

**UFRRJ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DISSERTAÇÃO

Desenvolvimento de materiais compósitos porosos de PE-g-MA/fibra de coco/quitosana e aplicação como materiais adsorventes na remoção de cromo (III).

Mauro Meliga Wysard Junior

2013



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

Desenvolvimento de materiais compósitos porosos de PE-g-MA/fibra de coco/quitosana e aplicação como materiais adsorventes na remoção de cromo (III).

MAURO MELIGA WYSARD JUNIOR

Sob a Orientação da Professora
Dilma Alves Costa

Co-orientação da Professora
Roberta Helena Mendonça

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Tecnologia de Polímeros.

**Seropédica, RJ
Julho de 2013 UFRRJ.**

FICHA CATALOGRÁFICA

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

MAURO MELIGA WYSARD JUNIOR

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências, no Programa de pós Graduação em Engenharia Química, área de Concentração em Tecnologia Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM ____/____/____

Prof^a Dr^a Dilma Alves Costa - Departamento de Engenharia Química/Instituto de Tecnologia/UFRRJ (Orientadora)

Prof^a Dr^a. Roberta Helena Mendonça - Departamento de Engenharia Química/Instituto de Tecnologia/UFRRJ (Co-orientadora).

Prof^a Dr^a. Fabiana Valeria da Fonseca Araujo - Departamento de Processos Inorgânicos/Escola de Química/UFRRJ.

Prof^a Dr^a. Fabíola Oliveira da Cunha - Departamento de Engenharia Química/Instituto de Tecnologia/UFRRJ.

Dedico este trabalho ao meus pais, Mauro e Regina, a minha irmã Renata, ao meu amado afilhado, Alexandre e a todos amados amigos da família Falchetto, Flávio, Ivonete, Paula e Amanda.

AGRADECIMENTOS

À Deus e a toda ordem superior por guiar e amparar o caminho por mim escolhido.

Aos meus pais por todo sacrifício e dedicação para permitir meu acesso aos melhores centros educacionais, por sempre colocarem a construção de minha cidadania em primeiro lugar. Por apoiarem o caminho que escolhi e não me deixar abater nos momentos difíceis.

À minha amada Paula Lira Falchetto, por dividir todas as dificuldades e torná-las menos ameaçadoras. Por mesmo quando fraca, se doar sempre que precisei, e por anos ter se tornado meu ponto de equilíbrio. Por ter participado e dividido até então, o período mais intenso da minha vida.

À querida amiga Aldavilma, companheira de café, de praia, de papo furado e papo sério, e claro, de rizadas. Parceira de pesquisa e estudos. Sem ela, o mestrado teria sido mais difícil e solitário. Ao grande amigo Joarez, pela paz que me tras, pelo teto e por ter sido meu maior companheiro e ajudante na etapa final deste trabalho.

À minha orientadora, Dilma Alves Costa, por ter sido uma grande coordenadora do curso de Engenharia Química da UFRRJ e pela sua preocupação com o próximo, ter motivado tantos alunos a seguir adiante. Pela oportunidade oferecida, e todo o amor e dedicação de mãe comigo e com todos. À minha co-orientadora, Roberta Helena Mendonça que sempre me motivou e contribuiu muito com seu conhecimento.

Ao professor Leonardo Duarte por seder o laboratório de tratamento de fluidos e a sua aluna de iniciação científica, Barbara Costa por dedicar parte do seu corrido tempo a este trabalho. Ao departamento de solos do Instituto de Agronomia, principalmente à Adriana França Figueira e Jair do Nascimento Guedes, a professora Marcia (IMA), ao Laboratório de Catálise e aos amigos Eduardo Paraíso e Odair Scatolin Rossafa Garcia, por contribuírem na parte experimental.

Aos professores Rui de Góes Casqueira, Paulo de Oliveira Jansen, Danieli do Carmo, Ormino D. Gamallo e Lindoval Fernandes, por enriquecerem esta pesquisa.

SUMÁRIO

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| SUMÁRIO | 7 |
| LISTA DE FIGURAS | 10 |
| RESUMO | 11 |
| ABSTRACT | 12 |
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 2. MOTIVAÇÃO DA PESQUISA | 3 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 4 |
| 3.1. Sorção | 4 |
| 3.1.1. Adsorção | 4 |
| 3.1.1.1. Interface sólido-líquido e sólido-gás | 5 |
| 3.1.1.2. Fatores que influenciam a adsorção | 6 |
| 3.2. Adsorventes | 6 |
| 3.2.1. Porosidade de adsorventes | 7 |
| 3.2.2. Adsorventes naturais..... | 7 |
| 3.2.3. Fibra de coco e sua aplicação como adsorvente | 10 |
| 3.2.4. Quitosana e sua aplicação como adsorvente | 13 |
| 3.2.5. Polímeros sintéticos modificados utilizados como adsorventes..... | 16 |
| 3.2.6. Materiais compósitos usados como adsorventes | 17 |
| 3.3. Efluentes de galvanoplastia e os metais pesados..... | 18 |
| 3.3.1. Cromo (Cr) | 19 |
| 3.3.2. Adsorção de metais..... | 21 |
| 3.3.3. Adsorção de cromo | 21 |
| 4. OBJETIVO | 23 |
| 4.1. Objetivos específicos | 23 |
| 5. MATERIAIS E MÉTODOS | 24 |
| 5.1. Materiais | 24 |
| 5.2. Equipamentos utilizados..... | 24 |
| 5.3. Metodologia..... | 24 |
| 5.3.1. Planejamento experimental..... | 25 |
| 5.3.2. Definição dos valores dos níveis do planejamento..... | 27 |
| 5.3.3. Preparo das fibras de coco | 27 |
| 5.3.4. Obtenção dos compósitos porosos..... | 27 |
| 5.3.4.1. Misturas no reômetro de torque..... | 28 |
| 5.3.4.2. Prensagem dos materiais compósitos | 31 |
| 5.3.4.3. Lixiviação das peças obtidas por prensagem..... | 31 |
| 5.4. Análise da capacidade adsorptiva de íons cromo (III) pelos materiais compósitos (Ci/j) e pelos materiais puros | 31 |
| 5.4.1. Preparo da solução de nitrato de cromo..... | 31 |
| 5.4.2. Processo de adsorção de íons Cr(III) pelos materiais compósitos (Ci/j)..... | 31 |
| 5.4.3. Caracterização dos materiais compósitos (Ci/j) | 32 |
| 5.4.3.1. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) | 32 |
| 5.4.3.2. Difração de raios X (DRX)..... | 33 |
| 5.4.3.3. Absorção de água..... | 33 |
| 5.4.3.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)..... | 33 |
| 5.4.3.5. Determinação do pH _{zpc} da Quitosana | 34 |

| | | |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 6. | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 35 |
| 6.1. | Análise do planejamento de experimentos e determinação das melhores condições de adsorção | 35 |
| 6.1.1. | Respostas do planejamento experimental para as três faixas granulométricas .. | 35 |
| 6.2. | Obtenção dos compósitos de PE-g-MA/fibra de coco/quitosana – Ci/j | 44 |
| 6.2.1. | Gráficos de Torque vs tempo..... | 44 |
| 6.2.2. | Obtenção das pastilhas dos materiais compósitos Ci/j (faixas granulométricas 1, 2, 3) | 46 |
| 6.3 | Determinação do pHzpc da quitosana | 47 |
| 6.4. | Caracterização dos Materiais Compósitos Porosos – Ci/j | 48 |
| 6.4.1. | FTIR dos materiais puros e dos materiais compósitos de Ci/j | 48 |
| 6.4.2. | DRX dos materiais puros e dos materiais compósitos de Ci/j..... | 51 |
| 6.4.3. | Absorção de água..... | 55 |
| 6.4.4. | Morfologia dos materiais compósitos Ci/j através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) | 56 |
| 7. | CONCLUSÕES..... | 62 |
| 8. | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 64 |
| 9. | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 65 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 - Características da adsorção física e da adsorção química | 5 |
| Tabela 2 - Características do cromo (SILVA, 2002)..... | 19 |
| Tabela 3- Limites máximos aceitáveis de alguns metais em águas segundo EPA e CONAMA (MOREIRA, 2010). | 21 |
| Tabela 4- Planejamento fatorial completo para duas variáveis | 26 |
| Tabela 5- Níveis codificados | 27 |
| Tabela 6- Composição de cada mistura classificadas em grupos de acordo com a granulometria da fibra de coco (FC)..... | 29 |
| Tabela 7- Planejamento experimental com respostas (Cr(III) removido (mg g^{-1})) | 35 |
| Tabela 8- Estimativa dos efeitos das variáveis e suas interações | 36 |
| Tabela 9- ANOVA para os planejamentos das faixas 1,2 e 3 | 40 |
| Tabela 10 – Resultados da adsorção de Cr(III) (mg g^{-1}) pelos compósitos Ci/0 e Ci/10..... | 44 |
| Tabela 11- Distância interplanar das cadeias de PE-g-MA e dos compósitos porosos de Ci/j..... | 55 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 - Representação esquemática da adsorção de um fluido (líquido ou gás) em um adsorvente (carvão ativado) (FONTE: www.naturaltec.com.br). | 6 |
| Figura 2 - Corte longitudinal do coco (Adaptado de ANDRADE <i>et. al.</i> , 2004). | 11 |
| Figura 3- Fibras de coco (Fonte: www.brazilianfibres.com)..... | 11 |
| Figura 5 – (a) Desacetilação da quitina, em meio básico, (b) estrutura molecular da quitina e quitosana (SARMENTO & NEVES, 2012). | 14 |
| Figura 6- Processo de preparação da quitosana pela quitina de crustáceos (SARMENTO & NEVES, 2012). | 14 |
| Figura 7 - Diagrama esquemático da distribuição das espécies de Cr (III) em função do pH da solução. | 20 |
| Figura 8- Representação esquemática das etapas experimentais..... | 25 |
| Figura 9- Etapas da obtenção dos materiais compósitos porosos (Ci/j), com “i” equivalendo a faixa granulométrica de FC e “j” equivale a massa de Q. | 28 |
| Figura 10 - Obtenção dos materiais compósitos (Ci/j) no reômetro de torque..... | 30 |
| Figura 11- Materiais compósitos (Ci/j) após o processo de mistura, nas diferentes faixas granulométricas (a) faixa 1, (b) faixa 2 e (c) faixa 3. | 30 |
| Figura 12- Processo de adsorção de Cr^{3+} pelos materiais compósitos (Ci/j)..... | 32 |
| Figura 20- Superfície de resposta para a remoção de cromo (III) em função do pH e da massa de quitosana – Faixa 2 (0,183-0,234 mm). | 42 |
| Figura 24- Curvas de torque dos materiais compósitos porosos C3/j, para todas as composições de quitosana | 46 |
| Figura 28- Espectros de FTIR dos componentes puros e dos compósitos porosos antes de processo de adsorção (C1/j, j - quantidade de quitosana, em gramas) | 50 |
| Figura 29- Espectros de FTIR dos compósitos após a adsorção de cromo (III)..... | 51 |
| Figura 30- DRX dos materiais puros PE-g-MA, fibra de coco (FC) e quitosana (Q). | 52 |
| Figura 34– Grau de cristalinidade dos compósitos Ci/j antes e após o processo de adsorção de cromo (III). | 54 |
| Figura 37- Microscopia eletrônica da amostra de C1/2,5, (a) - 100X, (b) recorte. | 57 |
| Figura 38- Microscopia eletrônica da amostra de C1/5,0, (a) - 100X, (b) recorte. | 57 |
| Figura 39- Microscopia eletrônica da amostra de C1/7,5, (a) - 100X, (b) recorte. | 58 |
| Figura 40- - Microscopia eletrônica da amostra de C1/10,0, (a) - 100X, (b) recorte..... | 58 |
| Figura 42- Microscopia eletrônica da amostra de C2/10,0, (a) - 100X, (b) recorte. | 59 |
| Figura 43- Microscopia eletrônica da amostra de C3/0, (a) - 100X, (b) recorte. | 59 |
| Figura 44- Microscopia eletrônica da amostra de C3/10,0, (a) - 100X, (b) recorte. | 60 |
| Figura 44 – EDS, contendo as bandas representativas dos elementos presentes no material compósito: (a) C1/0, após o processo adsortivo, em pH 5,75; (b) C1/10, após o processo adsortivo, em pH 5,75; (c) C1/7,5, após o processo adsortivo, em pH 6,5; (d) C2/7,5, após o processo adsortivo, em pH 6,5..... | 61 |

RESUMO

WYSARD JUNIOR, M. M. **Desenvolvimento de materiais compósitos porosos de PE-g-MA/fibra de coco/quitosana e aplicação como materiais adsorventes na remoção de cromo (III)**. 2013, 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2013.

A necessidade de reduzir impactos ambientais e ao mesmo tempo manter a eficiência econômica de diversos processos, vem motivando o meio acadêmico a realizar pesquisas voltadas para o desenvolvimento de novas tecnologias mais baratas e sustentáveis, que possam substituir as já empregadas nos setores industriais. Desta forma, a reciclagem e a utilização de matérias-primas naturais como a casca de coco e carapaças de animais marinhos é vislumbrada como uma alternativa para a redução do impacto ambiental, e ao mesmo tempo, pela utilização desses componentes em processos industriais com a finalidade de reduzir custos operacionais. Neste contexto encontram-se os biossorventes naturais, como a fibra de coco e a quitosana, que apresentam alta aplicabilidade em processos de remoção de íons metálicos, e uma grande disponibilidade a baixo custo. Além disso, o problema encontrado na recuperação desses adsorventes e do adsorvato após o processo de adsorção pode ser contornado pela fixação dos biossorventes em matrizes poliméricas, obtendo-se peças de maior volume, o que facilita as etapas de separação. Assim, este trabalho teve como objetivo desenvolver compósitos porosos com propriedades adsorventes, a partir da mistura física de polietileno graftizado com anidrido maleico (PE-g-MA), fibra de coco (FC), quitosana (Q) e cloreto de sódio (NaCl) utilizado como agente porogênico), e avaliar a capacidade de adsorção desses novos compósitos porosos na remoção do íon metálico cromo (III), já que este, é um resíduo presente em grandes atividades industriais, como a galvanoplastia. Com esta finalidade, foi realizado um planejamento experimental, onde foi avaliada a influência do tamanho das partículas de fibra de coco e da quantidade de quitosana na eficiência do processo de adsorção, assim como o pH da solução aquosa contendo o adsorvato cromo (III). Com os resultados pode-se concluir que o modelo usado no planejamento experimental foi válido para a avaliação da significância dessas variáveis, como para as melhores condições de remoção do cromo (III), as quais aconteceram nos valores mais elevados de pH (entre 6 e 7) e na presença de maiores quantidades de quitosana (7,5-8,6 g). A faixa granulométrica da fibra de coco que se mostrou mais favorável foi de 0,097-0,142 mm. Analisando esses compósitos porosos por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), difração de raios-X (DRX), absorção de água e microscopia eletrônica de varredura (MEV), pôde-se constatar e confirmar a forte interação ocorrida entre os componentes da mistura, possivelmente, interferindo na eficiência do processo de adsorção do cromo (III).

Palavras-chaves: Poliolefinas modificadas, compósitos poliméricos, polímeros biodegradáveis, adsorção, metais pesados.

ABSTRACT

WYSARD JUNIOR, M. M. **Development of PE-g-MA/coconut fiber/chitosan porous composite materials and application as adsorbents for the removal of chromium (III)**. 2013, 101 f. Dissertation (MSc in Chemical Engineering). Institute of Technology, Department of Chemical Engineering, Rural Federal University of Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2013.

The need to reduce environmental impacts while maintaining economic efficiency of various processes has motivated research to develop cheaper and sustainable technologies, to replace those already employed in the industrial sectors. Thus, recycling and utilization of natural materials such as coconut fiber or marine animal shells, is envisioned as an alternative to reduce the environmental impact and at the same time the use of these components in industrial processes reduces operational costs. In this context the biosorbents are included, such as coconut fibers and chitosan, which have high applicability to processes for removing metal ions, and are widely available at low cost. In addition, the problem found in the recovery of these adsorbents and adsorbate after the adsorption process can be bypassed by setting biosorbents in polymeric matrixes, obtaining larger parts, which facilitates the separation steps. Thus, this work aims to develop porous composite adsorbent properties, from the physical mixture of maleic anhydride polyethylene (PE-g-MA), coconut fiber (FC), chitosan (Q), and sodium chloride (NaCl) used as porogen agent), and assess the capacity of these new porous composite in the removal of metallic chromium (III) Ion, since this is a residue present in large industrial activities such as electroplating. The porosity of this material was obtained by leaching of NaCl, present in the composition of composite material. For this assessment, we conducted a trial planning, where could be evaluate the influence of particle size of coconut fiber and the amount of chitosan on adsorption process efficiency, as well as the pH of an aqueous solution containing the chromium (III) adsorbate. With the results could be concluded that the model used in planning was valid for the evaluation of the significance of these variables, as well as the trend of better removal of chromium (III), which took place in the higher pH values (between 6 and 7) and in the presence of increased amounts of chitosan (7.5-8.6 g). The granulometric size range of coconut fiber that was more favorable was between 0.097-0.142 mm. Analyzing these porous composites by spectroscopy in the infrared (FTIR), X-ray diffraction (XRD), water absorption and scanning electron microscopy (SEM), you can see and confirm the strong interaction between the components of the mixture, possibly by interfering in the process efficiency of adsorption of chromium.

Keywords: Modified polyolefins, polymer composites, biodegradable polymers, adsorption, heavy metals.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente um dos problemas mais graves relacionados à poluição ambiental é a contaminação da água por metais pesados. Os compostos de metais pesados são considerados tóxicos e algumas vezes cancerígenos, além de afetar a qualidade dos recursos hídricos quando suas concentrações excedem a um determinado valor máximo, e estes são lançados através de efluentes sem o devido tratamento.

Diversos métodos podem ser empregados no tratamento de efluentes líquidos contendo metais pesados, a fim de reduzir a sua concentração nos mesmos, minimizando os danos ambientais, entre eles, pode-se citar a precipitação química, processos de filtração com membranas e os processos de adsorção.

O processo de adsorção tem sido amplamente estudado neste caso, entretanto o alto custo dos materiais encontrados comercialmente com esta finalidade (carvão ativado) justifica novas pesquisas para desenvolvimento de novos materiais de mais baixo custo.

O desenvolvimento de novos materiais a base de resíduos industriais auxilia na conservação do solo, da água e da atmosfera, e ao mesmo tempo contribui para o crescimento de atividades econômicas importantes, diminuindo, assim, o impacto ambiental causado pelos depósitos de rejeitos, além de propiciar o tratamento mais adequado de grande volume de rejeitos industriais e reduzir o consumo de materiais já comercializados (CIMINELLI *et al.*, 2010).

Resíduos da produção industrial (agrícola, pecuária, mineral etc) muitas vezes são fontes de materiais dotados de propriedades desejadas. O aproveitamento desses resíduos alonga os ciclos de vida de muitos materiais e agrega valor aos resíduos dentro de suas cadeias produtivas, ao mesmo tempo em que alivia as pressões ambientais causadas pelo lixo (CIMINELLI *et al.*, 2010).

A transição para uma economia verde (sustentável) requer o uso crescente de matérias-primas de fontes renováveis, recicladas ou de matérias-primas obtidas de resíduos. Isso contribui diretamente para a redução da concentração de poluentes nos solos, na água e na atmosfera, ao mesmo tempo em que mostra vantagens econômicas crescentes (CIMINELLI *et al.*, 2010).

A aplicação dos materiais alternativos na adsorção de metais tóxicos em plantas industriais ainda é incipiente, porém alguns trabalhos evidenciam que esta estratégia apresenta grande potencial de ser implantada. Podemos citar como exemplo, fibra de coco (mesocarpo) (MONTEIRO, 2009; VIANA & GAUBEUR, 2009; MAGALHÃES & NEVES, 2011; SILVA *et al.*, 2013) e quitosana, proveniente da desacetilação da quitina presente na casca do camarão (BARONI *et al.*, 2005; CHAVES, 2009; SIGNINI & ARRUDA, 2010; DAI *et al.*, 2012), que podem ser úteis ao serem empregados na remoção de metais pesados presentes em efluentes líquidos, devido a sua capacidade adsorptiva e abundância na natureza. Além disso, ambos os materiais, fibra de coco e quitina são considerados refugo da indústria, o que acarreta em grande problema ambiental, embora já haja atividades de reaproveitamento destas matérias primas.

