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DOS PARÂMETROS CINÉTICOS E ISOTÉRMICOS

O controle de qualidade e avaliações estatísticas dos parâmetros cinéticos e isotérmicos estão representados no Apêndice B.

### 3.6 MODELOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO

Os expoentes das leis de velocidade das reações químicas nem sempre dependem dos coeficientes estequiométricos das equações químicas em que eles estão relacionados. Esta afirmação significa que o fim de uma reação química é uma função dos dados experimentais. Acredita-se que o processo de adsorção pode ser a etapa determinante da velocidade, essa afirmação ajuda a estabelecer a equação geral da lei da velocidade de adsorção (LIMA, E. et al, 1998a; LIU, SHEN, 2008). A atenção agora é centrada sobre a variação do número eficaz de sítios ativos na superfície do adsorvente durante a adsorção, em vez da concentração, em massa, do adsorvido em solução. Informações suplementares e cálculos estão no Apêndice C.

### 3.7 MODELOS DE ISOTERMAS

Os modelos de isotermas estão representados no Apêndice D.

### 3.8 SIMULAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL

Duas simulações de efluentes têxteis foram preparados em pH 2.0. Cada simulação continha corantes têxteis e produtos químicos auxiliares representativos que imitam uma mistura comumente empregada nas indústrias têxteis. Entre 10 e 60% (HESSEL et al, 2007) dos corantes sintéticos e 100% dos auxiliares químicos, passam por um banho de tintura, posteriormente, estas soluções são submetidas a uma diluição de 5 a 30 vezes durante a lavagem e os processos de lavagem (PROLA, 2013b; ROYER, 2010; IREM, 2013; MACHADO, 2011; LIU, 2008a). Os corantes sintéticos, os auxiliares, assim como as suas concentrações são apresentados na Tabela 1 (PROLA, 2013b; ROYER, 2010; IREM, 2013; MACHADO, 2011; LIU, 2008a).

Tabela 1 – Composição Química da Simulação de Efluentes Têxteis

	<b>Efluente A</b>	<b>Efluente B</b>
<b>Corante</b>	<b>Concentração (mg L<sup>-1</sup>)</b>	
<b>Azul de Prociona MX-R (<math>\lambda_{\text{máx}}</math> 594 nm)</b>	20.00	40.00
<b>Laranja Reativo 16 (<math>\lambda_{\text{máx}}</math> 489 nm)</b>	5.00	10.00
<b>Preto Reativo 5 (<math>\lambda_{\text{máx}}</math> 598 nm)</b>	5.00	10.00
<b>Cibacron Amarelo Brilhante 3G-P (<math>\lambda_{\text{máx}}</math> 402 nm)</b>	5.00	10.00
<b>Vermelho Reativo 194 (<math>\lambda_{\text{máx}}</math> 505 nm)</b>	5.00	10.00
<b>Auxiliar Químico</b>	<b>Concentração (mg L<sup>-1</sup>)</b>	
<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	80.0	160.0
<b>NaCl</b>	80.0	160.0
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	50.0	100.0
<b>CH<sub>3</sub>COONa</b>	50.0	100.0
<b>CH<sub>3</sub>COOH</b>	300.0	300.0
<b>pH</b>	2.0*	2.0*

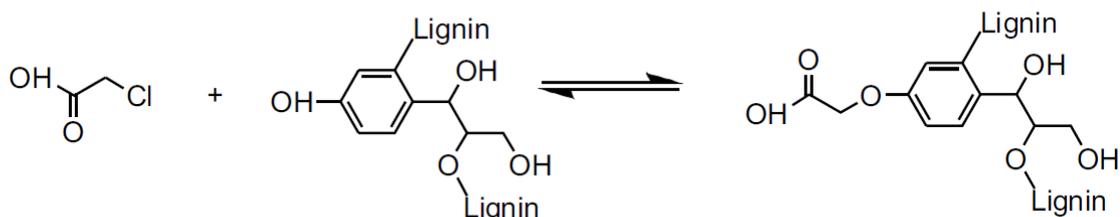
pH das soluções ajustados com 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaOH e/ou 0,1 mol L<sup>-1</sup> de HCl.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

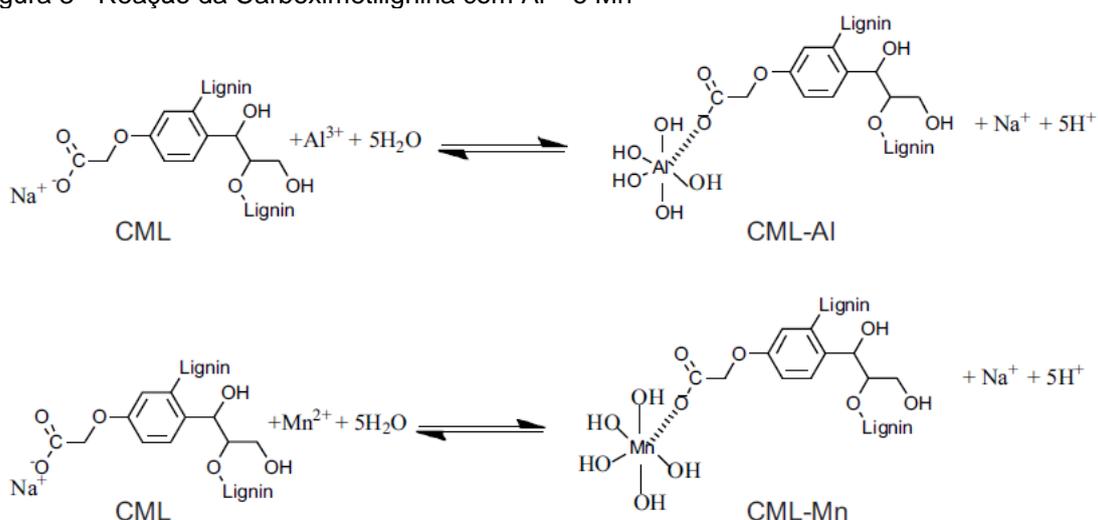
A estrutura proposta para a CML está representada na figura 2.

Figura 2 - Reação de monocloroacético com lignina formando Carboximetilignina (CML)



A estrutura possui massa molar de 1890 u.m.a, foi produzida a partir da carboxilação da lignina, e é solúvel em solução de pH maior que 4 (SUTEU, MULATAN, BILBA, 2010). A CML forma complexos com os metais Alumínio (III) e Manganês (II), a Figura 3 apresenta o mecanismo proposto para a complexação. Porém a CML-Al e a CML-Mn não são solúveis em soluções aquosas, pois a CML está coordenada ao centro metálico (SUTEU, MULATAN, BILBA, 2010).

Figura 3 - Reação da Carboximetilignina com  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$



#### 4.1.1 FTIR dos Adsorventes

Os espectros de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da Lignina, CML, CML-Al e CML-Mn são mostrados na Figura 4A e 4B. A Figura 4A mostra o espectro da carboximetilação de lignina para a produção de CML. Observou-se que a banda OH desloca-se de  $3214\text{ cm}^{-1}$ , na lignina, para  $3443\text{ cm}^{-1}$  na CML (PROLA, 2013B; LIU, 2003). Observa-se também que a intensidade da banda OH aumenta em relação à lignina não modificada, o que explica a solubilidade em água de moléculas CML, pois ocorre a incorporação de moléculas de água no produto CML (SUTEU, MULATAN, BILBA, 2010).

Uma das alterações mais significativas no espectro FTIR, foi o desaparecimento da banda em  $1701\text{ cm}^{-1}$  de lignina não modificada, o que poderia ser atribuído ao grupo carbonila conjugado com o anel aromático (PROLA, 2013B; LIU, 2003). A CML tem uma banda de carboxila de alta intensidade em  $1603\text{ cm}^{-1}$  (SUTEU, MULATAN, BILBA, 2010). A transformação de lignina em CML, leva ao desaparecimento da banda em  $1701\text{ cm}^{-1}$  e acarreta em um forte aumento da intensidade da banda de carboxilato (estiramento assimétrico) em  $1603\text{ cm}^{-1}$ , mostrando o processo de carbonilação (Figura 4A).

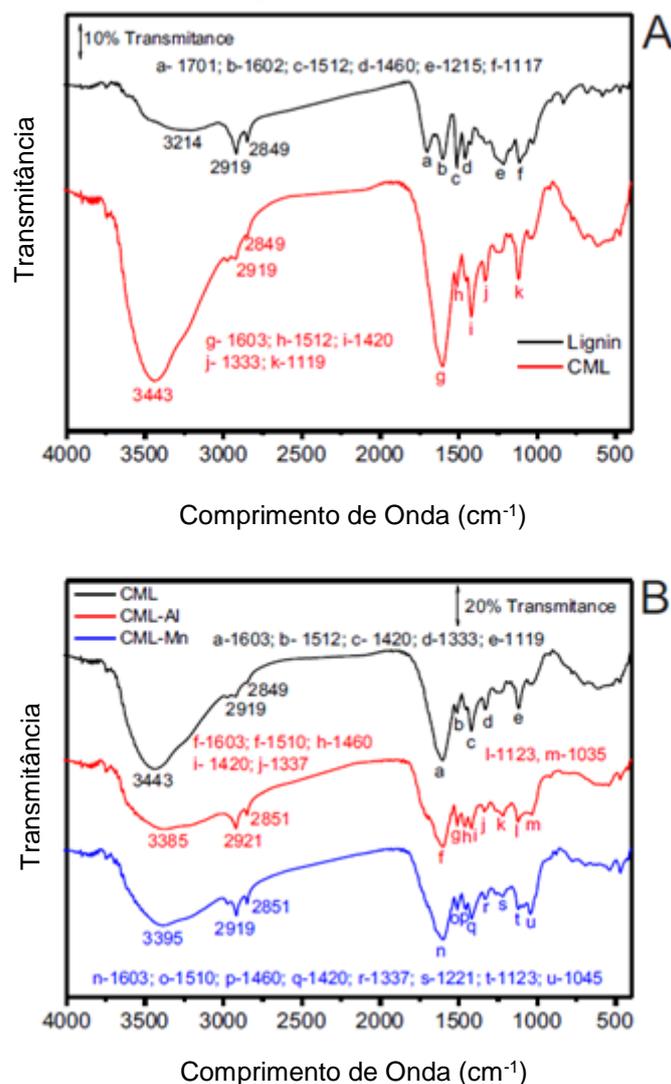
Outra mudança notável foi o deslocamento da banda em  $1460\text{ cm}^{-1}$  (lignina) para  $1420\text{ cm}^{-1}$  (CML), que foi atribuído ao estiramento de C-O do grupo carbonato (SUTEU, MULATAN, BILBA, 2010). O aparecimento de uma banda em  $1333\text{ cm}^{-1}$  (CML) pode ser atribuído ao estiramento da hidroxila (OH) em fenóis e álcoois (LIU, 2003). O estiramento da banda de  $\text{CH}_2$  em  $2919$  e  $2849\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos aos estiramentos assimétrico e simétrico dos grupos  $\text{CH}_2$  (PROLA, 2013B; LIU, 2003), respectivamente, que têm o mesmo número de onda da lignina não modificada e da CML. Este comportamento é uma indicação de que esses grupos não participam da modificação do produto químico (SUTEU, MULATAN, BILBA, 2010). A mesma explicação vale para a semelhança entre as bandas em  $1512\text{ cm}^{-1}$  e  $1117\text{-}1119\text{ cm}^{-1}$ , para a lignina não modificada e CML, que poderia ser atribuída aos tipos de anel dos anéis aromáticos e ao estiramento C-O de álcoois secundários, respectivamente (PROLA, 2013B; LIU, 2003).

Quando a CML foi complexada com Al(III) e Mn(II), a banda O-H que

estava em  $3443\text{ cm}^{-1}$  foi deslocada para  $3385\text{ cm}^{-1}$ , para CML-Al, e  $3395\text{ cm}^{-1}$ , para CML-Mn (Figura 4B). Estes resultados indicam que o grupo carboximetil complexado com Al(III) e Mn(II) diminuiu a densidade de elétrons do O-H vinculado, assim deslocou esta banda para energia mais baixa (menor número de onda) (SUTEU, MULATAN, BILBA, 2010). Do mesmo modo, a intensidade da banda OH diminuiu, porque as moléculas de água provavelmente foram perdidas, devido à agregação das partículas de CML-Al e CML-Mn.

