

# **ESTUDO CINÉTICO DA ADSORÇÃO DO CORANTE INDIGO BLUE (2,2'- BIS - 2,3 - DIIDRO - 3 - OXOINDOLILIDENO) EM FIBRAS DE CASCA DE COCO VERDE (COCOS NUCIFERA L)**

Lívia Fiorotto Zeferino<sup>1</sup>, Patrícia Antonio de Menezes Freitas<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Aluno de Iniciação Científica da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT);

<sup>2</sup>Professor da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT).

**Resumo.** O reagente Indigo Blue (2,2'- bis - 2,3 - diidro - 3 - oxoindolilideno) é um corante natural de origem vegetal e pode ser determinado por espectrofotometria. Estudos de adsorção do corante em matrizes de casca de coco verde foram efetuados em diferentes temperaturas. A partir do estudo cinético foi encontrado o tempo adequado de contato do sistema para uma adsorção máxima e permitiu-se a aplicação de três modelos cinéticos simplificados: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, obtendo para a concentração de  $4,03 \times 10^{-5}$  o valor de massa máxima adsorvida por grama de fibra ( $q_{max,calc}$ ) igual a  $6,01 \times 10^{-4} \text{ g g}^{-1}$  e  $8,65 \times 10^{-4} \text{ g g}^{-1}$  a (10 e 40) °C respectivamente. Diferentes modelos de isotermas de adsorção foram aplicados: Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich e os resultados discutidos.

## **Introdução**

Considerando o descarte excessivo de cascas de coco em aterros e que milhares de litros de efluentes são despejados diariamente em rios por indústrias têxteis, estudos para o reaproveitamento desse material foram realizados, a fim de utilizá-lo como um bioadsorvente para a remoção de Indigo Blue, corante da indústria têxtil.

O interesse no potencial poluidor que envolve os corantes têxteis está relacionado ao alto grau de toxicidade dos mesmos. O impacto ambiental provocado pelo setor é devido à geração de um volume significativo de efluentes líquidos, que descartados sem tratamento provocam uma degradação ambiental considerável. Esses efluentes contêm alto teor de corantes e compostos orgânicos que causam sérios problemas de poluição à vida aquática em lagos, rios e mares, sendo que a remoção é dificultada pela instabilidade dos efluentes à luz, ao calor e ao fato de não serem biologicamente degradáveis. Assim, métodos apropriados à remoção da cor das águas de rejeito têm sido estudados.

O presente trabalho consiste no estudo da interação entre o corante Indigo Blue, presente em efluentes da indústria têxtil, em um biomaterial. Trata de avaliar o comportamento de fibras de coco verde frente à adsorção do Indigo Blue.

Têm-se como objetivos específicos:

- a) o condicionamento da fibra de coco verde a partir da casca;
- b) o estudo das características espectrais do corante Indigo Blue (IB), em meio ácido;
- c) estudar a cinética da adsorção do corante Indigo Blue na fibra de coco e a aplicação dos modelos cinéticos;
- d) determinar a massa máxima de Indigo retida por grama de material, por meio do estudo das isotermas de adsorção;

### **A casca de coco verde**

Prieto et al. (2010) estudaram a adsorção do corante Indigo Blue em fibra de casca de coco verde a 25°C. Os dados experimentais ajustaram-se ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Foi observado que à medida que a concentração inicial de Indigo aumentou

de  $1 \times 10^{-5}$  para  $4 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> houve um aumento proporcional da massa máxima adsorvida de Indigo por grama de fibra ( $q_{max,calc}$ ) não ultrapassando  $1 \times 10^{-3}$  g g<sup>-1</sup>.

### Modelos Cinéticos

Os modelos cinéticos são representados por equações matemáticas usadas para descrever o perfil de adsorção de solutos por sólidos, o que permite conhecer mais sobre o processo de adsorção.

Na Tabela 1 estão apresentados os modelos cinéticos e uma breve descrição do comportamento adsortivo característico.

Tabela 1. Modelos cinéticos.