Dados levantados por Martins e Jesus Júnior (2011) mostram que, de toda a área plantada mundialmente com coqueiros, 80% situa-se na Ásia e o restante está distribuído entre África, América Latina, Oceania e Caribe. O Brasil, no ano de 2008, apresentou 287.000 hectares de área colhida, com geração de 2.759.044 toneladas de coco. Estes dados de produção brasileira fizeram com que o país saísse da 10ª posição no ranking mundial para o 4º colocado representando cerca de 80% da produção na América do Sul (MARTINS & JESUS JÚNIOR, 2011).

Tavares (2010) relatou em seu estudo que segundo o Sindicato dos Produtores do Coco Verde o segmento de água de coco vem crescendo, desde o ano de 2008, a uma taxa superior (14%) ao de bebidas prontas (9%), e que conseqüentemente, tem aumentado também a quantidade de resíduos do coco verde, acarretando em sérios problemas ambientais. No entanto, os resíduos do coco verde têm apresentado muitas oportunidades de renda e de trabalho, sendo aproveitados dentro da cadeia produtiva do coco verde (TAVARES, 2010).

De outro modo, a quitina, matéria prima utilizada na produção de quitosana, está diretamente ligada à atividade industrial do cultivo de crustáceos, principalmente de camarão marinho (BARBOSA *et al.*, 2008; SILVA & BEZERRA, 2004).

A carcinicultura, que se caracteriza por produzir camarões marinhos em viveiros, é uma das atividades da aquicultura que mais cresce no Brasil, principalmente na região nordeste (SILVA & BEZERRA, 2004; DIAS *et al.*, 2012).

Segundo Assis e Brito (2008) essa técnica tem um forte impacto sócio-econômico, gerando, principalmente na região nordeste do Brasil, um equivalente a 1,89 empregos diretos por hectare somados a 1,86 empregos indiretos ou induzidos, igualmente por hectare. A carcinicultura conta com um imenso potencial de expansão em função de áreas disponíveis, além de temperatura e ecossistema privilegiados.

Ao contrário da pesca de camarões, a carcinicultura pode colaborar bastante para a preservação do meio ambiente, pois acarreta na diminuição acentuada da pesca predatória no período de “defeso” (período de reprodução, no qual a pesca de camarão é proibida), aprimora o desempenho ambiental, através de melhores métodos e tecnologias, aumentando, conseqüentemente a produtividade, e compensando, no todo ou em parte, os custos do investimento inicial (BARBOSA *et al.*, 2008), além da possibilidade de utilizar os rejeitos dessa atividade industrial na produção de quitosana (ASSIS & BRITO, 2008).

Apesar da fibra de coco e da quitosana serem convenientes para o tratamento de efluentes, pesquisas mostram que é preciso realizar etapas de filtração ou decantação após o processo de adsorção (BRASIL *et al.*, 2007), pois os mesmos ficam muito dispersos no meio reacional, principalmente as fibras naturais. Uma alternativa a este fato é a obtenção de materiais compósitos, onde além da possibilidade de agregar características vantajosas de diversos materiais, ainda podemos promover a fixação dos materiais adsorventes naturais em peças de tamanhos maiores, evitando ou facilitando etapas de filtração e separação para a remoção do material adsorvivo já impregnado do efluente tratado (TOLEDO *et al.*, 2013).

2. MOTIVAÇÃO DA PESQUISA

Frente a necessidade de desenvolver materiais alternativos de baixo custo com potencial aplicação em tratamento de efluentes, motiva-se:

2.1. Dar continuidade às pesquisas desenvolvidas no Laboratório de Tecnologia de Polímeros - DEQ/UFRRJ, de reutilização de resíduos sólidos no desenvolvimento de novos materiais, de maior valor agregado (REDIGHIERI, 2006; FRAGA 2010).

2.2. Consolidar as pesquisas desenvolvidas no Laboratório de Tecnologia de Polímeros - DEQ/UFRRJ, de desenvolvimento de novos materiais utilizados em tratamento adequado de efluentes, visto o cenário impactante aos recursos hídricos no país (ROSA, 2008; ARAÚJO, 2011).

2.3. Unir as áreas de desenvolvimento de materiais poliméricos com propriedades adsorventes, reciclagem de materiais e aplicação de polímeros naturais, exercidas pelas professoras Dilma Alves Costa e Roberta Helena Mendonça, no desenvolvimento de novos materiais com propriedades adsorventes.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica foi realizada com o intuito de fazer um levantamento da história da arte do desenvolvimento de novos materiais empregados como adsorventes naturais, assim como avaliar as técnicas utilizadas na obtenção e caracterização desses materiais, e os fenômenos que envolvem a captura de íons metálicos na superfície desses adsorventes sólidos.

3.1. Sorção

A sorção é um processo interfacial e refere-se à adesão ou atração de uma ou mais camadas iônicas ou moleculares em uma superfície. O termo sorção geralmente inclui o processo de adsorção e absorção. Adsorção é o processo de concentração de uma substância em uma superfície ou interface, absorção é o processo de acumulação pela interpenetração de uma substância em outra fase (ANNUNCIADO, 2005; PRATA & LAVORENTI, 2000; COSTA *et al.*, 2003)

Os processos de sorção ocorrem em três níveis: macrotransporte, microtransporte e a sorção propriamente dita. Desta forma, o emprego de equipamentos adequados para promover o contato do material sorvente com o líquido a ser tratado é fundamental para a eficiência do tratamento. A capacidade de remoção do poluente está vinculada com a área superficial disponível e a cinética do processo com a velocidade de transporte do soluto para a interface (COSTA *et al.*, 2003).

3.1.1. Adsorção

Segundo Biazon (2008) a adsorção pode ser definida como a adesão de um constituinte ou molécula (adsorvato) em uma superfície sólida (adsorvente). O processo de adsorção envolve fenômeno de transporte e transferência de massa entre a superfície de contato de um sólido adsorvente e um gás, ou um líquido (fluidos adsortivos). Neste processo a concentração de qualquer componente do gás ou do líquido (adsorvatos) é maior na superfície do sólido adsorvente do que no interior do próprio gás ou líquido. A intensidade da adsorção depende das características específicas do adsorvato, do adsorvente e do adsortivo. Desta forma, a temperatura, natureza e concentração do constituinte ou substância adsorvida (adsorvato) assim como o estado de agregação do sólido (adsorvente) e do fluido em contato com o adsorvente (adsortivo) serão determinantes para a eficiência deste processo (BIAZON, 2008; AIROLDI & FARIA, 2000).

As moléculas e átomos podem se ligar de duas maneiras a uma superfície sólida. Sendo assim, existem basicamente dois tipos de adsorção: a adsorção física ou fisissorção e a adsorção química ou quimissorção. (AIROLDI & FARIA, 2000; GUELFY & SCHEER, 2007). No entanto, em certas ocasiões os dois tipos podem ocorrer simultaneamente (GUELFY & SCHEER, 2007).

Na adsorção química ou quimissorção, moléculas se fixam à superfície do adsorvente pela formação de interação de tipo químico (ligações químicas), na qual os elétrons de enlace entre as moléculas e o sólido experimentam reordenamento e os orbitais respectivos mudam de forma, de modo similar a uma reação química. Mas nem sempre a alteração eletrônica é completa no sentido dos enlaces químicos comuns, covalentes ou iônicos; pode ocorrer somente uma modificação ou deformação parcial dos orbitais. A entalpia de adsorção química é muito maior que a da adsorção física. Com exceção de alguns casos, a adsorção química é

exotérmica e reversível (AIROLDI & FARIA, 2000; VALENCIA, 2007; GUELFY & SCHEER, 2007; CALVETE, 2011).

Na adsorção física, as moléculas interagem por forças de van der Waals. Estas interações têm um longo alcance, porém são fracas. A energia produzida quando uma partícula é fisicamente adsorvida é da mesma ordem da entalpia de condensação. Este tipo de adsorção é sempre exotérmico e reversível. O equilíbrio é estabelecido rapidamente, a menos que ocorra a difusão através da estrutura porosa. A fisissorção corresponde a uma interação de natureza puramente eletrostática entre a partícula e os átomos superficiais do sólido. Origina-se pela atração entre dipolos permanentes ou induzidos, sem alteração dos orbitais atômicos ou moleculares das espécies comprometidas. Na adsorção física podem estar envolvidos três fenômenos, porém frequentemente há uma superposição desses fenômenos, o que pode complicar a interpretação dos estudos de adsorção. (AIROLDI & FARIA, 2000; RODELLA, 2001; FALONE & VIEIRA, 2004; VALENCIA, 2007; GUELFY & SCHEER, 2007; CALVETE, 2011).

1. Adsorção monomolecular;
2. Adsorção multimolecular;
3. Condensação em poros ou capilares.

Na Tabela 1 estão citadas as principais diferenças entre a adsorção física (fisissorção) e a adsorção química (quimissorção).

Tabela 1 - Características da adsorção física e da adsorção química

| Adsorção Física (Fisissorção) | Adsorção Química (Quimissorção) |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <ul style="list-style-type: none"> - Baixo calor de adsorção; - Não específica; - Monocamada ou multicamada; - Não há dissociação das espécies adsorptivas; - Rápida, reversível, não precisa de ativação; - Ocorre em baixas temperaturas; - Não há transferência de elétrons, embora possa ocorrer polarização do adsorvato. | <ul style="list-style-type: none"> - Alto calor de adsorção, na ordem de entalpias de reação; - Altamente específica; - Somente monocamada; - Pode envolver dissociação das espécies adsorptivas; - Pode ser lenta, irreversível, necessita ser ativada; - Ocorre em temperaturas mais altas; - Há transferência de elétrons conduzindo a formação de ligação entre o adsorvato e a superfície. |

Fonte: RUTHVEN, 1984 *apud* CARVALHO, 2010.

3.1.1.1. Interface sólido-líquido e sólido-gás

A adsorção sólido-fluido (líquido ou gás) é um dos procedimentos mais eficientes para remoção de poluentes de efluentes aquosos ou gasosos, e explora a característica de alguns sólidos de concentrar na sua superfície substâncias específicas que estejam presentes nestes efluentes. Essa adsorção acontece no contato do sólido adsorvente com um adsorptivo (gás ou líquido), e a conseqüente transferência dos componentes presentes na fase fluida (gasosa ou líquida) para a superfície do adsorvente. A Figura 1 apresenta uma representação esquemática do soluto (adsorvato) presente no adsorptivo (fluido) migrando para a superfície do adsorvente, difundindo-se por seus poros e sendo adsorvidos pelos centros ativos (CALVETE, 2011).

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente por meio de isotermas de adsorção, onde em geral se relaciona a quantidade de substância adsorvida por grama do sólido adsorvente (CALVETE, 2011).

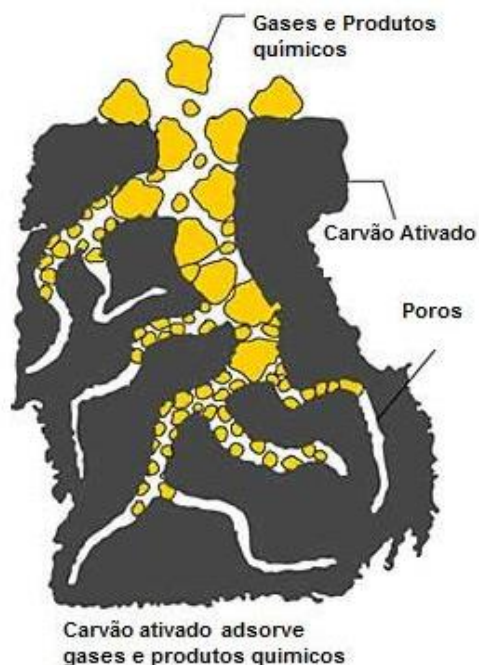


Figura 1 - Representação esquemática da adsorção de um fluido (líquido ou gás) em um adsorvente (carvão ativado) (FONTE: www.naturaltec.com.br).

3.1.1.2. Fatores que influenciam a adsorção

Vários fatores afetam a adsorção, tais como a estrutura molecular ou a natureza do adsorvente, massa de adsorvente, concentração inicial do adsorvato na solução adsortiva, o pH da solução, tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato, a temperatura durante o processo de adsorção, tamanho das partículas de adsorvente, entre outros fatores (ARRUDA *et al.*, 2003; TARLEY & ARRUDA, 2003; BODDU *et al.*, 2003; ANSARI, 2006; ZHANG *et al.*, 2007; MOREIRA *et al.*, 2007; SÖLENER *et al.*, 2008; VIANA & GAUBEUR, 2009; GOPALAKRISHNAN *et al.*, 2009; MOREIRA, 2010; MONTEIRO, 2010; SIGNINI & ARRUDA, 2010; GUPTA *et al.*, 2011; MAGALHÃES & NEVES, 2011; PINO & TOREM, 2011; TALOKAR, 2011; CHOUDHURY *et al.*, 2012; KHATTAB & SEDEEQ, 2012; KANWAL *et al.*, 2012; SOUZA *et al.*, 2012; VILAKATI *et al.*, 2012). A estrutura molecular ou a natureza do fluido (solvente) é particularmente importante no ordenamento do grau de adsorção que pode ocorrer e o tipo e a localização dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção afeta seu grau de adsorção. Além desses fatores, as moléculas com menores diâmetros moleculares têm maior facilidade em difundir-se para o interior do sólido adsorvente e conseqüentemente a quantidade adsorvida é maior.

3.2. Adsorventes

Setores da indústria, como por exemplo, a petroquímica e a metalúrgica geram muitos poluentes em seus efluentes, portanto, o processo de adsorção passou a ser uma boa alternativa para minimizar este problema. O primeiro passo para o desenvolvimento de um

processo de separação utilizando adsorção é, geralmente, a escolha do material adsorvente, ou até mesmo, o desenvolvimento de um adsorvente adequado para a separação desejada. Este material deve possuir uma elevada seletividade, estabilidade térmica, resistência mecânica e elevada capacidade de adsorção para promover a separação desejada e de maneira econômica. Materiais adsorventes tem grande aceitação devido a sua capacidade regenerativa, possibilitando seu reuso no mesmo processo sem serem descartados imediatamente. Da mesma forma, um adsorvente com altos valores de seletividade, capacidade e tempo de vida tem grande influência no aumento da economia (custo) ao ser usado em um processo adsorativo. A grande vantagem que a adsorção possui quando comparada com outros processos de separação, reside no fato desta apresentar uma elevada seletividade molecular, permitindo a separação de vários componentes com um baixo consumo energético (SCHEER, 2002; SILVA *et al.*, 2007).

Os adsorventes são substâncias porosas que têm uma área superficial elevada para uma dada massa. Entre os quatro adsorventes mais utilizados comercialmente encontram-se o carvão ativado, zeólitas, sílica gel e alumina ativada, devido às suas elevadas áreas superficiais. Segundo Schneider e Rubio (2003), para aplicações tecnológicas é desejável que os materiais adsorventes tenham área superficial maior ou igual a $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (SCHNEIDER & RUBIO, 2003; MOREIRA, 2010).

3.2.1. Porosidade de adsorventes

O termo adsorção descreve o processo de acumulação em uma interface e é essencialmente um efeito de superfície (FLORENCE & ATTWOOD, 2003). Para que o processo de adsorção ocorra de forma eficiente, o adsorvente deve possuir uma grande área superficial específica, e para isto, deverá apresentar uma estrutura com elevado grau de porosidade. Características como o tamanho e distribuição dos poros e a natureza da superfície do adsorvente influenciam diretamente no efeito da adsorção. De acordo com a IUPAC, materiais adsorventes porosos são classificados de acordo com o tamanho de seus poros (D_p), que podem ser (BIAZON, 2008):

- Microporosos: $D_p < 2\text{nm}$
- Mesoporosos: $2\text{nm} < D_p < 50 \text{ nm}$
- Macroporos: $D_p > 50 \text{ nm}$

Existem diversos materiais porosos que são utilizados como adsorventes, como: carvão ativado, alumina e sílica que possuem uma área específica que varia de 200 a $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e possuem ampla faixa de variação do tamanho de poros. Outros exemplos de materiais adsorventes são: vermiculita, zeólita, esponja natural e quitosana (MÜLLER *et al.*, 2009; TARLEY & ARRUDA, 2003; SILVA *et al.*, 2007; ZHANG *et al.*, 2004; UGARTE *et al.*, 2005; BEPPU *et al.*, 1999).

3.2.2. Adsorventes naturais

Materiais adsorventes naturais podem ser encontrados em abundância e podem ser de origem mineral, animal ou vegetal. Os primeiros adsorventes microporosos utilizados foram a sílica gel, a alumina ativada e o carvão ativado (SILVA *et al.*, 2007).

Um material que apresenta grande capacidade de adsorção, sendo amplamente utilizado para o tratamento de efluentes, é o carvão ativado. Entretanto, devido às perdas durante o processo de recuperação do adsorvente, sua utilização torna-se onerosa. Além disso,

em função de sua superfície ser quimicamente positiva, a adsorção torna-se bastante limitada e seletiva. Neste sentido, existe um crescente interesse pela busca de materiais alternativos de baixo custo que possam ser utilizados, em substituição ao carvão ativado, como adsorventes, tais como argilas, bagaço de cana, madeira e outros resíduos celulósicos (DALLAGO *et al.*, 2005).

Como exemplo da utilização de carvão ativado em pó (CAP) como adsorvente alternativo, tem-se a ampla adoção deste material nas Estações de Tratamento Água (ETAs), incluindo as estações brasileiras. O CAP pode ser utilizado em eventos sazonais, sendo aplicado em ETAs já existentes, sem a necessidade de adaptação e construção de novas instalações. Em função dessa ampla utilização, é necessário avaliar a capacidade de adsorção do CAP utilizado na ETA, para atender ao padrão de potabilidade determinado pela Portaria n. 518/2004 do Ministério da Saúde, onde fica estabelecido para a cianotoxina microcistina o valor máximo permitido (VMP) de $1\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, na água tratada, devendo o CAP utilizado, ser eficiente para garantir esse VMP (MÜLLER *et al.*, 2009). Entretanto, devido às perdas durante o processo de recuperação do adsorvente e a sua superfície ser quimicamente positiva, a aplicação do carvão ativado na adsorção de corantes de caráter catiônico, por exemplo, torna-se limitada (DALLAGO *et al.*, 2005).

Outro material de grande interesse comercial, na aplicação como adsorvente é a zeólita. As zeólitas (aluminossilicatos zeolíticos do tipo A, X e Y) foram descobertas na década de quarenta, e em 1954 deu-se início ao seu processo industrial e a sua comercialização pela Union Carbide, como uma nova classe de materiais industriais para separação e purificação. Esses aluminossilicatos zeolíticos englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos e são constituídos de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, estruturados em redes cristalinas tridimensionais, compostas de tetraedros do tipo TO_4 (T= Si, Al, B, Ge, Fe, Co etc) e unidos nos vértices através de átomos de oxigênio (SILVA *et al.*, 2007).

Como exemplo da aplicação das zeólitas como adsorventes, tem-se o processo de refino de petróleo, particularmente, a separação de uma corrente de n-parafinas contendo de 10 a 13 átomos de carbono (principalmente n-dodecano, C_{12}), através da adsorção seletiva sobre uma peneira molecular zeolítica (zeólita 5A^a) (SILVA *et al.*, 2007).

Outro material explorado por suas qualidades adsorventes é a sílica gel quimicamente modificada, destacando-se o seu uso como agente sequestrante de metais. A grande vantagem da utilização da sílica organofuncionalizada contendo o agente sequestrante advém da possibilidade de reciclagem do substrato adsorvente, além de apresentar propriedades relacionadas à grande estabilidade térmica, acessibilidade dos centros reativos, insolubilidade em meios orgânicos e ainda, não apresentar inchamento em solventes orgânicos (AIROLDI & FARIAS, 2000).