As outras bandas do FTIR da CML, CML-Al e CML-Mn foram idênticas, com pequenas variações de cerca de  $2\text{ cm}^{-1}$ . A maioria das bandas de FTIR são praticamente as mesmas, pois a resolução utilizada no espectro foi de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

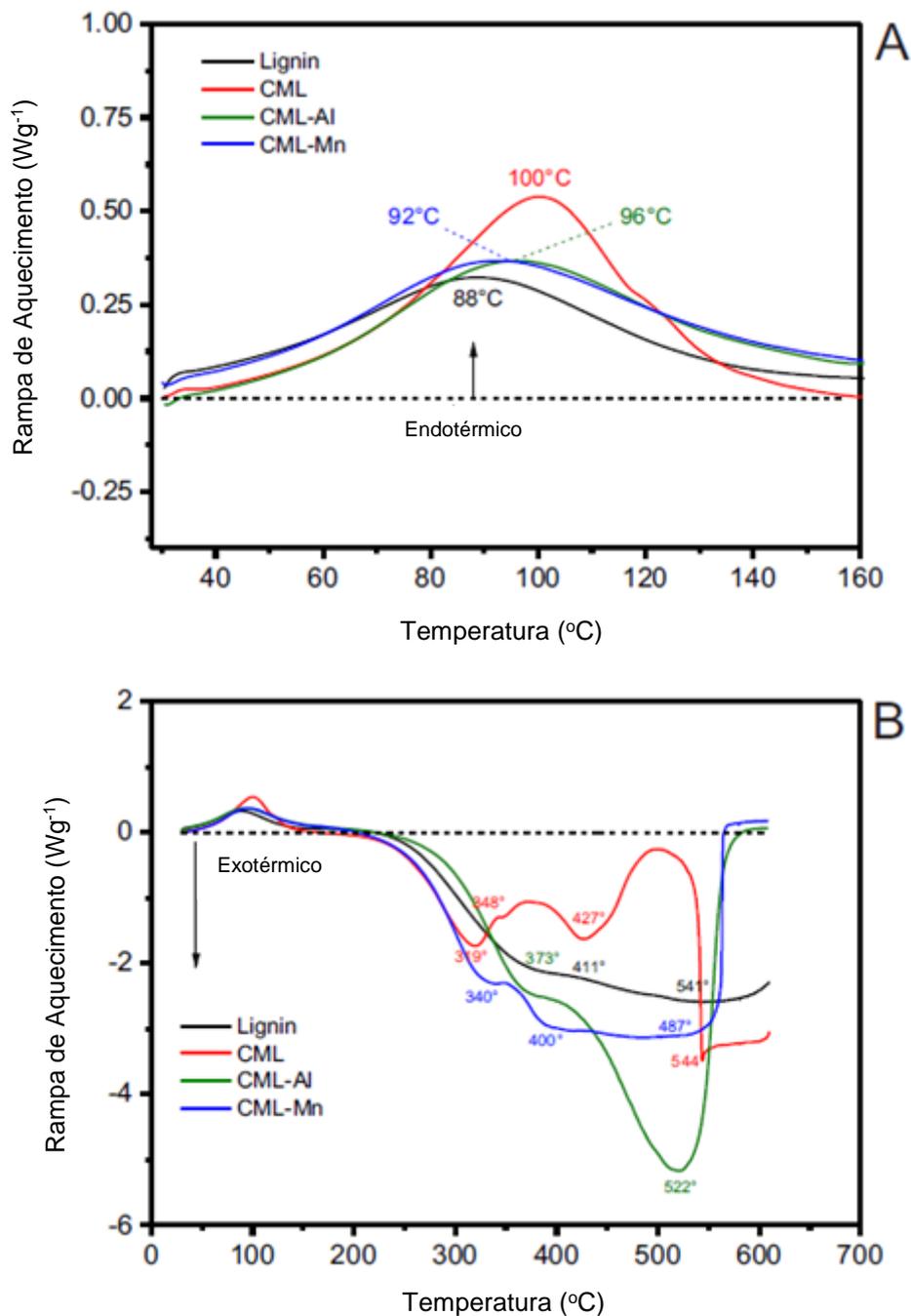
Figura 4 – Espectro FTIR; 4A) CML e Lignina; 4B) CML, CML-Al, CML-Mn



### 4.1.2 Análises Térmicas

A DSC das amostras é outra ferramenta utilizada para investigar o efeito das mudanças na lignina proveniente do bagaço da cana-de-açúcar (Figura 5A e 5B).

Figura 5 – 5A) Desidratação DSC; 5B) DSC completa de Lignina, CML, CML-AI e CML-Mn



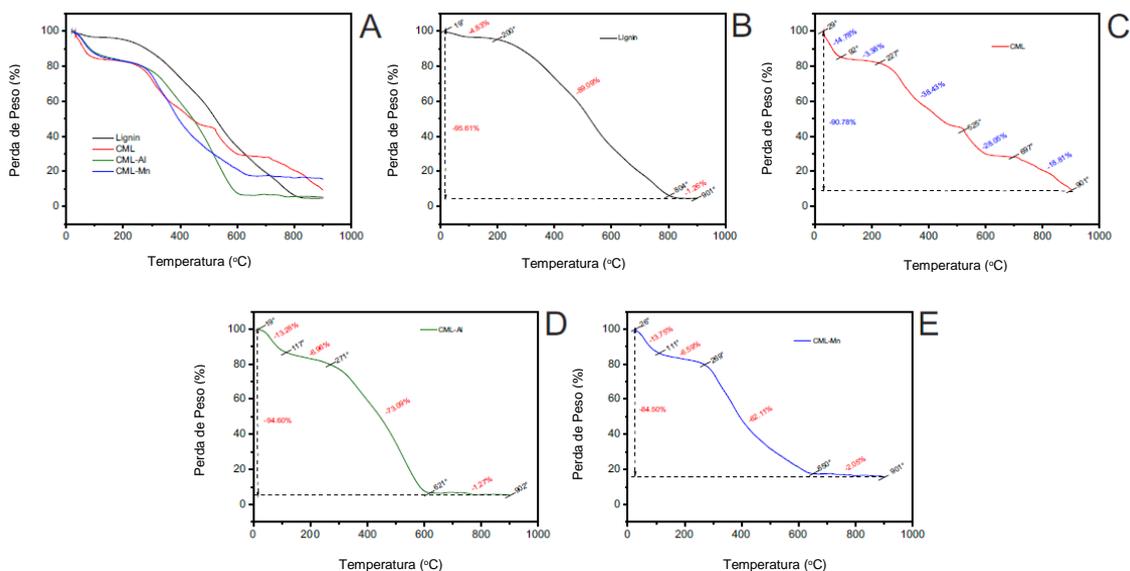
Após a integração da área das curvas de DSC de 30°C a 135°C (0-628s) na região de desidratação das amostras (Figura 5A), as energias absorvidas foram de 112, 225, 139 e 145 J g<sup>-1</sup> para lignina, CML, CML-Al e CML-Mn, respectivamente. Estes resultados estão de acordo com a adsorção de água durante a carbonização da lignina para a produção de CML suportado pela energia necessária para liberá-la. A incorporação de Al<sup>3+</sup> e Mn<sup>2+</sup> na CML levou a formação de materiais insolúveis em água, onde tanto CML-Al como CML-Mn tem evento térmico de desidratação com um aumento de energia de 24,5% (CML-Al) e 29,9% (CML-Mn), em relação ao material de lignina. Da mesma forma, os picos de temperatura de desidratação ocorreram em 88, 100, 96 e 92°C para lignina, CML, CML-Al e CML-Mn, respectivamente. Estes resultados mostraram que houve presença de um pouco de água na estrutura de CML-Al e CML-Mn, mesmo após prévia secagem, pois a temperatura de secagem do CML-Al e do CML-Mn está mais próxima da temperatura de CML em comparação com a de lignina.

Na região de degradação térmica do material, acima de 300°C (Figura 5B), temos a modificação da lignina em CML, e mais tarde em CML-Al ou CML-Mn, resultando em mudanças significativas em seus termogramas, confirmando as modificações propostas. A lignina tem um ressalto em 411°C e um máximo em 541°C, após esta temperatura, o fluxo de calor sofre uma deterioração. Foram observados os seguintes eventos exotérmicos quando lignina foi convertida em CML: 319°C (pico), 348°C (ressalto), 427°C (pico), 544°C (valor máximo de fluxo de calor) e, em seguida, houve uma estabilização até 600°C. Houve apenas dois eventos exotérmicos significativos para CML-Al: 373°C (ombro) e 522°C (pico). No entanto, foram observados três eventos principais para CML-Mn: 340°C (ombro), 400°C (segundo ombro) e 487°C (pico máximo). Na área de intervalo entre 160-600°C (780-3500s) foram integrados para comparar as energias exotérmicas liberadas com os eventos de oxidação da lignina e de suas modificações químicas. As energias exotérmicas foram 4,13; 3,0; 5,0 e 4,7 KJ g<sup>-1</sup> para a lignina, CML, CML-Al e CML-Mn, respectivamente. Além disso, observou-se que o comportamento exotérmico de CML difere da lignina e dos complexos CML-Al e CML-Mn. Provavelmente, 1 g de CML tem massa inferior que os compostos orgânicos incorporados a ele, porém contém

mais moléculas de água, e quando esta é oxidada, observa-se uma menor energia liberada.

As curvas termogravimétricas de lignina, CML, CML-AI e CML-Mn foram apresentadas na Figura 6.

Figura 6 – TGA de 6A) todos os materiais; 6B) Lignina; 6C) CML; 6D) CML-AI; 6E) CML-Mn



Observou-se que lignina não modificada é mais estável termicamente em comparação às amostras modificadas quimicamente. A incorporação de metais na lignina levou a um aumento na degradação do material, visivelmente mostrado na curva TG (Figura 6). Este comportamento típico pode ser relacionado com o efeito do catalisador nos íons metálicos da lignina modificada. Este efeito está de acordo com os resultados do FTIR e do DSC. A modificação química da lignina resultou em uma incorporação de moléculas de água na CML, na CML-AI, e na CML-Mn. A CML, sendo que o primeiro material modificado, tem maiores teores de água, enquanto CML-AI e CML-Mn têm aproximadamente a mesma quantidade de água. As perdas de peso total de lignina, CML, CML-AI, e CML-Mn quando aquecidos a 900°C foram 95,61%; 90,78%; 94,60% e 84,50%, respectivamente. Observou-se na Figura 6C que a CML ainda estava sendo decomposta em 900°C, e que, provavelmente, o seu valor seria estabilizado em mais alguns graus Celsius. Também foi observado que a CML-Mn deixou maior quantidade de resíduo que a CML-AI.

### 4.1.3 Propriedades Texturais dos Adsorventes

A Tabela 2 mostra as características texturais da lignina não modificada, da CML, da CML-Al, e da CML-Mn. As áreas superficiais da lignina não modificada, CML e resíduos de lignina-celulósica agrícola, descritas na literatura (PROLA et al, 2013b; CARDOSO et al, 2011; SMITH, 1998), são semelhantes. Além disso, as zonas superficiais dos adsorventes CML-Al e CML-Mn estão de acordo com o adsorvente modificado contendo os íons metálicos (SMITH, 1998), o que melhora a remoção de um corante aniônico a partir da soluções aquosas.