Modelos	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem	Difusão intrapartícula
Equação	$\log(q_{max} - q_t) = \log q_{max,calc} - \frac{K_1}{2,303} \times t$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \times q_{máx,calc}^2} + \frac{1}{q_{máx,calc}} \times t$	$q_t = K_p \times t^{1/2}$
Características	Adsorção pela ocupação de um sítio ativo do adsorvente.	Adsorbato ocupa adsorvente por dois sítios ativos.	Adsorbato passa pelos poros do adsorvente.
Referências	(Yenner et al. 2006)	(Blanchard e colaboradores 1984)	(Annadurai et al., 2002)

### Isotermas de Adsorção

Na Tabela 2 são relacionados os modelos de isotermas de adsorção aplicados aos dados experimentais do presente trabalho.

Tabela 2. Isotermas de adsorção.

Modelos	Langmuir	Freundlich	Dubinin-Radushkevich
Equação	$m_{ads} = \frac{m_{máx}^{máx} \times K_L \times C_{eq}}{1 + K_L \times C_{eq}}$	$m_{ads} = K_F \times C_{eq}^{1/n}$	$C_{ads} = K_{DR} \times e^{(-B \times \varepsilon^2)}$
Características	Adsorção em sítios específicos e homogêneos do adsorvente.	Heterogeneidade da superfície do adsorvente adsorção em multicamadas.	Estabelece parâmetros para caracterização de uma adsorção física ou química.
Referências	(Langmuir, 1918)	(Freundlich, 1916)	(Dubinin-Radushkevich, 1947)

## **Material e Métodos**

### Materiais e reagentes

Todos os reagentes utilizados são de grau analítico de empresa Sigma Aldrich e para o preparo das soluções foi utilizada água desionizada em sistema de purificação do tipo Milli-Q.

A fibra de coco verde foi utilizada como adsorvente.

Soluções estoque de Indigo Blue foram preparadas pela dissolução de aproximadamente 0,1 g do corante, em contato com 3,5 mL de solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado, sob aquecimento, a uma temperatura de 80°C, por 1 hora. Em seguida, as soluções foram armazenadas em frasco âmbar e em geladeira para evitar a degradação (Morita, 2007).

### Metodologia

O coco verde foi lavado em água corrente, e extraiu-se a água de coco. Que foi utilizada no projeto orientado pela Profa. Dra. Antonia Miwa Iguti do EQA. Na sequência, retirou-se toda a polpa com auxílio de uma cunha. A casca, já sem a polpa, foi prensada em um moinho de rolos dentados, ocorrendo a quebra parcial da fase sólida. Para a transformação, sob a forma de fibra, passou-se a casca pelo moinho de martelos e a mesma foi colocada em estufa a 105°C, por um período de aproximadamente oito horas. Por fim, a fibra foi fracionada em moinho de facas para a padronização do tamanho da partícula.

A partir de uma solução de Indigo Blue ( $262,27 \text{ g mol}^{-1}$ ) estoque, prepararam-se soluções de diferentes concentrações da ordem de  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , em balão volumétrico de 10,0 mL, e em meio de ácido sulfúrico 3,5% (v/v).

Os espectros de absorção do corante foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro UV/Vis Varian modelo Carry 50 e cubetas de quartzo com caminho óptico de 1,00 cm da Hellma. Construiu-se a curva analítica do corante, em pH 1, utilizando diferentes concentrações de soluções de Indigo Blue. Leituras de absorbância em 612 nm foram efetuadas para as soluções em diferentes concentrações ( $3,77 \times 10^{-6}$ ;  $4,78 \times 10^{-6}$ ;  $9,82 \times 10^{-6}$ ;  $2,00 \times 10^{-5}$ ;  $3,02 \times 10^{-5}$ ;  $4,03 \times 10^{-5}$  e  $5,05 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ).

