

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
COORDENAÇÃO DE QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

LUCAS CASAGRANDA

**REMOÇÃO DE CORANTE VERMELHO REATIVO 4B,
UTILIZANDO COMO ADSORVENTE PALHA DE MILHO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PATO BRANCO

2014

LUCAS CASAGRANDA

**REMOÇÃO DE CORANTE VERMELHO REATIVO 4B, UTILIZANDO
COMO ADSORVENTE PALHA DE MILHO**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado a Comissão de Diplomação do curso de Bacharelado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Pato Branco, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientadora: Dra. Raquel Dalla Costa da Rocha.

PATO BRANCO
2014

TERMO DE APROVAÇÃO

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

O trabalho de diplomação intitulado **remoção de corante vermelho reativo 4B, utilizando como adsorvente palha de milho** foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N° 7.1.2014-B de 2014.

Fizeram parte da banca os professores.

Profa. Dra. Raquel Dalla Costa da Rocha
Orientadora

Prof. Dr. Marcio Barreto Rodrigues

Prof. Msc. Adir Hildo Kalinke

AGRADECIMENTOS

Queria agradecer primeiramente a Deus, por tudo de bom que já aconteceu em minha vida, e por estar completando mais esta etapa na minha vida.

Aos meus pais Darcy e Claodete pelo apoio incondicional em todos os momentos, sempre incentivando, dando força, e acreditando na realização deste sonho.

Aos meus irmãos Leandro e Marcelo e minha cunhada Daiane pela ajuda, sempre que necessitei.

Aos meus sobrinhos Guilherme e Gustavo, pelos momentos de descontração proporcionados, que sempre fizeram esvair um sorriso de meu rosto.

Aos meus amigos pelo companheirismo, que fez minha vida mais leve e desinibida.

A minha orientadora Professora Dra. Raquel Dalla Costa da Rocha, pelo conhecimento repassado e pela ajuda sempre que necessária.

Enfim meus agradecimentos a todos que de uma forma ou de outra ajudaram a construir a minha personalidade, e que tem meu afeto hoje, amanhã e sempre.

RESUMO

Casagranda, Lucas. Remoção do Corante Vermelho Reativo 4B Utilizando com Adsorvente Palha de Milho. 2014. 41 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2014.

O processo de tingimento nas indústrias têxteis gera efluentes com alta carga de coloração e difícil degradação, tornando-se uma ameaça ao ambiente onde é descartado. No tratamento desses resíduos, a remoção da cor é difícil e possui um custo elevado, desta forma, estudam-se novas alternativas de remoção da cor destes efluentes, fazendo com que estes efluentes atendam as legislações ambientais ao serem descartados, buscando incessantemente tornar o processo mais rápido, barato e com alta eficiência de remoção da coloração. O tratamento através do processo de adsorção vem se mostrando um dos mais eficientes, porém adsorventes tradicionalmente utilizados neste processo, possuem um alto valor agregado, tornando muitas vezes inviável o tratamento de grandes quantidades de efluente por esse método. Assim a utilização de um adsorvente alternativo com baixo valor comercial, pode viabilizar a utilização deste método de tratamento. Desta forma, este trabalho propõe a utilização de palha de milho como adsorvente para remoção do corante vermelho reativo 4B. Este adsorvente alternativo mostrou uma boa capacidade de adsorção do corante, tendo um valor de mercado praticamente inexistente, por ser um rejeito da produção de milho, tornando-se uma alternativa viável para o tratamento de efluentes deste gênero.

Palavras-chave: Efluente têxtil, Remoção de cor, Adsorção.

ABSTRACT

Casagranda, Lucas. Removal of 4B Reactive Red Dye using as adsorbent corn straw. 2014. 41 f. Final Paper (Chemistry degree) Federal University of Technology of Paraná. Pato Branco, 2014.

The dyeing process in textile industries generate effluents with high levels of coloration and difficult degradation, becoming a menace to the environment where it is discarded, In the treatment of these waste, the color removal is difficult and expensive, so, are being studied new ways to remove these effluents, making these effluents respect the environmental norms, searching incessantly to make the process faster, cheaper and with higher efficiency of coloring removal. The treatment through the adsorption process has proved to be one of the most efficient, however, adsorbents traditionally used in the process are very expensive, often making it impossible to treat large amounts of effluents by this method. So, the use of an alternative adsorbent with low commercial value, can enable the use of this treatment method. In this way, this work proposes the use of corn straw as an as adsorbent in the process of 4B red dye removal. This alternative adsorbent showed a good dye adsorption capacity, having practically nonexistent market value, because it is a corn production waste, making it a viable alternative for the treatment of effluents in this genre.

Keywords: Textile effluent, Color removal, Adsorption.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição nutricional do grão de milho.....	13
Tabela 2 – Características da adsorção física e da adsorção química.....	18
Tabela 3 – Variáveis para o planejamento fatorial 2 ²	25
Tabela 4 – Características Físico-químicas da palha de milho utilizada como adsorvente.....	27
Tabela 5 – Estimativas dos efeitos e suas respectivas interações.....	29
Tabela 6 – Parâmetros encontrados para o modelo de isoterma de Freundlich.....	33
Tabela 7 – Parâmetros encontrados para o modelo de isoterma de Langmuir.....	33
Tabela 8 – Valores da constante de equilíbrio de adsorção e energia livre de Gibbs, obtidos experimentalmente utilizando temperaturas variadas.....	34
Tabela 9 – Valores experimentais encontrados para entalpia e entropia.....	35
Tabela 10 – Comparativo de adsorção máxima entre diversos biosorventes.....	35

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação de um corante vermelho reativo.....	16
Figura 2 – Microscopia eletrônica de varredura de palha de milho.....	28
Figura 3 – Gráfico de calibração e equação da reta para adsorção do corante vermelho reativo 4B.....	29
Figura 4 – Gráfico de resposta da influência na porcentagem de adsorção, utilizando as variáveis pH e granulometria.....	30
Figura 5 – - Cinética do processo de adsorção do corante vermelho reativo 4B, sob temperatura de 30 °C, agitação de 125 rpm, pH 3 e granulometria menor que 0,5 mm.....	31
Figura 6 – Isotermas de adsorção de Freundlich e Langmuir para adsorção do corante vermelho reativo 4B, com palha de milho.....	33

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	12
2.1 OBJETIVO GERAL	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3 REFERENCIAL TEÓRICO	13
3.1 MILHO	13
3.1.1 Palha de Milho	14
3.2 EFLUENTES TÊXTEIS	14
3.2.1 Corantes Têxteis	15
3.2.2 Tratamento de efluentes da indústria têxtil	16
3.3 ADSORÇÃO	17
3.3.1 Adsorção Química	18
3.3.2 Adsorção Física	18
3.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	19
3.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	19
3.5.1 Isoterma de Freundlich	20
3.5.2 Isoterma de Langmuir	20
3.6 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO	21
4 MATERIAIS E MÉTODOS	23
4.1 ADSORVENTE	23
4.2 CURVAS DE CALIBRAÇÃO	23
4.3 DETERMINAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DO ADSORVENTE	23
4.3.1 Fibras	23
4.3.2 Cinzas	24
4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura	24
4.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA ENCONTRAR AS CONDIÇÕES ÓTIMAS DE ADSORÇÃO	25
4.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	25
4.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	26
4.7 PARAMETROS TERMODINÂMICOS	26
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
5.1 DETERMINAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DO ADSORVENTE	27

5.2 CURVA DE CALIBRAÇÃO	28
5.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	29
5.4 CINÉTICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	31
5.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	32
5.6 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS	34
CONSIDERAÇÕES FINAIS	37
REFERÊNCIAS.....	38

1 INTRODUÇÃO

Os efluentes ao serem lançados no meio ambiente pela indústria causam alterações na qualidade dos corpos hídricos, além disso, o crescimento desenfreado das indústrias faz com que estes níveis de poluição se tornem cada vez mais elevado. Dentre os poluentes lançados, os corantes advindos de indústrias têxteis têm relevante significância neste processo de poluição.

A indústria têxtil necessita de grandes quantidades de água durante o processamento úmido, nas operações de beneficiamento e acabamento, esse consumo variando com o tipo de fibra processada, processo e modelo do equipamento utilizado. (KUNZ *et al*, 2002).

Segundo KUNZ *et al.* (2002) esses processos geram uma grande poluição ambiental, pois emitem gases, resíduos sólidos, odores, e principalmente grande quantidade de efluentes líquidos.

Os efluentes que vierem da utilização de corantes, quando lançados em ambientes aquáticos, são facilmente detectáveis a olho nu mesmo em concentrações ínfimas. O desenvolvimento de técnicas para o tratamento destes efluentes é alvo de variadas pesquisas, onde são utilizados diversos métodos para a retirada de corantes, as principais técnicas utilizadas para este fim são adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica e fotoquímica, além da biodegradação (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Dentro desta gama de processos, a adsorção é um dos métodos de maior utilização, por estar associado a altas taxas de adsorção e baixo custo quando utilizados no processo materiais alternativos ou subprodutos como adsorvente, além de poder ser um processo não destrutivo podendo ocasionar a recuperação do corante sem variações na sua estrutura química (DALLAGO *et al*, 2005).