Tabela 2 – Propriedades texturais de Lignina não modificada, CML, CML-Al e CML-Mn

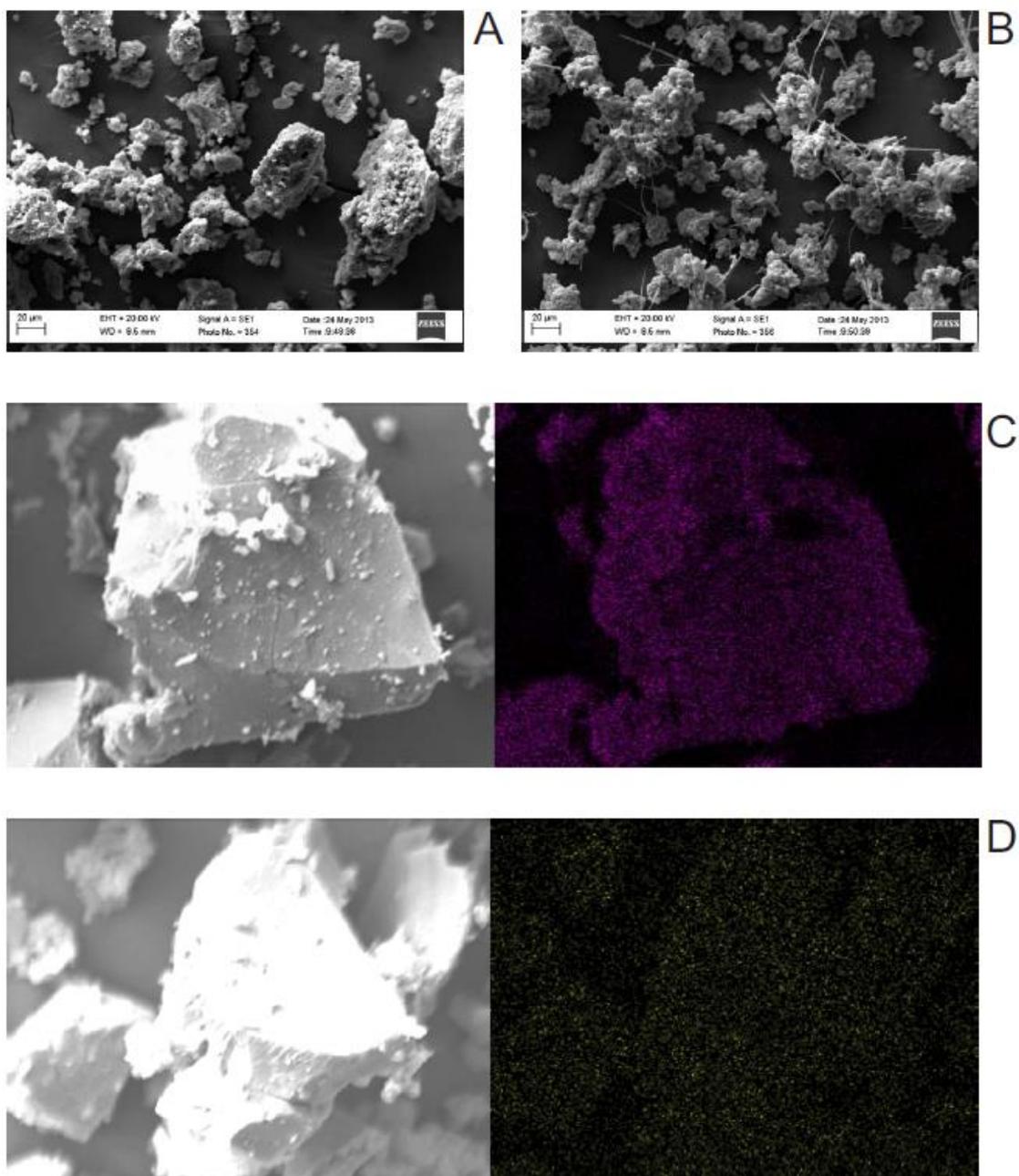
Materiais	S <sub>BET</sub> *(m <sup>2</sup> /g)	Volume Total	Diâmetro
		do Poro (cm <sup>3</sup> /g)	Médio do Poro (nm)
<b>Lignina Não Modificada</b>	17,3	0,0449	9,54
<b>CML</b>	2,76	0,0107	13,0
<b>CML-Al</b>	86,3	0,257	6,82
<b>CML-Mn</b>	72,7	0,214	6,75

A carboximetilação da lignina (ver Figura 2) acarretou em uma redução significativa na área superficial (6,3 vezes) e no volume total de poros (4,2 vezes), porém houve um aumento médio no diâmetro do poro (1,4 vezes). Após a complexação do CML com Al<sup>3+</sup> e Mn<sup>2+</sup> (ver Figura 3), houve um aumento na área superficial e no volume total dos poros da CML-Al e CML-Mn, sendo estes de 5,0 (CML-Al) e 4,2 (CML-Mn); e 5,7 (CML-Al) e 4,8 (CML-Mn) vezes, respectivamente, em comparação com a lignina não modificada. O diâmetro médio dos poros, no entanto, foi reduzido em 28,5% (CML-Al) e 29,3% (CML-Mn). Verifica-se então que a área superficial e o volume total dos poros são parâmetros de textura importantes para avaliar a capacidade de sorção de um adsorvente (PROLA et al, 2013b; BAËTA et al, 2013; SMITH, 1998), e foram esperados que excelentes propriedades de textura da CML-Al e

CML-Mn iriam melhorar as suas capacidades adsorventes para corante Azul de Procione a partir de soluções aquosas comparadas com soluções de lignina não modificada.

Na Figura 7, são apresentadas as imagens SEM de lignina e CML, bem como as imagens SEM com EDX (Espectroscopia de Raio X por dispersão de energia) da CML-Al e CML-Mn.

Figura 7 – SEM de: 7A) Lignina não modificada, 7B) CML; SEM e EDX de: 7C) CML-Al, 7D) CML-Mn

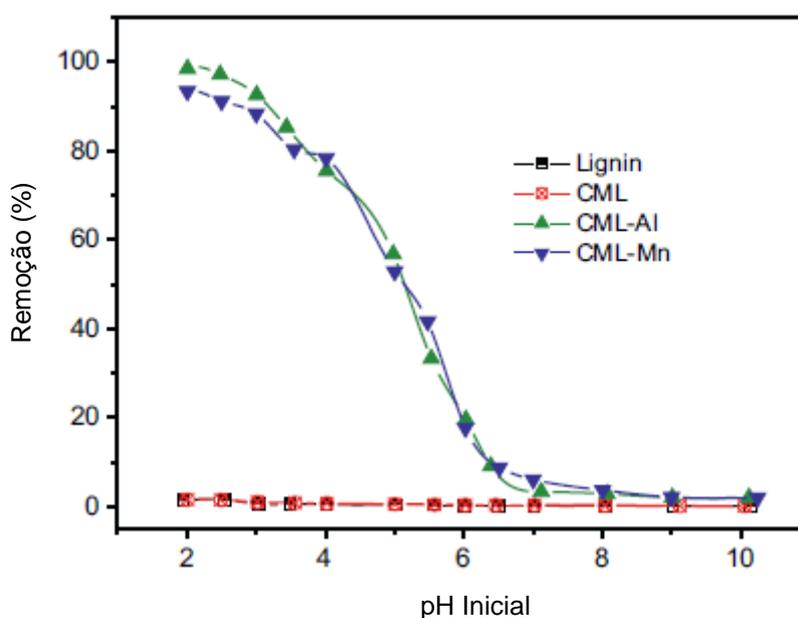


Ao ver as imagens EDX da CML-Al e CML-Mn, observa-se uma distribuição homogênea dos íons metálicos no material de lignina. Levando-se em conta que a técnica de EDX é uma análise semi-quantitativa, os teores de Al e Mn para os adsorventes CML-Al e CML-Mn, respectivamente foram determinados empregando-se a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama após a digestão das amostras (JACQUES et al, 2007b). Os teores de Alumínio e Manganês presentes nos adsorventes de CML-Al e CML-Mn foram 5,56% e 4,49%, respectivamente.

#### 4.2 ESTUDO DA DEPENDÊNCIA DO pH

O pH das soluções é um dos fatores mais influentes no estudo de adsorção (AGUAYO-VILLARREAL et al, 2013; LIU, LIU, 2008a). Diferentes corantes apresentam diferentes valores de pH adequados para o processo de adsorção, dependendo da natureza do adsorvente a ser utilizado. A dependência do pH sobre a percentagem de remoção do corante AP, foi investigada em todos os adsorventes utilizando um intervalo de pH de 2 até 10 (Figura 8).

Figura 8 – Influencia do pH na adsorção do corante AP com Lignina, CML, CML-Al e CML-Mn



O percentual de remoção do corante AP apresentou uma diminuição notável no percentual de remoção de 98,0% (em pH 2,0) para 2,0% (em pH 10,0) utilizando CML-Al e CML-Mn como adsorventes. Este padrão de remoção de corante é semelhante ao adsorvente de lignina quimicamente modificado (SUTEU, MALUTAN, BILBA, 2010) e aos resíduos agrícolas de lignina-celulose (AGUAYO-VILLARREAL et al, 2013; LIMA, E. et al, 1998b). As quantidades de corante adsorvido por lignina e CML foram insignificantes (menores que 1,6%). Subsequentemente, apenas amostras com CML-Al e CML-Mn foram investigadas.

Os valores de pH no ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ) de 4,10 e 4,53 foram obtidos para a CML-Al e CML-Mn, respectivamente. Já se é conhecido que os adsorventes apresentam uma carga superficial positiva, quando os valores de pH são inferiores ao  $pH_{PCZ}$  (PROLA et al, 2013b, ;ROYER et al, 2010). O corante AP, em soluções aquosas, é carregado negativamente, pois apresenta dois grupos sulfonato (EPOLITO et al, 2005). Adsorventes com cargas superficiais positivas podem adsorver este tipo de corante. A interação eletrostática ocorre em  $pH < 4,10$ , para CML-Al, e  $pH < 4,53$ , para CML-Mn. Quanto menor os valores de pH em relação aos valores de  $pH_{PCZ}$ , mais positiva será a superfície do adsorvente (AGUAYO-VILLARREAL et al, 2013; LIU, LIU, 2008a; SMITH, 1998). Para pH igual a 2,0, os adsorventes de lignina modificados são carregados positivamente, devido à presença de cátions ligados à estrutura de lignina. O grupo OH de fenóis e álcoois foram protonados em pH ácido (LIU, LIU, 2008a; SMITH, 1998). Este fenômeno justifica a elevada capacidade de adsorção do corante AP por CML-Al e CML-Mn em pH 2.

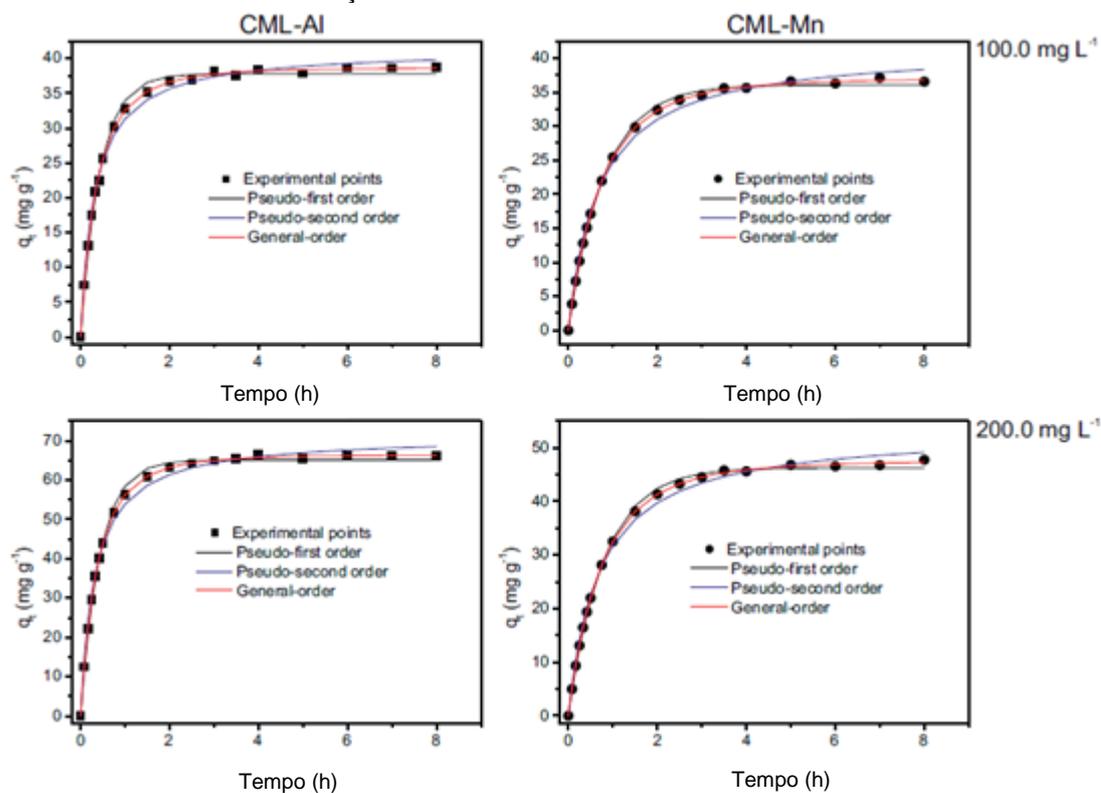
Devido a este fato, outros estudos de adsorção foram realizados em pH 2,0. Notou-se que as quantidades de  $Al^{3+}$  e  $Mn^{2+}$ , que poderiam ser lixiviados para fora dos respectivos adsorventes, devido a natureza altamente ácida da solução de adsorvato (pH 2,0), foram mais baixos que o limite de detecção por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (SUTEU, MALUTAN, BILBA, 2010). Assim, não foram alteradas as capacidades de absorção de CML-Al e CML-Mn em pH baixo das soluções de adsorvato.