Os estudos do equilíbrio e da cinética de adsorção do Indigo Blue, em fibra de coco, foram realizados com agitação orbital constante (Marconi modelo MA140CFT), tubos de centrífuga de polietileno com capacidade de 50 mL da Falcon®, e a fim de separar o sobrenadante da fase sólida foi utilizado uma centrífuga da marca FANEM modelo 206-R. Uma massa fixa da fase sólida (0,1 g) foi colocada em contato com soluções de Indigo Blue ( $2,00$ ,  $3,02$  e  $4,03$ )  $\times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , sob agitação constante, pH 1, em diferentes temperaturas ( $10$  e  $40$ )  $\pm 1^\circ\text{C}$ . A quantidade de Indigo Blue imobilizado na fase sólida foi determinada por diferença entre as concentrações inicial e a restante no sobrenadante. Os dados experimentais obtidos foram avaliados e serão discutidos posteriormente.

## **Resultados e Discussão**

### Características espetrais do indigo blue em pH 1

Considerando que o Indigo Blue apresenta absorção molecular a espectrofotometria pode ser utilizada para estudar a adsorção na superfície da fibra da casca do coco verde. Tal determinação baseia-se na comparação entre as concentrações de Indigo, antes e após o contato sob agitação constante com a fibra.

Para este estudo deve-se, então, conhecer previamente as características espetrais do Indigo no meio reacional. Uma vez conhecidas estas características (região espectral de absorção e comprimento de onda analítico), a curva analítica do Indigo deve ser determinada. O espectro de absorção do Indigo  $4,03 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , foi registrado em pH 1 e o máximo de absorção ocorre em 612 nm.

### Obtenção da curva analítica do Indigo Blue

A Figura 1 (a) apresenta os espectros de absorção de soluções de Indigo Blue em diferentes concentrações, pH 1 e a Figura 1 (b) apresenta a curva analítica com valores de absorbância medidos em 612 nm. Observa-se uma faixa de linearidade (lei de *Beer*) para a absorbância em função da concentração do corante na faixa de  $(0,403 \text{ a } 5,05) \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

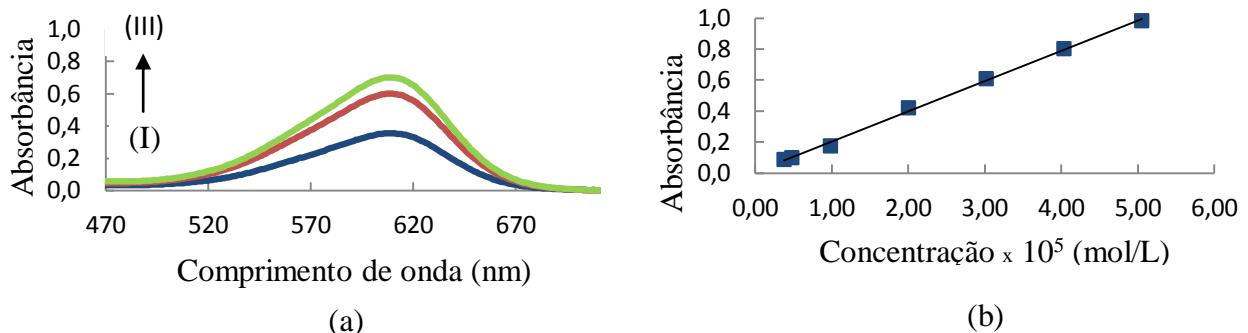


Figura 1. (a) Espectros de absorção do corante em pH 1,  $[IB] =$  (I)  $2,00 \times 10^{-5}$ ; (II)  $3,02 \times 10^{-5}$ ; (III)  $4,03 \times 10^{-5}$  (mol L<sup>-1</sup>). (b) Curva analítica do Indigo Blue, em pH 1,  $\lambda$  analítico = 612 nm.

A equação 1 representa a correlação entre absorbância e a concentração de Indigo Blue representado a seguir:  $A = 19571 \times C_{\text{Indigo}} + 0,0077$  (1)

O coeficiente linear da reta é (0,0077) e o coeficiente angular, que corresponde à absorvidade molar do Indigo Blue, é (19571) L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>. O coeficiente de correlação encontrado foi 0,9981.

#### Estudo cinético do sistema indigo blue/fibra em pH 1

Ao colocar a fibra em contato com o corante sob agitação constante, durante certo intervalo de tempo (10, 15, 20, 30, 60 e 120) minutos, observou-se que a absorbância do centrifugado dessas misturas diminui em relação à absorbância no instante da mistura, o que permite concluir que ocorre a adsorção na fase sólida. A diferença entre a concentração inicial de Indigo Blue e a obtida no sobrenadante, após a adsorção, fornece a quantidade de corante adsorvida.