Na busca de um processo de adsorção a baixo custo, a utilização de palha de milho é uma possibilidade, devido a sua grande abundância, gerada pelo plantio extensivo do milho em quase todo o cenário nacional, e o custo desta matéria-prima ser baixa, pois na maior parte dos casos a palha serve apenas como uma adubação complementar do solo.

Este trabalho tem por objetivo avaliar e quantificar a capacidade de adsorção de corante vermelho reativo 4B em palha de milho, atuando de forma alternativa frente aos processos empregados atualmente pela indústria têxtil.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a palha de milho como adsorvente natural no processo de adsorção do corante têxtil vermelho reativo 4B.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar a palha de milho.
- Avaliar o efeito dos parâmetros granulometria e pH para determinar as melhores condições de adsorção do corante vermelho reativo 4B, com a utilização de um planejamento fatorial.
- Aplicar as isotermas de Freundlich e Langmuir, e através delas fazer a correlação com os resultados obtidos experimentalmente.
- Determinar os parâmetros termodinâmicos do processo.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 MILHO

A produção mundial de milho é estimada em 964,3 milhões de toneladas, o Brasil foi responsável por produzir aproximadamente 79.077,9 mil de toneladas na safra 2012/2013 com uma área plantada de 1.584.370 de hectares, posicionando-se como o terceiro maior produtor mundial do cereal (FIESP, 2013; IBGE, 2013; CONAB, 2014).

Santa Catarina teve uma área plantada de 50.007 hectares, com uma produção de 3429,8 mil toneladas do cereal, sendo um estado com uma influência mediana na produção do grão (CONAB, 2014).

O Paraná plantou 2.969.600 hectares na safra 2011/2012, com uma produtividade de aproximadamente 16.179,3 mil toneladas de milho, transformando o estado no maior produtor do cereal no Brasil (CONAB, 2014).

No Brasil, quase toda a produção de milho é destinada ao consumo animal, pois o milho é indispensável como matéria-prima para a produção de rações (MAPA, 2014).

O grão do milho é formado por endosperma, gérmen, pericarpo e ponta, onde cada parte do grão apresenta uma composição nutricional diferenciada, como demonstrado na Tabela 1:

Tabela 1 - composição nutricional do grão de milho.

Fração (%)	Grão	Amido	Lipídios	Proteínas	Minerais	Açúcares	Fibras
Endosperma	82	98	15,4	74	17,9	28,9	-
Gérmen	11	1,3	82,6	26	78,4	69,3	12
Pericarpo	5	0,6	1,3	2,6	2,9	1,2	54
Ponta	2	0,1	0,8	0,9	1,0	0,8	7,0

Fonte: PAES, 2006.

A produção de milho gera grandes quantidades de palha, sabugo e caule que na maior parte das vezes perde-se no solo, sem agregar algum valor a estes

subprodutos. A utilização de um subproduto como a palha, pode gerar uma renda extra na produção, além de fazer um uso mais proveitoso dela.

3.1.1 Palha de Milho

A palha de milho geralmente é utilizada como adubação complementar na cobertura de solo após a colheita do milho. Essa forma de manejo em excesso acaba causando muitos problemas de pragas que tem sua proliferação facilitada, devido a criação de um ambiente úmido e protegido. A pequena parcela deste resíduo que é reaproveitado utiliza-se como alimentação animal e na produção de artesanatos (DE AGUIAR *et al*, 2006).

As fibras da palha de milho possuem uma estrutura celulósica que é constituída por fases cristalinas e amorfas, onde a fase amorfa tem por característica possuir uma diversidade de grupos funcionais presentes na parede celular da palha, que engloba hemicelulose, lignina e macromoléculas de celulose. Estes grupos presentes na superfície têm capacidade de adsorção através de interações químicas.

3.2 EFLUENTES TÊXTEIS

A indústria utiliza a água para diversos processos tais como lavagem das máquinas, refrigeração e geradores de vapor, pisos e tubos, incorporação direta nos produtos ou nas etapas da produção e esgotos sanitários. No caso da indústria têxtil a água é um dos elementos básicos no processo de tingimento das peças, no qual a qualidade da água é alterada devido à adição de substâncias químicas (corantes). Uma pequena parte destas substâncias não se fixa às fibras dos tecidos, continuando dissolvidas, estas quando lançadas de forma irresponsável para o ambiente constituem um agente poluidor designado efluente (PROJETO FEUP, 2010).

Os corantes insolúveis geralmente apresentam facilidade de remoção por métodos clássicos. No entanto, os corantes solúveis em água são muito difíceis de ser eliminados dos efluentes, gerando um problema para a indústria têxtil (FERREIRA, 2001).

Na indústria têxtil 15% dos corantes utilizados são perdidos para o meio ambiente durante o processamento e aplicação deles nas fibras têxteis, sendo lançados ao meio ambiente em torno de 1,2 toneladas de corantes diariamente. Isso ocorre principalmente devido a incompleta fixação deles nas fibras têxteis (GUARATINI; ZANONI, 2000).

3.2.1 Corantes Têxteis

A utilização dos corantes têxteis vem desde os primórdios da civilização humana, onde a presença deles foi detectada em hieróglifos da civilização egípcia datado de 2500 a.C. Porém até a metade do século XIX eram utilizados apenas corantes naturais, só a partir de 1856 com a sintetização do primeiro corante por William H. Perkin a produção de corantes alavancou-se. Segundo a Colour Index existem catalogados mais de 8000 corantes sintéticos associados à indústria têxtil (ZANONI; CORDEIRO, 2001).

A produção industrial de corantes é de mais de 700 mil toneladas por ano, o Brasil sendo responsável por 2,6% da demanda mundial (ZANONI; CORDEIRO, 2001).

Os corantes são compostos químicos orgânicos que possuem a propriedade de absorver luz visível seletivamente, razão pela qual são coloridos, devido à presença de grupos cromóforos tais como nitro, nitroso, azo e carbonila. A cor destes compostos é intensificada e/ou modificada por grupos auxocromos como etila, nitro, amino, sulfônico, hidroxila, metóxi, etóxi, cloro e bromo. A estabilidade da molécula do corante é diretamente associada à força de ligação química dos átomos componentes dos grupos cromóforos e auxocromos (KIMURA *et al*, 1999).

Os corantes são classificados de acordo com a sua estrutura química (antraquinona, azo, diazo etc.), ou devido à maneira como eles se fixam a fibra, deste modo, os corantes podem ser reativos, diretos, azóicos, aniônicos, a cuba, de enxofre, dispersivos, pré-metalizados e branqueadores (ZANONI; CORDEIRO, 2001).

Os corantes reativos são corantes que contém um grupo eletrofílico capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com grupos protéicos das poliamidas. Dentre os diversos tipos de corantes reativos

destacam-se os corantes com a função azo e antquinona com grupos cromóforos, clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila com grupos reativos (KIMURA, 2001).

Uma molécula de corante reativo segue uma característica estrutural, descrita em um esquema com as seguintes unidades (ASPLAND, 1992):



Sendo, (C) o cromóforo da unidade, (S) o grupo solubilizante, (L) o grupo de ligação que junta a parte reativa com a parte solúvel colorida da molécula, (R) o grupo reativo e (X) o grupo de saída (ASPLAND, 1992).

Em torno de 80% dos corantes reativos apresentam em sua estrutura o grupo cromogênico azo (-N=N-) (KIMURA, 2001).

A Figura 1 representa a estrutura geralmente apresentada por um corante vermelho reativo. Pode-se observar o grupo cromogênico azo (-N=N-), e grupos sulfônicos que fazem com que o composto torne-se solúvel em água.

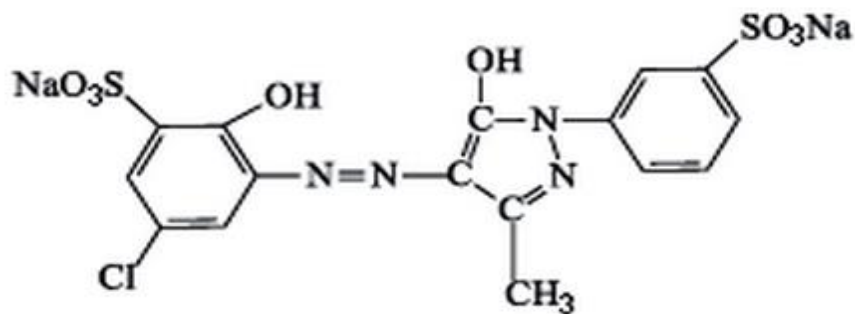


Figura 1 - Representação de um corante vermelho reativo.