A sílica gel é um típico exemplo de polímero inorgânico que apresenta em sua composição grupos siloxanos (Si-O-Si), em seu interior e tem vasta população de grupos silanóis (Si-OH), cobrindo toda a sua superfície. A desigual distribuição de densidade eletrônica nesses últimos grupos faz com que os mesmos manifestem um comportamento ácido, que é conhecido como ácido de Bronsted. Desta forma, os sítios ácidos são responsáveis pelo controle da reatividade que ocorre na superfície da sílica. Com isso, o desenvolvimento do campo de síntese de novos agentes sililantes impulsionou o processo de organofuncionalização da superfície de sílica gel. Assim, as propriedades destas sílicas quimicamente modificadas sofreram alterações, que puderam ser exploradas em várias atividades acadêmicas ou tecnológicas (AIROLDI & FARIAS, 2000).

A procura por adsorventes mais eficientes também conduziu a processos de fabricação de partículas de alumina que apresentassem tamanho definido, forma regular, alta área

superficial específica e tamanho de poros adequados. Uma das técnicas que atende a esses requisitos é a preparação de microesferas de alumina ativada pelo processo sol-gel. A utilização da alumina ativada para a remoção de flúor, pelo processo de troca iônica, foi comprovada através da aplicação em grande escala em usinas americanas e em outras partes do mundo (ALVARINHO & MARTINELLI, 2000).

Outro material aplicado a adsorção é a vermiculita, $(\text{Mg, Fe})_3 [(\text{Si, Al})_4 \text{O}_{10}] [\text{OH}]_2 4\text{H}_2\text{O}$, que é um silicato de magnésio, alumínio e ferro hidratado, com uma estrutura micáceo-lamelar e clivagem basal, também pode ser utilizada como material adsorvente. As propriedades de superfície da vermiculita, somadas aos elevados valores de área superficial específica, porosidade, carga superficial (negativa) e capacidade de troca iônica estimada, fazem deste mineral um material adequado para uso como adsorvente ou como carreador. A sua capacidade de troca iônica é estimada em valores na faixa entre 100 e 130 meq/100 g. A sua baixa elasticidade, baixa densidade e elevadas capacidades de adsorção e absorção permitem que esta seja também usada na recuperação de metais e na composição de materiais para embalagens de uma variedade de produtos industrializados (TARLEY & ARRUDA, 2003; UGARTE *et al.*, 2005).

No entanto, novas tecnologias têm surgido com o foco voltado para a utilização de materiais biológicos com propriedades adsorventes, em tratamentos de efluentes, e particularmente, na remoção e recuperação de metais pesados, apresentando bom desempenho. A biossorção é definida como uma nova tecnologia que utiliza materiais biológicos para a remoção de metais a partir do processo de sorção, e pode ser explicada como a capacidade de alguns materiais biológicos em acumular metais pesados de efluentes, mediante métodos físico-químicos de captura. A biossorção surge como um processo alternativo ou suplementar em decorrência de características como o preço reduzido do material biossorvente, aplicação em sistemas com capacidade de destoxificar grande volume de efluente com baixo custo operacional, possível seletividade e recuperação da espécie (SANTOS *et al.*, 2009; MOREIRA, 2010; SILVA *et al.*, 2013).

A estrutura química da biomassa vegetal possui diferentes grupos funcionais (hidroxila, carboxila, carbonila, cetona, sulfato, fosfato e amino), responsáveis pela interação entre o adsorvato e o adsorvente no processo de biossorção. Sabe-se que um dos problemas maiores da adsorção de poluentes é o destino que será dado ao adsorvente contaminado. O sucesso da adsorção como processo de separação, depende da escolha do material adsorvente e da otimização das variáveis do processo (SANTOS *et al.*, 2009).

Muitos outros materiais naturais têm sido empregados como adsorventes, incluindo: algas, microorganismos, materiais compostados e materiais lignocelulósicos (bagaço de cana, casca de amendoim, de soja e de algodão). Tais materiais são constituídos basicamente por macromoléculas como substâncias húmicas e fúlvicas, lignina, celulose, hemicelulose e proteínas, as quais possuem sítios adsorptivos, tais como grupos carbonilas, carboxilas, amina e hidroxilas, capazes de promoverem a adsorção, principalmente de metais, por fenômenos de troca iônica ou de complexação (TARLEY & ARRUDA, 2003).

O emprego de materiais naturais, como adsorventes, torna-se ainda mais relevante em alguns casos, quando são usados resíduos agroindustriais, os quais em sua maioria representam um problema ambiental como, por exemplo, a utilização da casca de arroz como descontaminante de metais pesados em efluentes de laboratório (TARLEY & ARRUDA, 2004) e o estudo da difusão de íons, através de diálise, utilizando membranas desenvolvidas pelo método de “*casting*” a partir de acetato de celulose proveniente de bagaço de cana (CA) e de materiais compósitos obtidos de acetato de celulose e poliestireno proveniente de copos de plástico (CA/PS) e diclorometano como solvente (MEIRELES *et al.*, 2008).

Santiago *et al.* (2009) também pesquisaram a utilização de materiais adsorventes naturais para remoção de cobre em amostras de cachaça. Essa pesquisa teve como justificativa a resolução dos problemas enfrentados pelos produtores artesanais de cachaça, com a contaminação da bebida por excesso de cobre. Tomando como base o limite máximo de cobre na cachaça, estabelecido pelo Ministério da Agricultura e Pecuária (MAPA), de 5 mg.L^{-1} , este limite pode representar um entrave para a exportação da bebida já que a legislação de alguns países estabelece um limite máximo de 2 mg.L^{-1} . Uma forma viável de remoção do excesso deste metal em cachaça é o emprego de substâncias adsorventes, como a casca de arroz, o farelo de arroz e o sabugo de milho, utilizados neste estudo, os quais mostraram ser promissores para a remoção de cobre em cachaça, sendo que o farelo de arroz mostrou ser mais eficiente na remoção do metal, ocasionando menor interferência na concentração de compostos responsáveis pelo sabor e aroma da bebida.

Muxel & Alfaya (2008) sintetizaram um compósito utilizando fibra de algodão (contendo 95% de celulose) e óxido de zircônio (IV), material com ponto de carga zero em pH igual a 6,7. Esta propriedade do ZrO_2 permitiu a modificação da superfície da fibra, formando um compósito (FNAT/ ZrO_2) capaz de adsorver íons Cr (VI) em meio aquoso. Este compósito se mostrou eficiente, pois mesmo após vários ciclos de adsorção/dessorção, a concentração média de íons retidos foi de $1,05 \times 10^{-7} \text{ mol.g}^{-1}$.

Da mesma forma, Santos *et al.* (2009) utilizaram bagaço de cana de açúcar para a remoção de resíduos de hidrocarbonetos leves em efluentes industriais por processos adsorptivos, mostrando em seu trabalho que esta fibra apresentou uma quantidade média de contaminante entre 3 e 5 mL de hidrocarbonetos por grama de biomassa adsorvente

Devido aos diversos atributos das fibras naturais, ultimamente há um direcionamento para o estudo de adsorventes alternativos ou bioadsorventes com grande disponibilidade e capacidade de remoção, e ao mesmo tempo, que apresentem um baixo custo, uma vez que estes materiais são abundantes na natureza, ou são resíduos dos setores agrícolas e industriais, gerando impactos ambientais, como o caso da casca de arroz e do coco (IMMICH, 2006; ROYER, 2008).

É importante ressaltar que a capacidade apresentada pelos materiais naturais em adsorver especificamente metais é um parâmetro fundamental para seu uso como adsorvente alternativo. Além disso, durante a escolha de um material adsorvente natural, deve-se considerar primordialmente o baixo custo, facilidade de obtenção e abundância do referido material (TARLEY & ARRUDA, 2003).

Neste estudo nos fixaremos especificamente em dois materiais naturais (fibra de coco e quitosana) utilizados como materiais adsorventes.

3.2.3. Fibra de coco e sua aplicação como adsorvente

O estudo das propriedades de diversas fibras naturais como biossorventes, particularmente as fibras vegetais, tais como: sisal, juta, coco e banana, apresenta um destaque sob o ponto de vista ambiental, pois sendo estes materiais de fontes renováveis, podem garantir a sustentabilidade. Além disso, as propriedades mecânicas das fibras vegetais tornam esses materiais fibrosos excelentes reforços para matrizes poliméricas (KALIA *et al.*, 2011; SILVA *et al.*, 2013).

A demanda crescente por estudos empregando resíduos de coco se dá em razão do interesse por produtos ecologicamente corretos, por ser proveniente de fonte renovável, biodegradável e de baixo custo (ROCHA *et al.*, 2012).

Segundo Martins & Jesus Junior (2011) a casca do coco representa de 55-60%, em massa, do total do fruto. O agronegócio do coco por sua vez, gera uma grande quantidade de

resíduo, já que 70% de todo o lixo gerado nas praias são constituídos pelo corpo do fruto. Todo este material de rejeito é encaminhado para aterros sanitários ou vazadouros, e como toda matéria orgânica, dependendo das condições de despejo podem se tornar emissores de metano, foco de vetores emissores de doenças, geradores de odor, contaminadores de solos e corpos d'água e contribuir para a diminuição da vida útil do aterro e degradação do paisagismo urbano (ROSA *et al.*, 2001; MARTINS & JESUS JUNIOR, 2011).

O reaproveitamento da casca de coco inicia-se no seu processamento, e as possíveis aplicações como matéria-prima. Este material apresenta características estruturais propícias para a formação de substratos agrícolas e suporte para plantas (ABAD & NOGUEIRA, 1998 *apud* PADUA JUNIOR, 2006; MATTOS *et al.*, 2011), pode ser também aplicado como recobrimento de solos para plantio, com a finalidade de regular as propriedades físicas, químicas e microbiológicas para melhorar o desenvolvimento de culturas (MIRANDA *et al.*, 2004).

As Figuras 2 e 3 exemplificam o corte longitudinal do coco com suas estruturas internas e as fibras do coco (ANDRADE *et al.*, 2004; MATTOS *et al.*, 2011; www.brazilianfibres.com).

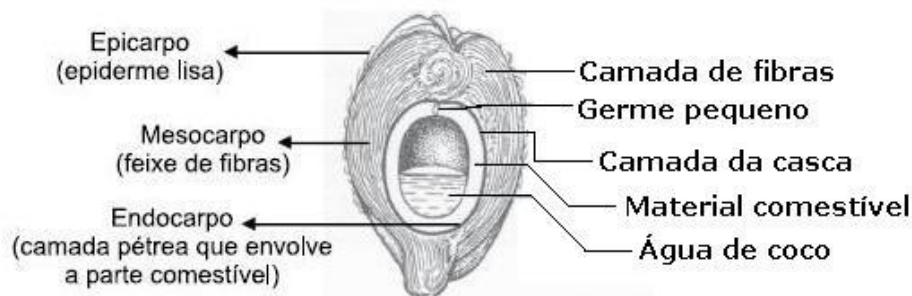


Figura 2 - Corte longitudinal do coco (Adaptado de ANDRADE *et al.*, 2004).



Figura 3- Fibras de coco (Fonte: www.brazilianfibres.com)

Para separar a fibra de coco (mesocarpo), o coco é cortado e dilacerado, depois desta etapa a carapaça dilacerada é exposta a umidade para que microrganismos degradem os tecidos mais macios e menos resistentes, feito isto o tecido fibroso mais resistente é retirado do endocarpo e posteriormente lavado e seco. (SENHORAS, 2003; MORGAN, 2000).

A casca do coco (epicarpo e mesocarpo) se torna útil pela presença de 41-45,0% de lignina e 36-40% de celulose em sua composição. A lignina é considerada um dos biopolímeros mais abundantes na superfície terrestre e é a base estrutural de materiais como a madeira e outros componentes vegetais (CORRADINI *et al.*, 2009; SOUSA *et al.*, 2010). A

lignina tem propensão à complexar com metais e também está envolvida na imobilização metabólica e controle dos estados de oxidação dos mesmos, com isso a fibra de coco pode apresentar um uso vantajoso no sequestro de metais tóxicos ao meio ambiente (CARVALHO *et al.*, 2009; SOUSA *et al.*, 2010; PINO & TOREM, 2011)

Pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) pode ser observado (Figura 5) que o mesocarpo do coco apresenta fibras distribuídas irregularmente formando uma superfície disforme, como já esperado pelas características amorfas da lignina (MONTEIRO, 2010).

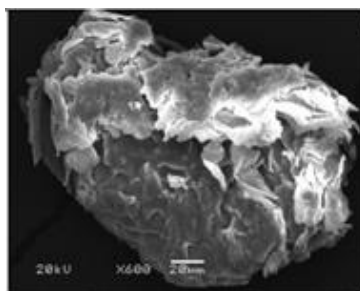


Figura 4 - Micrografia da superfície do mesocarpo do coco, a 20KV e 600X (adaptado de MONTEIRO, 2010).

Como exemplo da utilização da fibra de coco como material biossorvente pode ser citado a utilização da fibra da casca de coco verde no tratamento de efluentes e na recuperação de metais. A capacidade de remoção de metais pelas fibras de coco depende da composição química da sua superfície, onde grupos funcionais ativos, principalmente da celulose (teor de 23-43%, na fibra) e da lignina (teor de 35-45%, na fibra), são responsáveis pela adsorção. Grupos funcionais tais como, carboxila, hidroxila, carbonila entre outros, presentes no pó da casca de coco verde, facilitam a adsorção de metais pesados, além de sua morfologia porosa, devido à sua superfície irregular permitindo a adsorção dos metais nas diferentes partes desse material (TITA *et al.*, 2002; SILVA *et al.*, 2013).

Monteiro (2009) investigou a eficiência de fibras de coco como biossorvente na remoção de U, Th, Pb, Zn e Ni, em meio aquoso, em diferentes pHs, por ensaio em batelada. Neste estudo pode-se verificar que a adsorção aumentou com o aumento do pH e da concentração do adsorvato, sendo considerado um processo espontâneo de biossorção dos íons Pb^{2+} , Zn^{2+} , UO_2^{2+} , Th^{4+} e Ni^{2+} . Os resultados obtidos com este estudo apontaram as fibras de coco como potencial biossorvente em tratamento de águas residuárias.

Viana & Gaubeur (2009) avaliaram a utilização da fibra de coco verde e de cana de açúcar como biossorventes na retenção de níquel e zinco. Esse estudo foi realizado com variação do tamanho de partículas, pH das soluções adsorptivas, quantidade de agrosíduo adsorvente, tempo de ensaio de adsorção e tratamento químico. Os resultados desse estudo mostraram que esses agrosíduos após sofrerem tratamento apresentaram maior capacidade de retenção dos metais, com a fibra de coco mostrando maior eficiência do que a cana de açúcar, nas condições de: tamanho mais adequado das partículas de adsorventes acima de 2,0mm; pH das soluções adsorptivas contendo íons de níquel e zinco nos valores de pH de 5 e 6, respectivamente; tempo de contato para ambos os biossorventes, tanto para remoção de níquel, quanto para remoção de zinco, em torno de 60 minutos e uma quantidade entre 0,2-0,4 mg de biossorventes.

O estudo desenvolvido por Gopalakrishnan *et al* (2009) também mostrou que fibras de coco podem ser utilizadas como adsorvente na remoção de metais pesados, como Zn (II), Cu (II) e Cr (VI), contidos em efluentes da indústria têxtil, e que o processo de adsorção é

dependente de numerosos fatores tais como: o tempo, a concentração de adsorvente, pH e a quantidade de adsorvente.

Os pesquisadores Magalhães & Neves (2011) e Azevedo *et al.* (2008) utilizaram o pericarpo de coco verde, como material adsorvente, para remoção de cromo (VI) em soluções aquosas, e a fibra da casca de coco verde como suporte para a formação de biofilme visando o tratamento de efluentes, respectivamente.

Em seu estudo, Magalhães & Neves (2011) avaliaram a capacidade de adsorção de íons cromo (VI) pela casca de coco verde, variando a granulometria do adsorvente, a razão entre a massa de adsorvente e o volume de solução do adsorvato (dose) e a ativação do material adsorvente. Os resultados revelaram que o efeito da granulometria, a ativação e o efeito da massa do adsorvente em relação ao volume do adsorvato, são fatores que influenciam o processo de biossorção de íons cromo (VI). O pó da “casca” de coco verde “*in natura*” apresentou o melhor resultado quando utilizado em uma dose de 100 g.L⁻¹.

Sousa *et al.* (2010) relatam que as fibras de coco têm uma capacidade de adsorção de metais, como resultado tanto de troca iônica em processos de coordenação químicos em locais apropriados, porém, com baixa seletividade. Deste modo, a fim de melhorar a sua capacidade de adsorção, por meio da adição de novos locais de coordenação para o metal, eles estudaram a funcionalização da fibra de coco (tiofosforilação) para potencializar a adsorção de Cádmio (Cd²⁺). Os agentes de tiofosforilação empregados (Cl₃P=S, (CH₃O)₂CIP=S ou (CH₃CH₂O)₂CIP=S) reagiram com a fibra de coco verde *in natura*, e assim o grupo funcional P=S resultou em um material que forma complexos estáveis com os íons de Cd²⁺.

Outra aplicação de grande utilidade dada à fibra de coco é a aplicação do seu pó como adsorvente, expandindo sua atuação nas áreas de bioremediação de solos e biossorção de metais pesados (SOUSA *et al.* 2007, PINO *et al.*, 2006 *apud* MATTOS *et al.*, 2011).

3.2.4. Quitosana e sua aplicação como adsorvente

Assim como a celulose, a quitina é um dos compostos mais abundantes na natureza, porém, ao contrário da celulose que é de origem vegetal, a quitina é produzida por animais, artrópodes, moluscos, anelídeos, crustáceos e outros que contenham articulações rígidas. Estima-se que são produzidas 10 toneladas deste composto por ano (SARMENTO & NEVES, 2012). Contudo, mais importante que a quitina é a quitosana, obtida da modificação química da quitina. A quitosana possui estrutura molecular muito parecida com a da celulose e pode ser aplicada em atividades similares, como a adsorção de metais pesados (BABEL & KURNIAWAN, 2002).

Os rejeitos e sobras do processo de limpeza do camarão (cascas e cabeças) da atividade industrial de carcinicultura representam, aproximadamente, 47% do peso total do animal, podendo chegar, no Brasil, a quase 60% da matéria-prima bruta gerada na industrialização do pescado. Embora a composição varie com a espécie e com a sazonalidade, esses rejeitos são constituídos de 30-40% de quitina (Figura 5(a)), além da presença de 30-40% de proteínas e 30-50% de carbonato de cálcio (ASSIS & BRITO, 2008).

A quitosana é um polissacarídeo natural (biopolímero), derivado da desacetilação da quitina, encontrada principalmente em carapaças de crustáceos (maior constituinte de exoesqueletos de crustáceos e outros animais marinhos), composta de resíduos de β-(1→4)-D-glicosamina e β-(1→4)-N-acetil-D-glicosamina. Este polímero tem sido proposto como um material potencialmente atraente para usos diversos: em engenharia, biotecnologia, medicina, agricultura e meio ambiente, devido à sua compatibilidade com organismos vivos. As indicações mais comuns são seu emprego como meio complexante de íons metálicos; como

agente de floculação no tratamento de efluentes aquosos; na formação de coberturas comestíveis com ação antifúngica e bactericida; como elemento básico para a confecção de matrizes de liberação controlada de drogas, entre outras dezenas de possíveis aplicações (ASSIS & BRITO, 2008). Essa versatilidade da quitosana permite sua conformação em formas tão variadas, quanto sua aplicabilidade como fibras, glóbulos, membranas, etc (FRAGA *et al.*, 2006; CARDOSO *et al.*, 2012; GABRIEL *et al.*, 2012).

Existem vários métodos de obtenção da quitosana via desacetilação da quitina por reação em meio alcalino, tais como: fusão alcalina, catálise alcalina, dentre outros. A quitosana disponível comercialmente é obtida pela desacetilação através do processo de hidrólise, usando-se uma base forte, como mostrado na Figura 5(b) (SARMENTO & NEVES, 2012).