O estudo sobre a influência do tempo de contato entre o adsorvente e o adsorbato foi realizado visando obter o tempo de “agitação ótimo” para o contato do corante (fase líquida) com a fibra (fase sólida).

A cinética de adsorção é determinada para estabelecer o tempo de contato ideal entre o adsorvente e o adsorbato. Esse estudo proporciona a informação necessária para o planejamento de sistemas em escala piloto e industrial.

Para o estudo cinético da adsorção de Ingigo Blue em fibra trabalhou-se com diferentes concentrações de Indigo variando de ( $2,00 \times 10^{-5}$ ;  $3,02 \times 10^{-5}$  e  $4,03 \times 10^{-5}$ ) mol L<sup>-1</sup>, em pH 1, com uma massa conhecida de casca de coco (0,1 g), em diferentes temperaturas (10 e 40)  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

A Figura 3 mostra a variação da massa adsorvida de corante por grama do adsorvente em função do tempo. Observa-se claramente a variação da quantidade (g) de Indigo Blue adsorvida por grama de fibra em função do tempo. Tem-se um acréscimo muito rápido da massa adsorvida de IB em fibra durante os primeiros 10 minutos. Além disso, adsorção máxima que se refere a um valor mínimo de absorbância corresponde a um tempo de contato Indigo/fibra inferior a 1 hora para o sistema atingir a saturação. Também se observou que com o passar do tempo, a absorbância tende a ser constante, o que permite encontrar o tempo em que o sistema adsorvente/adsorbato atinge o equilíbrio. A Figura 3 (a) e 3 (b) apresentam a adsorção do Indigo Blue ( $2,00 \times 10^{-5}$ ,  $3,02 \times 10^{-5}$  e  $4,03 \times 10^{-5}$ ) mol L<sup>-1</sup> em diferentes temperaturas (10 e 40)  $\pm 1^\circ\text{C}$ , respectivamente.

A Tabela 3 apresenta as massas de Indigo Blue adsorvidas por grama de fibra, segundo a Figura 3.

Tabela 3. Valores de massa máxima adsorvida do corante por grama de fibra em diferentes temperaturas,  $(10 \text{ e } 40) \pm 1^\circ\text{C}$ .

$C_0 (\text{mol L}^{-1})$	$10^\circ\text{C}$		$40^\circ\text{C}$	
	$m_{\max} (\text{g g}^{-1})$	$m_{\max} (\text{g g}^{-1})$	$m_{\max} (\text{g g}^{-1})$	$m_{\max} (\text{g g}^{-1})$
$2,00 \times 10^{-5}$	$2,82 \times 10^{-4}$		$2,99 \times 10^{-4}$	
$3,02 \times 10^{-5}$		$5,05 \times 10^{-4}$		$5,30 \times 10^{-4}$
$4,03 \times 10^{-5}$		$6,25 \times 10^{-4}$		$8,36 \times 10^{-4}$

Em termos cinéticos observou-se que para a interação corante/fibra em pH 1 e 3,5% ácido (v/v) no período até 2 horas, o sistema atinge a saturação, evidenciando uma cinética rápida. Para a faixa de concentração de Indigo Blue estudada atinge-se o equilíbrio após 30 minutos.