Fonte - Adaptado de ALMEIDA *et al*, 2004.

3.2.2 Tratamento de efluentes da indústria têxtil

A poluição por corantes é facilmente percebida, mesmo que a quantidade de corante na água seja pequena, podendo ser detectado visualmente em concentrações na ordem de 1mg L^{-1} . Essa facilidade de detecção gera vantagens e desvantagens, pois uma pequena quantidade de poluentes lançada já altera o ambiente, podendo modificar a coloração dos cursos de água, em contrapartida é um tipo de poluição que pode ser facilmente detectada pelas autoridades, facilitando a tomada das medidas necessárias para o controle do lançamento destes resíduos (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Diversos métodos de retirada de corantes das águas têm sido amplamente estudados, buscando o aumento da efetividade na aplicação deles. A efetividade

dos métodos de retirada dos corantes das águas é avaliada através da comparação de um padrão espectrofotométrico, onde através das diferenças de absorvância entre o padrão permitido e o efluente vindo da indústria, consegue-se ter o controle da quantidade de corante presente no efluente de descarte (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Na remoção dos corantes têxteis são utilizados métodos químicos, físicos e biológicos, cada método atuando de forma diferente para a retirada dos corantes. Dentre os métodos físicos a técnica de adsorção ganha destaque frente a outros métodos convencionais, por conseguir remover com boa eficiência os poluentes mais estáveis e em baixas concentrações (ROBINSON *et al*, 2001).

3.3 ADSORÇÃO

A adsorção é um processo físico-químico no qual substâncias líquidas ou sólidas são transferidas para a superfície de uma substância sólida. Esta transferência de partículas ocorre devido à diferença de concentrações entre o adsorvato e o adsorvente para que seja atingido o equilíbrio de concentrações do adsorvente (PROJETO FEUP, 2010).

A eficiência de um processo de adsorção está ligada a área de superfície do adsorvente. Uma característica proveniente dos materiais adsorventes é a capacidade de remoção de substâncias tóxicas que provem dos efluentes. Desta forma alguns materiais adsorventes podem ser obtidos de forma natural, como esponjas naturais, carvão ativado e vários tipos de cascas (DALLAGO *et al*, 2005).

A capacidade de adsorção de um determinado adsorvente depende de uma série de fatores como temperatura, pH, natureza do adsorvato e do adsorvente, concentração inicial do adsorvato, área e tamanho da partícula do adsorvente, tempo de contato, concentração inicial do adsorvato, presença de sais orgânicos entre outras possíveis variáveis (BALDISSARELLI, 2003).

A intensidade da adsorção dos corantes depende da estrutura do corante, de sua natureza e posição dos substituintes na molécula, do grupo cromóforo, e de sua solubilidade (BALDISSARELLI, 2003).

O processo de adsorção pode ter diferentes forças de adsorção entre adsorvato e adsorvente, o que diferencia os tipos de adsorção em adsorção física e adsorção química.

A adsorção física e a adsorção química possuem uma série de diferenças, as quais estão dispostas na Tabela 2.

Tabela 2 – Características da adsorção física e da adsorção química.

Adsorção Física	Adsorção Química
Baixo calor de adsorção.	Elevado calor de adsorção.
Não específica.	Altamente específica.
Monocamada ou multicamada.	Somente monocamada.
Não há dissociação de espécies adsorvidas.	Pode envolver dissociação.
Rápida, não ativada, reversível.	Ativada, pode ser lenta, irreversível.
Não há transferência de elétrons.	Há transferência de elétrons.

Fonte: Ruthven, 2008.

3.3.1 Adsorção Química

A adsorção química ou quimissorção envolve a troca de elétrons entre sítios específicos da superfície e moléculas do soluto, gerando uma ligação química. A adsorção química é caracterizada por ter energias de interação grandes entre o adsorvato e o adsorvente, podendo ser na ordem de dezenas de Kcal mol^{-1} . Devido a grande energia de ligação a adsorção química é mais forte e mais estável do que a adsorção física. Com isso, geralmente apenas uma camada de adsorvato pode ser adsorvida. Este processo é irreversível, tendo um alto calor de adsorção, e devido à entalpia positiva este processo é endotérmico (INGLEZAKIS; POULOPOULOS, 2006).

3.3.2 Adsorção Física

Quando a interação entre corante e superfície sólida é envolvida por forças físicas como Van der Waals ou eletrostáticas, a adsorção é física ou fisissorção. Neste tipo de interação o calor de adsorção é baixo, devido às moléculas estarem fracamente ligadas à superfície, sendo geralmente na ordem de poucos quilojoules. Devido às interações de Van der Waals serem fracas formam-se várias camadas de adsorvato sobre o adsorvente, este número de camadas cresce com o aumento da

concentração do adsorvato, e o número de camadas é delimitado pelo tamanho dos poros do adsorvente, este processo é sempre exotérmico (DE CARVALHO, 2010).

3.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção descreve a velocidade com que as moléculas de adsorvato são adsorvidas, essa velocidade dependendo das características físico-químicas do adsorvato, do adsorvente e da solução (SCHIMMEL, 2008).

Os modelos cinéticos são equações matemáticas utilizadas para descrever a adsorção de solutos por sólidos, permitindo um maior conhecimento sobre o processo de adsorção.

A cinética de adsorção é usualmente descrita pelos modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem e de difusão intrapartícula para a maioria dos sistemas adsorvente-adsorvato (WEBER; MORRIS, 1963).

A análise simples da cinética de adsorção e o modelo de pseudo 1ª ordem, representado pela equação a seguir:

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

Em que K_1 é a constante da taxa de adsorção, e q_e e q_t representam a quantidade adsorvida de corante no equilíbrio e no instante de tempo t (HAMEED *et al*, 2007).

Já o modelo cinético de pseudo 2ª ordem é descrito pela seguinte equação:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_2 - q_t)^2 \quad (2)$$

Em que K_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudo 2ª ordem, q_2 é a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio, e q_t é a quantidade adsorvida no instante t (HAMEED *et al*, 2007).

3.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção representam uma relação de equilíbrio entre a concentração de um componente na fase fluida e sua concentração nas partículas adsorventes, em determinada temperatura. Os estudos sobre adsorção são comumente representados por uma isoterma de adsorção (MACCABE *et al*, 2001).

O estudo do equilíbrio químico procura demonstrar a capacidade do adsorvente, e descreve a isoterma de adsorção como constante, onde os valores obtidos demonstram as propriedades da superfície do adsorvente e a sua afinidade (DE CARVALHO, 2010).

3.5.1 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é um modelo empírico, porém este modelo não prevê a saturação dos sítios, devido a isso, este modelo só é válido se utilizado na faixa de concentração em que os parâmetros foram ajustados (SCHIMMEL, 2008).

O modelo de Freundlich pode ser derivado teoricamente considerando-se o decréscimo de energia de adsorção com o aumento da superfície coberta pelo soluto, isso se deve a heterogeneidade da superfície (DIAS *et al*, 2001).

O modelo matemático de Freundlich é descrito pela seguinte equação matemática:

$$q_{eq} = K C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

Sendo, q_e quanto foi absorvido na fase sólida no equilíbrio, K_f a constante de Freundlich e $1/n$ representa se a adsorção é ou não favorável.

3.5.2 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é utilizada na descrição da adsorção de diversos compostos químicos. Ela é baseada supondo-se que a superfície de adsorção é homogênea, ou seja, a adsorção ocorre de forma constante independentemente da extensão da cobertura da superfície. A adsorção ocorre em sítios específicos, sem haver interação com as moléculas de soluto, havendo uma interação máxima quando uma camada monomolecular cobre a superfície do adsorvente (DIAS *et al*, 2001).

A utilização desta equação permite encontrar o valor da constante que relaciona a energia de ligação entre o composto e a fase coloidal, conseguindo deduzir a adsorção máxima que o adsorvente pode proporcionar (DIAS *et al*, 2001).

O modelo matemático da isoterma de Langmuir é expresso através da equação:

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (4)$$

Em que q_{max} que é a representação do número de sítios disponíveis por grama de adsorvente, q_e o quanto de soluto é adsorvido no equilíbrio e K_L é a constante de adsorção de Langmuir (SCHIMMEL, 2008).

3.6 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

A termodinâmica de adsorção é um estudo que consiste na determinação das grandezas ΔH^0 , ΔS^0 e ΔG^0 . Com a obtenção dessas grandezas é possível afirmar se o processo ocorre por meio espontâneo, endotérmico ou exotérmico. Ainda com o valor obtido nas análises em função da cobertura do adsorvato sobre o adsorvente, obtêm-se informações sobre a heterogeneidade do adsorvente (SCHIMMEL, 2008).

Os parâmetros como entropia e energia livre de Gibbs são considerados quando se determina a espontaneidade de uma reação, onde valores negativos para a energia livre de Gibbs indicam que o processo de adsorção é espontâneo.