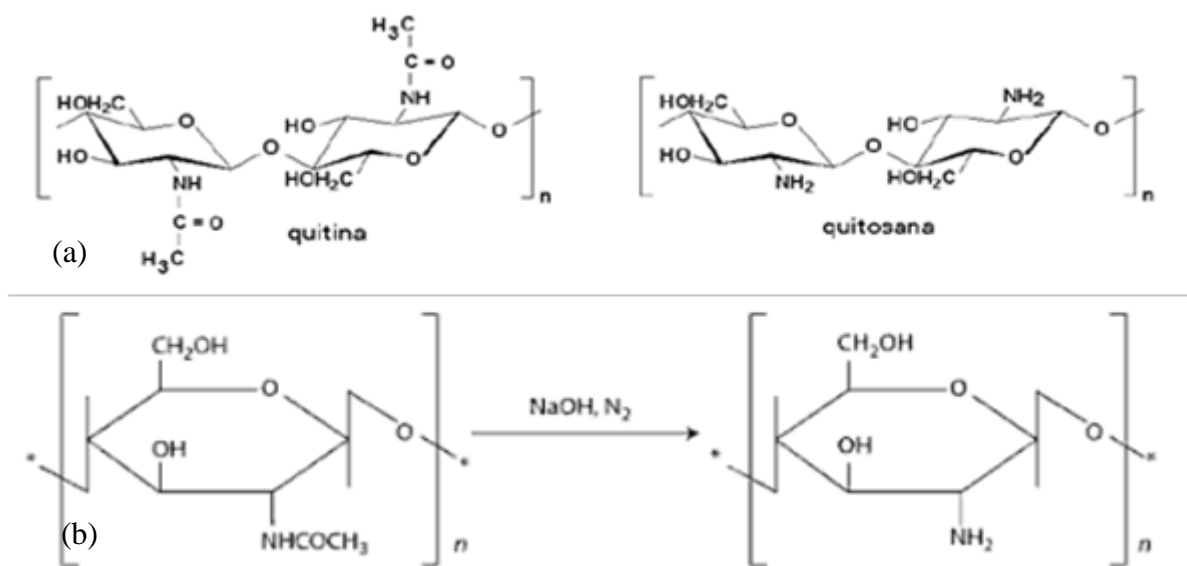


Figura 4 – (a) estrutura molecular da quitina e quitosana, (b) Desacetilação da quitina, em meio básico (SARMENTO & NEVES, 2012).

A extração da quitosana partindo da carapaça de crustáceos (Figura 6) consiste em fundir a quitina junto com hidróxido de sódio em um recipiente a 180°C por 30 minutos e adicionar um solvente, geralmente etanol, que irá formar um precipitado gelatinoso. Após a lavagem com água até pH neutro, teremos a quitosana em estado bruto. O material bruto é tratado com ácido fórmico a 5% e neutralizado com NaOH para formar um precipitado mais puro que será posteriormente filtrado e lavado até que se tenha a quitosana pura e refinada (SARMENTO & NEVES, 2012).

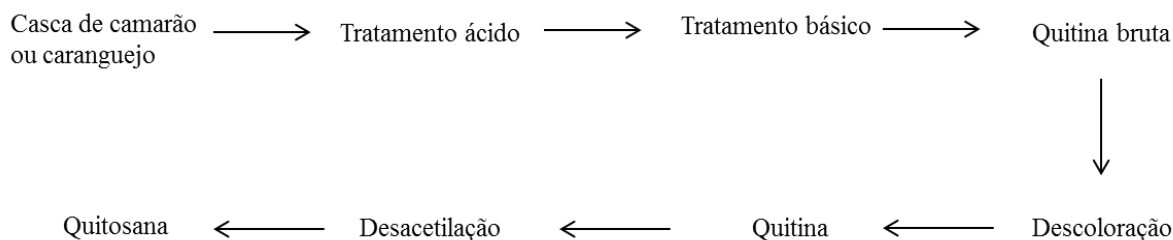


Figura 5- Processo de preparação da quitosana pela quitina de crustáceos (SARMENTO & NEVES, 2012).

Em processos de coagulação/flotação e decantação, a quitosana pode ser uma alternativa ao uso de sulfato de alumínio, onde quantidades inferiores deste polímero natural foram capazes de obter valores de turbidez por volta de 0,5 (SPINELLI *et al.*, 2001).

Babel & Kurniawan (2002) estudaram a aplicabilidade de diversos adsorventes naturais para a remoção de componentes inorgânicos em efluentes contaminados. Neste estudo constatou-se que da mesma forma que a lignina, a quitosana se destaca para ser utilizada na adsorção de quantidades satisfatórias de Hg^{2+} , Cr^{6+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} . (BABEL & KURNIAWAN, 2002).

Baroni *et al.* (2005) avaliaram o processo de adsorção do metal cromo (VI) em membranas porosas de quitosana natural e reticulada com glutaraldeído e epícloridrina, a partir de método dinâmico. Os resultados mostraram que a quitosana reticulada com glutaraldeído teve maior capacidade de remoção de baixas concentrações do metal cromo (VI) em contrapartida à uma menor capacidade de adsorção para a quitosana natural, embora esta tenha apresentado maior rapidez na adsorção.

Nomanbhay & Palanisamy (2005) investigaram o desenvolvendo de um novo composto biossorvente preparado pelo revestimento de 21%, em peso, de quitosana na superfície do carvão proveniente da casca da palmeira (AOPSC). A capacidade de adsorção do compósito biossorvente foi avaliada através da medição da remoção de íons de cromo (VI) em água, sob condições de equilíbrio, a 25° C. Os resultados da capacidade de adsorção do compósito biossorvente foi de 154 mg Cr/g de quitosana. Também pode ser observada a bioconversão de Cr (VI) a Cr (III), mostrado anteriormente em outros estudos utilizando tecidos de plantas e superfícies minerais.

Outros trabalhos também mostram a quitosana como um material vantajoso para a captação de metais, como o de Paulino (2008) onde a quitosana foi utilizada para remover íons Pb^{+2} e Cu^{2+} , possibilitando assim, a sua utilização em fábricas de baterias de veículos.

Chaves (2009) verificou que a quitosana em sua forma natural foi eficiente para remoção de corantes usados na indústria têxtil, em soluções com pH próximo a 6,0. Já a utilização de quitosana modificada com pirocatecol possibilitou a adsorção destes corantes em pH's mais baixos, na faixa de 1,0 a 2,0. A modificação com óleo de girassol possibilitou o emprego da quitosana em amostras reais a um pH 7,65, já que os resultados em laboratórios foram satisfatórios em pH 8 e 9.

Fagundes *et al.* (2009) investigaram a eficiência do complexo de quitosana reticulada com ferro(III) e hidróxido (QTSFeOH) na adsorção de íons Cu (II). Foram preparados dois tipos de adsorventes a partir do complexo quitosana reticulada com ferro e impregnado com OH- QTSFeOH-C (OH- adsorvido pelo método de coluna) e QTSFeOH-S (adsorvente obtido por precipitação). Foram determinadas a capacidade de adsorção de OH-, bem como a capacidade de adsorção de Cu (II). A quantidade de OH- adsorvido pelo complexo de quitosana reticulada com ferro foi de 34,0 mg g⁻¹ para ambos os métodos. A capacidade de adsorção do cobre foi de 8,93 mg g⁻¹ para QTSFeOH-C e 1,2 mg g⁻¹ para QTSFeOH-S. Estes resultados mostram que existe uma relação direta entre a quantidade de OH- na superfície do adsorvente e quantidade de íon metálico adsorvido.

Os pesquisadores Signini & Arruda (2010) buscaram fazer uma revisão da capacidade de adsorção de cromo (III) e cromo (VI) em quitosana, quitosana quimicamente modificada e entrecruzada, na forma sólida, de gel ou em solução, de acordo com as condições experimentais, inclusive combinadas com outras técnicas de remoção de metais. A quitosana mostrou ser eficiente como adsorvente do íon cromo em diferentes condições experimentais. Como, por exemplo, eficiência de 93,5% de adsorção em pH 7,0, condição encontrada em água naturais. E para condições experimentais adversas, como no caso de efluentes industriais

ácidos, alguns autores obtiveram uma eficiência de 98,5% na adsorção de Cr (III) e Cr (VI) em pH 2,0.

Um novo tipo de quitosana graftizada (CTS) foi sintetizada utilizando-se cloreto de 2-hydroxietiltrimetil amônio (HGCTS) e utilizada no estudo da adsorção de cromo (VI). Foram considerados os fatores de efeito de adsorção e do mecanismo de adsorção. Os resultados indicaram que o HGCTS pode concentrar e separar o Cr (VI) em pH de 4,0, no tempo de equilíbrio de adsorção de 80 minutos, com uma capacidade máxima de adsorção de 205 mg/g (DAI *et al.*, 2012).

Diante de tantas possibilidades para o emprego desta biomassa de origem animal, suas potencialidades podem ser analisadas para o tratamento de efluentes, em substituição aos métodos tradicionais.

3.2.5. Polímeros sintéticos modificados utilizados como adsorventes

Durante os últimos anos algumas pesquisas têm sido realizadas com o intuito de modificar a estrutura de polímeros sintéticos, de modo a que eles possam apresentar propriedades adsorventes. Originalmente esses materiais eram desenvolvidos com base na permuta de resinas de troca iônica. Por outro lado, o uso de novas tecnologias permitiu a produção de polímeros altamente porosos com uma superfície específica de 800-1500 m².g⁻¹ que é semelhante ao da superfície de carvão ativado (SHEMSHADI *et al.*, 2012).

A utilização de polímeros sintéticos adsorventes no tratamento de águas residuais tem sido investigada por vários autores (CHOI & NHO, 2000). Estes adsorventes compostos de polímero sintético podem conter grupos ligantes, em que os íons metálicos podem se ligar através de ligação de coordenação. Os ligantes são constituídos de grupos compostos de nitrogênio, oxigênio ou enxofre, presentes nos monômeros ou em um produto químico que poderá reagir com o polímero e assim adquirir a capacidade de se ligar por coordenação (SHEMSHADI *et al.*, 2012).

Os adsorventes de polietileno (PE) foram preparados a partir da graftização induzida de filmes de polietileno (PE), por radiação, com os comonômeros de acrilonitrila (AN) e ácido acrílico (AA) e mistura de acrilonitrila/ácido acrílico (AN/AA), e subsequente transformação dos grupos ciano, presentes nas cadeias graftizadas de acrilonitrila (AN), em amidoximas (H₂N-C=NOH). Esse polímero adsorvente foi testado na adsorção de íons urânio (UO₂⁺²) e mostrou máxima adsorção quando a composição das cadeias graftizadas da mistura (AN/AA) é (50/50, mol%), pois os grupos amidoxima, carboxila, e amidoxima/carboxila presentes nas cadeias graftizadas de PE atuaram como sítios quelantes para o UO₂⁺². Essa composição da mistura (AN/AA) também aumentou a captação de água dos filmes de polietileno graftizado (CHO & NHO, 2000).

Akperov *et al.* (2011) também estudaram o processo de adsorção de íons urânio (UO₂⁺²). Esses pesquisadores modificaram o copolímero de hepteno-1-anidrido maleico com etileno glicol, a fim de preparar um novo polímero reticulado funcional com propriedades adsorventes. O polímero reticulado sintetizado é composto de grupos carboxílicos, carbonila e éster, capazes de interagir com íons metálicos, sob condições ótimas de adsorção. A capacidade máxima de adsorção de íons urânio (UO₂⁺²), calculada a partir da equação de Langmuir foi de 2,12 mmol.g⁻¹. Os parâmetros termodinâmicos obtidos mostraram natureza exotérmica espontânea de sorção dos íons urânio pelo copolímero de hepteno-1-anidrido maleico reticulado.

Resíduos de sacolas de polipropileno foram graftizados com alguns grupos funcionais ativos como anidrido maleico, ácido N-fenilmaleâmico, ácido N (o-cloro-fenil) maleâmico, N-(2,6-dietilfenil) maleâmico e N (3-cloro-4 -metilfenil) maleâmico por meio de

polimerização por radicais livres. Os polímeros graftizados foram avaliados como adsorventes de íons Cu^{+2} , Zn^{+2} e Cd^{+2} em soluções aquosas. Foi observado que a eficiência da extração aumentou com a diluição das soluções de íons metálicos. A explicação é aceitável que a difusão dos íons metálicos por meio da cadeia de polímero será mais fácil com o aumento da diluição. Os resultados mostram que a eficiência da quelação tem a seguinte sequência: $\text{Cu}^{+2} > \text{Zn}^{+2} > \text{Cd}^{+2}$, podendo-se concluir que a eficiência de adsorção dos íons aumentou proporcionalmente com a diminuição do volume desses íons metálicos ($\text{Cu}^{+2} - 0,72 \text{ A}^\circ > \text{Zn}^{+2} - 0,74 \text{ A}^\circ > \text{Cd}^{+2} - 0,97 \text{ A}^\circ$). O tipo de grupo funcional ativo graftizado nas cadeias de PP também afetaram a eficiência da extração (KHATTAB & SEDEEQ, 2012).

Shemshadi *et al.* (2012) pesquisaram sete misturas poliméricas sintéticas como adsorventes para a remoção e determinação de Cd (II), presentes em solução aquosa. Este estudo também objetivou a investigação dos efeitos do pH, do tempo de equilíbrio, e de outros parâmetros na eficiência da remoção de Cd (II). Os polímeros de partida: poli (vinil piridina) - (PVP); N,N'-metilenobis (acrilamida) - (MBAAm-N,N'); poli (acrilamida) - (PAAm) e goma arábica, e o solvente cloreto de benzila foram utilizados para obtenção de misturas poliméricas obtidas em diferentes composições como se segue: P1 (PVP + 10% MBAAm-N,N'); P2 (PVP + PAAm (1:1) + 10% MBAAm-N,N'); P3 (PAAm + 10% MBAAm-N,N'); P4 (PAAm + goma arábica (1:5)); P5 (30% PVP + 30% benzyl chloride + 30% MBAAm-N,N'); P6 (30% PVP + 30% benzyl chloride + 20% MBAAm-N,N'); P7 (30% PVP + 30% benzyl chloride + 10% MBAAm-N,N'). Com base nos resultados, a mistura P1 foi considerada a mais eficiente como adsorvente para o Cd (II), devido à apresentar maior qm (capacidade máxima do adsorvente) para menor quantidade de adsorvente (0,2 g). Todas as misturas poliméricas adsorventes mostraram dependência significativa com o tempo de contato, pH da solução e dosagem de adsorvente.

3.2.6. Materiais compósitos usados como adsorventes

Uma definição casual para compósito seria a mistura de dois ou mais materiais para formar outro com características diferentes. De qualquer forma, esta definição não é apropriada, pois qualquer tipo de material, como ligas metálicas, polímeros e materiais cerâmicos pode ser classificado desta forma. A melhor definição de materiais compósitos leva em consideração as suas características físicas. Um material compósito é aquele que é formado por dois ou mais componentes que, em escala macroscópica, possuem características físicas distintas e que ao serem misturados são unidos a níveis atômicos ou moleculares. A combinação de materiais busca formar um compósito onde é usado um material como reforço e outro como matriz, para que as características individuais de cada componente formem um novo material com maior resistência mecânica, térmica ou qualquer outra que seja mais apropriada aos objetivos (TUTTLE, 2004; TITA *et al.*, 2002; OLIVEIRA *et al.*, 2010).

Diferentes tipos de compósitos com a mesma matriz podem ser obtidos de acordo com o reforço usado. Os reforços podem ser classificados de acordo com sua forma e tamanho, os tipos mais comuns são:

- Particulados, são esféricos e com diâmetros de 1 a 100 μm
- Filetes, com comprimento de até 10 mm
- Fibras pequenas, filamentos com comprimento entre 10 e 200 mm
- Fibras contínuas, filamentos com comprimentos acima de 200 mm

Outra forma de caracterizar um compósito é de acordo com o material que compõe a matriz, podendo ser de origem polimérica, metálica ou cerâmica (TUTTLE, 2004).

Materiais compósitos também podem ser aplicados para o aprimoramento de técnicas de captação de resíduos sólidos e em demais setores industriais.

Uma investigação foi feita sobre a biossorção de uma solução aquosa de íons cobre (II), no compósito híbrido de quitosana (CS)/fibra de sisal (SF)/fibra de bananeira (BF) como adsorvente, usando estudos de adsorção em batelada. Os compósitos híbridos de quitosana/fibra de sisal/ fibra de bananeira foram preparados pelo método de mistura em solução. A eficiência da adsorção de Cu (II), avaliada em pH ótimo (pH = 5), nas amostras de CS/SF/BF foi de 169 mg.g⁻¹ (BAKIYA & SUDHA, 2012).

Vilakati *et al* (2012) fizeram um estudo utilizando compósitos de fibra celulósica dispersa em etileno-co-acetato de vinila (EVA), para adsorver Pb (II), Cr (III), e Cr (VI) em amostras de soluções aquosas. Esse estudo revelou que a captação do íon metálico não só ocorre na superfície do adsorventes, mas os íons também podem difundir-se no compósito. A quantidade de metal adsorvida, sob as condições experimentais estudadas (concentração de soluto, pH e tempo de contato) aumentou com o aumento da concentração da solução adsortiva, porém esse aumento pode comprometer a eficiência da adsorção. O equilíbrio de adsorção foi atingido depois de 3 horas, quando a máxima adsorção foi superior a 80%, na seguinte relação Pb (II) > Cr (VI) > Cr (III). O pH ideal de adsorção do Pb (II) e Cr (III) foi 6,5, e a adsorção de Cr (VI) ocorreu em pH 2,5.

3.3. Efluentes de galvanoplastia e os metais pesados

Materiais que compõem um grupo de metais, semi metais e alguns não metais, como o arsênio e o selênio, podem ser denominados pelo termo “metais pesados”, estes são comumente associados à poluição, contaminação e toxicidade no meio ambiente. Mais especificamente, metal pesado é todo elemento que possui número atômico maior que 20 e densidade atômica superior a 5 g.cm⁻³ (LIMA, 2007; SANTOS, 2009; REZENDE, 2009; DOMINGUES, 2009). Outros elementos importantes para a manutenção da vida, como por exemplo, zinco, cobre, manganês, molibdênio e cobalto também entram nesta denominação, assim como os que não são essenciais a vida, como o cádmio, chumbo, mercúrio, vanádio, titânio e arsênio (ARAÚJO, 2000). Dentre estes elementos, os que recebem maior atenção pela contaminação de solos, plantas e recursos hídricos são: cromo, chumbo, cádmio, cobre, zinco, níquel e mercúrio. A presença destes metais no meio ambiente ocorre na forma de íons livres ou complexos organo-minerais solúveis. Por não serem biodegradáveis esses metais se acumulam nos organismos vivos, atingindo assim toda a cadeia alimentar. Este tipo de contaminação é gerado por diversas atividades industriais, como por exemplo, a galvanoplastia (ARAÚJO, 2000; SANTOS, 2009; PIETROBELLI, 2007).

Assim, metais pesados, que muitas vezes apresentam toxicidade e até mesmo propriedades cancerígenas, quando lançados indiscriminadamente através de efluentes industriais, afetam diretamente os recursos hídricos e indiretamente os seres que deles se abastecem (CHEPCANOFF, 2001).

O processo de galvanoplastia consiste no recobrimento de superfícies por deposição de uma camada metálica para diversos fins, prevenção de corrosão, aumento da dureza e condutividade, e para o embelezamento do produto final (CHEPCANOFF, 2001). Segundo Lima (2013) esta atividade industrial ocorre em duas etapas (LIMA, 2013):

- Limpeza da peça por desengraxamento e decapagem, para eliminar óleos e graxas da superfície, assim como remoção de camadas oxidadas. Este processo ocorre pela aplicação de solventes orgânicos e inorgânicos, sais, detergentes e soluções ácidas ou alcalinas.

- Aplicação da camada metálica para recobrimento, com o fim de aumentar a resistência à corrosão. Esta etapa ocorre pela deposição de metais que podem ser o cobre, cádmio, zinco, níquel e cromo.

Desta forma, a atividade de galvanização gera efluentes contaminados com metais pesados, e devido à dificuldade de se quantificar a magnitude do descarte destes metais o melhor a se fazer em qualquer tipo de controle ambiental é caracterizar esses resíduos, bem como a sua composição química e estado físico. Neste processo os principais elementos poluentes são os íons Cr^{6+} , Cr^{3+} , CN^- e os metais em estado sólido (Fe, Zn, Cu, Ni e Sn) (PONTE, 2012).