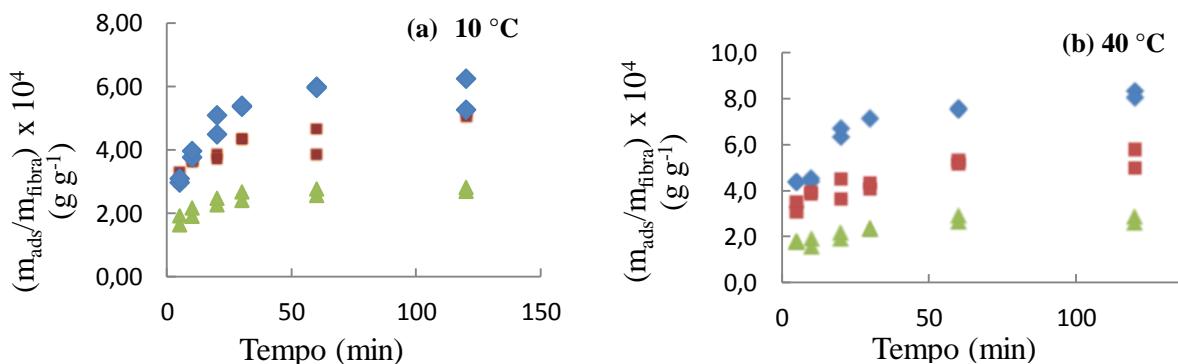


Figura 3: Variação de massa de Indigo adsorvida por grama de fibra em função do tempo, em diferentes temperaturas  $(10 \text{ e } 40) \pm 1^\circ\text{C}$ .  $[\text{Indigo}] = (2,00 \times 10^{-5}, 3,02 \times 10^{-5} \text{ e } 4,03 \times 10^{-5}) \text{ mol L}^{-1}$ ,  $m_{\text{fibra}} = 0,1 \text{ g}$  e pH 1.

#### Aplicação dos modelos cinéticos para Indigo/fibra, pH 1

Com a finalidade de conhecer algumas características sobre a cinética de adsorção do corante na fibra, os dados experimentais obtidos no estudo cinético foram aplicados a três modelos cinéticos: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.

A validação quantitativa requer que os coeficientes de correlação sejam comparados e pode ser verificada pelos gráficos lineares de cada equação referente ao respectivo modelo cinético.

Considerando o mecanismo de adsorção, os modelos cinéticos foram aplicados aos dados experimentais, para os sistemas Indigo Blue/fibra. Pode-se observar que para a validação desses modelos foram construídos os gráficos de  $\log (q_{\max} - q_t)$  vs  $t$  para o modelo de pseudo-primeira ordem,  $\frac{t}{q_t}$  vs  $t$  para o modelo de pseudo-segunda ordem e  $q_t$  vs  $t$  para a difusão intrapartícula, respectivamente. A avaliação dos resultados foi por meio da

comparação entre os coeficientes de correlação ( $r^2$ ). Considerando as concentrações de Indigo Blue (2,00; 3,02 e 4,03)  $\times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> em contato com a fibra às temperaturas de (10 e 40) °C, os parâmetros das regressões lineares empregando os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula e as curvas lineares obtidos estão apresentados nas Tabelas 4, 5, 6 e 7.

Tabela 4. Parâmetros das regressões lineares determinados empregando os vários modelos de cinética.

<b>Adsorvente / Adsorbato (0,1 g / 4,03 <math>\times 10^{-5}</math> mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>EQUAÇÃO</b>	<b><math>r^2</math></b>
<b>Pseudo-primeira ordem</b>		
10°C	$Y = -0,0193 X - 3,4353$	0,9798
40°C	$Y = -0,013 X - 3,3722$	0,8930
<b>Adsorvente / Adsorbato (0,1 g / 3,02 <math>\times 10^{-5}</math> mol L<sup>-1</sup>)</b>		
<b>Pseudo-primeira ordem</b>		
10°C	$Y = -0,0099 X - 3,6948$	0,9764
40°C	$Y = -0,0188 X - 3,5783$	0,8378
<b>Adsorvente / Adsorbato (0,1 g / 2,00 <math>\times 10^{-5}</math> mol L<sup>-1</sup>)</b>		
<b>Pseudo-primeira ordem</b>		
10°C	$Y = -0,0172 X - 3,9722$	0,7191
40°C	$Y = -0,0123 X - 3,8486$	0,9398

A Tabela 4 nos revela que a equação de pseudo-primeira ordem não forneceu o melhor ajuste para o estudo da adsorção de Indigo Blue na fibra.

Os estudos cinéticos revelaram que a equação de pseudo-segunda ordem forneceu os melhores ajustes dos dados experimentais, para o sistema Indigo Blue/fibra às duas temperaturas estudadas. O mecanismo indicou que a velocidade de adsorção do Indigo Blue foi dependente da concentração de IB adsorvido na fibra e a concentração destes em equilíbrio (não adsorvido), para ambas as temperaturas.