### 4.3 ESTUDO CINÉTICO

A cinética de adsorção fornece informações específicas sobre o mecanismo do processo de adsorção (MACHADO et al, 2011; LIU, LIU, 2008a).

Para investigar a cinética de adsorção do corante AP para CML-AI e CML-Mn, foram utilizados modelos cinéticos de ordem geral, pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem todas não lineares, como observamos na Figura 9, e seus parâmetros de ajuste mostrados na Tabela 3.

Figura 9 – Curva Cinética de adsorção do corante AP com os adsorventes CML-AI e CML-Mn



O desvio padrão, SD, foi utilizado para validar o ajuste experimental dos dados. Os modelos não lineares de cinética de adsorção foram ajustados aos dados experimentais. Um valor elevado de SD significa que há uma grande diferença entre os valores de  $q$  teórico e  $q$  experimental, Equação 5 (PROLA et al, 2013b; DOTTO, LIMA, PINTO, 2012; ROYER et al, 2009; CARDOSO et al, 2011; CALVETE et al 2010).

$$SD = \sqrt{\left(\frac{1}{n-p}\right) \cdot \sum_i^n (q_{i, \text{exp}} - q_{i, \text{model}})^2}$$

Onde  $q_{i \text{ model}}$  representa cada  $q$  teórico,  $q_{i \text{ exp}}$  representa cada  $q$  experimental,  $n$  é o número de experimentos realizados e  $p$  é o número de parâmetros do modelo utilizado.

Sabemos que quanto maior for o número de parâmetros de uma equação, melhor será o ajuste dos dados experimentais para qualquer equação (LIMA, E. et al, 2008). Dessa forma, o número de parâmetros de ajuste deve ser considerado no cálculo de SD. Portanto, o SD utilizado neste trabalho leva em consideração o número parâmetros do modelo utilizado. O SD de cada modelo foi dividido pelo SD mínimo (proporção SD) para a comparação de diferentes modelos cinéticos utilizados. Notou-se que as proporções de SD mínimos foram obtidos pelo modelo cinético de ordem geral. Para o modelo cinético de pseudo-primeira ordem, observou-se uma razão de SD com valores que variam de 2,56 - 4,75 para CML-AI e de 2,96 -3,19 para CML-Mn. Da mesma maneira, para o modelo de pseudo-segunda ordem observou-se razões de SD variando de 2,76 - 6,25 para CML-AI e 4,85 - 5,11 para CML-Mn. A partir destas análises, espera-se que o modelo cinético de ordem geral explicasse melhor o comportamento cinético de adsorção do corante AP nos adsorventes CML-AI e CML-Mn em relação ao modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

Uma outra abordagem foi usar taxa de adsorção inicial,  $h_0$  (Eq. (22)) (ALENDAR et al, 2012a), para avaliar a cinética de um determinado modelo, pois a equação cinética de ordem geral assume diferentes valores de  $n$  (ordem de adsorção) quando a concentração do adsorvato é alterada (Tabela 3), o que impõe dificuldades comparando os parâmetros cinéticos do modelo.

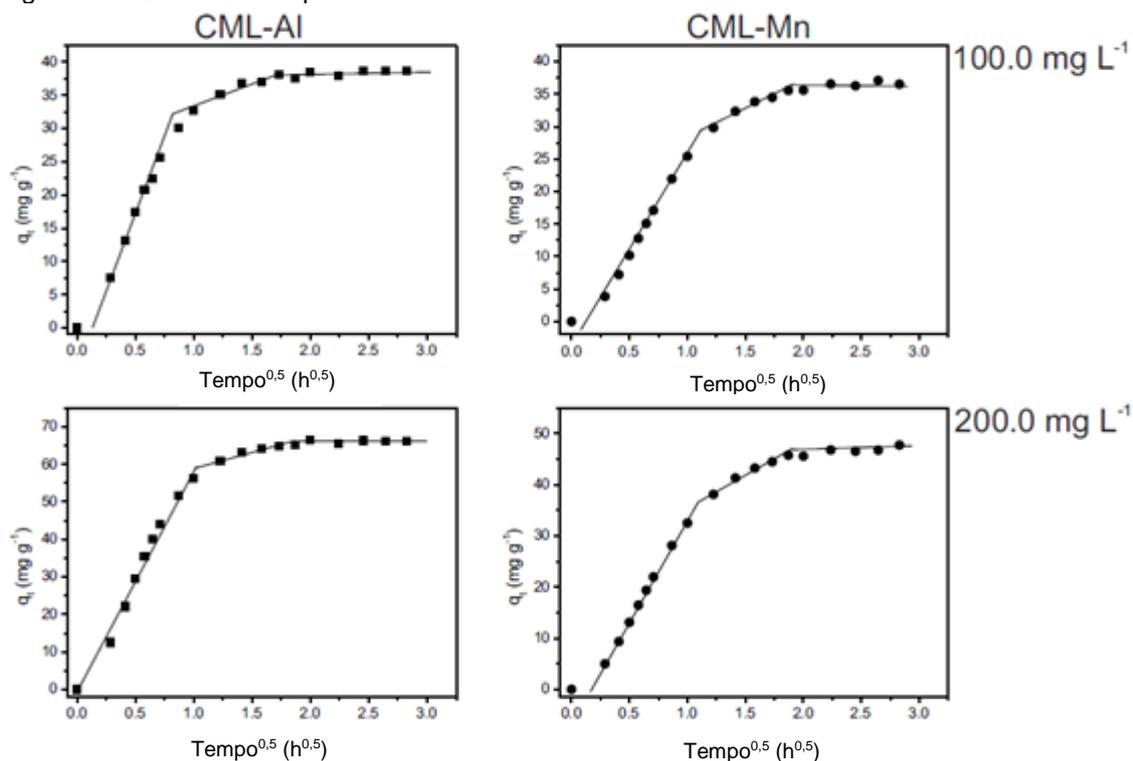
$$h_0 = k_n \times q_e^n \text{ (22)}$$

Onde  $h_0$  representa a taxa de inicial de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}\text{h}^{-1}$ );  $k_n$  representa a constante de taxa de adsorção [ $\text{h}^{-1}(\text{mg g}^{-1})^{n-1}$ ] (LIU, LIU, 2008a);  $q_e$  representa a quantidade de corante adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $n$  representa a ordem do modelo cinético. Ressalta-se que a Eq.(22) é a mesma

taxa inicial de adsorção quando  $n = 2$  que foi relatada anteriormente na literatura (ALENDAR et al, 2012a). Conforme previsto neste trabalho, um aumento na concentração inicial de corante provoca um aumento na taxa inicial de adsorção de todos os modelos cinéticos, o que é uma indicação que os dados experimentais são consistentes e confiáveis (PROLA et al 2013b ROYER et al, 2010; AGUAYO-VILLARREAL et al, 2013; MACHADO et al 2011; LIU, LIU, 2008a). Assim, os dados cinéticos e as taxas iniciais mais confiáveis ( $h_0$ ) foram descritas melhores pelo o modelo cinético de ordem geral. Este modelo expressa que a ordem do processo de adsorção deve seguir a mesma lógica que em uma reação química, onde a ordem de reação é medida experimentalmente (PROLA et al 2013b ROYER et al, 2010; AGUAYO-VILLARREAL et al, 2013; MACHADO et al 2011; LIU, LIU, 2008a), em vez de ser estipulada previamente.

O modelo de difusão intra-partícula (HO, 2006), também foi utilizado para investigar os efeitos da resistência à transferência de massa na afinidade dos adsorventes para o corante AP (Tabela 3 e Fig 10). A constante de difusão intra-partícula,  $k_{id}$  ( $\text{mg g}^{-1}\text{h}^{-0.5}$ ), pode ser obtida a partir da inclinação do gráfico  $q_t$  vs  $t_{1/2}$ . A Figura 10 mostra os gráficos de  $q_t$  vs  $t_{1/2}$ . Estes têm três seções lineares, indicando que os processos de adsorção têm mais de uma taxa de adsorção (CARDOSO et al, 2011; CALVETE et al, 2010). Ambos, CML-AL e CML-Mn, têm três estágios de processo de adsorção. Cada fase é atribuída para cada porção linear dos gráficos, como vemos na Fig. 10.

Figura 10 – Difusão Intra-partícula do corante AP



A porção linear inicial, a fase mais rápida, é atribuída ao processo no qual as moléculas de corante se difundem na superfície dos adsorventes (CARDOSO et al, 2011; CALVETE et al, 2010). A segunda parte do gráfico é atribuída ao processo lento de difusão intra-partícula, enquanto a terceira parte é considerada como a difusão através dos poros menores, seguido pelo estabelecimento de equilíbrio (CARDOSO et al, 2011; CALVETE et al, 2010).

Analisando o primeiro ponto de dados da terceira parte do gráfico, o menor tempo de contato para atingir o equilíbrio foi de aproximadamente 4,0 h para o corante AP para ambos adsorventes. O restante dos experimentos foram realizados com tempo de contato de 5,0h, este aumento no tempo de contato ocorreu para garantir que o equilíbrio seria atingido, mesmo com concentrações mais elevadas do corante AP (BAÊTA et al, 2013; IREM et al 2013; MACHADO et al 2011).

Tabela 3 – Parâmetros do estudo de Cinética de Adsorção do corante AP utilizando os adsorventes CML-AI e CML-Mn. Condições: Temperatura 298K; pH 2.0; Massa do adsorvente 50.0mg

	CML-AI		CML-Mn	
	100.0 mg L <sup>-1</sup>	200.0 mg L <sup>-1</sup>	100.0 mg L <sup>-1</sup>	200.0 mg L <sup>-1</sup>
<b>Pseudo-Primeira-Ordem</b>				
k <sub>f</sub> (h <sup>-1</sup> )	2.286	2.278	1.249	1.248
q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	37.80	65.09	36.08	46.27
h <sub>0</sub> (mg g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	86.41	148.3	45.07	57.76
R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>	0.9952	0.9964	0.9982	0.9979
SD (mg g <sup>-1</sup> )	0.8351	1.239	0.5412	0.7459
<b>Pseudo-Segunda-Ordem</b>				
k <sub>s</sub> (g mg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	0.07533	0.04352	0.03523	0.02747
q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	41.38	71.26	41.59	53.33
h <sub>0</sub> (mg g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	129.0	221.0	60.92	78.14
R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>	0.9944	0.9938	0.9946	0.9952
SD (mg g <sup>-1</sup> )	0.8998	1.630	0.9335	1.134
<b>Ordem Geral</b>				
k <sub>N</sub> [h <sup>-1</sup> .(g mg <sup>-1</sup> ) <sup>n-1</sup> ]	0.6707	0.6480	0.5612	0.4814
q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	38.71	66.42	36.98	47.58
n	1.376	1.331	1.241	1.267
h <sub>0</sub> (mg g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	102.8	172.9	49.60	64.17
R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>	0.9993	0.9998	0.9998	0.9998
SD (mg g <sup>-1</sup> )	0.3266	0.2610	0.1828	0.2337
<b>Difusão Intra-Partícula</b>				
k <sub>id,2</sub> (mg g <sup>-1</sup> h <sup>-0.5</sup> ) <sup>a</sup>	8.559	10.60	7.623	9.450