3.3.1. Cromo (Cr)

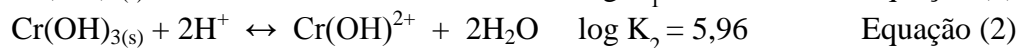
Obtido através da mineração da cromita (FeOCr_2O_2), o cromo pode ser encontrado nos solos, águas, rochas e em material de origem vulcânica. O cromo (Cr) possui número atômico 24 e massa atômica igual a 52 u.m.a, faz parte do grupo dos metais de transição e ocorre livre na natureza na forma de óxidos e anidridos, e pode ser utilizado na fabricação de ligas metálicas, curtimento do couro, tratamento de madeira etc (SINGH, 2007). Outras características do cromo são apresentadas na Tabela 2.

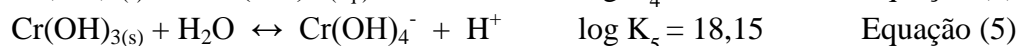
Tabela 2 - Características do cromo (SILVA, 2002).

| Propriedades | Cromo |
|-------------------------------------------------------|-------------|
| Configuração eletrônica externa | $3d^5 4s^1$ |
| Densidade do sólido a 20°C (g/cm^3) | 7,188 |
| Volume atômico (cm^3) | 7,24 |
| Ponto de fusão (°C) | 1900 |
| Ponto de ebulição (°C) | 2672 |
| Potencial de ionização | 6,76 |
| Raio atômico (Ao) | 1,25 |
| Dureza HV($\text{kg}\cdot\text{mm}^{-2}$) | 750-1050 |

Apesar de ser um micronutriente essencial em sua forma trivalente, e participar do metabolismo de lipídios e carboidratos assim como sua ausência contribuir para diabetes e doenças cardiovasculares, o cromo pode ser perigoso em altas concentrações, por apresentar características mutagênicas e carcinogênicas. Em meio aquoso, este metal se apresenta principalmente na forma de cromato (CrO_4^{2-}), dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) e cromato de hidrogênio (HCrO_4^-). Dependendo do pH do meio o cromo assume diferentes estados de oxidação, em pH básico predomina o CrO_4^{2-} , em pH muito ácido (menor que 1) o H_2CrO_4 prevalece, já na faixa de 2 a 6 as espécies HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ encontram-se em equilíbrio. A ocorrência do Cr (III) e do Cr (VI) se dá a partir de reações de oxidação e redução entre as duas espécies. Este mecanismo depende do pH, da concentração de oxigênio e dos redutores (TOLEDO *et al.*, 2013).

As principais espécies do cromo (III), em águas naturais são o Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_3^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_4^+$. Assumindo que estas espécies se encontram em equilíbrio com $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$, a distribuição das espécies em equilíbrio, dependentes do pH, segue as Equações (1 – 5) (MALTEZ, 2003):





O diagrama esquemático da distribuição destas espécies em função do pH pode ser visto na Figura 7 (SPERLING *et al.*, 1992; MALTEZ, 2003).

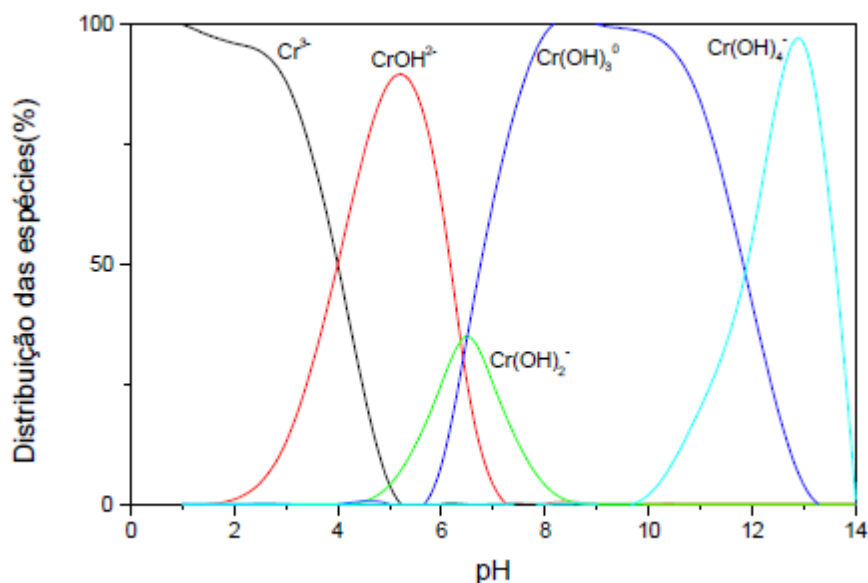


Figura 6 - Diagrama esquemático da distribuição das espécies de Cr (III) em função do pH da solução.

Vários processos físico-químicos são utilizados para remover o cromo de efluentes líquidos, como por exemplo, oxidação e redução, precipitação e filtração, coagulação, troca iônica e utilização de membranas para promover a separação do metal (SUMATHI *et al.*, 2005). Entre estes métodos, a adsorção se destaca por ser um processo de remoção eficaz até mesmo em baixas concentrações (TOLEDO *et al.*, 2013; FRANCISCHETTI, 2004; DABROWSKI *et al.*, 2004; HUBICKI *et al.*, 1999). A concentração de cromo em efluentes da indústria de eletrodeposição apresenta valores de 25 a 100 mg.L⁻¹, e o uso de adsorventes de baixo custo é uma boa alternativa, já que atingem valores de remoção abaixo dos limites de detecção.

De acordo com o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), resolução n° 357, de março de 2005, só poderão ser lançados direta ou indiretamente em corpos hídricos, efluentes que após tratamento, apresentem condições, padrões e exigências dispostas nesta resolução (Tabela 3). Para cromo total, o valor máximo permitido é de 0,5 mg.L⁻¹ (www.mma.gov.br/port/conama, 2005).

Adsorventes naturais alternativos, como a turfa, serragem, casca de coco e fibras celulósicas são materiais utilizados na remoção do cromo (FRANCISCHETTI, 2004). Porém, após o processo de adsorção, a remoção do adsorvente do meio aquoso se torna difícil até mesmo com o uso de procedimentos tradicionais de separação, como a filtração e a sedimentação. Uma solução para este problema pode ser o uso de tecnologias magnéticas e o uso de suportes inorgânicos e poliméricos, como a utilização de matrizes poliméricas como na obtenção de materiais compósitos (TOLEDO *et al.*, 2013).

Tabela 3- Limites máximos aceitáveis de alguns metais em águas segundo EPA e CONAMA (MOREIRA, 2010).

| Elemento | Limite EPA ($\mu\text{g/L}$) | Limite CONAMA ($\mu\text{g/L}$) |
|-------------|--------------------------------|-----------------------------------|
| Arsênio | 0,0 | 50,0 |
| Cromo (III) | 10,0 | 50,0 |
| Cromo (VI) | 1,0 | 5,0 |
| Cádmio | 0,5 | 1,0 |
| Chumbo | 0,0 | 30,0 |

3.3.2. Adsorção de metais

Alguns materiais lignocelulósicos podem ser empregados na remoção de metais pesados, como: bagaço de caju tratado com NaOH, utilizado na remoção dos íons metálicos Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} (MOREIRA *et al.*, 2007); Casca de noz pecã foi utilizada como biossorvente para remoção de íons Cu(II) de soluções aquosas (BRASIL *et al.*, 2007); casca, bagaço e casca com bagaço de laranja, com o intuito de tratar efluentes aquosos contaminados por cromo (III) (SOUZA *et al.*, 2012); substratos à base de fibra de coco, casca de pinus, turfa e rúcula (*Eruca sativa* L.) na remoção de cobre (PÁDUA JUNIOR, 2006); cascas moídas das nozes pecã (*Carya illinoensis*) na remoção de níquel, (MOREIRA, 2010); lignina de cana de açúcar quimicamente modificada usada na remoção de cobre, níquel, cádmio, cálcio e ferro (CARVALHO *et al.*, 2009); casca de coco verde como biossorvente na remoção de diferentes metais (As (V), Cr (III), Cr (VI), Ni (II), Zn (II) and Cd (II)) (PINO & TOREM, 2011).

3.3.3. Adsorção de cromo

Os rejeitos contendo metais pesados, originados de atividades industriais e mineradoras, podem ocasionar danos ao meio ambiente e à saúde humana. Mesmo o cromo (III), considerado um metal essencial (TOLEDO *et al.*, 2013), quando encontrado em altas concentrações pode ser prejudicial a saúde humana.

Souza *et al.* (2012) investigaram a eficiência de tratamentos químicos em resíduos de laranja (casca, bagaço e casca com bagaço de laranja), modificados quimicamente com hidróxido de sódio e ácido cítrico, com o intuito de tratar efluentes aquosos contaminados por cromo (III). A adsorção foi analisada em função do pH, tempo de contato, concentração do metal, capacidade de dessorção e fatores termodinâmicos, em sistemas de batelada contendo cromo. O tempo de equilíbrio da adsorção foi de 500 minutos e o modelo de adsorção que mais se aplicou ao processo foi o modelo de Freundlich. O valor da capacidade máxima de adsorção foi de $75,64 \text{ mg.g}^{-1}$ para a casca modificada com NaOH. Além de aumentar as propriedades adsorventes, o sistema tornou-se mais espontâneo energeticamente após o tratamento químico, verificado pelos baixos valores da energia de Gibbs.

Neste estudo foi investigada a eficiência do pó da casca de coco verde como biossorvente na remoção de diferentes metais: As(V), Cr(III), Cr(VI), Ni(II), Zn(II) e Cd(II). A capacidade de remoção do biossorvente foi avaliada em ensaios de batelada, em função do pH, do tamanho de partícula e da concentração inicial dos íons metálicos. Os experimentos realizados mostraram uma elevada capacidade de remoção de Cr(III), Cr(VI) e Cd(II) pelo pó da casca de coco verde, não sendo o mesmo observado para As(V), Ni(II) e Zn(II). A influência do pH na remoção dos metais ficou comprovada pelos seguintes valores ótimos de pH: Cr(III)- pH 7; Cr(VI)- pH 2 e Cd(II) - pH 7. A aplicação dos dados obtidos aos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich mostrou que as isotermas de adsorção obtidas para os

íons de Cr(VI) e Cd(II) foram satisfatórias para ambos os modelos, e para Cr(III) apenas para o modelo de Freundlich, nas condições experimentais testadas. Isto sugere a ocorrência da biossorção em monocamada assim como condições heterogêneas na superfície, onde ambas as condições podem coexistir sob as condições experimentais testadas (PINO & TOREM, 2011).

Choudhury *et al.* (2012) avaliaram a adsorção e dessorção de soluções aquosas contendo íons cromo (III), utilizando casca de amendoim como material adsorvente, em função do tempo de contato, pH, quantidade de adsorvente, concentração inicial de cromo (III) e o tamanho da partícula. Os resultados deste estudo mostraram que a adsorção de cromo (III) em casca de amendoim chegou ao equilíbrio após 360 minutos do experimento e depois que uma pequena mudança de eficiência de remoção de cromo foi observado. A máxima remoção de cromo (87,5%) foi obtida em pH 7,0. A melhor eficiência de adsorção foi verificada em concentrações iniciais elevadas do adsorvato, em solução aquosa, com pequenas quantidades de adsorvente e tamanhos de partículas maiores.

Kanwal *et al.* (2012) investigaram a adsorção de Cr(III) em compósitos de polianilina/palha de arroz/serragem de *Eucalyptus camaldulensis*. A superfície do adsorventes foi caracterizada por FTIR. Os efeitos das diferentes condições operacionais, como: tempo de adsorção, agitação, pH inicial, quantidade de adsorvente, tamanho de partícula de compósito e temperatura foram estudados em processo em batelada. A adequação dos dados foi confirmada por isotermas de Langmuir e Freundlich e estudos termodinâmicos mostraram que a absorção de Cr(III) sobre estes materiais compósitos ocorrem espontaneamente. A casca de arroz e o pó de serra modificaram a morfologia de polianilina, impedindo a sua agregação e a melhoria na sua capacidade de adsorção.

Grânulos de poli (álcool vinílico)/ácido cítrico/quitosana (PVA/CA/CHT - PCC) foram preparados como um adsorvente para a remoção de cromo trivalente (Cr^{3+}) em soluções aquosas. Os grânulos PCC de diferentes composições, em massa (I, II, III, IV, V, VI) foram avaliados na remoção de íons de Cr^{3+} para encontrar uma ótima estequiometria, o que indicou que a amostra de PCC (II), com razão mássica de 1/5/1 (PVA/CA/CHT) apresentou a maior adsorção de íons Cr^{3+} . As características da superfície da amostra de PCC (II) foram determinadas por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FESEM) e espectroscopia de infravermelho (FTIR). Os resultados obtidos neste estudo mostraram que a amostra de PCC (II) apresentou uma morfologia rugosa, e o espectro de FTIR apresentou alterações significativas em comparação aos espectros do PVA, CA e CHT. Os resultados de adsorção indicaram que a sorção de íons Cr^{3+} nos grânulos de PCC (II) foi altamente dependente do pH, com a remoção máxima em pH 6,0. Isoterma de sorção dos grânulos PCC (II) foi bem descrito pela equação de Langmuir, com um máximo de adsorção de 41,5 mg Cr/g PCC (II) (ZUO & BALASUBRAMANIAN, 2013).

4. OBJETIVO

Frente ao exposto na revisão bibliográfica, este trabalho teve como objetivo desenvolver materiais compósitos porosos compostos de polímeros naturais (fibra de coco e quitosana) e polietileno de alta densidade graftizado com anidrido maleico (PE-g-MA), como matriz polimérica, e aplicar esses materiais compósitos porosos como adsorventes na remoção de íons cromo (III) de soluções aquosas, encontrados principalmente na indústria de galvanoplastia.

4.1. Objetivos específicos

Especificamente este projeto se propôs a:

- Desenvolver novos materiais compósitos a partir da mistura por fusão, usando polietileno de alta densidade graftizado com anidrido maleico (PE-g-MA) como matriz polimérica, em proporções fixas, fibras de coco (FC) e quitosana (Q) como cargas biossorventes, com variação da granulometria da fibra de coco e proporção de quitosana, e cloreto de sódio (NaCl) como material porogênico, em proporção fixa;
- Obter a porosidade dos materiais compósitos pela lixiviação do sal (NaCl) na estrutura dos materiais compósitos;
- Aplicar os materiais compósitos porosos como adsorventes na remoção de cromo (III) em solução aquosa;
- Avaliar a eficiência da remoção, a partir do planejamento experimental realizado, de acordo com a variação da granulometria da fibra de coco, proporção de quitosana na mistura e pH da solução contendo o adsorvato cromo (III);
- Analisar os corpos de prova que apresentaram os resultados mais relevantes através das análises de FTIR, DRX, absorção de água e MEV.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão apresentados todos os materiais e as metodologias adotadas para obtenção e aplicação dos materiais desenvolvidos nesta dissertação.

5.1. Materiais

Para a confecção dos materiais compósitos foram utilizados:

- Fibras de coco secas (FC) (mesocarpo) (Ecofibra Ltda);
- Quitosana comercial (Q) (Polymar Ltda); densidade 0,33 g/ml, granulometria aproximadamente 80 mesh e grau de desacetilação 85%.
- Polietileno de alta densidade graftizado com anidrido maleico (PE-g-MA) – Polybond 3009, densidade a 23°C: 0,95 g/cm³, nível de anidrido maleico: 4,0% (p/p), ponto de fusão: 127°C
- Cloreto de sódio – NaCl (Merck KGaA), padrão primário, densidade – 2,17g/cm³ (20°C) como agente porogênico.
- Nitrato de cromo monohidratado P.A. (Vetec Química Fina Ltda), teor mínimo – 97%;
- Ácido clorídrico P.A. (Vetec Química Fina Ltda), teor mínimo – 37%;
- Cloreto de potássio P.A. ACS (Vetec Química Fina Ltda), teor mínimo – 99%;
- Hidróxido de sódio micropérolas P.A. (Vetec Química Fina Ltda), teor mínimo – 98%.

5.2. Equipamentos utilizados

- Balança Mettler AE 50, sensibilidade de 0,0001 g; Laboratório de Tecnologia de Polímeros – DEQ/ UFRRJ;
- Difratômetro de raios-X , RIGAKU, modelo MINI FLEX II – Laboratório de Catálise, DEQ- UFRRJ;
- Espectômetro de infravermelho com transformada de Fourier Perkin-Elmer, modelo DSC-7– Laboratório de Apoio Instrumental 1 – IMA/UFRRJ;
- Estufa com controlador de temperatura de 0 a 200 °C, marca FANEM, modelo 002CB; Laboratório de Controle de Efluentes – DE – UFRRJ;
- Microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM, modelo 6460 LV; Laboratório de Microscopia Eletrônica do PEMM/COPPE-UFRRJ;
- Aparelho de Jar-test, Laboratório de Controle de Efluentes – DE – UFRRJ;
- Reômetro de torque, marca Themo Scientyfic, modelo PolyLab QC, com rotores roller e composto de software PolyLab QC; Laboratório de Tecnologia de Polímeros – DEQ – UFRRJ;
- Prensa Hidráulica com aquecimento, marca SOLAB, modelo SL-11; Laboratório de Tecnologia de Polímeros – DEQ – UFRRJ;
- Moinho de facas, Laboratório de Engenharia Química - LABEQ – DEQ – UFRRJ;
- pHmetro, marca HANNA, modelo HI8514, LABEQ/UFRRJ;
- Grupo de peneiras de análise granulométrica (mesh/Tyler), marca Laboratory Test Sieve – LABEQ/UFRRJ.

5.3. Metodologia

Seguindo a literatura para a obtenção dos materiais compósitos porosos (CFCiQ/j) (FAGUNDES *et al.*, 2009; WAN NGAH *et al.*, 2002; OLIVEIRA *et al.*, 2011; ROCHA *et al.*,

2012) com propriedades adsorventes, foram utilizados: o polietileno de alta densidade, graftizado com anidrido maleico (PE-g-MA), como matriz polimérica; a quitosana (Q) (FAGUNDES *et al.*, 2009; SIGNINI & ARRUDA, 2010; DAI *et al.*, 2012) e a fibra de coco (FC) seca e separada em diferentes faixas granulométricas (SOUSA *et al.*, 2010; MAGALHÃES & NEVES, 2011; SILVA *et al.*, 2013) como materiais adsorventes, e cloreto de sódio para potencializar a porosidade do material final (MENDONÇA *et al.*, 2009; MEIGA, 2010; CAVALCANTE & THIRÉ, 2011). Os compósitos obtidos foram aplicados a uma solução 100 mg/L de cromo. Esta concentração, segundo Ahalya *et al.* (2005), aproxima-se da concentração dos efluentes de galvanoplastia. Todos os ensaios de adsorção correram em tempo de 60 minutos (DE LEON *et al.*, 2001; VIANA & GAUBEUR, 2009). A Figura 8 mostra a representação esquemática da sequencia experimental adotada.