A fórmula matemática que expressa a constante de equilíbrio é descrita pela equação:

$$K_d = \frac{C_o - C_{eq}}{C_{eq}} \cdot \frac{V}{m_c} \quad (5)$$

Sendo que C_{eq} refere-se a concentração de íons de corante no equilíbrio, C_o a concentração inicial em $mg L^{-1}$. Encontrando o valor da constante de equilíbrio de adsorção (K_d), pode-se determinar o valor da energia livre de Gibbs (ΔG^0), através da expressão (SCHIMMEL, 2008):

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (6)$$

Conhecidos os valores da constante de equilíbrio em diferentes temperaturas consegue-se construir um gráfico de ΔG^0 versus a temperatura, assim determinando valores de ΔH^0 e ΔS^0 , pela inclinação e interseção da reta com o eixo, conforme a equação 6 (SCHIMMEL, 2008):

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (7)$$

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 ADSORVENTE

O adsorvente foi uma amostra de palha obtida na cidade de Formosa do Sul, que está localizada na região oeste do estado de Santa Catarina. Após coletada, passou por um processo de lavagem para a retirada de impurezas e em seguida a amostra foi seca primeiramente com exposição direta ao sol, e posteriormente à sombra. Depois de completado o processo de secagem a amostra foi moída em moinho de facas e separada em diversos diâmetros granulométricos.

4.2 CURVAS DE CALIBRAÇÃO

Foram preparadas soluções com o corante vermelho reativo 4B, o qual foi doado pela empresa Texpal Química, nas concentrações de 10 a 100 mg L⁻¹, com intervalos de 10 mg L⁻¹ entre cada solução.

A concentração de corante na solução foi quantificada através da utilização da técnica de espectrofotometria UV-VIS, utilizando o comprimento de onda pré-determinado de 540 nm em cubeta de vidro.

Através dos dados de absorbância, possibilitou-se a quantificação do corante presente nas soluções, para gerar uma curva de calibração.

4.3 DETERMINAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DO ADSORVENTE

4.3.1 Fibras

Foi utilizado o método de SILVA *et al.* (2002), no qual inicialmente, pesaram-se 2 g de amostra seca e os colocaram em copo de 600 mL, próprio para ser adaptado ao digestor. Em seguida, adicionaram-se 100 mL de H₂SO₄ a 1,25%, fervente, à amostra e a colocaram no aparelho digestor. Ao final da digestão ácida, procedeu-se à filtração, fazendo-se lavagens sucessivas com água destilada fervente sobre o resíduo, até a neutralização do material. O material retido foi quantitativamente transferido para o copo de digestão, usando-se, para essa transferência, 100 mL da solução de NaOH a 1,25%, fervente, quando, então,

procedeu-se à digestão básica, seguindo-se os mesmos princípios da digestão ácida.

Após as hidrólises, o resíduo foi transferido, quantitativamente, com auxílio de uma pisseta com álcool, para o cadinho filtrante adaptado a um kitazato e este a uma bomba de vácuo. Em seguida, lavou-se o material com álcool (20 mL) e, posteriormente, com éter (10 mL), a fim de facilitar a secagem e eliminar compostos provenientes das digestões. Na sequência, fez-se a secagem dos cadinhos em estufa a 105 °C, e eles foram levados ao dessecador. A pesagem forneceu o peso do cadinho, da fibra bruta e dos minerais. Finalmente, fez-se a calcinação em mufla a 500 °C, durante 2 horas, quando toda a fibra foi oxidada, restando somente minerais insolúveis. A diferença de peso, antes e após a calcinação, forneceu o peso da fibra bruta da amostra.

4.3.2 Cinzas

O método descrito pelo Instituto Adolfo Lutz foi utilizado para a determinação de cinzas na amostra de palha de milho, neste método pesou-se entre 5 e 10 gramas de amostra. Esta então colocada em uma cápsula e posta na mufla a 550 °C até que as cinzas da amostra apresentassem uma coloração branca, podendo apresentar fracamente a coloração cinza, posteriormente tirou-se a amostra da mufla, aguardou-se até estabilizar a temperatura da cápsula com a temperatura ambiente, e fez-se a pesagem do conjunto cápsula mais amostra. A variação de peso da amostra indicou a porcentagem de cinzas (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada com a finalidade de determinar a estrutura superficial dos poros da palha de milho antes da palha de milho passar pelo processo de adsorção, o equipamento utilizado para essa análise foi da HITACHI, modelo 3000, pertencente a Central de Análises da UTFPR campus Pato Branco.

4.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA ENCONTRAR AS CONDIÇÕES ÓTIMAS DE ADSORÇÃO

Foi utilizado um planejamento fatorial 2^2 do tipo completo com adição de pontos centrais, para avaliar os efeitos das variáveis experimentais granulometria e pH sobre a remoção do corante têxtil. Os dados obtidos com a realização deste planejamento experimental foram utilizados para determinar as condições maximizadas de adsorção.

Tabela 3 – Variáveis para o planejamento fatorial 2^2 .

Variáveis	Símbolo	Nível		
		- 1	0	1
Granulometria (mm)	A	0,5	1,25	2,00
pH	B	3,0	5,0	7,0

Para determinar a quantidade de corante adsorvido, foram colocados 50 mL de solução de corante com concentração de 100 mg L^{-1} em um frasco de Erlenmeyer com 1 grama de adsorvente a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e sob agitação de 125 rpm em Shaker de bancada por um determinado tempo, executando o experimento em duplicata.

A quantidade de corante adsorvido foi determinada através de espectroscopia UV-VIS, através da diferença entre a concentração do corante antes e depois da adsorção sob as condições pré-determinadas.

4.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção utilizando o corante vermelho reativo 4B teve sua determinação através da utilização de uma série de variáveis independentes, as quais tiveram significativa influência sobre o processo de adsorção por batelada.

Depois de encontrados o pH e a granulometria que demonstram maior influência no processo de adsorção do corante vermelho reativo 4B, através do planejamento fatorial, foram preparadas soluções de corante com concentração de 100 mg L^{-1} , as quais foram misturadas com 1 grama do adsorvente e postas para adsorver em shaker a uma temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e 125 rpm por tempos variados, desta forma obtendo a cinética do processo. Os procedimentos utilizados foram efetuados em duplicata.

Através de tempos pré-determinados, amostras foram retiradas e a concentração de corantes foi analisada através de análise por espectrofotômetro Uv-vis, assim através da diferença de absorvância antes e depois do processo de adsorção, pode-se criar um gráfico indicando a ocorrência da cinética do processo.

4.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Para determinação das isotermas de adsorção, foram preparadas amostras com concentração de 25, 50, 75 e 100 mg L⁻¹, com volume de 50 mL em frascos Erlenmeyer, e com a utilização do pH igual a 3 e de granulometria menor do que 0,5 mm, e uma massa do adsorvente de 1 grama e temperatura de 30 °C, as amostras foram colocadas sob agitação de 125 rpm.

Depois de determinados o equilíbrio pela cinética de adsorção, amostras de cada frasco foram retiradas, e quantificadas por análise em espectrômetro Uv-vis.

Os resultados obtidos foram ajustados às isotermas de Freundlich e Langmuir.

4.7 PARAMETROS TERMODINÂMICOS

A determinação dos parâmetros termodinâmicos como a energia livre de Gibbs, variação de entalpia e a variação da entropia, é de fundamental importância para poder avaliar a temperatura a ser utilizada, se o processo ocorre de forma espontânea, endotérmica ou exotérmica, ainda conseguindo informações sobre a heterogeneidade do adsorvente.

Com a aplicação da granulometria menor do que 0,5 mm, pH igual a 3, agitação de 125 rpm, e com a utilização de 1 grama de adsorvente, foram realizados estudos utilizando as temperaturas de 30, 35, 40, 45 e 50 °C, com a aplicação de três concentrações diferentes de corante, sendo elas 50, 75 e 100 mg L⁻¹, os resultados obtidos em duplicata, foram ajustados as fórmulas anteriormente indicadas, assim descrevendo a termodinâmica do processo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DETERMINAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DO ADSORVENTE

Para caracterização do adsorvente foi avaliada algumas características físico-químicas da palha de milho, os resultados obtidos estão explicitados na Tabela 4.

Tabela 4 - Características Físico-químicas da palha de milho utilizada como adsorvente.

Parâmetros	Resultados (%)
Cinzas	1,99 ± 0,05
Fibra bruta	57,41 ± 1,54

O valor obtido para a porcentagem de cinzas da amostra é similar ao encontrado nos estudos de VIERA *et al.* (2012), que obteve um valor de 2,12%, SALAZAR *et al.* (2005), obteve um valor de 1,52%, e CASTRO *et al.* (2007), que encontrou um valor de 2,10%.

A comparação para os valores de fibra diferencia de outros autores, aonde VIERA *et al.* (2012), obteve uma porcentagem de 34,82%, e CASTRO *et al.* (2007), encontrou um valor de 35,75%.