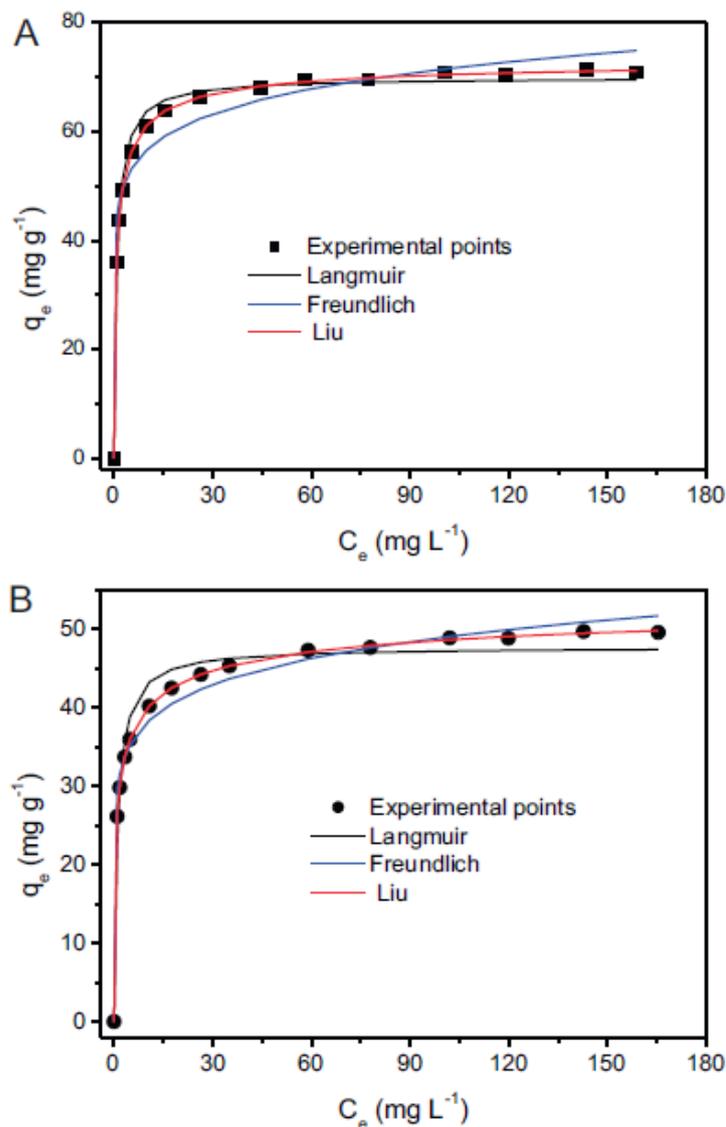
#### 4.4 ESTUDO DE ISOTERMA

A isoterma de adsorção relata a relação que existe entre a quantidade de adsorvato adsorvido pelo adsorvente (q<sub>e</sub>) e a concentração final de adsorvato em solução após de o equilíbrio ser atingido (C<sub>e</sub>), a uma temperatura constante. As informações sobre o mecanismo de adsorção, propriedades de superfície e afinidade do adsorvente com o adsorvato, são fornecidas pelos parâmetros dos modelos de equilíbrio de adsorção. Assim, testou-se três modelos de isotermas: Langmuir (LANGMUIR, 1918), Freundlich (1906) (WEBER, MORRIS, 1963) e Liu (LIU et al, 2003).

As isotermas de adsorção foram realizadas entre 298 e 323 K utilizando as melhores condições experimentais como anteriormente discutido (ver Tabela 4 e Fig. 3). A Fig. 11 mostra as isotermas de adsorção de corante

AP para CML-AI e CML-Mn a 298 K.

Figura 11 – Curva de Isoterma para adsorção do corante AP com CML-AI e CML-Mn



O modelo Liu foi o que melhor descreveu a adsorção do corante AP para CML-AI e CM-Mn em todas as temperaturas (298-323 K) como indicado pelos valores SD (ver Tabela 4). Com o modelo de Liu observaram-se os menores valores SD, indicando que o  $q$  experimental estava mais próximo do  $q$  teórico do modelo de isoterma.

O modelo de Freundlich gerou valores relativos de SD (SD obtido/SD menor valor) que variam entre 12,51 e 17,23 para CML-AI, e 2,15 a 13,33 para CML-Mn. O modelo Langmuir deu valores relativos SD que vão de 7,48-11,25

para CML-AI e 2,21 a 14,85 para CML-Mn. Estas análises mostram que o modelo de Liu explica melhor o equilíbrio de adsorção do corante AP com CML-AI e CML-Mn para as temperaturas estudadas.

Tabela 4 – Parâmetros da Isoterma de adsorção do corante AP com CML-AI e CML-Mn. Condições: tempo de contato 5h; pH 2.0; massa do adsorvente 50.0mg

	CML-AI						CML-Mn					
	298 K	303 K	308 K	313 K	318 K	323 K	298 K	303 K	308 K	313 K	318 K	323 K
Langmuir												
$Q_{\text{máx}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	69.87	67.65	66.16	63.10	61.74	59.96	47.72	45.86	44.40	42.92	41.41	39.88
$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	1.036	0.9808	0.8377	0.9109	0.7957	0.7671	0.9019	0.8816	0.7891	0.7203	0.6608	0.5924
$R^2_{\text{adj}}$	0.9903	0.9870	0.9879	0.9822	0.9827	0.9805	0.9720	0.9647	0.9687	0.9685	0.9714	0.9729
SD (mg g <sup>-1</sup> )	1.909	2.166	1.997	2.418	2.300	2.421	2.214	2.445	2.241	2.205	2.045	1.965
Freudlich												
$K_F$ (mg g <sup>-1</sup> ) (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>-1/n<sub>F</sub></sup>	44.84	42.66	41.89	38.00	37.20	35.06	29.66	27.78	26.26	24.56	22.93	21.03
$n_F$	9.899	9.482	9.668	8.301	8.609	8.112	9.188	8.649	8.278	7.818	7.408	6.888
$R^2_{\text{adj}}$	0.9633	0.9601	0.9661	0.9541	0.9596	0.9553	0.9841	0.9777	0.9737	0.9700	0.9704	0.9644
SD (mg g <sup>-1</sup> )	3.719	3.794	3.347	3.888	3.521	3.669	1.672	1.944	2.054	2.151	2.081	2.254
Liu												
$Q_{\text{máx}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	73.52	71.97	70.41	68.63	66.95	65.49	55.16	52.97	50.80	49.06	47.42	45.46
$K_g$ (L mg <sup>-1</sup> )	1.132	1.014	0.911	0.828	0.751	0.674	0.831	0.726	0.638	0.562	0.493	0.427
$n_L$	0.6570	0.6365	0.6369	0.6185	0.6121	0.6075	0.4532	0.4773	0.5095	0.5244	0.5341	0.5580
$R^2_{\text{adj}}$	0.9998	0.9999	0.9998	0.9997	0.9999	0.9999	0.9998	0.9998	0.9998	0.1501	0.9998	0.9996
SD (mg g <sup>-1</sup> )	0.2553	0.2277	0.2347	0.3108	0.2044	0.2187	0.1651	0.1647	0.1541	0.9998	0.1574	0.2319

As quantidades máximas de corante AP adsorvidas por CML-AI e CML-Mn a 298K são 73,52 e 55,16 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente. Os valores de  $Q_{\text{max}}$  do corante AP adsorvido em CML-AI são de 33,3 a 44,1 % maiores do que aquelas em CML-Mn (valores de  $Q_{\text{max}}$  variando entre 298-323 K). Da mesma forma, as constantes de difusão intra-partículas de adsorção do corante AP são de 12,2 a 12,3 % maiores para CML-AI do que para CML-Mn (Tabela 4). As constantes de taxa de adsorção de ordem geral,  $k_N$ , para adsorção do Corante AP em CML-AI são de 19,5 a 34,6% superiores aos das CML-Mn. A maior eficiência de adsorção de CML-AI em relação ao CML-Mn pode ser atribuída a melhores propriedades de textura de CML-AI. A área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ) e volume total dos poros de CML-AI são 18,7 % e 20,1 % mais elevada do que os valores correspondentes de CML-Mn. Sabe-se que um aumento na área superficial e no volume total dos poros dos adsorventes aumenta a capacidade de adsorção e as constantes cinéticas das taxas de adsorção (EL-KHAIARY, MALASH, 2011). Outro ponto interessante é que o  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  da CML-AI (4,10) é

menor do que o  $pH_{PZC}$  da CML-Mn (4,53). Uma maior atração eletrostática do corante carregado negativamente (EPOLITO et al, 2005) deve ocorrer com o complexo CML-Al carregado mais positivamente.

#### 4.5 ESTUDOS TERMODINÂMICOS

Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção; variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^0$ , kJ mol<sup>-1</sup>), variação de entalpia ( $\Delta H^0$ , kJ mol<sup>-1</sup>) e variação da entropia ( $\Delta S^0$ , Jmol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>), foram avaliadas utilizando as equações (23) - (25), respectivamente.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (23)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K) \quad (24)$$

A Eq. (25) é obtida através da combinação das equações (23) e (24).

$$\ln(K) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} \times \frac{1}{T} \quad (25)$$

Nestas equações, R representa a constante universal dos gases (8,314J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>); T representa a temperatura absoluta (Kelvin); K representa a constante de equilíbrio de adsorção dos ajustes de isotermas (que devem ser convertidos em unidades SI usando a massa molecular do corante). Foi estabelecido que diferentes constantes de equilíbrio de adsorção (K) podem ser derivadas a partir de diferentes modelos de isotermas (PROLA et al, 2013; DOTTO, LIMA, PINTO, 2012; BAËTA et al, 2013; ROYER et al, 2010; AGUAYO-VILLARREAL et al, 2013; IREM et al, 2013; MACHADO et al, 2011; LIU, SHEN, 2008b; LIU, LIU, 2008a; MENEZES et al, 2012; SUKSABYE, THIRAVETYAN, 2012. Além disso, parâmetros termodinâmicos podem ser calculados a partir do constante de equilíbrio Liu, K<sub>g</sub> (PROLA et al, 2013; ROYER et al, 2010; AGUAYO-VILLARREAL et al, 2013; IREM et al, 2013; LIU, LIU, 2008<sup>a</sup>).

A partir da inclinação e da intersecção do gráfico linear de  $\ln(K)$  vs  $T^{-1}$  pode-se calcular os valores de  $\Delta H^0$  e de  $\Delta S^0$ . Os dados termodinâmicos são mostrados na Tabela 5, os valores de  $R^2_{adj}$  no gráfico estão próximos a 1,0, o que indica que os valores de entalpia e entropia calculados para CML-Al e CML-Mn são confiáveis. O tipo de interação entre adsorvente e adsorvato pode ser classificado pelo aumento da variação de entalpia para uma dada medida.

A adsorção física (por exemplo, ligações de hidrogênio, forças de Van der Waals) é geralmente menor que  $35 \text{ kJ mol}^{-1}$  (ZHANG et al, 2013). Para a adsorção do corante AP com CML-AI e CML-Mn, a variação de entalpia está consistente com uma adsorção física (ZHANG et al, 2013) por causa da magnitude medida desse parâmetro (vide Tabela 5). As variações de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) têm valores negativos, o que mostra que os processos de adsorção do corante AP sobre CML-AI e CML-Mn são exotérmicas. Além disso, a adsorção do corante AP com CML-AI e CML-Mn foram espontâneas e os processos foram favoráveis em todas as temperaturas experimentais (valores negativos de  $\Delta G^\circ$ ). Os valores positivos de  $\Delta S^\circ$  significam um aumento na aleatoriedade na interface sólido-líquido. As moléculas de água coordenadas são deslocadas por moléculas de corante, resultando em um aumento da aleatoriedade da interação corante-adsorvente (SUN, WANG, 2010).

Tabela 5 – Parâmetros Termodinâmicos de adsorção do corante AP com CML-AI e CML-Mn. Condições: massa do adsorvente 50mg; pH 2.0; tempo de contato 5h

	Temperatura (K)					
	298	303	308	313	318	323
<b>CML-AI</b>						
$K_g \text{ (L mol}^{-1}\text{)}$	$7.22 \cdot 10^5$	$6.46 \cdot 10^5$	$5.81 \cdot 10^5$	$5.28 \cdot 10^5$	$4.79 \cdot 10^5$	$4.30 \cdot 10^5$
$\Delta G \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	-33.42	-33.70	-33.98	-34.29	-34.58	-34.83
$\Delta H^\circ \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	-16.41	-	-	-	-	-
$\Delta S^\circ \text{ (J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{)}$	57.09	-	-	-	-	-
$R^2_{\text{adj}}$	0.9993	-	-	-	-	-
<b>CML-Mn</b>						
$K_g \text{ (L mol}^{-1}\text{)}$	$5.29 \cdot 10^5$	$4.63 \cdot 10^5$	$4.07 \cdot 10^5$	$3.58 \cdot 10^5$	$3.14 \cdot 10^5$	$2.72 \cdot 10^5$
$\Delta G \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	-32.65	-32.86	-33.08	-33.28	-33.47	-33.61
$\Delta H^\circ \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	-21.10	-	-	-	-	-
$\Delta S^\circ \text{ (J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{)}$	38.83	-	-	-	-	-
$R^2_{\text{adj}}$	0.9983	-	-	-	-	-

#### 4.6 ESTUDO DE DESSORÇÃO E MECANISMO DE ADSORÇÃO

A dessorção foi realizada para determinar a reutilização dos adsorventes CML-Al e CML-Mn para adsorção do corante AP. Os eluentes testados para a possível a regeneração dos adsorventes com corantes carregados, são: NaCl (0,050-0,50 mol L<sup>-1</sup>); acetona (10-50 %) + água (90-50 %); acetona (10-50%) + 0,05 mol L<sup>-1</sup> de NaOH (90-50 %) (Tabela 6).