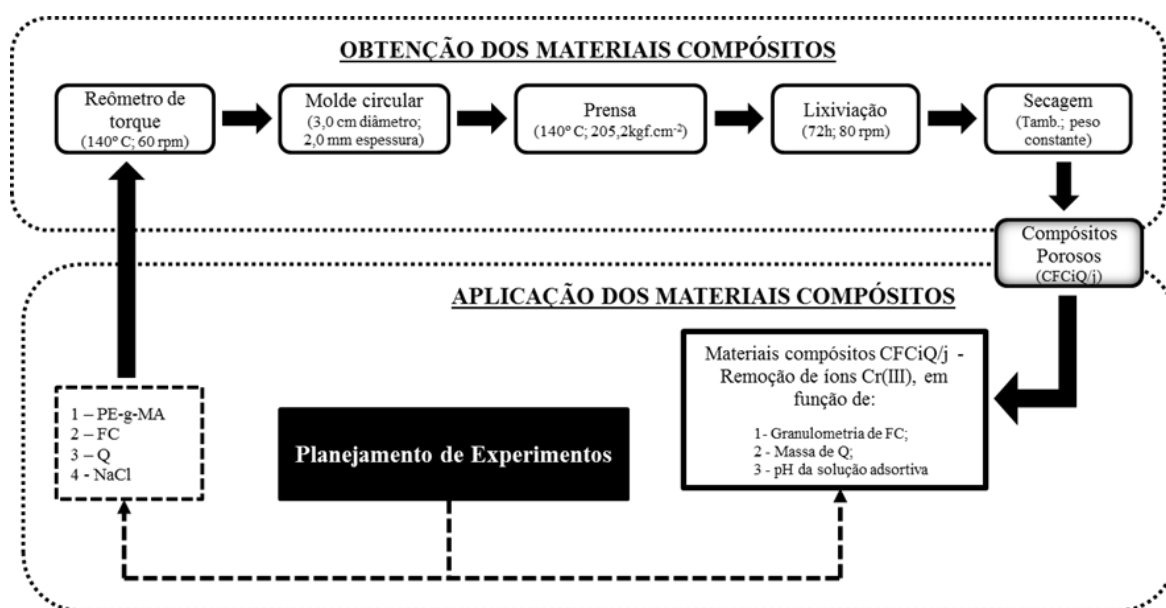


Figura 7- Representação esquemática das etapas experimentais

5.3.1. Planejamento experimental

Para obtenção do material compósito foram fixadas as proporções de FC, PE-g-MA e cloreto de sódio, variou-se a proporção de Q na mistura e a granulometria da FC em três faixas diferentes (0,097-0,142 mm, 0,183-0,234 mm, 0,290-0,318 mm, faixa 1, faixa 2 e faixa 3 respectivamente). Uma das etapas da metodologia (Figura 9) consiste na análise da capacidade adsorviva de íons cromo (III) que, de acordo com a literatura pode ser afetada pelo pH da solução contendo o adsorvato (WAN NGAH e FATINATHAN, 2007; KAMINSKI *et al.*, 2007; AZLAN *et al.*, 2008; WAN NGAH e FATINATHAN, 2009; VILAKATI *et al.*, 2012; SOUZA *et al.*, 2012;) e da granulometria da fibra (RAGHAVENDRA *et al.*, 2004; MAGALHÃES & NEVES, 2011; PINO & TOREM, 2011; ROCHA *et al.*, 2012). Visando avaliar o efeito do: pH, do teor de Q e da granulometria da FC nas propriedades adsorventes dos materiais compósitos, foi realizado um planejamento experimental.

O planejamento fatorial quando associado à análise de superfícies de respostas torna-se uma ferramenta com fundamentos na teoria estatística, fornecendo informações seguras sobre o processo ou experimento, minimizando o uso de técnicas que envolve tentativa e erro (RODRIGUES & IEMMA, 2005; BRASIL *et al.*, 2007).

Um planejamento consiste na realização de experimentos de forma que se possa quantificar a influencia das variáveis de um processo sobre as respostas desejadas, ou seja, o

quanto os elementos estudados estão de fato sendo significativos para os resultados esperados. Este procedimento permite reduzir o número de experimentos e ao mesmo tempo melhorar a qualidade das informações obtidas, analisa as variáveis simultaneamente permitindo quantificar seus efeitos sinérgicos e antagônicos. Além destas vantagens, é possível também otimizar mais de uma resposta ao mesmo tempo e avaliar o erro experimental (RODRIGUES & IEMMA, 2005; BRASIL *et al.*, 2007).

Neste estudo, para avaliar a influência dos materiais (FC e Q) e do pH no processo de adsorção (quantidade de cromo (III) removido), foi realizado um planejamento fatorial completo 2^k para cada faixa granulométrica da FC, ou seja, três planejamentos onde as variáveis dependentes foram a quantidade de quitosana no material compósito e o pH da solução contendo o cromo (III) como adsorvato (Tabela 4). Este planejamento foi realizado com auxílio do software estatístico 5.0 e foi de grande importância para identificação de quais variáveis são significativas para o experimento a um grau de significância igual 0,05 (95% de confiança) e quais os melhores níveis a serem utilizados, através da análise de variância (ANOVA), dos gráficos de Pareto e das superfícies de resposta (LIMA, 2013; BRASIL *et al.*, 2007, MIOR *et al.*, 2013).

Dessa forma, o planejamento adotado ficou na forma 2^2 em cada uma das três faixas granulométricas trabalhadas (0,097-0,142 mm, 0,183-0,234 mm, 0,290-0,318 mm). Com isto, para cada planejamento, foram realizados quatro experimentos variando as combinações das condições intermediárias das variáveis, sendo estes representados em níveis codificados -1 e 1. Além destas combinações, foram realizadas também duas combinações nos pontos centrais (0) e pontos extremos (axiais -1,41 e 1,41), além de três repetições nos pontos centrais. Assim, foram realizados onze experimentos para cada valor de granulometria, ou seja, trinta e três experimentos no total. Este planejamento pode ser mais bem entendido através da Tabela 4.

Tabela 4- Planejamento fatorial completo para duas variáveis

| Ensaíos | pH | Quitosana (g) |
|-----------|-------|---------------|
| 1 | -1 | -1 |
| 2 | 1 | -1 |
| 3 | -1 | 1 |
| 4 | 1 | 1 |
| 5 | -1,41 | 0 |
| 6 | 1,41 | 0 |
| 7 | 0 | -1,41 |
| 8 | 0 | 1,41 |
| 9 | 0 | 0 |
| 10 | 0 | 0 |
| 11 | 0 | 0 |

5.3.2. Definição dos valores dos níveis do planejamento

A proporção de quitosana variou de 4,5 a 22,6% da massa total dos componentes utilizados na obtenção dos materiais compósitos porosos, com a massa da fibra de coco (FC) fixada em 8,0 g e a massa de PE-g-MA fixada em 12,0 g para manter uma composição mássica de 40/60% (FC/PE-g-MA). A massa de sal (NaCl), utilizado como agente porogênico, foi fixada em 10,0 g, o que corresponde a 50% da soma das massas de FC e PE-g-MA (MEIGA, 2010; MENDONÇA, 2009). A massa total dos componentes respeitou os limites físicos, de no máximo 40,0 g, do reômetro de torque (Themo Scientific, modelo PolyLab QC, com rotor roller) utilizado no processo de mistura. Na Tabela 5 estão apresentados os valores dos níveis codificados para o planejamento proposto.

Os materiais compósitos serão identificados por Ci/j (onde “i” corresponde a faixa granulométrica da FC e “j” corresponde a massa, em gramas, de quitosana (Q)).

Tabela 5- Níveis codificados

| Níveis | -1,41 | -1 | 0 | 1 | 1,41 |
|-------------------------------|-------|-----|------|-----|------|
| Massa de quitosana (g) | 1,4 | 2,5 | 5 | 7,5 | 8,6 |
| pH | 4,7 | 5 | 5,75 | 6,5 | 6,9 |

5.3.3. Preparo das fibras de coco

Para obtenção das diferentes faixas granulométricas da fibra de coco (FC), a mesma foi moída em um moinho de facas, no Laboratório de Engenharia Química (DEQ/UFRRJ) e classificada a partir de um conjunto de peneiras (Tyler) de análise granulométrica, marca Laboratory Test Sieve (35; 42; 48; 60; 80; 115 mesh), em tamanhos entre 0,097 a 0,318 mm. As fibras de coco foram classificadas em três grupos de faixas granulométricas diferentes (0,097-0,142; 0,183-0,234 e 0,290-0,318 mm), a fim de se avaliar a influência da granulometria na capacidade de adsorção. Para simplificação dos dados, as faixas granulométricas foram enumeradas em 1, 2 e 3, respectivamente.

5.3.4. Obtenção dos compósitos porosos

A produção dos materiais compósitos porosos (Ci/j) foi realizada em etapas como apresentado na Figura 9.

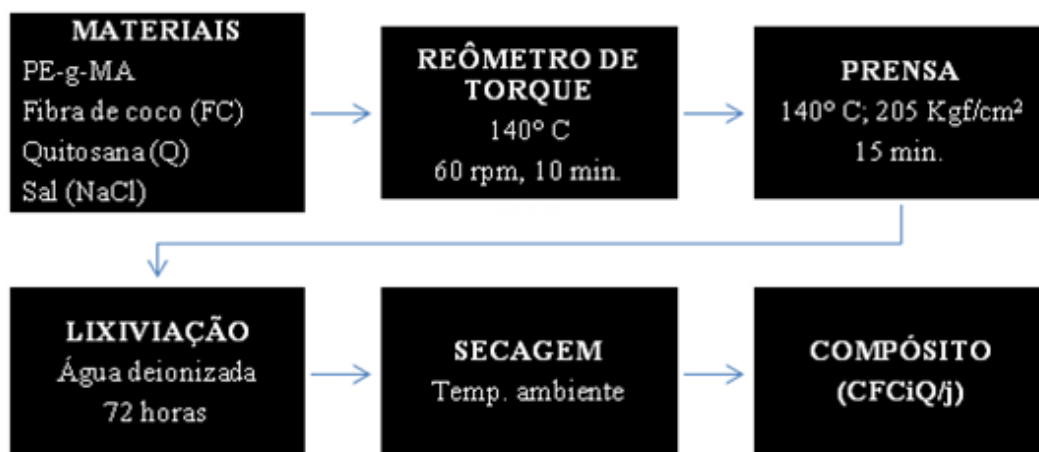


Figura 8- Etapas da obtenção dos materiais compósitos porosos (Ci/j), com “i” equivalendo a faixa granulométrica de FC e “j” equivale a massa de Q.

5.3.4.1. Misturas no reômetro de torque

A Tabela 6 apresenta a composição de cada mistura utilizada para na confecção dos Ci/j. Os valores da massa dos componentes (Tabela 6) foram calculados utilizando as Equações 6 e 7, a fim de respeitar o volume de segurança da câmara de mistura. A composição da mistura FC/PE-g-MA foi fixada em 40/60%, em massa, e variou-se a massa de quitosana de 1,4 até 8,6 g. O sal (NaCl) foi utilizado na proporção de 50% das massas de FC + PE-g-MA. Além das misturas exigidas no planejamento experimental, foram obtidas misturas de Ci/0 e Ci/10, isto é na ausência de quitosana e contendo 10,0 g de quitosana, a fim de avaliar a influência da quitosana nas propriedades físicas e adsorptivas dos materiais compósitos.

Esses materiais foram misturados em reômetro de torque Themo Scientyfic, modelo PolyLab QC, com rotor modelo roller, no Laboratório de Tecnologia de Polímeros – DEQ/UFRRJ, como mostrado na Figura 10. Para tal foram adotadas as seguintes condições experimentais: I) tempo total de mistura igual a 10 minutos; II) rotação igual a 60 rpm; III) temperatura igual a 140°C e IV) quitosana foi o último componente a ser adicionado, o que ocorreu após 5 minutos após a adição da FC e do sal (REDIGHIERI, 2006). A Figura 11 apresenta alguns materiais compósitos (Ci/j) obtidos no reômetro de torque.

$$M = \rho \cdot V_n \cdot 0,7 \quad \text{Equação (6)}$$

Onde: M é igual ao valor máximo da massa da mistura; (ρ) é a densidade do material a ser misturado; V_n é igual ao volume livre da câmara de mistura.

$$M = M_c + M_p + M_q + M_s \quad \text{Equação (7)}$$

Onde: M é igual ao valor máximo da massa de mistura; M_c é igual a massa de fibra de coco (FC); M_p é igual a massa de PE-g-MA; M_q é igual a massa de quitosana (Q); M_s é igual a massa de NaCl.

Tabela 6- Composição de cada mistura classificadas em grupos de acordo com a granulometria da fibra de coco (FC)

| Grupo 1 – Faixa 1 (0,097-0,142 mm) | | | | | |
|-------------------------------------------|---------------|--------------------|----------------------|-----------------|-------------------------------------|
| Compósito Ci/j | FC (g) | PE-g-MA (g) | Quitosana (g) | NaCl (g) | Massa total do compósito (g) |
| C1/1,4 | 8 | 12 | 1,4 | 10 | 31,4 |
| C1/2,5 | 8 | 12 | 2,5 | 10 | 32,5 |
| C1/5,0 | 8 | 12 | 5 | 10 | 35 |
| C1/7,5 | 8 | 12 | 7,5 | 10 | 37,5 |
| C1/8,6 | 8 | 12 | 8,6 | 10 | 38,6 |
| Grupo 2 – Faixa 2 (0,183-0,234 mm) | | | | | |
| Compósito | FC (g) | PE-g-MA (g) | Quitosana (g) | NaCl (g) | Massa total do compósito (g) |
| C2/1,4 | 8 | 12 | 1,4 | 10 | 31,4 |
| C2/2,5 | 8 | 12 | 2,5 | 10 | 32,5 |
| C2/5,0 | 8 | 12 | 5 | 10 | 35 |
| C2/7,5 | 8 | 12 | 7,5 | 10 | 37,5 |
| C2/8,6 | 8 | 12 | 8,6 | 10 | 38,6 |
| Grupo 3 – Faixa 3 (0,290-0,318 mm) | | | | | |
| Compósito | FC (g) | PE-g-MA (g) | Quitosana (g) | NaCl (g) | Massa total do compósito (g) |
| C3/1,4 | 8 | 12 | 1,4 | 10 | 31,4 |
| C3/2,5 | 8 | 12 | 2,5 | 10 | 32,5 |
| C3/5,0 | 8 | 12 | 5 | 10 | 35 |
| C3/7,5 | 8 | 12 | 7,5 | 10 | 37,5 |
| C3/8,6 | 8 | 12 | 8,6 | 10 | 38,6 |

i = Faixa granulométrica da fibra de coco utilizada na mistura (1, 2 ou 3); j = Massa de quitosana presente na mistura (1,4, 2,5, 5, 7,5, ou 8,6g)

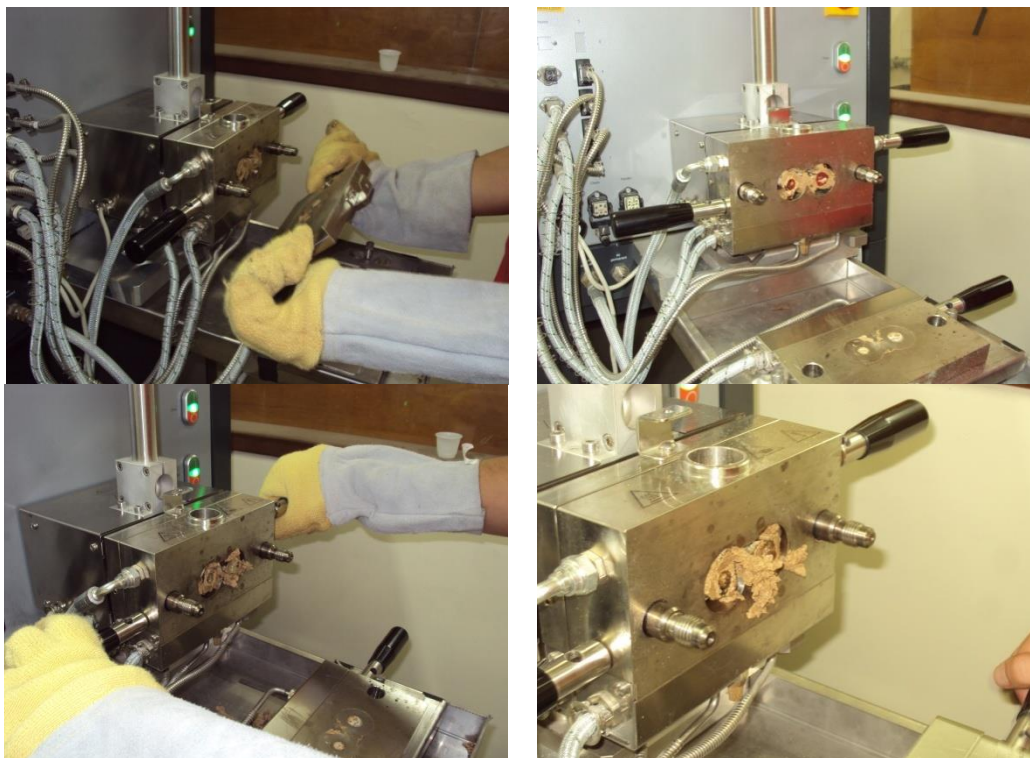


Figura 9 - Obtenção dos materiais compósitos (Ci/j) no reômetro de torque.

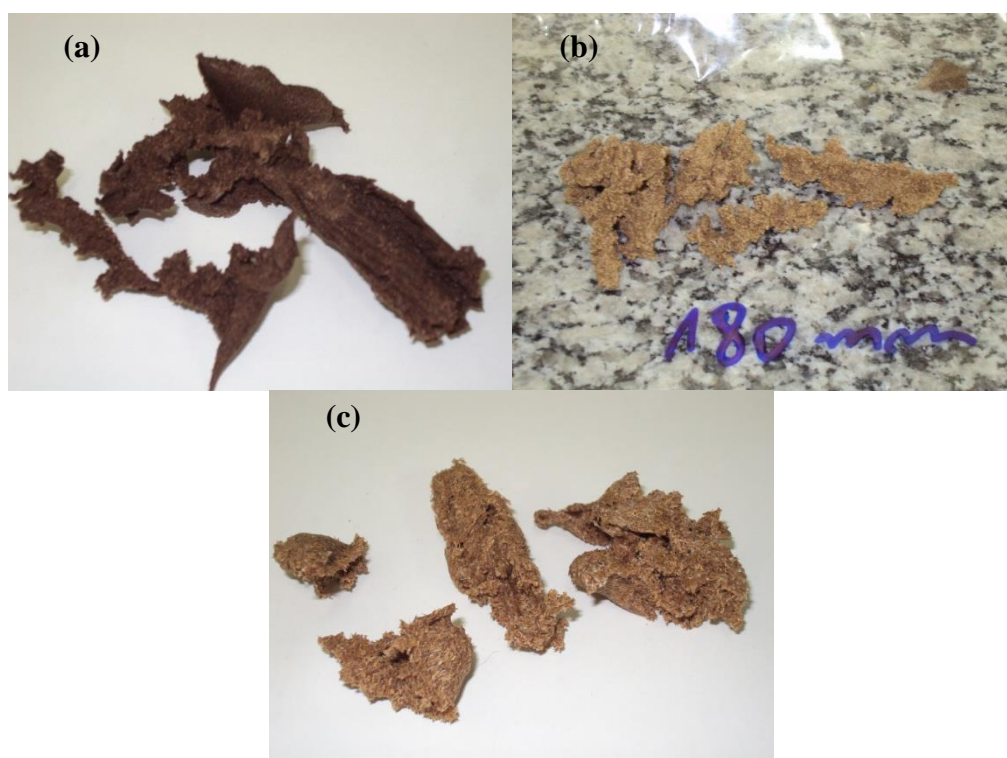


Figura 10- Materiais compósitos (Ci/j) após o processo de mistura, nas diferentes faixas granulométricas (a) faixa 1, (b) faixa 2 e (c) faixa 3.

Durante o processo de mistura os dados de torque versus tempo foram coletados com auxílio do software acoplado ao reômetro.

5.3.4.2. Prensagem dos materiais compósitos

Os materiais compósitos (Ci/j), na forma de pastilhas foram obtidos através da prensagem das misturas obtidas no misturador em prensa térmica e hidráulica (marca SOLAB, modelo SL11), a 140° C e 205,2 kgf.cm⁻², durante 15 minutos. Nesta etapa foram obtidas placas de espessura regular na faixa de 1,0 – 2,0 mm de espessura. Esses materiais foram cortados utilizando-se um molde circular de alumínio em tamanhos uniformes de 3,0 cm de diâmetro (REDIGHIERI, 2006).

5.3.4.3. Lixiviação das peças obtidas por prensagem

A técnica de lixiviação é de grande importância para a obtenção de poros na estrutura dos materiais compósitos, pela remoção dos cristais de cloreto de sódio que são solubilizados em água deionizada (MENDONÇA, 2009; CAVALCANTE & THIRÉ, 2011; MEIGA, 2010). O processo de lixiviação foi realizado pela a imersão de cada pastilha em 400 mL de água deionizada, com agitação mecânica de 80 rpm por 72 horas. Após esse tempo todas as peças foram secas à temperatura ambiente, e pesadas até atingirem massa constante.