Na micrografia da Figura 2 é possível observar os sítios de adsorção da palha de milho, local aonde durante o processo de adsorção as moléculas do corante irão se ligar.

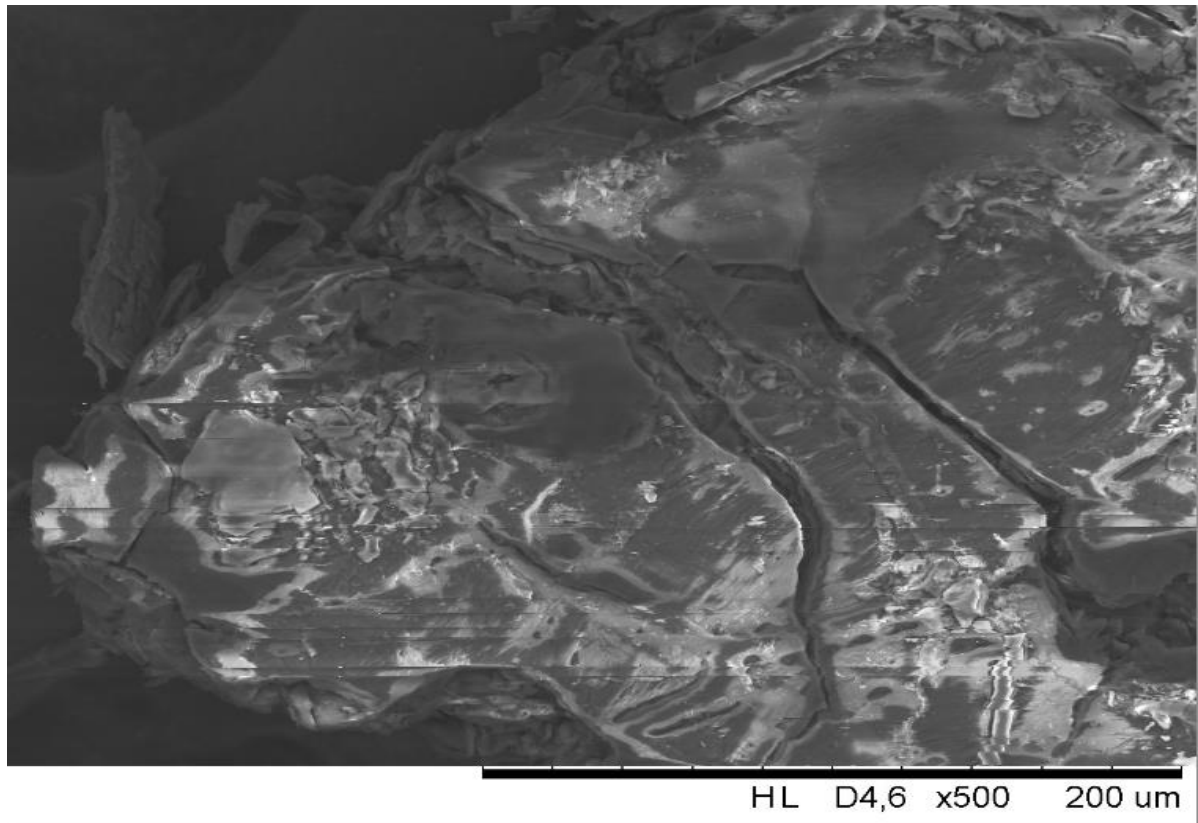


Figura 2 – Microscopia eletrônica de varredura de palha de milho.

Segundo DIENESBERG (2012), as irregularidades na microestrutura das partículas do adsorvente indicam poros, e se eles forem menores e em maior quantidade, há um aumento na área superficial, o que implica em uma maior disponibilidade de área para que ocorra o processo de adsorção.

5.2 CURVA DE CALIBRAÇÃO

Por meio dos resultados obtidos por espectrofotometria de 10 soluções preparadas com concentrações entre 10 mg L^{-1} e 100 mg L^{-1} com variação de 10 mg L^{-1} entre cada solução, pode-se obter uma curva resposta, além de uma equação da reta, utilizada para calcular posteriormente a concentração de corante após o processo de adsorção. O gráfico de calibração e a equação da reta estão dispostos na Figura 3.

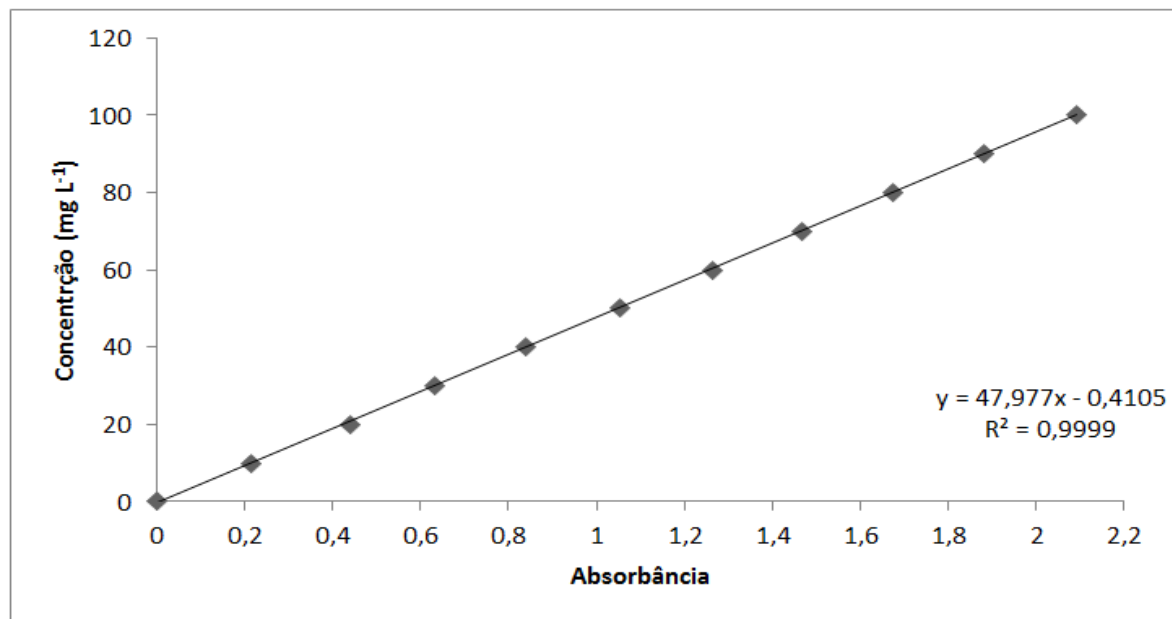


Figura 3 – Gráfico de calibração e equação da reta para adsorção do corante vermelho reativo 4B.

5.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Com a utilização de um planejamento experimental, utilizando as variáveis, pH e granulometria, verifica-se a influência destas variáveis no processo de adsorção do corante vermelho reativo 4B, os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 5.

Tabela 5 – Estimativas dos efeitos e suas respectivas interações.

Fatores	Efeitos	Erro Padrão	t _{Calculado}	p-valor	Intervalo de confiança 95%
					L Inferior L Superior
Média	21,8582	4,54986	4,80415	0,017168	7,3785 36,33792
pH (1)	-32,1852	12,03780	-2,67368	0,075454	-70,4948 6,12448
Granulometria (2)	-9,0994	12,03780	-0,75590	0,504648	-47,4090 29,21031
(1)x(2)	0,7214	12,03780	0,05993	0,955980	-37,5882 39,03109

Com os resultados obtidos, observa-se que as duas variáveis utilizadas (pH e granulometria), não apresentam um grau significativo de influência no processo de adsorção. Os valores negativos para os efeitos de pH e granulometria dispostos na Tabela 5, indicam que quanto menor for o pH e a granulometria utilizadas no

processo de adsorção, mais significativa será a resposta obtida. Então o pH de 3 e a granulometria menor do que 0,5 mm demonstraram maior relevância, com isso estes valores foram utilizados nos estudos posteriores.

Cada uma das variáveis utilizadas no processo exerce um grau de influência na adsorção do corante vermelho reativo 4B. Como se pode observar na Figura 4, que representa graficamente uma resposta de superfície entre granulometria e pH, obtendo como resposta a porcentagem de corante adsorvido.