Tabela 6 – Dessorção dos adsorventes CML-Al e CML-Mn carregados com corante. Condições: concentração inicial de AP 100 mg L<sup>-1</sup>; massa do adsorvente 50.0 mg; pH 2.0; tempo de contato 12h.

Composição do Efluente	% Recuperação	
	CML-Al	CML-Mn
0.05 M NaCl	0.11	0.10
0.1 M NaCl	0.52	0.55
0.2 M NaCl	1.55	1.48
0.3 M NaCl	2.13	2.15
0.4 M NaCl	3.04	3.00
0.5 M NaCl	4.85	4.50
10% Acetona + 90% Água	32.56	31.56
20% Acetona + 80% Água	47.36	48.65
30% Acetona + 70% Água	59.48	58.58
40% Acetona + 60% Água	70.14	69.63
50% Acetona + 50% Água	77.26	78.32
10 % Acetona + 90% 0.05 M NaOH	91.14	91.35
20 % Acetona + 80% 0.05 M NaOH	95.98	95.32
30 % Acetona + 70% 0.05 M NaOH	97.56	97.32
40 % Acetona + 60% 0.05 M NaOH	97.39	97.15
50 % Acetona + 50% 0.05 M NaOH	98.33	98.08

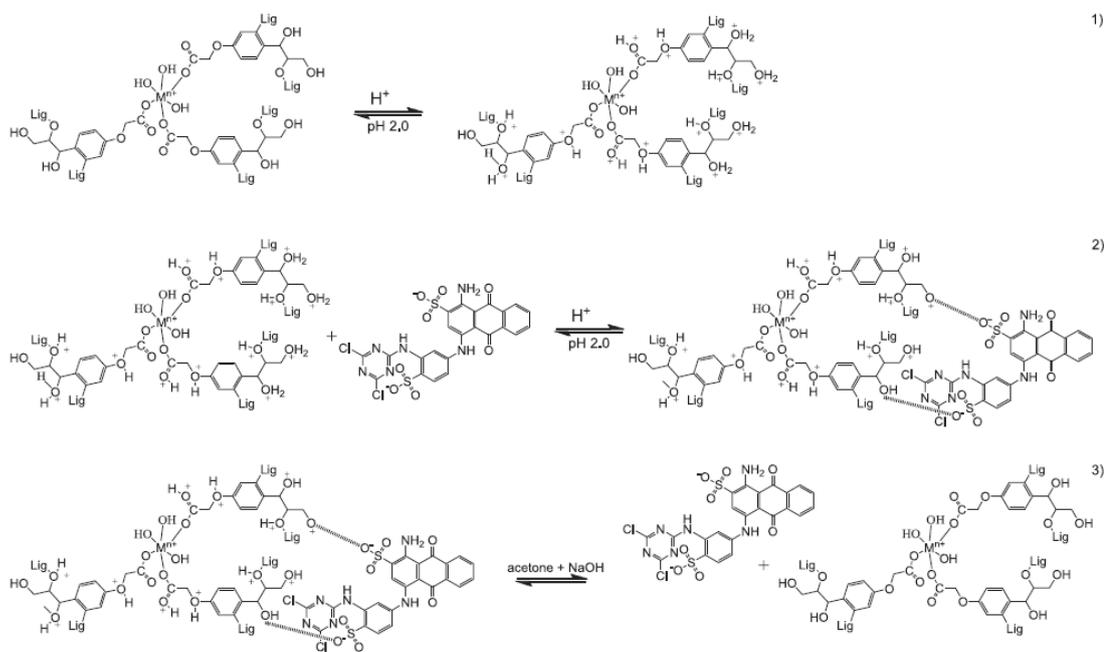
As soluções de NaCl, como efluentes, não podem dessorver efetivamente o corante AP (dessorção menor que 4,9 %) a partir de CML-Al e CML-Mn. A mistura de acetona e água (1:1) exibiu uma boa capacidade de dessorção (entre 77,26% e 78,32%) do corante AP com CML-Al e CML-Mn, respectivamente. A mistura de acetona e 0,05 mol L<sup>-1</sup> NaOH serviu como melhor eluente, e dessorveu mais de 91% do corante AP com ambos os adsorventes. Um máximo de dessorção foi realizada usando 50% de acetona e

50% de solução de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  NaOH, cujos valores são de 98,33% (CML-AI) e de 98,08% (CML-Mn). Isto é denominado o primeiro ciclo de adsorção/dessorção.

A magnitude da variação de entalpia e resultado dos estudos de pH corroboram para os resultados de dessorção observados neste estudo. Os adsorventes CML-AI e CML-Mn são ligados eletrostaticamente ao corante AP em pH igual 2. Essa interação foi alterada devido a adição de uma solução de NaOH. Também foi adicionada acetona para interromper esta interação, o que excepcionalmente aumentou a eficiência da eluição. Os adsorventes regeneradas (CML-AI e CML-Mn) usando a mistura de (1:1) de acetona e solução de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  NaOH, foram reutilizados para a adsorção do corante AP, e a eficiência de adsorção atingiu cerca de 95,1% e 94,3% no segundo ciclo; 93,2% e 94,5% no terceiro ciclo; e 90,1% e 89,9%, no quarto ciclo de adsorção/dessorção para a CML-AI e CML-Mn, respectivamente. A utilização da CML-AI e CML-Mn para adsorção de corantes é economicamente viável pois podem ser facilmente regenerados.

A Fig. 12 mostra o mecanismo proposto para a adsorção do corante AP por CML-AI e CML-Mn.

Figura 12 – Mecanismo de Adsorção do corante AP com CML-AI e CML-Mn



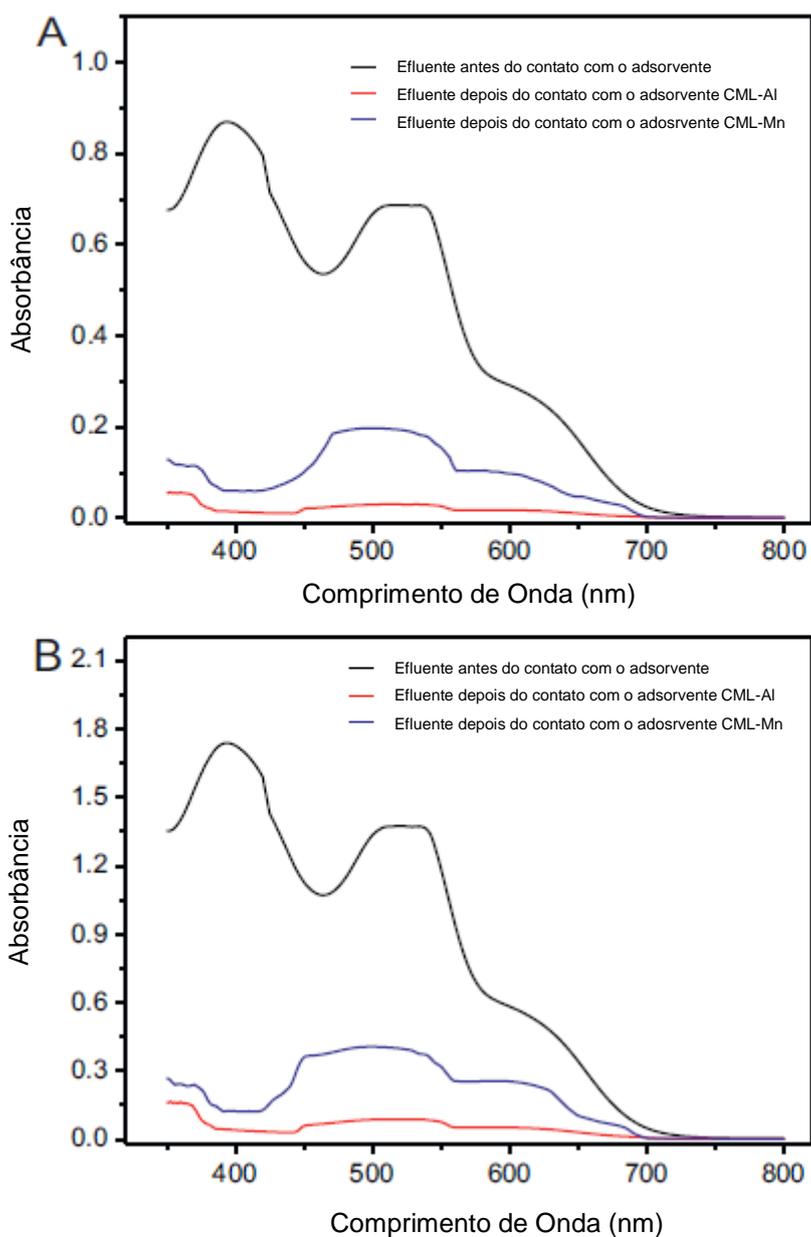
Na primeira etapa do mecanismo, CML-Al e CML-Mn estão imersos em uma solução com pH menor  $pH_{PZC}$  (pH 2,0) para protonar os grupos funcionais OH, C=O, C-O-C (PROLA et al, 2013; CARDOSO et al, 2011) dos adsorventes. A primeira etapa é a etapa rápida. Na segunda etapa, a atração eletrostática dos corantes carregados negativamente pelos adsorventes carregados positivamente ocorreu a um pH igual a 2,0. Esta etapa é proposta para ser a etapa determinante da velocidade. A entalpia de adsorção tem uma boa concordância com a atração eletrostática existente entre o corante AP (carregados negativamente) e o adsorvente (carga superficial positiva, uma vez que o pH seja menor que o  $pH_{PZC}$ ). O terceiro passo, no entanto, implica na dessorção do corante AP com CML-Al e CML-Mn usando uma mistura de acetona e 0,05 mol L<sup>-1</sup> de NaOH.

#### 4.7 SIMULAÇÃO DE EFLUENTE TÊXTIL

Duas simulações com efluentes de corantes foram preparados e utilizados para investigar a eficácia da usabilidade dos adsorventes CML-Al e CML-Mn para remover corantes de efluentes têxteis reais (Tabela 1). Os espectros UV-Vis dos efluentes não tratados e efluentes tratados (com CML-Al e CML-Mn) a pH 2,0, foram registados entre 350 a 800 nm, como mostrado na Fig. 13. A área sob as bandas de absorção entre 350 e 800 nm foram utilizadas para avaliar a percentagem da mistura de corantes removidos dos efluentes de corantes simulados. Os adsorventes CML-Al e CML-Mn foram removidos em 95,83% e 78,83% do efluente A, respectivamente, enquanto as percentagens correspondentes de remoção do efluente B foram 93,97% e 75,91%, respectivamente (Fig. 13). Estes resultados indicam a possibilidade da utilização do CML-Al como um excelente adsorvente para o tratamento de efluentes contaminados com corante. As composições destes simulados de efluentes são de concentrações mais elevadas de corantes do que as concentrações que são encontradas nos efluentes têxteis reais (HESSEL et al, 2007). Isso significa que a CML-Al pode ser utilizada para tratar os efluentes de corantes têxteis. As eficiências do adsorvente CML-Mn foram de 21,57%

(efluente A) e 23,79% (efluente B). Sendo estas inferiores às de CML-Al no tratamento dos efluentes A e B. O adsorvente CML-Mn mostrou uma baixa capacidade de adsorção, baixa área superficial, baixo volume total dos poros, cinética de adsorção lenta e uma capacidade moderada para o tratamento de efluentes industriais.

Figura 13 – Espectros UV-VIS de simulação de efluentes têxteis antes e após o tratamento com CML-Al e CML-Mn. (A) Efluentes A; (B) Efluentes B.



## 5 CONCLUSÃO

A macromolécula CML foi obtida pela purificação e carboximetilação da lignina, produzida a partir da hidrólise ácida do bagaço da cana-de-açúcar durante a produção de bioetanol. Os adsorventes CML-Al e CML-Mn foram obtidos complexando CML com  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ . Os adsorventes CML-Al e CML-Mn foram utilizados para remover o corante têxtil Azul de Procion MX-R (AP), a partir de soluções aquosas.

As características estruturais da lignina não modificada, CML, CML-Al e CML-Mn foram realizadas usando espectroscopia de FTIR,  $\text{N}_2$  adsorção/dessorção, DSC e análise térmica TGA.

Os parâmetros otimizados em termos de pH e tempo de contato para a saturação dos sítios de ligação disponíveis na superfície do adsorvente foram estabelecidos.