As Tabelas 5 e 6 apresentam os valores experimentais ajustados ao modelo de pseudo-segunda ordem, onde  $k_2$  é constante cinética de pseudo-segunda ordem,  $q_{max,calc}$  é a massa máxima adsorvida e  $C_0$  concentração inicial de Indigo Blue, nas temperaturas de (10 e 40) °C.

Tabela 5. Parâmetros das regressões lineares determinadas empregando o modelo de pseudo-segunda ordem a 10°C.

$C_0$ (mol L <sup>-1</sup> )	$q_{max,calc}$ (g Indigo / g fibra)	$k_2 \times 10^3$ (min <sup>-1</sup> g fibra/g Indigo)	$r^2$
2,00 x 10 <sup>-5</sup>	2,83 x 10 <sup>-4</sup>	0,97	0,9912
3,02 x 10 <sup>-5</sup>	5,25 x 10 <sup>-4</sup>	0,30	0,9846
4,03 x 10 <sup>-5</sup>	6,01 x 10 <sup>-4</sup>	0,39	0,9953

Tabela 6. Parâmetros de das regressões lineares determinadas empregando o modelo de pseudo-segunda ordem a 40°C.

$C_0$ (mol L <sup>-1</sup> )	$q_{max,calc}$ (g Indigo / g fibra)	$k_2 \times 10^3$ (min <sup>-1</sup> g fibra/g Indigo)	$r^2$
2,00 x 10 <sup>-5</sup>	2,97 x 10 <sup>-4</sup>	0,60	0,9912
3,02 x 10 <sup>-5</sup>	5,61 x 10 <sup>-4</sup>	0,30	0,9858
4,03 x 10 <sup>-5</sup>	8,65 x 10 <sup>-4</sup>	0,16	0,9979

As Tabelas 5 e 6 apresentam os valores experimentais ajustados ao modelo de pseudo-segunda ordem onde  $k_2$  é constante cinética de pseudo-segunda ordem,  $q_{max,calc}$  é a massa máxima adsorvida por grama de adsorvente e  $C_0$  concentração inicial de Indigo Blue. Observa-se que os valores de  $q_{max,calc}$  (gIndigo/gfibra) apresentados nas Tabelas 5 e 6, foram concordantes com os dados experimentais de (g Indigo/g fibra) obtidos no estudo cinético e apresentados na Tabela 3, em função da concentração inicial do adsorbato ( $C_0 = 4,03 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>). Além disso, o ajuste perfeito ao modelo de pseudo-segunda ordem permite propor que a interação de cada molécula de Indigo com a superfície da fibra ocorre pela ocupação de dois sítios do biomaterial.

Na Tabela 7, estão apresentados os parâmetros das regressões lineares empregando o modelo de difusão intrapartícula. Observa-se que os dados experimentais referentes ao estudo da adsorção de Indigo Blue na fibra não se ajustaram a esse modelo ( $r^2 < 0,90$ ).

Tabela 7. Parâmetros das regressões lineares determinados empregando o modelo cinético de difusão intrapartícula.

<b>Adsorvente / Adsorbato (0,1 g / 4,03 × 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>EQUAÇÃO <i>Difusão intrapartícula</i></b>	<b>r<sup>2</sup></b>
10°C	Y = 5 × 10 <sup>-5</sup> X + 0,0002	0,9196
40°C	Y = 6 × 10 <sup>-5</sup> X + 0,0003	0,8613
<hr/>		
<b>Adsorvente / Adsorbato (0,1 g / 3,02 × 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>EQUAÇÃO <i>Difusão intrapartícula</i></b>	<b>r<sup>2</sup></b>
10°C	Y = 2 × 10 <sup>-5</sup> X + 0,0003	0,8388
40°C	Y = 3 × 10 <sup>-5</sup> X + 0,0003	0,8349
<hr/>		
<b>Adsorvente / Adsorbato (0,1 g / 2,00 × 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>EQUAÇÃO <i>Difusão intrapartícula</i></b>	<b>r<sup>2</sup></b>
10°C	Y = 2 × 10 <sup>-5</sup> X + 0,0002	0,7827
40°C	Y = 2 × 10 <sup>-1</sup> X + 0,3071	0,8870