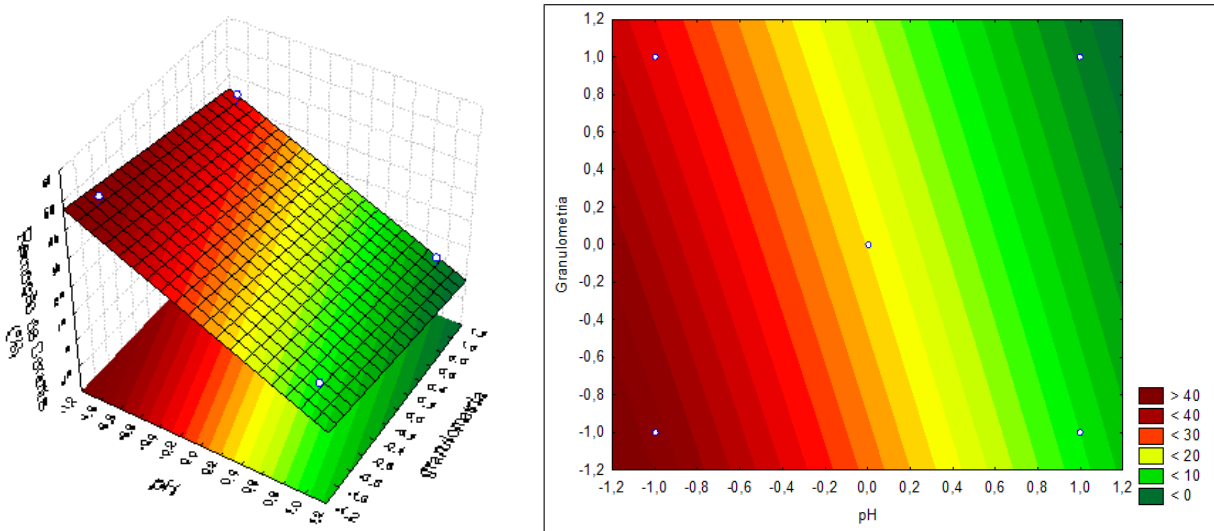


Figura 4 - Gráfico de resposta da influência na porcentagem de adsorção, utilizando as variáveis pH e granulometria.

Observando os resultados obtidos nota-se que com menores valores de pH e granulometria, o adsorvente tende a ter maior capacidade de adsorção de corante, porém as variáveis utilizadas não tiveram significância estatística.

Era previsível que com menores granulometrias a quantidade de corante adsorvido fosse maior, pois diminuindo a granulometria aumenta-se a área superficial da palha de milho, conseqüentemente aumentando o número de poros disponíveis para adsorção, desta forma aumentando a quantidade de corante adsorvido.

Isso ocorre, pois a maioria dos adsorventes naturais contém cargas negativas de celulose que repelem os corantes aniônicos. As fibras celulósicas assumem cargas negativas quando imersas em água, tendo o efeito de repelir os íons. O eletrólito reduz ou extingue essa carga da fibra, assim facilitando a aproximação entre os íons do corante pelo adsorvente, para formação de pontes de hidrogênio ou

ligações não polares de Van der Waals. Quanto maior o número de cargas negativas do íon-corante, maior será a repulsão que a fibra irá exercer. Portanto estes adsorventes podem ser modificados em pH ácido, para que ocorra uma redução na repulsão dos íons (VASQUES *et al*, 2011). Essa redução na repulsão ocorre, pois reduzindo o pH da solução, ocorre a protonação de grupamentos da molécula, o qual é responsável pela geração de cargas positivas na superfície (CHAVES, 2009).

5.4 CINÉTICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

A cinética da reação de adsorção do corante vermelho reativo 4B foi realizada com propósito de obter o tempo que o processo de adsorção demora até alcançar a estabilidade, a cinética do processo de adsorção está demonstrada na Figura 5.

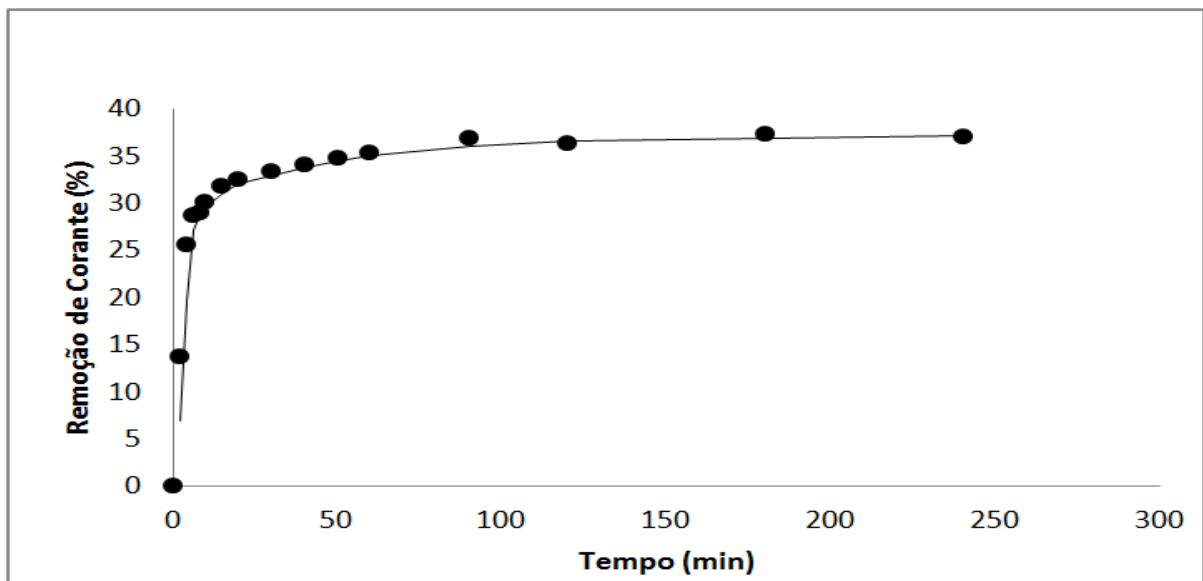


Figura 5 - Cinética do processo de adsorção do corante vermelho reativo 4B, sob temperatura de 30 °C, agitação de 125 rpm, pH 3 e granulometria menor que 0,5 mm.

Foi utilizada uma solução de corante com concentração de 100 mg L⁻¹, e um grama de adsorvente e observou-se que nos primeiros 4 minutos de adsorção foi removido 25,6% do corante, depois dos 4 minutos a adsorção ocorreu de forma mais lenta até alcançar a estabilidade e não promover mais a adsorção do corante, em torno dos 90 minutos, sendo removido 36,8% do corante. Demonstrando um potencial máximo de adsorção de corante de 4,93 mg de corante por grama de adsorvente utilizado.

Já nos estudos realizados por CELANTE *et al.* (2012), ao adsorver o corante azul de metileno em palha de milho, o processo de adsorção atingiu a estabilidade por volta dos 360 minutos, mostrando um processo mais lento em relação ao presente trabalho, porém mostrando uma eficiência de adsorção maior, conseguindo adsorver 10,40 mg de corante por grama de adsorvente.

ALMEIDA *et al.* (2014), conseguiu remover 1,5 mg do corante azul de metileno para cada grama de palha de milho verde utilizada como adsorvente, atingindo o pico de adsorção por volta dos 150 minutos, o que demonstra que a palha de milho seca tem maior potencial de adsorção.

No estudo realizado por SILVA *et al.* (2010), que utilizou pseudocaule de bananeira como adsorvente do corante reativo azul de remazol R, atingiu o equilíbrio em 60 minutos, removendo cerca de 3,0 mg de corante por grama de adsorvente, o que em comparação com o presente estudo, demonstra que diversos adsorventes naturais utilizados para a remoção de corantes reativos apresentam um potencial de adsorção satisfatório, utilizando adsorvente com baixo valor comercial, além de um baixo custo de preparo do adsorvente para o processo.

5.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Foram utilizados modelos matemáticos para modelar a adsorção do corante vermelho reativo 4B, sendo esses modelos, as isotermas de adsorção de Freundlich e Langmuir, as quais expressam a relação entre concentração do adsorbato e o grau de adsorção na superfície do adsorvente.

A Figura 6 demonstra os resultados obtidos ajustados com os modelos de Freundlich e Langmuir.