Os dados encontrados se encaixam melhor ao modelo de isoterma Liu. A capacidade máxima de adsorção a 298K são de 73,52 e de 55,16  $\text{mg g}^{-1}$  para a CML-Al e CML - Mn, respectivamente.

Os adsorventes podem ser regenerados de forma eficiente a partir do adsorvente carregado com o corante, utilizando uma mistura (1:1) de Acetona e  $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ .

O adsorvente CML-Al mostrou um desempenho excelente para a simulação de um tratamento de efluentes com corantes. Este removeu pelo menos 93,97% do corante, em solução salina com elevada concentração.

O adsorvente CML-Al obteve melhor desempenho de adsorção sobre CML-Mn, devido a sua capacidade de adsorção superior, cinética mais rápida e maior eficiência do tratamento de simulado industrial de efluentes. Essa conclusão pode ser atribuída as melhores propriedades texturais, como a maior área superficial e maior volume total dos poros.

## REFERÊNCIAS

ADEBAYO, Matthew A. et al. Adsorption of Procion Blue MX-R dye from aqueous solutions by lignina chemically modified with aluminium and manganese. **Journal of Hazardous Materials**, v, 268, p. 43-50, 2014.

AGUAYO-VILLARREAL, Ismael A. et al. Sorption mechanism of anionic dyes on pecan nut shells (*Carya illinoensis*) using batch and continuous systems. **Industrial Crops and Products**, v. 48, p. 89–97, 2013.

ALENCAR, Wagner S. et al. Application of aqai stalks as biosorbents for the removal of the dye Procion Blue MX-R from aqueous solution. **Separation Science and Technology**, v. 47, p. 513–526, feb. 2012a.

\_\_\_\_\_. Application of *Mangifera indica* (mango) seeds as a biosorbent for removal of Victazol Orange 3R dye from aqueous solution and study of the biosorption mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 209, p. 577–588, oct. 2012b.

ALLÈGRE C.; MOULIN P.; MAISSEU M.; CHARBIT F. Treatment and reuse of reactive dyeing effluents. **Journal of Membrane Science**, v. 269, p. 15–34, 2006.

ANANDAN, Sambandam et al. Removal of Orange II Dye in Water by Visible Light Assisted Photocatalytic Ozonation Using Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Au/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanorods. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, p. 9729–9737, 2010.

BAËTA B.E. et al. Degradation of a model azo dye in submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBR) operated with powdered activated carbon (PAC). **Journal of Environmental Management**, v. 128, p. 462–470, oct. 2013.

BARBOSA JR., Fernando; LIMA, Eder C.; KRUG, Francisco J. Determination of arsenic in sediment and soil slurries by electrothermal atomic absorption spectrometry using W-Rh permanent modifier. **Analyst**, v. 125, p. 2079–2083, oct. 2000.

BERBERIDOU, C. ; AVLONITIS, S. ; POULIOS, I. Dyestuff effluent treatment by integrated sequential photocatalytic oxidation and membrane filtration. **Desalination**, v. 249, n.3, p. 1099–1106, dez. 2009.

CALVETE, T. et al. Application of carbon adsorbents prepared from Brazilian-pine fruit shell for the removal of reactive orange 16 from aqueous solution: kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n.8, p.

1695–1706, 2010.

CARDOSO, Natalí Farias. **Adsorção de corantes têxteis utilizando biossorventes alternativos**. 2012. 120 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012a.

CARDOSO, Natali F. et al. Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution. **Journal Environmental Management**, v. 92, n.4, p. 1237–1247, apr. 2011.

\_\_\_\_\_. Comparison of *Spirulina platensis* microalgae and commercial activated carbon as adsorbents for the removal of Reactive Red 120 dye from aqueous effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 241-242, p. 146–153, nov. 2012.

CARNEIRO P.A. et al. Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dyehouse effluent bearing disperse dyes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 694–699, 2010.

DOTTO, G.L.; LIMA, E.C.; PINTO, L.A. Biosorption of food dyes onto *Spirulina platensis* nanoparticles: equilibrium isotherm and thermodynamic analysis. **Bioresource Technology**, v. 103, n.1, p. 123–130, jan. 2012

EL-KHAIARY, Mohammad I.; MALASH, Gihan F. Common data analysis errors in batch adsorption studies. **Hydrometallurgy**, v. 105, n. 3-4, p. 314–320, jan. 2011.

EPOLITO, W. J. et al. Characterization of the textile anthraquinone dye Reactive Blue 4. **Dyes and Pigments**, v. 67, n. 1, p. 35–46, oct. 2005.

FREUNDLICH, H. Adsorption in solution. **Physical Chemistry Society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1368, 1906.

GAO, Hejun et al. Removal of anionic azo dyes from aqueous solution by functional ionic liquid cross-linked polymer. **Journal of Hazardous Materials**, v. 261, p. 83–90, oct. 2013.

GUPTA, Vinod. K.; NAYAK, Arunima. Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles.

**Chemical Engineering Journal**, v. 180, p. 81–90, jan. 2012.

HESSEL, C. et al. Guidelines and legislation for dye house effluents. **Environmental Management**, v. 83, n.2, p. 171–180, apr. 2007.

HO, I. S; McKAY, G. Pseudo-second order model for sorption process. **Process Biochemistry**, v. 34, n.5, p. 451–465, jul. 1999.

HO, Yuh-Shan. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 136, p. 681–689, 2006.

IREM, Samra et al. Enhanced removal of reactive navy blue dye using powdered orange waste. **Ecological Engineering**, v. 58, p. 399–405, sep. 2013.

JACQUES, Rosângela A. et al. Removal of Cu(II), Fe(III) and Cr(III) from aqueous solution by aniline grafted silica gel. **Separation Science and Technology**, v. 42, n.3, p. 591–609, feb. 2007a.

\_\_\_\_\_. Yellow passionfruit shell as biosorbent to remove Cr(III) and Pb(II) from aqueous solution. **Separation and Purification Technology**, v. 57, n.1, p. 193–198, oct. 2007b.

KANNAN, Chellapandian; MUTHURAJA, Kumarasamy; DEVI, Murugan R. Hazardous dyes removal from aqueous solution over mesoporous aluminophosphate with textural porosity by adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 244–245, p. 10–20, jan. 2013.

KHAN, Tabrez A. ; DAHIYA, Sarita; ALI, Imran. Use of kaolinite as adsorbent: equilibrium, dynamics and thermodynamic studies on the adsorption of Rhodamine B from aqueous solution. **Applied Clay Science**, v. 69, p. 58–66, nov. 2012.

KLEMM, D. et al. Comprehensive cellulose chemistry. In: **Analytical Methods in Cellulose Chemistry**. Weinheim: Wiley, 1998, v.1, p. 240.

KYZAS, G. N.; LAZARIDIS, N. K.; BIKIARIS, D. N. Optimization of chitosan and -cyclodextrin molecularly imprinted polymer synthesis for dye adsorption. **Carbohydrate Polymers**, v. 91, p. 198–208, 2013.

LANGMUIR, Irving. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemistry Society**, v. 40, n.9, p. 1361–1403, sep. 1918.

LARGEGRÉN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances: Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar. v. 24, n.4, p. 1–39, 1898.

LIMA, Éder C. et al. Adsorption of Cu(II) on Araucaria angustifolia wastes: Determination of the optimal conditions by statistic design of experiments. *Journal of Hazardous Materials*, v. 140, n. 1-2, p. 211–220, feb. 2007.

\_\_\_\_\_. Application of Brazilian-pine fruit coat as a biosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution, kinetics and equilibrium study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, p. 536–550, 2008.

\_\_\_\_\_. Copper determination in biological materials by ETAAS using W-Rh permanent modifier. **Talanta**, v. 57, n. 1, p. 177–186, apr. 2002a.

\_\_\_\_\_. Determination of ytterbium in animal faeces by tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*, v. 47, p. 613–623, 1998b.

\_\_\_\_\_. Electrochemical behaviour of [Ru(4,4'-Me<sub>2</sub>bpy)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in homogeneous solution and incorporated into carbon paste electrodes: application to oxidation of benzylic compounds. **Polyhedron**, v. 17, n.2-3p. 313–318, 1998a.

LIMA, Eder C. et al. Evaluation of different permanent modifiers for the determination of arsenic, cadmium and lead in environmental samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 17, p. 1523–1529, sep. 2002b.

LIMA, Rodrigo Otávio Alves de et al. Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source. **Mutation Research /Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, v. 626, p. 53–60, jan. 2007.

LIU, You et al. A general model for biosorption of Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> by aerobic granules. **Journal of Biotechnology**, v. 102, p. 233–239, 2003.

LIU, You; LIU, Y-Juan. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. **Separation and Purification Technology**, v. 61, p. 229–242, 2008a.

LIU, You; SHEN, Liang. A general rate law equation for biosorption. **Biochemistry Engineering Journal**, v. 38, p. 390–394, 2008b.

LOPES, Eliane C. N. et al. An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 263, n.2, p. 542–547, jul. 2003.

MACHADO, F.M. et al. Adsorption of Reactive Red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, n.3, p. 1122–1131, sep. 2011.

MENEZES, Eliaba W. de et al. Ionic silica based hybrid material containing the pyridinium group used as adsorbent for textile dye. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 378, n. 1, p. 10–20, abr. 2012.

OPLATOWSKA, Michalina et al. The potential for human exposure, direct and indirect, to the suspected carcinogenic triphenylmethane dye Brilliant Green from green paper towels. **Food and Chemical Toxicology**, v. 49, p. 1870–1876, 2011.

PACHECO-PALENCIA, Lisbeth A.; DUNCAN, Christopher E.; TALCOTT, Stephen T. Phytochemical composition and thermal stability of two commercial açai species, *Euterpe oleracea* and *Euterpe precatoria*. **Food Chemistry**, v. 115, n.4, p. 1199–1205, aug. 2009.

PROLA, Lizie T. D. et al. Adsorption of Direct Blue 53 dye from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon. **Journal of Environmental Management**, v. 130, p. 166–175, nov. 2013a.

\_\_\_\_\_. Comparison of *Jatropha curcas* shells in natural form and treated by non-thermal plasma as biosorbents for removal of Reactive Red 120 textile dye from aqueous solution. **Industrial Crops and Products**, v. 46, p. 328–340, apr. 2013b.

RIERA-TORRES, M. ; GUTIÉRREZ-BOUZAN, C.; CRESPI, M. Combination of coagulation flocculation and nanofiltration techniques for dye removal and water reuse in textile effluents. **Desalination**, v. 252, n.1-3, p. 53–59, mar. 2010.

ROYER, Betina et al. A useful organofunctionalized layered silicate for textile dye removal. *Journal of Hazardous Materials*, v. 181, p. 366–374, 2010.

\_\_\_\_\_. Organofunctionalized kenyaite for dye removal from aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 336, n.2, p. 398–405, aug. 2009.

RUGGIERO, Reinaldo et al. Photodegradation of sugar cane bagasse acidolysis lignins. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 173, n. 2, p. 150–155, jul. 2005.

SAAD, Rabih et al. Sorption of 2,4-dinitroanisole (DNAN) on lignin. **Journal of Environmental Sciences**, v. 24, n. 5, p. 808–813, may 2012.

SILVA, Leandro G. da et al. Adsorption of Brilliant Red 2BE dye from water solutions by a chemically modified sugarcane bagasse lignin. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 2, p. 620–628, apr. 2011.

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

SMITH, Brian C. **Infrared Spectral Interpretation: a systematic approach**. Boca Raton: CRC Press, 1998.

SUKSABYE, Parinda; THIRAVETYAN, Paitip. Cr(VI) adsorption from electroplating plating wastewater by chemically modified coir pith. **Journal of Environmental Management**, v. 102, p. 1-8, mar. 2012.

SUN, Chang-Liang; WANG, Chang-Sheng. Estimation on the intramolecular hydrogen-bonding energies in proteins and peptides by the analytic potential energy function. **Journal of Molecular Structure**, v. 956, n. 1, p. 38–43, sep. 2010.

SUTEU, Daniela; MALUTAN, Teodor; BILBA, Doiba. Removal of reactive dye Brilliant Red HE-3B from aqueous solutions by industrial lignin: equilibrium and kinetics modeling. **Desalination**, v. 255, n. 1-3, p. 84–90, may 2010.

THANGAVADIVEL K. et al. Influence of sonochemical reactor diameter and liquid height on methyl orange degradation under 200 kHz indirect sonication. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, p. 275–280, 2013.

TRAVLOU, Nicolina A. et al. Graphite oxide/chitosan composite for reactive dye removal. **Chemistry Engineering Journal**, v. 217, p. 256–265, 2013.