#### Estudo das isotermas de adsorção do Indigo Blue em fibra

Definidas as melhores condições para o estudo da adsorção estabelecido (tempo de contato, faixa de concentração e comprimento de onda analítico), um número significativo de dados experimentais foi obtido variando-se a concentração inicial (analítica) do Indigo Blue. Aos conjuntos de dados, foram aplicados três modelos de isotermas de adsorção, Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R). Os três modelos apresentaram ajustes bastante favoráveis para o contato do Indigo Blue com a fibra. Os parâmetros empíricos foram, então, obtidos trabalhando-se numa faixa de concentração analítica de Indigo Blue variando de (0,403 a 5,05) × 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>.

Todos os parâmetros calculados a partir dos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) estão reunidos na Tabela 8 para as duas temperaturas estudadas, (10 e 40) ± 1°C.

Tabela 8. Parâmetros das equações de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) para a adsorção Indigo Blue em fibra de coco, em diferentes temperaturas de (10 e 40)  $\pm$  1°C.

<b>LANGMUIR</b>	<b>10°C</b>	<b>40°C</b>
$m_{\text{max ads}} / m_{\text{fibra}}$ (g g <sup>-1</sup> )	1,29 x 10 <sup>-2</sup>	8,93 x 10 <sup>-3</sup>
$K_L$ (L g <sup>-1</sup> )	61,44	105,8
<b>FREUNDLICH</b>	<b>10°C</b>	<b>40°C</b>
$K_F$ (mg g <sup>-1</sup> )	1,950	2,76
n	0,662	0,662
<b>DUBININ-RADUSHKEVICH</b>	<b>10°C</b>	<b>40°C</b>
$K_{DR}$ (mol g <sup>-1</sup> )	0,503	0,907
B (J <sup>2</sup> mol <sup>2</sup> )	-1,22 x 10 <sup>-8</sup>	-0,98 x 10 <sup>-8</sup>
E (kJ mol <sup>-1</sup> )	6,4	7,0

Foi observado que os parâmetros  $K_L$  obtidos são 61,44 e 105,8 L g<sup>-1</sup> para as temperaturas (10 e 40) °C, respectivamente. A Tabela 8 também apresenta os valores encontrados de  $m_{ads}^{\text{max}}$ , igual de 1,29 x 10<sup>-2</sup> g g<sup>-1</sup> para o sistema a 10°C e 8,93 x 10<sup>-3</sup> g g<sup>-1</sup> para 40°C.

A aplicação do modelo de Freundlich aos dados experimentais mostrou um excelente ajuste. Neste caso, obtém-se, além da constante de Freundlich, o parâmetro n que indica a heterogeneidade da superfície do adsorvente. Uma vez que o parâmetro n resultou um valor menor que 1 para os sistemas a 10°C ( $n = 0,662$ ) e 40°C ( $n = 0,662$ ), conclui-se a homogeneidade energética da superfície. O parâmetro n indica como estão distribuídos os sítios de adsorção quanto à sua energia. Se o parâmetro n é maior que 1, tem-se a indicação de que esses sítios são heterogêneos energeticamente. Caso todos os sítios tenham a mesma energia (sistema homogêneo), serão ocupados da mesma forma (Freitas, 2007).

A constante de Freundlich ( $K_F$ ) está relacionada com a energia média de adsorção, ou seja, analisando os resultados apresentados na Tabela 8, pode-se considerar que o Indigo Blue está mais fortemente ligado à fibra a 40°C (2,76) mg g<sup>-1</sup> do que a 10°C (1,95) mg g<sup>-1</sup>.

Também o modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R) foi aplicado com o intuito de diferenciar uma possível adsorção química ou física para os sistemas a (10 e 40) °C.

Com relação ao parâmetro B, considerado uma constante energética, observa-se da Tabela 8 que os valores obtidos têm a mesma ordem de grandeza.