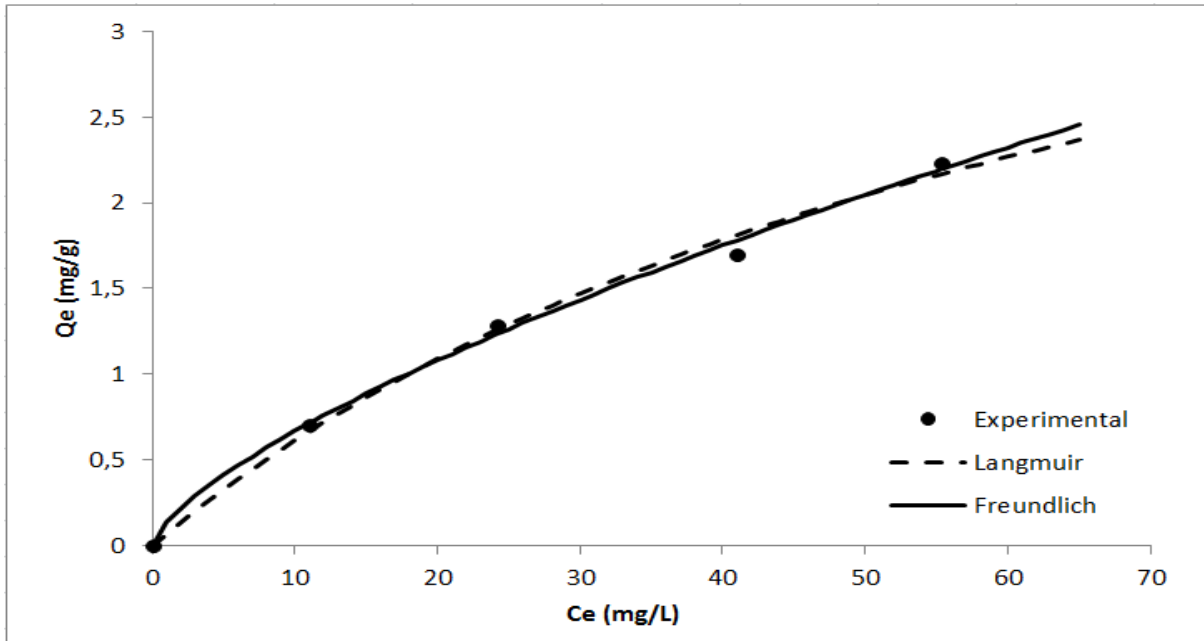


Figura 6 – Isotermas de adsorção de Freundlich e Langmuir para adsorção do corante vermelho reativo 4B, com palha de milho.

As Tabelas 6 e 7 apresentam respectivamente os valores obtidos para as isotermas de Freundlich e Langmuir.

Tabela 6 – Parâmetros encontrados para o modelo de isoterma de Freundlich para o processo de adsorção do corante vermelho reativo 4B com a utilização da palha de milho.

K_f	$1/n$	R^2
1,3649	0,6946	0,9956

Notas: (1) K_f é a constante de Freundlich, $1/n$ indica se a reação é favorável, e R^2 é o coeficiente de determinação.

Tabela 7 – Parâmetros encontrados para o modelo de isoterma de Langmuir para o processo de adsorção do corante vermelho reativo 4B com a utilização da palha de milho.

b ($L g^{-1}$)	$q_{máx}$ ($mg g^{-1}$)	R^2
0,0142	4,9270	0,9923

Notas: (1) b é o grau de afinidade, $q_{máx}$ é a capacidade máxima de adsorção, e R^2 é o coeficiente de determinação.

Analisando os valores obtidos para o R^2 , observa-se uma leve tendência do corante vermelho reativo 4B seguir o modelo de Freundlich, mas devido à diferença nos valores de R^2 ser muito baixa, não se pode tirar uma conclusão definitiva.

O valor de $1/n$ por estar entre 0 e 1, indica que o processo de adsorção é favorável ao modelo de Freundlich.

Segundo MIMURA *et al.* (2010), normalmente, as interações presentes na adsorção física também estão presentes quando ocorre adsorção química. Por isso, é mais adequado descrever o processo de adsorção como uma combinação desses dois tipos de interação.

Segundo SALAZAR *et al.* (2005), a palha de milho possui 14, 14% de lignina, sendo 5,35% lignina solúvel e 8,79% lignina insolúvel. Fato pelo qual a adsorção do corante vermelho reativo 4B se ajustou melhor ao modelo da isoterma de Freundlich.

5.6 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

Através da determinação dos parâmetros termodinâmicos é possível evidenciar alguns fatores envolvidos no processo de adsorção, como a espontaneidade da reação de adsorção, se ocorre de forma endotérmica ou exotérmica, e se a reação é viável com a variação da temperatura.

Os parâmetros termodinâmicos foram determinados através das equações e procedimentos descritos na seção 5.6, e os valores encontrados para energia livre de Gibbs e K_d^0 (constante de equilíbrio de adsorção) encontram-se explicitados na Tabela 8.

Tabela 8 - Valores da constante de equilíbrio de adsorção e energia livre de Gibbs, obtidos experimentalmente utilizando temperaturas variadas.

Temperatura (K)	K_d^0	ΔG^0 (KJ. mol ⁻¹)
303,15	21,897	-7,779
308,15	17,851	-7,384
313,15	15,583	-7,150
318,15	14,042	-6,989
323,15	19,520	-7,984

A obtenção de valores negativos para a energia livre de Gibbs indica que o processo de adsorção do corante vermelho reativo 4B ocorre de forma espontânea,

sendo um processo exotérmico e viável termodinamicamente utilizando temperaturas variadas.

Segundo GUILARDUCI *et al.* (2006), pelo processo de adsorção ocorrer de maneira exotérmica, com o aumento da temperatura, deve-se diminuir a quantidade de corante adsorvido. Pois ocorre um acréscimo de energia nas partículas do adsorbato, tornando a eficiência do processo de adsorção menor.

Tabela 9 – Valores experimentais encontrados para entalpia e entropia.

Grandeza	Valores (kJ mol ⁻¹)
ΔS°	-0,0063
ΔH°	-2,839

O valor negativo de entalpia, segundo MAGDALENA (2010) confirma a natureza exotérmica do processo de adsorção. E o valor negativo de entropia sugere uma redução na desordem das partículas do adsorbato durante o processo de adsorção.

Diferentes biosorventes apresentam variações na quantidade máxima de corante adsorvido, onde os estudos citados utilizam diferentes corantes vermelho reativos, e seguem modelos de adsorção diferentes, como está expresso na Tabela 10.

Tabela 10 - Comparativo de adsorção máxima entre diversos biosorventes.

Adsorvente	Adsorbato	$q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹)	Modelo
Mesocarpo de coco	Corante reativo vermelho de remazol	1,00	Freundlich
Serragem	Corante reativo vermelho de remazol	2,43	Langmuir
Bagaço de cana-de-açúcar	Corante vermelho reativo 5G	4,60	Freundlich
Edicarpo de coco	Corante reativo vermelho de remazol	2,13	Freundlich
Algas (<i>sargassum sp.</i>)	Corante reativo vermelho de remazol	2,81	Freundlich

Fonte: Adaptado de Monteiro, 2010 e Koroishi *et al.*, 2000.

Em comparação com o presente trabalho que obteve uma adsorção máxima de 4,93 mg de corante por grama de adsorvente, outros biosorventes mostram menor potencial de remoção de corantes vermelho reativo, porém como os corantes vermelho reativos utilizados nos estudos de comparação não são iguais ao corante utilizado neste estudo, não se consegue ter com exatidão o real potencial de adsorção do corante vermelho reativo 4B da palha de milho em comparação com outros biosorventes.

Comparando o processo de adsorção de diversos biosorventes utilizados na remoção de corantes vermelho reativo, observa-se uma tendência do processo de adsorção seguir o modelo da isoterma de Freundlich, devido à presença de lignina nestes adsorventes.

Assim como cita KOROISHI *et al.* (2010), por haver geralmente interações tanto físicas quanto químicas durante o processo de adsorção em biosorventes, os modelos de Freundlich e Langmuir quase se sobrepõe necessitando a utilização de uma faixa de concentração grande para verificar qual modelo se ajusta melhor.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A palha de milho demonstrou um potencial de adsorção satisfatório no processo de remoção do corante vermelho reativo 4B. Tornando-se uma alternativa para o tratamento de efluentes têxteis, devido ao seu baixo valor comercial, e por ser um produto abundante em todo o território nacional, sem a necessidade de tratamentos prévios para a sua utilização no processo de adsorção, pela sua utilização na forma *in natura*.

Segundo os estudos realizados, o processo de adsorção do corante vermelho reativo 4B pela palha de milho ocorre tanto por adsorção física, quanto por adsorção química, devido à presença de lignina solúvel na palha de milho que faz ligações com as moléculas do corante, dessa forma os modelos de isoterma de Freundlich e Langmuir quase foram sobrepostos. Porém é indicada pelos valores apresentados, uma tendência do processo de adsorção seguir preferencialmente o modelo de Freundlich.

O processo de adsorção ocorre de forma espontânea, exotérmica e com a redução da desordem das partículas do adsorbato com o passar do tempo, segundo os resultados experimentalmente para a energia livre de Gibbs, entalpia e entropia.

Assim, com o mapeamento dos resultados, consegue-se ter noção da forma como o processo de adsorção do corante vermelho reativo 4B ocorre na palha de milho, desta forma podendo viabilizar esse processo em escala industrial, como tratamento complementar para efluentes têxteis, a fim de atingir os padrões pré-estabelecidos pela legislação vigente.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, Edna; ASSALIN, Márcia R.; ROSA, Maria A.; DURÁN, Nelson. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Revista Química Nova**. 2004.

ALMEIDA, R. L.; MEILI, L.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO S. H. V. Estudo da adsorção do azul de metileno utilizando diversos resíduos agroindustriais como agente adsorvente. In: X ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO. 27-30 abr. 2014. Guarujá. Disponível em: <http://www.unifesp.br/home_diadema/eba2014/br/resumos/R0119-2.PDF>. Acesso em 24 jul. 2014.