TULLY, Paul S. Sulfonic Acids In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Wiley, 2000. DOI: <<http://dx.doi.org/10.1002/0471238961.1921120620211212.a01>>. Acesso em: 18 jun. 2014.

VAGHETTI, J. C. et al. Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n.1, p. 270–280, 2009a.

VAGHETTI, Julio C. et al. Pecan nutshell as biosorbent to remove toxic metals from aqueous solution. **Separation Science and Technology**, v. 44, n. 3, p. 615–644, feb. 2009b.

\_\_\_\_\_. 4- Phenylenediaminepropylsilica xerogel as a sorbent for copper determination in waters by slurry-sampling ETAAS. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 18, p. 376–380, feb. 2003.

\_\_\_\_\_. Application of Brazilian-pine fruit coat as a biosorbent to removal of Cr(VI) from aqueous solution. Kinetics and equilibrium study. **Biochemical Engineering Journal**, v. 42, n. 1, p. 67–76, oct. 2008.

WANG Shaomang et al. Synthesis and characterization of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> composites with significantly enhanced visible-light photocatalytic activity for triphenylmethane dye degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, p. 885–892, jan.2014.

WEBER Jr., W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of Sanitary Engineering Division American Society of Civil Engineering**, v. 89,

n. 2, p. 31-59, mar/apr. 1963.

WHETTEN, R. ; SEDEROFF, R. Lignin biosynthesis. **The plant cell**, v. 7, n. 7, p. 1001–1013, jul. 1995.

YU, Yang et al. Benzene carboxylic acid derivatized graphene oxide nanosheets on natural zeolites as effective adsorbents for cationic dye removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 260, p. 330–338, 2013.

ZHANG, Jian et al. Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption on diatomite treated with sodium hydroxide. **Applied Clay Science**, v. 83–84, p. 12–16, oct. 2013.

ZHAO, Qiao et al. Syringyl lignin biosynthesis is directly regulated by a secondary cell wall master switch. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 107, n. 32, p. 14496–14501, aug. 2010.

## APÊNDICES

### A – Estudo de Adsorção

Utilizando as equações 1 e 2, respectivamente.

$$q = \frac{(C_o - C_f)}{m} \cdot V \quad (1)$$

$$\%Removal = 100 \cdot \frac{(C_o - C_f)}{C_o} \quad (2)$$

Nas equações 1 e 2,  $q$  representa o valor do corante AP removido pelos adsorventes em  $\text{mg g}^{-1}$ ;  $C_o$  representa a concentração inicial do corante, o qual está em contato com o adsorvente ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $C_f$  representa a concentração final de AP ( $\text{mg L}^{-1}$ ), após o processo de adsorção;  $m$  indica a massa de adsorvente (g);  $V$  representa o volume de solução de PB utilizado para o procedimento de adsorção (L).

### B – Controle de Qualidade e Avaliação Estatística dos Parâmetros Cinéticos e Isotérmicos

De modo a assegurar a reprodutibilidade, fiabilidade e precisão dos dados experimentais, todos os experimentos de adsorção foram realizados em triplicata. Os desvios padrão relativos de todas as medidas foram menores que 5% (LIMA, E. et al, 2002b). Os testes em branco foram realizados em paralelo e corrigidos quando necessário (VAGHETTI et al, 2003).

Todas as soluções de corante AP preparados, foram mantidos em frascos de vidro hermeticamente fechados, que foram previamente limpos por imersão em solução de  $\text{HNO}_3$   $1,4 \text{ mol L}^{-1}$  por 24h (BARBOSA JR., LIMA, KRUG, 2000), e em seguida, lavados várias vezes com água deionizada, secos e armazenados.

Para a curva de calibração, foram preparadas soluções entre 10,00 e 150,0  $\text{mg L}^{-1}$  de soluções padrão do corante AP, como branco foi utilizado solução pH 2.0 em água deionizada. A curva de calibração analítica linear foi realizada no Espectrofotômetro (T90 + PG Instruments) com o software UV-Win. O corante AP tem limite de detecção espectrofotométrica de  $0,14 \text{ mg L}^{-1}$

com uma relação sinal/ruído de 3 (LIMA, E. et al, 2002a). A cada cinco leituras, uma solução padrão de corante AP de 50.0 mg L<sup>-1</sup>, era medida no espectro como um controlo de qualidade para garantir a precisão das soluções de corante AP que estavam sendo medidas (LIMA, E. et al, 2002b). Cada medida analítica foi realizada em triplicata e os padrões de precisão foram melhores que 3% (n = 3) (LIMA, E. et al, 1998a).

Para ajustar os dados cinéticos e de equilíbrio, foi utilizado um método não-linear que calcula por interações sucessivas, chamado de método de Levenberg-Marquardt. Do mesmo modo, as interações foram avaliadas com o auxílio do método Simplex, com base nas facilidades de ajuste não linear de software Microcal Origin 7.0. Para avaliar os modelos utilizados neste estudo foram utilizados uma função de erro ( $F_{error}$ ), um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e um coeficiente de determinação ajustado ( $R^2_{adj}$ ) [15,24]. A  $F_{error}$  é uma medida da diferença entre o valor teórico de corante adsorvido pelo adsorvente e a real quantidade de corante que foi medida experimentalmente. As equações para avaliar  $R^2$ ,  $R^2_{adj}$  e  $F_{error}$  estão representados nas Equações 3, 4 e 5, respectivamente.

$$R^2 = \left( \frac{\sum_i^n (q_{i,exp} - \bar{q}_{i,exp})^2 - \sum_i^n (q_{i,exp} - q_{i,model})^2}{\sum_i^n (q_{i,exp} - \bar{q}_{i,exp})^2} \right) \quad (3)$$

$$R^2_{adj} = 1 - (1 - R^2) \cdot \left( \frac{n-1}{n-p-1} \right) \quad (4)$$

$$F_{error} = \sqrt{\left( \frac{1}{n-p} \right) \cdot \sum_i^n (q_{i,exp} - q_{i,model})^2} \quad (5)$$

Nas equações a cima,  $q_{i,model}$  representa cada  $q$  teórico;  $q_{i,exp}$  representa cada valor de  $q$  experimental;  $\bar{q}_{exp}$  representa a média de  $q$  experimental;  $n$  representa o número de experiências realizadas;  $p$  representa o número de parâmetros de um modelo específico (MACHADO et al, 2011; ROYER et al, 2010).

### C – Modelos Cinéticos de Adsorção:

Quando a lei de velocidade de reação é aplicada a equação 6, a expressão taxa de adsorção é obtida.

$$\frac{dq}{dt} = k_N (q_e - q_t)^n \quad (6)$$

Na equação 6,  $k_N$  representa a constante de velocidade;  $n$  representa o número da ordem de adsorção em relação a concentração efetiva dos sítios de adsorção ativos presentes na superfície do adsorvente;  $q_e$  representa a quantidade de adsorvato adsorvido pelo adsorvente no equilíbrio;  $q_t$  representa a quantidade de adsorvato adsorvido pelo adsorvente em um determinado tempo  $t$ . Lei da velocidade universal de adsorção deu origem a Equação 6 e pode ser utilizada sem qualquer hipótese. O expoente  $n$  na Equação 6 pode, teoricamente, ser um número não-inteiro, ou inteiro (LIMA et al 1998b; LIU, 2008b).

O número de sítios ativos ( $\theta_t$ ) disponíveis na superfície do adsorvente é dada pela Equação 7 (LIMA, Éder C. et al, 1998b; LIU, You, SHEN, Liang, 2008b).

$$\theta_t = 1 - \frac{q_t}{q_e} \quad (7)$$

Equação 8 apresenta a relação entre a taxa de adsorção e a variável ( $\theta_t$ ).

$$\frac{d\theta_t}{dt} = -k\theta_t^n \quad (8)$$

$$\text{Onde } k = k_N (q_e)^{n-1}$$

Para um adsorvente puro  $\theta_t \approx 1$ , que diminui à medida que processo de adsorção se inicia. Quando o processo de adsorção atinge o equilíbrio,  $\theta_t$  tende a um valor fixo. Para um adsorvente saturado, no entanto,  $\theta_t = 0$  (LIU, 2008a).

A Equação 9 foi obtida através da Equação 8.

$$\int_1^{\theta} \frac{d\theta_t}{\theta_t^n} = -k \int_0^t dt \quad (9)$$

A Equação 10 foi obtida através da Equação 9.

$$\frac{1}{1-n} \cdot [\theta_t^{1-n} - 1] = -kt \quad (10)$$

A Equação 10 gerou a Equação 11 de forma rearranjada.

$$\theta_t = [1 - k(1 - n) \cdot t]^{1/1-n} \quad (11)$$

Quando a Equação foi substituída na Equação 11 e no lugar de  $k$  foi colocado  $k = k_N(q_e)^{n-1}$  a Equação 12 foi obtida.

$$q_t = q_e - \frac{q_e}{[k_N(q_e)^{n-1} \cdot t \cdot (n-1) + 1]^{1/1-n}} \quad (12)$$

A Equação 12 é conhecida como a Equação de Ordem Geral da Cinética de adsorção, que é válida para  $n \neq 1$  (LIU, 2008a).

Um caso especial da Equação 8, é o Modelo Cinético de Pseudo-Primeira Ordem ( $n = 1$ ) (LIMA et al 1998b; LIU, 2008b).

$$\frac{d\theta_t}{dt} = -k \cdot \theta_t^1 \quad (13)$$

A Equação 14 foi obtida a partir da integração da Equação 13:

$$\theta_t = \exp(-k_1 \cdot t) \quad (14)$$

O Modelo Cinético de Pseudo-Primeira Ordem (Equação 15) foi obtido quando a Equação 7 foi substituída na Equação 14 e  $k$  foi substituído por  $k_1$ .

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 \cdot t)] \quad (15)$$

O Modelo Cinético de Pseudo-Segunda Ordem é um caso especial da Equação 12, quando  $n = 2$  (ALENCAR, 2012a).

$$q_t = q_e - \frac{q_e}{[k_2(q_e) \cdot t + 1]} \quad (16)$$

A Equação 17 foi obtida através do rearranjo da Equação 16.

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{[k_2(q_e) \cdot t + 1]} \quad (17)$$

Equação 18 é uma expressão matemática para a equação de difusão intra-partícula (HO, Yuh-Shan, 2006).

$$q_t = k_{id} \sqrt{t} + C \quad (18)$$

Onde  $k_{id}$  representa constante de velocidade de difusão intra-partícula ( $\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-0.5}$ );  $C$  representa uma constante que está relacionada com a espessura da camada limite ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

As equações dos Modelos de Pseudo-Primeira Ordem (Equação 15), de Pseudo-Segunda Ordem (Equação 17), de Ordem Geral (Equação 12) e de Difusão Intra-Partícula Equação (18) foram utilizados neste estudo para investigar a cinética de adsorção do corante escolhido sobre os adsorventes.

## D – Modelos de Isotermas

O equilíbrio de adsorção foi avaliado utilizando os seguintes modelos de isotermas.

Modelo de Isoterma de Langmuir (LANGMUIR, 1918):

A expressão matemática para o Modelo de Langmuir é mostrado na Equação 19.

$$q_e = \frac{Q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (19)$$

Onde  $q_e$  representa a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $Q_{\max}$  representa a capacidade máxima de adsorção do adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $K_L$  representa a constante de equilíbrio de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ );  $C_e$  representa a concentração do corante ( $\text{mg L}^{-1}$ ) no equilíbrio.

Modelo de Isoterma de Freundlich (WEBER, MORRIS, 1968):

A Equação 20 é uma expressão matemática para o modelo de Freundlich.

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n_F} \quad (20)$$

Onde  $K_F$  representa a constante de equilíbrio de Freundlich [ $\text{mg g}^{-1}(\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F}$ ];  $n_F$  é um expoente adimensional da equação de Freundlich.

Modelo de Isoterma de Liu (LIU et al, 2003):

O modelo de isoterma de Liu é mostrado na Equação 21.

$$q_e = \frac{Q_{\max} \cdot (K_g \cdot C_e)^{n_L}}{1 + (K_g \cdot C_e)^{n_L}} \quad (21)$$

Onde  $Q_{\max}$  representa a capacidade máxima de adsorção do adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $K_g$  representa a constante de equilíbrio Liu ( $\text{L mg}^{-1}$ );  $n_L$  representa um expoente adimensional da equação Liu;  $C_e$  representa a concentração de corante ( $\text{mg L}^{-1}$ ) no equilíbrio.