5.4. Análise da capacidade adsortiva de íons cromo (III) pelos materiais compósitos (Ci/j) e pelos materiais puros

Todas as pastilhas dos materiais compósitos (Ci/j) foram expostas a uma solução contendo íons de cromo (III), e para uma melhor avaliação e entendimento do processo, todos os materiais utilizados na mistura (FC, quitosana e PE-g-MA) também foram expostos separadamente à solução iônica nas mesmas condições indicadas pelo planejamento.

5.4.1. Preparo da solução de nitrato de cromo

Com o objetivo de avaliar a capacidade adsortiva de íons de cromo (III), uma solução de 100 mg.L⁻¹ de Cr⁺³ foi preparada a partir de nitrato de cromo para ser posta em contato com as pastilhas dos materiais compósitos. O pH das soluções foi ajustado a partir de uma solução padrão de (HCl/KCl e NaCl/KCl, força iônica constante e igual a 1M) (SILVA *et al.*, 2010).

5.4.2. Processo de adsorção de íons Cr(III) pelos materiais compósitos (Ci/j)

Em estudos anteriores, Akiba & Gaubeur (2009) analisaram a capacidade adsortiva da fibra de coco em soluções de íons metálicos, no trabalho proposto, foi observado que a variação da massa de adsorvente não teve influência significativa na quantidade de íons capturados, por tanto, no presente trabalho, as soluções de cromo nas mesmas concentrações e em pH's diferentes (4,7; 5,0; 5,75; 6,5 e 6,9) (PINO & TOREM, 2011) foram colocadas em erlenmeyers de 2 L (Figura 12) contendo a mesma quantidade dos diferentes compósitos em cada recipiente, totalizando 33 amostras (como definido no planejamento experimental). Além das amostras determinadas pelo planejamento experimental foram realizados mais seis (06) ensaios com compósitos sem quitosana e contendo 10,0 g de quitosana, para as três faixas granulométricas de FC. Esses materiais foram avaliados em pH de solução de cromo

(III) igual a 5,75. As misturas foram submetidas à agitação constante (120 rpm) durante 1 hora em um agitador (agitador da marca IKA, modelo RW 20). A capacidade de remoção foi avaliada pela diferença de concentração das soluções de Cr^{3+} antes e depois do processo de adsorção proposto, para isso utilizou-se o método de absorção atômica.

Cada elemento químico possui um número característico de elétrons que se encontram em seu estado mais estável (estado fundamental), a técnica de absorção atômica explora esta propriedade para fins analíticos. Uma vez que uma quantidade de energia é aplicada sobre um átomo e esta é absorvida, o mesmo adquire uma configuração mais instável, imediatamente, a energia absorvida é liberada para que o átomo volte ao seu estado fundamental. Esta energia pode ser captada e associada ao tipo de átomo que a liberou (BORGES *et al.*, 2005).

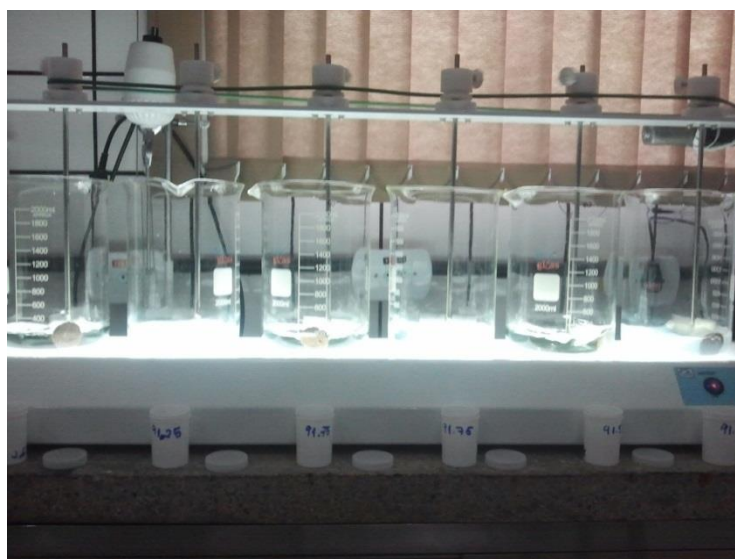


Figura 11- Processo de adsorção de (Cr^{3+}) pelos materiais compósitos (Ci/j).

A capacidade de adsorção do adsorvente, Q (mg do metal/g do adsorvente) foi determinada com base na diferença de concentração dos íons metálicos, usando-se a Equação 8 (MOREIRA *et al.*, 2007; SOUZA *et al.*, 2012; TOLEDO *et al.*, 2013).

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V \quad \text{Equação (8)}$$

Onde, C_0 é concentração do soluto na solução inicial (mg.L^{-1}); C_e , concentração do soluto no equilíbrio (mg/L); V , volume da solução (L); m , massa do adsorvente (g).

5.4.3. Caracterização dos materiais compósitos (Ci/j)

Todas as análises seguintes foram realizadas em FC, PE-g-MA, Q e nos materiais compósitos porosos (Ci/j) com a finalidade de serem avaliadas suas características químicas e morfológicas, para melhor entendimento dos resultados obtidos.

5.4.3.1. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A análise de FTIR foi realizada com a finalidade de caracterizar quimicamente as amostras puras de PE-g-MA, FC e Q. Essas análises também foram utilizadas para avaliar as possíveis interações existentes entre o polietileno graftizado com anidrido maleico e as fibras de coco e/ou a quitosana. Essas análises foram realizadas em espectrômetro Perkin-Elmer,

modelo DSC-7, 128 varreduras, número de onda de 400 a 4000 cm^{-1} , resolução de 2cm^{-1} , na forma de filmes bem finos.

5.4.3.2. Difração de raios X (DRX)

A análise de difração de raios X (DRX) foi utilizada para identificar a presença ou a variação da fase cristalina da amostra de PE-g-MA puro e dos materiais compósitos porosos de (Ci/j). As amostras foram analisadas em difratômetro RIGAKU, utilizando radiação $K\alpha$ de cobre, varredura a $0,2^\circ$ (2θ) por minuto, método contínuo, 30 kV e 15 mA, ângulos inicial e final de 10° e 40° (2θ), respectivamente. Também foi possível calcular o grau de cristalinidade X_c desses materiais por DRX em função das áreas correspondentes aos picos cristalinos e da área do halo amorfo (pico alargado sob os picos cristalinos) a partir da Equação 9 (MUCCILLO, 2009; SALMORIA *et al.*, 2008; SANDER, 2010). Foi utilizado o programa Origin®, versão 6,0 para elaboração das curvas e cálculo das integrais.

$$X_c = \frac{A_c}{A_c - A_a} \cdot 100 \quad \text{Equação (9)}$$

Onde: A_c representa a soma das áreas dos picos cristalinos e A_a corresponde à área do halo amorfo.

Para avaliar a variação da distância entre as camadas (distância interlamelar) do PE-g-MA e dos compósitos porosos de Ci/j foi calculada a distância interplanar entre as cadeias do polímero modificado, utilizando a Lei de Braag (Equação 10) (CANEVAROLO Jr., 2003).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad \text{Equação (10)}$$

Onde as variáveis que interferem nos valores da distância interplanar d são: a ordem de difração n , o comprimento de onda da radiação incidente λ (neste caso, $\lambda_{\text{cobre}} = 1,5418 \text{ \AA}$) e o ângulo de difração θ .

5.4.3.3. Absorção de água

Os materiais compósitos porosos (Ci/j) foram analisados quanto à absorção de água por imersão, por um período de 24 horas, seguindo a norma ASTM D570 (2010). Previamente a realização desse ensaio, as amostras foram submetidas à desidratação forçada em estufa até adquirir massa constante. O ensaio de absorção foi realizado em quadruplicata. As amostras secas foram pesadas e, na sequência, foram imersas em água deionizada, a temperatura ambiente. Foram coletados dados de absorção para 24h, e pesadas após 24 hpras. A variação de massa, em porcentagem, foi medida de acordo com a Equação 11.

$$\% \text{ Agua absorvida} = \frac{m_u - m_s}{m_s} \cdot 100 \quad \text{Equação (11)}$$

Onde: m_u é o peso da amostra úmida e m_s é o peso da amostra seca.

5.4.3.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada com o intuito de verificar a ocorrência ou não, de alterações na superfície do polímero devido a interação com os materiais adsorventes (quitosana e/ou fibra de coco) e também para avaliar a eficiência do processo de lixiviação do sal, a partir da análise da porosidade dos materiais compósitos. As micrografias foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) JEOL JSM, modelo 6460 LV e voltagem de 15 KV. Todas as amostras foram previamente recobertas com ouro (Au), antes de serem analisadas. Foram realizadas também, as micrografias para análise morfológica dos compósitos. As amostras dos compósitos foram fraturadas criogenicamente.

5.4.3.5. Determinação do pHzpc da Quitosana

A eficiência de um processo de adsorção é de grande dependência do pH e de quanto a carga superficial do adsorvente é afetada pelo mesmo. Desta forma é necessário conhecer o ponto de carga neutra (pHzpc) (*zero point charge*) dos materiais adsorventes.

O pHzpc é o valor de pH onde o somatório das cargas da superfície de um determinado sólido é nulo, este parâmetro é utilizado para saber se o adsorvente está carregado positivamente ou negativamente dependendo do pH da solução. Esta informação é valiosa quando se deseja remover cátions ou ânions do meio aquoso.

Conhecendo o pH de uma solução pode-se determinar o pHzpc através da variação de pH em equilíbrio de protonação com o adsorvente. Desta forma, um diagrama pode ser construído, relacionando a variação de pH ($\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$) versus $\text{pH}_{\text{inicial}}$ a partir de uma solução padrão (HCl/KCl e NaOH/KCl, força iônica constante igual a 1M), antes e após contato com o sólido.

No presente trabalho, para obtenção do pHzpc, foram utilizados doze frascos, cada qual contendo 10g de Q e 100mL de soluções padrão com valores de pH variando de 1 a 12. Os frascos foram mantidos sob agitação constante por um período de 24 horas. Findo este período os valores resultantes de pH foram medidos (SILVA *et al.*, 2010, SOLZA, 2009, TORRES *et al.*, 2007).

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Análise do planejamento de experimentos e determinação das melhores condições de adsorção

Com o planejamento experimental, foi possível verificar os efeitos das variáveis na resposta, ou seja, a influência do pH, da massa de quitosana e da granulometria da FC na remoção de Cr(III) da solução. Este planejamento foi analisado levando-se em conta o erro entre os dados experimentais (erro puro), juntamente com um grau de significância para as variáveis igual a 95%, desta forma foram considerados significativas as que apresentaram um *p*-valor inferior a 0,05.

6.1.1. Respostas do planejamento experimental para as três faixas granulométricas

Na Tabela 7 estão apresentados os valores de remoção do Cr(III) (respostas) para as três faixas granulométrica da FC e dos diferentes valores de pH e massa de quitosana no compósito. As respostas finais da adsorção são apresentadas em massa de Cr(III) por massa de compósito poroso (adsorvente).

Tabela 7- Planejamento experimental com respostas (Cr(III) removido (mg g^{-1}))

| Planejamento experimental | | | | | Resultados experimentais de Q_e (mg g^{-1}) | | |
|---------------------------|-------|-------|------|-------|-------------------------------------------------------------|-------|-------|
| Ensaio | x1 | x2 | pH | Q (g) | C1/j | C2/j | C3/j |
| 1 | -1 | -1 | 5 | 2,5 | 5,94 | 10,58 | 4,99 |
| 2 | 1 | -1 | 6,5 | 2,5 | 24,39 | 24,13 | 27,33 |
| 3 | -1 | 1 | 5 | 7,5 | 7,31 | 6,93 | 5,37 |
| 4 | 1 | 1 | 6,5 | 7,5 | 41,48 | 29,34 | 31,84 |
| 5 | -1,41 | 0 | 4,7 | 5 | 7,45 | 7,31 | 5,06 |
| 6 | 1,41 | 0 | 6,9 | 5 | 42,28 | 29,40 | 28,46 |
| 7 | 0 | -1,41 | 5,75 | 1,4 | 18,88 | 42,78 | 31,85 |
| 8 | 0 | 1,41 | 5,75 | 8,6 | 26,28 | 17,67 | 17,18 |
| 9 | 0 | 0 | 5,75 | 5 | 15,50 | 10,27 | 15,25 |
| 10 | 0 | 0 | 5,75 | 5 | 11,65 | 9,77 | 20,22 |
| 11 | 0 | 0 | 5,75 | 5 | 14,15 | 7,51 | 14,09 |

j = massa de quitosana na amostra

Analisando os resultados apresentados na tabela acima pode-se verificar que nos experimentos 04 e 06 as variáveis (pH e Q) apresentaram um efeito máximo positivo para a remoção de Cr(III), para todas as faixas granulométricas, mostrando que altos teores de quitosana nos compósitos CFCiQ/j e valores altos de pH da solução adsortiva contribuem para um processo de adsorção mais eficiente. Além disso, a granulometria da FC influenciou na capacidade de adsorção desse material como visualizado pelo experimento 07, com o compósito obtido na menor proporção de Q. A faixa de menor granulometria da fibra de coco (faixa 1) se mostrou menos favorável ao processo de remoção de Cr(III). Esse resultado pode estar associado ao pH mais baixo (igual a 5,75) que também pode ter interferido na menor eficiência de remoção. Para os compósitos contendo maiores massas de $Q \cong 8,6 \text{ g}$

(experimento 08) os resultados obtidos mostraram que maiores quantidades de quitosana e pH auxiliam no processo de adsorção da FC de menor granulometria. Este comportamento dos compósitos obtidos com a FC na a faixa granulométrica 1, pode ser atribuído a uma maior homogeneidade e distribuição dos elementos adsorptivos (FC e Q) na matriz polimérica, possibilitando uma maior dispersão e exposição dos sítios ativos em toda a área do material confeccionado.

Além disso, segundo dados da literatura, o pH é uma das variáveis mais importantes no processo de remoção de metais pesados por biomassa, visto que a especiação do Cr, em solução, é dependente do pH, e a carga dos sítios ativos nas superfícies dos adsorventes pode mudar, dependendo deste valor. Pino e Torem (2011) verificaram em seu trabalho, que a adsorção do Cr (III) foi favorecida pelo aumento do pH (6,0-9,0), quando utilizaram o pó da casca de coco como biossorvente, assim como Uchoa *et al.* (2007), que observaram que a maior eficiência da fibra de coco como adsorvente de Cr (III) ocorreu em pH 5,0.

Na Tabela 8 estão apresentadas as estimativas dos efeitos das variáveis e suas interações nas três faixas granulométricas, destacando-se aquelas que foram significativas para um intervalo de confiança de 95%. Através das variáveis codificadas, o efeito principal foi calculado como a média dos efeitos individuais, permitindo definir qual foi o efeito médio da variável examinada em relação às demais condições. Estes fatores significativos para o experimento podem ser mais bem visualizados através dos gráficos de Pareto. Nestes, estão determinados os valores e as combinações das variáveis, Figuras (13 – 15).

Tabela 8 - Estimativa dos efeitos das variáveis e suas interações

| Variáveis | Efeito | Erro padrão | p-valor | Coefficiente de regressão |
|---------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------------------|
| Faixa 1 (0,097-0,142 mm) | | | | |
| Média | 13,78254 | 1,801193 | 0,000607 | 13,78254 |
| pH (L) | 25,50846 | 2,209317 | 0,000085 | 12,75423 |
| pH (Q) | 9,13585 | 2,636290 | 0,017937 | 4,56793 |
| Q (L) | 7,24505 | 2,209317 | 0,021971 | 3,62253 |
| Q (Q) | 6,83718 | 2,636290 | 0,048631 | 3,41859 |
| Interação (pH e Q) | 7,86000 | 3,119795 | 0,053214 | 3,93000 |
| Faixa 2 (0,183-0,234 mm) | | | | |
| Média | 9,20965 | 4,217167 | 0,080720 | 9,20965 |
| pH (L) | 16,82678 | 5,172715 | 0,022621 | 8,41339 |
| pH (Q) | 5,86266 | 6,172395 | 0,385821 | 2,93133 |
| Q (L) | -8,48652 | 5,172715 | 0,161798 | -4,24326 |
| Q (Q) | 17,80371 | 6,172395 | 0,034411 | 8,90185 |
| Interação (pH e Q) | 4,43000 | 7,304434 | 0,570675 | 2,21500 |
| Faixa 3 (0,290-0,318 mm) | | | | |
| Média | 16,53301 | 3,217597 | 0,003651 | 16,53301 |
| pH (L) | 20,51202 | 3,946658 | 0,003475 | 10,25601 |
| pH (Q) | -1,42122 | 4,709390 | 0,774965 | -0,71061 |
| Q (L) | -3,96046 | 3,946658 | 0,361684 | -1,98023 |
| Q (Q) | 6,38020 | 4,709390 | 0,233484 | 3,19010 |
| Interação (pH e Q) | 2,06500 | 5,573108 | 0,726167 | 1,03250 |

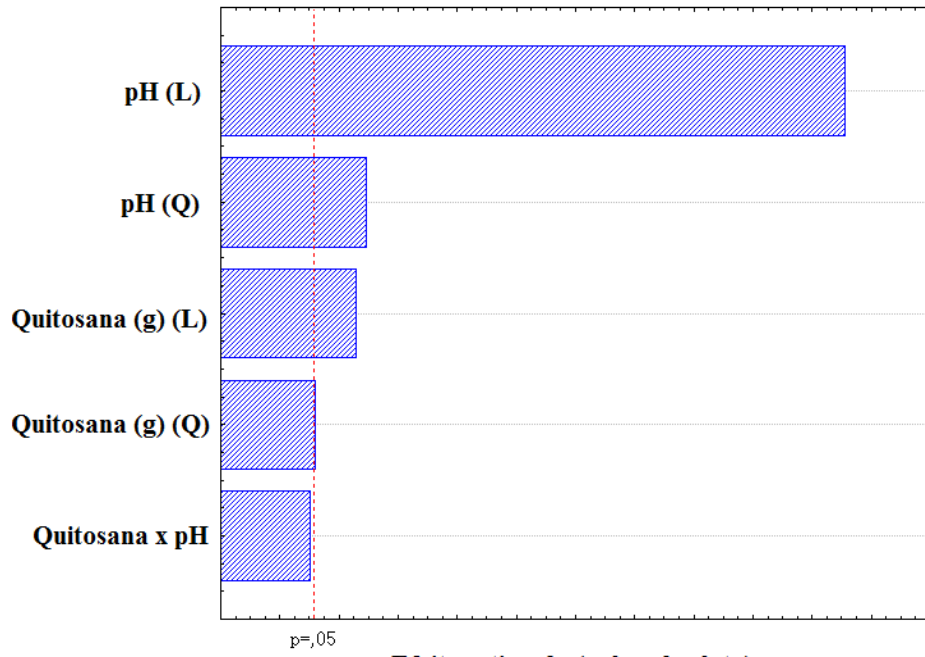


Figura 13 - Gráfico de Pareto - Faixa 1 (0,097-0,142 mm).

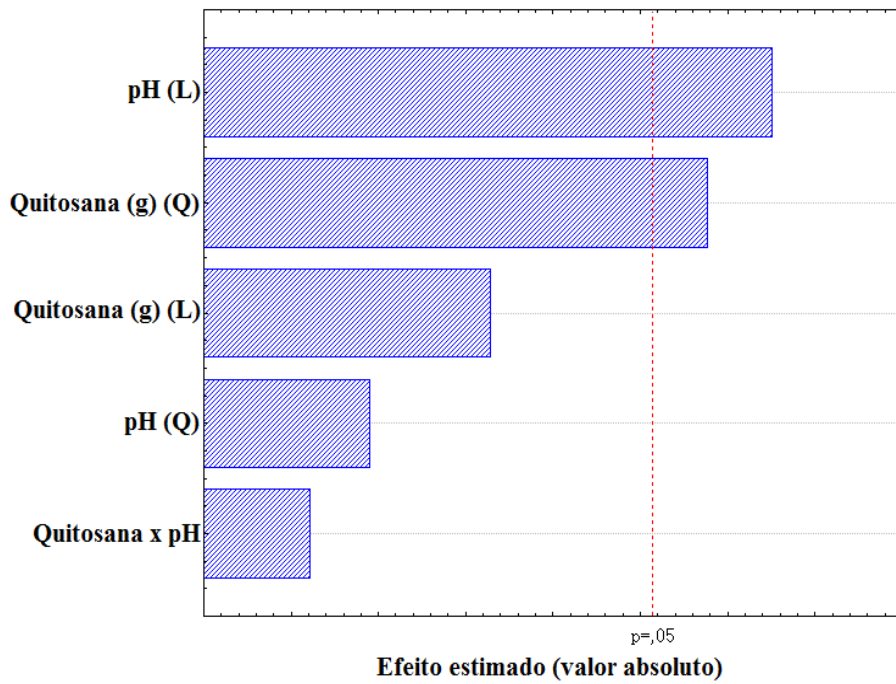


Figura 14 - Gráfico de Pareto - Faixa 2 (0,183-0,234 mm).