ASPLAND, J. R. Reactive dyes and their application. **Textile Chemist and Colorist**. v. 24, n. 5, p. 31-36, mai. 1992.

ASSIS, Josiane C.; GORGULHO, Honória F.; MARTELLI Patrícia B.; Estudo em fluxo da adsorção de Cu²⁺ por biossorventes. In: 34^a REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 23., 2011, Rio de Janeiro. Disponível em: <<http://sec.s bq.org.br/cdrom/34ra/resumos/T0540-1.pdf>>. Acesso em 23 jul. 2014.

BALDISSARELLI, Vanessa Z. **Estudo da adsorção do corante reativo preto 5 sobre carvão ativado: caracterização do adsorvente e determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos**. 2003. 26f. (mestrado em química) – Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2003.

CASTRO FILHO, M. A.; BARBOSA, M. A. A. F.; OLIVEIRA, R. L.; BAGALDO, A. R.; GASTAL, D. W. Valor nutritivo da palha de milho verde para bovinos. **Revista brasileira de saúde e produção animal**. v. 8, n. 2, p. 112-121, 2007.

CELANTE, Gisele; MILESKI, Jocasta; PARDINHO, Renan B.; DRAGUNSKI, Douglas C.; CAETANO, Josiane; **Palha de milho utilizada como adsorvente do corante azul de metileno**. XIX Encontro de Química da Região Sul. Tubarão, nov. 2012.

CHAVES, José A. P. **Adsorção de corantes têxteis sobre quitosana: Condições, modelagem e otimização**. 2009. 96f. (doutorado em química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira**. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/13_07_09_09_04_53_boletim_graos_junho__2013.pdf> Acesso em: 14 de jan. 2014.

DALLAGO, Rogério M.; SMANIOTTO Alessandra; OLIVEIRA, Luiz C.A.; Resíduos sólidos de curtumes como adsorvente para a remoção de corantes em meio aquoso. **Revista Química Nova**. v. 28, n. 3, jun. 2005.

DA SILVA, Fabiana M.; SANTANA, Sirlane A. A.; BEZERRA, Cícero W. B.; SILVA, Hildo A. S. SILVA. Adsorção do corante têxtil azul de remazol r por pseudocaule da bananeira. **Caderno de Pesquisa**. v. 17, n. 3, set/dez. 2010.

DE AGUIAR, Mariana C.; RODRIGUES, Daisy C.; DE LUCENA, Sergio L. **Hidrólise enzimática de resíduos lignocelulósicos: produção de celulases por *aspergillus niger* e efeitos do pré-tratamento**. Unioeste, Toledo, 2003,

DE CARVALHO, Terezinha E M. **Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão**. 2010. 25f. (mestrado em ciências na área de tecnologia nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2010.

DIAS, Nivea M.P.; ALLEONI, Luís R.F.; CASAGRANDE, José C.; CAMARGO, Otávio A. Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácidos. **Revista Química Nova**, p 22. 2001.

FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO (FIESP) – ÚNICA (2013). Disponível em: <<http://www.fiesp.com.br/indices-pesquisas-e-publicacoes/safra-mundial-de-milho-2/>> Acesso em 26 de novembro de 2013.

FERREIRA, O. P. **Desenvolvimento de materiais porosos bidimensionais, à base de Al³⁺ e Mg²⁺ (Zn, Mg), para uso na remediação de efluentes de indústrias têxteis**. 2001. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

GALLON, Roger. **Modelagem e estimação de parâmetros da adsorção de corantes em carvão ativado**. 2011. 15f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos), - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2011.

GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B. Corantes têxteis. **Revista Química Nova**, p. 71-78. 2000.

GUILARDUCI, Viviane V. S.; MESQUITA, João P.; MARTELLI, Patrícia B.; GORGULHO, Honória F.; Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Revista química nova**. v.29, n. 6, nov./dez. 2006.

HAMEED, B.H., AHMAD, A.A., AZIZ, N. Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash. **Chemical Engineering Journal**, v. 133, n. 3, p. 195-203, set. 2007.

INGLEZAKIS, V.J.; POULOPOULOS, S.G. **Adsorption, ion exchange and catalysis – design of operations and environmental applications**. Amsterdam: Elsevier, 2006.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos Físico-Químicos para Análises de Alimentos**. 4 ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). – ÚNICA (2013). Disponível em: <<http://saladeimprensa.ibge.gov.br/noticias?view=noticia&id=1&busca=1&idnoticia=2499>> Acesso em 26 de novembro de 2013.

KIMURA, I. Y.; GONÇALVES JR., A. C.; STOLBERG, J.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana. **Ciência Tecnológica**, São Carlos, v. 9, n. 3, p. 51-57, set. 1999.

KIMURA, Irene Y. **Remoção de corantes reativos contendo grupos vinilsulfona e triazina por adsorção e coagulação/floculação com quitosana**. 2001. 72f. (doutorado em química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

KOROISHI, Érika T.; BONAN, Andréia A.; DE ANDRADE, Caroline B.; DA SILVA, Aracélis F.; DOS SANTOS, Washington L. F.; DA SILVA, Classius F. Determinação de isothermas de adsorção de corante têxtil em carvão ativo, serragem e algas marinhas arribadas. **Acta scientiarum**. p. 1186-1188, Universidade Estadual de Maringá, 2000.

KUNZ, Airton; PERALTA-ZAMORA, Patricio; DE MORAES, Sandra G.; DURÁN, Nelson. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Revista Química Nova**, p 78-86. 2002.

MAGDALENA, Carina P.; **Adsorção de corante reativo remazol vermelho RB de solução aquosa usando zeólita de cinzas de carvão e avaliação da toxicidade aguda com *daphnia similis***. 2010. 78 f. Dissertação (Mestrado em ciências na área de tecnologia nuclear) – Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, São Paulo, 2010.

McCABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 6. ed. McGraw Hill International., 2001.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E ABASTECIMENTO (MAPA). **Milho**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/milho>> Acesso em 3 de fev. 2014.

MINURA, Aparecida M. S.; SALES, Janilson R. C.; PINHEIRO, Paulo C.; Atividades Experimentais Simples Envolvendo Adsorção Sobre Carvão. **Revista Química Nova**. v. 32, n. 1, jul. 2010.

MONTEIRO, Mônica S.; **Mesocarpo de coco verde e pó de serragem de tatajuba como adsorventes em meio aquoso**. 2010. Dissertação (Mestrado em química) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2010.

PAES Maria C D. **Aspectos físicos, químicos e tecnológicos do grão do milho**. Sete Lagoas: EMBRAPA, 2006. 2 p.

PROJETO FEUP. **Tratamento de efluentes na indústria têxtil por adsorção em materiais de baixo custo**. Faculdade de engenharia da universidade do Porto: Porto, 2010.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Tecnologia Biorresoruce** . v. 77, p. 247–255, mai. 2001.

RUTHVEN, D.M. Fundamentals of adsorption equilibrium and kinetics in microporous solids. **Molecular sieves, science and technology – adsorption and diffusion**. Berlin, v. 7, abr. 2008.

SALAZAR, R. F. S.; SILVA, G. L. P.; SILVA, L. C. P.; **Estudo da composição da palha de milho para posterior utilização como suporte na preparação de compósitos**. FAENQUIL, Lorena, 2005.

SCHIMMEL, D. **Adsorção dos corantes reativos azul 5g e azul turquesa em carvão ativado comercial**. 2008. 21f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

SILVA, Dirceu. J.; QUEIROZ, Augusto. C. **Análise de alimentos: métodos químicos e biológicos**. 3. Ed. Viçosa: UFV, 2002.

VASQUES, Andressa. V; SOUZA, Selene M. A.; WEISSENBERG, Letícia; SOUZA, Antônio A. U.; VALLE, Alexandre B.; Adsorção dos corantes RO16, RR2 e RR141 utilizando lodo residual da indústria têxtil. **Engenharia sanitária e ambiental**. V. 16, n. 3, jul/set. 2011.

VIEIRA, R.C.; ANTUNES, D.P.C.; BISPO, V.G.; BARBOSA, R.Q.; SILVA, M.C.S.; ALMEIDA, R.M.R.G. Caracterização físico-química da palha de milho e sabugo. In: ENCONTRO NACIONAL DE TECNOLOGIA QUÍMICA. 26 ago. 2012. Maceió, Disponível em: <<http://www.abq.org.br/entequi/2012/trabalhos/50/50-476-13695.html>>. Acesso em 23 de jun. 2014.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of Sanitary Engineering**. v. 89, p. 31-60, 1963.

ZANONI, M.V.B.; CORDEIRO, Patrícia A. O descarte dos corantes têxteis. **Ciência hoje**. São Paulo, v. 29, n. 174, p. 61-68, ago. 2001.