A constante  $K_{DR}$  apresenta valores diferentes para os dois sistemas, sendo maior a 40°C (0,907) mol g<sup>-1</sup> do que a 10°C (0,503) mol g<sup>-1</sup>. Estes valores foram utilizados para calcular a energia média de adsorção (E), Tabela 8. Os valores encontrados são 6,4 kJ mol<sup>-1</sup> a 10°C e 7,0 kJ mol<sup>-1</sup> a 40°C. Estes resultados evidenciaram que a adsorção, para ambos os casos é física. Conforme estabelecido por Antonio (2003), quando a energia de adsorção encontra-se na faixa aproximada de 8 a 25 kJ mol<sup>-1</sup>, a adsorção é considerada física. Esta é caracterizada por forças de interação fracas tipo van der Waals entre o adsorbato e o adsorvente. Com relação à faixa de energia estabelecida para a adsorção química, tem-se que

as interações específicas (ligações covalentes) se caracterizam por energias elevadas, raramente menores que 40 kJ mol<sup>-1</sup>.

A partir dos parâmetros encontrados na Tabela 8,  $m_{ads}^{\max}$ ,  $K_L$  e  $K_{DR}$ , é possível notar que para o sistema Indigo/fibra a 40°C encontrou-se os maiores resultados quando comparado com o mesmo a 10°C. Observa-se que o valor da constante  $K_{DR}$  encontrado, para o sistema Indigo/fibra, a 40°C é o dobro do encontrado a 10°C. Quanto aos valores de encontrados de  $K_L$ , a 40°C é 85% maior do que a temperatura de 10°C.

Desta maneira observou-se que tanto o modelo de Langmuir como o de Freundlich e de D-R adequaram-se bem a 10°C e a 40°C, em toda a faixa estudada.

## Conclusões

É possível observar que a fibra de coco verde adsorve o corante Indigo Blue em diferentes temperaturas e em 30 minutos o sistema atingiu o equilíbrio.

Para examinar o mecanismo que controla o processo de adsorção, tais como transferência de massa na solução e possível interação química, vários modelos são empregados para interpretar os dados expostos. Uma boa correlação dos dados cinéticos revela o possível mecanismo de adsorção que obedece o modelo de pseudo-segunda ordem.

Com a finalidade de conhecer algumas características sobre a cinética de adsorção do Indigo Blue e a casca, os experimentais obtidos no estudo cinético, em diferentes temperaturas (10 e 40) ± 1°C foram aplicados a três modelos cinéticos.

Com a aplicação dos modelos de isotermas, é possível caracterizar a adsorção do sistema Indigo/fibra, como energeticamente homogênea e física.

## Referências Bibliográficas

- Annadurai, G., Juang, R-S., Lee, D.J. (2002) Use of cellulose – based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Material*. B92, 263-274
- Antonio, P. (2003) Adsorção de di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona em sílica-gel, Dissertação de Mestrado, IQ-USP, 80.
- Blanchard, G., Maunaye, M., Martim, G. (1984) removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water Research*. 18, 1501-1507.
- Dubinin, M.M. And Radushkevich, L.W.(1947) Compt. Rend. Acad. Science, URSS, v. 55, 327.
- Freitas, P.A.M.; (2007) Estudos de adsorção de di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona (DPKSH) em resinas Amberlite XAD-2 e XAD-7. Extração de íons cobre em fase sólida envolvendo a XAD-7 modificada com DPKSH, Tese de Doutorado, v. 1, (USP-IQ), 172.
- Freundlich, H., Z.(1906) Physik. Chem., v.57, 444.
- Langmuir, I. (1918) J. Am. Chem. Society, v. 40, 1361.
- Morita, T. (2007) Manual de soluções reagentes e solventes. 2º edição, 243.
- Prieto, W. H., Santana, I. A., Freitas, P. A. M., Anais do 18º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP, 16 a 19 de novembro de 2010, n.º 3691, 2010.
- Yener, J., Kopac, T., Dogu, G., Dogu, T. (2006) Adsorption of basic yellow 28 from aqueous solutions with clinoptilolite and amberlite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 294, 255-264.