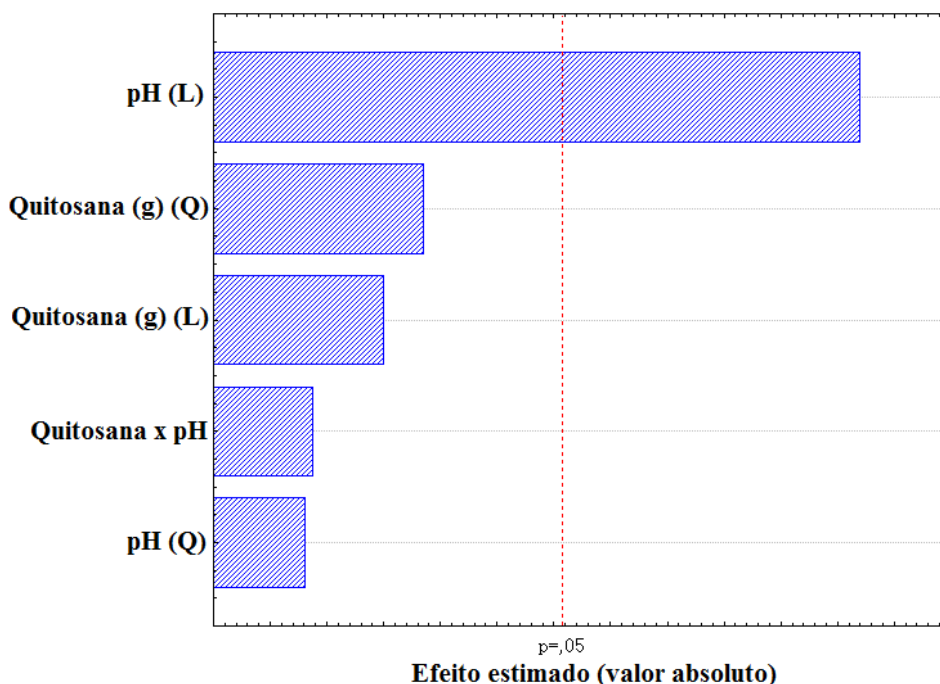


Figura 15 - Gráfico de Pareto - Faixa 3 (0,290-0,318 mm).

Pelas Figuras (13-15) nota-se que as variáveis mais significativas foram: pH (linear), para os ensaios realizados nas faixas granulométricas 1, 2 e 3, além do pH(quadrático), Q (linear) e Q (quadrática), que também apresentaram uma significância decrescente para a faixa granulométrica 1. A participação da quitosana, no processo de adsorção do Cr (III), foi a segunda variável mais relevante (evidenciado pelas Figuras 13 e 14). A variável quitosana quadrática Q(Q) atingiu um grau de significância maior para a faixa granulométrica 2 da FC, do que nas demais faixas granulométricas.

A partir das variáveis significativas, pode-se construir um modelo matemático para o processo de adsorção utilizando-se os coeficientes de regressão. As Equações 12 - 14, geradas, referem-se as faixas 1, 2 e 3 respectivamente.

$$Y1= 13,78 + 25,5(X_1) + 9,1(X_1)^2 + 7,24(X_2) + 8,83(X_2)^2 \quad \text{Equação (12)}$$

$$Y2= 9,20 + 16,82(X_1) + 17,80(X_2)^2 \quad \text{Equação (13)}$$

$$Y3= 16,53+ 20,51(X_1) \quad \text{Equação (14)}$$

Onde: Y é igual a remoção de Cr(III) nas diferentes faixas granulométricas; X_1 equivale ao pH da solução adsortiva e X_2 é igual a massa de quitosana (Q), em gramas.

As Figuras 16 – 18 apresentam a relação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo.

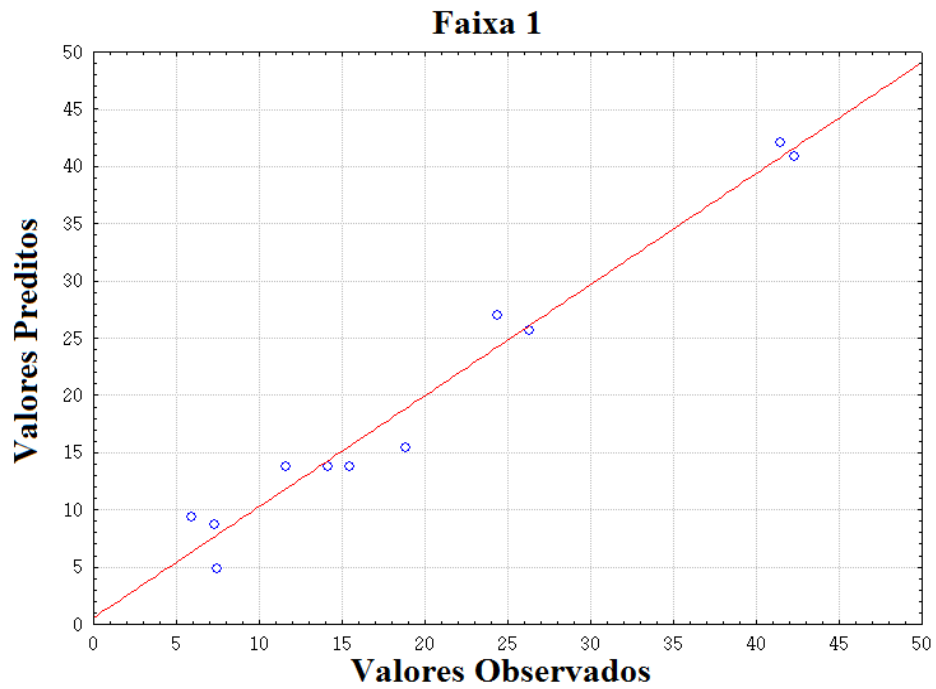


Figura 16- Relação entre valores experimentais e preditos pelo modelo - Faixa 1 (0,097-0,142 mm).

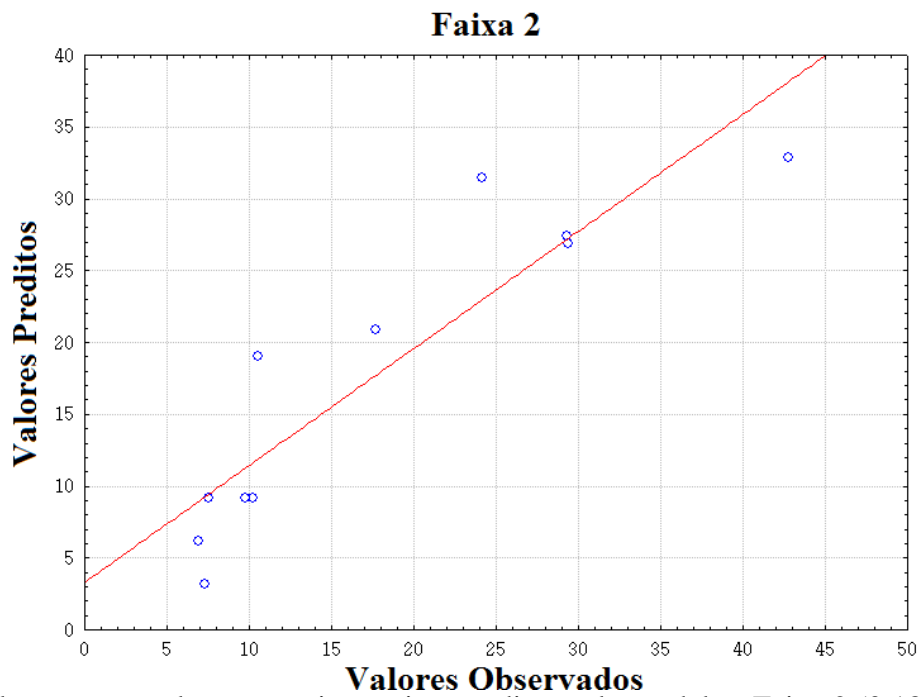


Figura 17- Relação entre valores experimentais e preditos pelo modelo - Faixa 2 (0,183-0,234 mm).

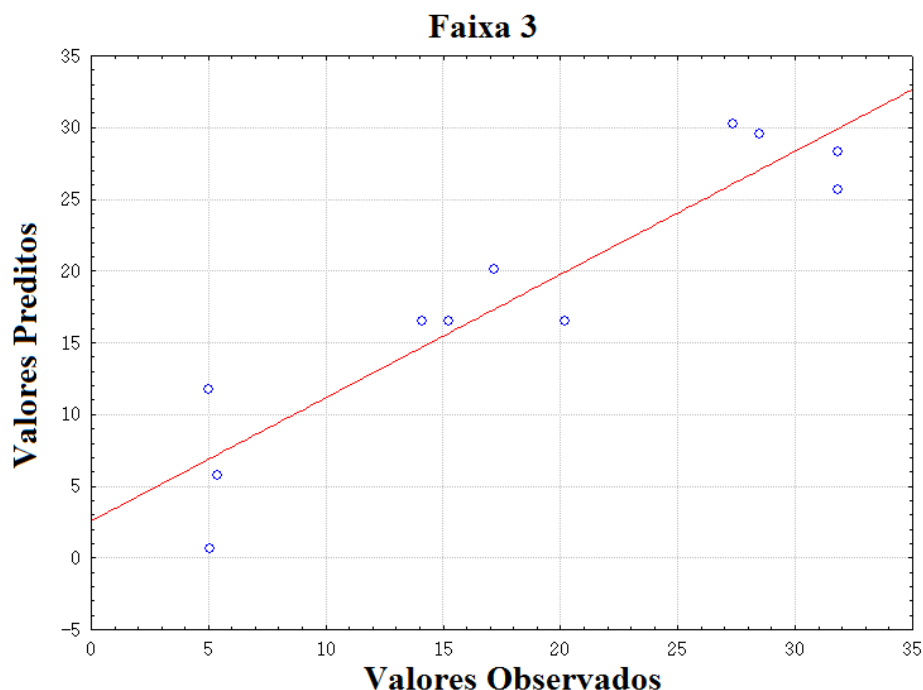


Figura 18- Relação entre valores experimentais e preditos pelo modelo - Faixa 3 (0,290-0,318 mm).

Mesmo com os pontos experimentais apresentando pouca dispersão em relação aos valores preditos, observados pelas Figuras 16 – 18, foi necessário realizar o teste da ANOVA (análise de variância) para saber se os planejamentos foram válidos, a partir da verificação da qualidade do ajuste do modelo.

Para que a regressão seja significativa e o planejamento seja validado, na ANOVA, faz-se o teste F, onde o valor do $F_{\text{calculado}}$ deve ser maior que o F_{tabelado} . O $F_{\text{calculado}}$ é uma relação entre a média quadrática da regressão e do resíduo, que dependem da soma quadrática da ANOVA para os Algarismos não significativos. Na Tabela 9 é apresentado a ANOVA para as faixas granulométricas 1, 2 e 3, respectivamente.

Tabela 9 - ANOVA para os planejamentos das faixas 1, 2 e 3

| Faixa 1 - (0,097-0,142 mm) | | | | | | |
|-----------------------------------|------------------------|--------------------------|-------------------------|------------------------------------------|----------|-----------------------------------------|
| | Soma Quadrática | Grau de Liberdade | Média Quadrática | $F_{\text{calculado}}$ | P | F_{tabelado} |
| Regressão | 1545,726 | 4 | 386,4315 | 20,99312 | 0,001127 | 4,533677 |
| Resíduo | 110,445 | 6 | 18,40753 | | | |
| Total | 1656,171 | 10 | | | | |
| Faixa 2 (0,183-0,234 mm) | | | | | | |
| Regressão | 961,061 | 2 | 480,5307 | 8,03989 | 0,012183 | 4,45897 |
| Resíduo | 478,147 | 8 | 59,76832 | | | |
| Total | 1439,208 | 10 | | | | |
| Faixa 3 (0,290-0,318 mm) | | | | | | |
| Regressão | 852,621 | 1 | 852,6206 | 30,61163 | 0,000364 | 5,117355 |
| Resíduo | 250,676 | 9 | 27,85283 | | | |
| Total | 1103,296 | 10 | | | | |

Como pode ser evidenciado na tabela 9, o valor do $F_{\text{calculado}}$ foi maior que o valor de F_{tabelado} , validando, portanto, o planejamento realizado.

Depois da validação do planejamento, as superfícies de resposta foram obtidas, relacionando as variáveis estudadas. Nas Figuras 19 - 21 estão representadas as superfícies dos três planejamentos, para as faixas granulométricas 1, 2 e 3 respectivamente. Estas superfícies apresentam a remoção de cromo (III) em função das massas de quitosana (Q) presentes nos compósitos (C_i/j) e o pH da solução contendo, contendo íons de cromo (III). Nestas figuras pode-se observar a região avermelhada, a qual representa os maiores valores de pH, massa de quitosana e de cromo (III) adsorvido, a região de tonalidade verde, representa os menores valores para estes mesmos fatores.

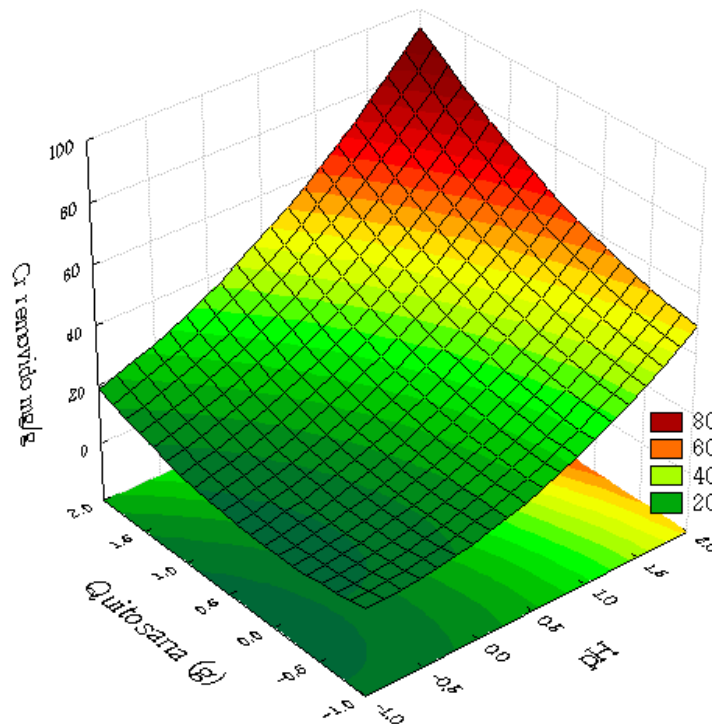


Figura 19- Superfície de resposta para a remoção de cromo (III) em função do pH e da massa de quitosana – Faixa 1 (0,097-0,142 mm).

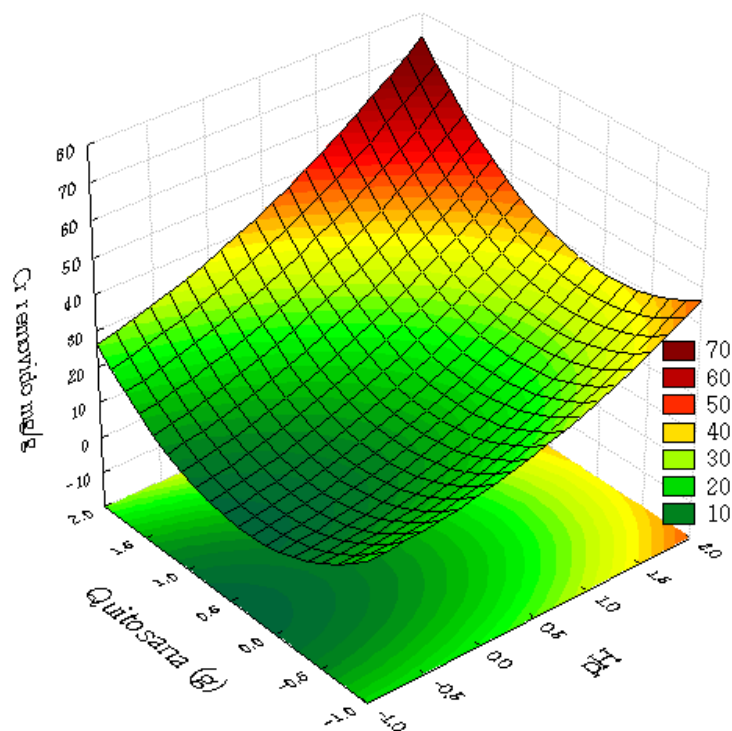


Figura 12- Superfície de resposta para a remoção de cromo (III) em função do pH e da massa de quitosana – Faixa 2 (0,183-0,234 mm).

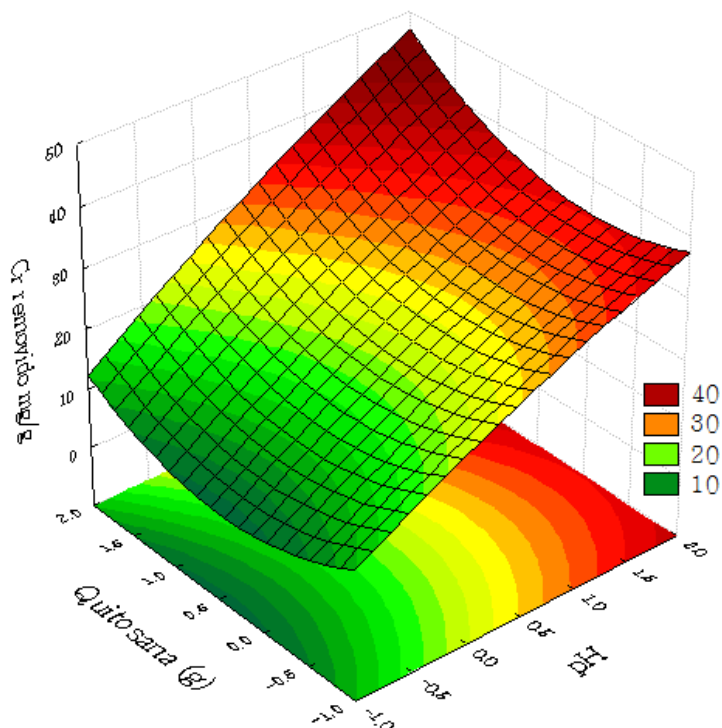


Figura 21- Superfície de resposta para a remoção de cromo (III) em função do pH e da massa de quitosana – Faixa 3 (0,290-0,318 mm).

A partir da observação das superfícies de resposta geradas pode-se comprovar a influência das variáveis (pH, granulometria da FC e massa de quitosana) na adsorção de

cromo (III). Pode-se verificar que tanto o aumento do pH, quanto o aumento da quantidade de quitosana nos materiais compósitos Ci/j, nas três faixas granulométricas de FC, tenderam para a melhoria do processo de adsorção do cromo (III). Além disso, a faixa granulométrica 1 e 2 mostraram uma tendência de remoção mais significativa, em compósitos contendo maiores teores de quitosana (C2/8,6 e C1/8,6), em variação de pH (4,7 a 6,9). Percebe-se também que para os compósitos da faixa 2 houve uma leve inflexão na curva de remoção a medida que a concentração de quitosana se aproxima de zero. Isto pode ser consequência de uma maior exposição das fibras pela ausência de quitosana, favorecendo a captura dos íons metálicos pelas fibras nesta faixa granulométrica.

Esses resultados estão de acordo com dados da literatura, que mostram o pH como uma das variáveis mais importantes no processo de remoção de metais pesados por biomassa, visto que a especiação do cromo em solução é dependente do pH, e a carga dos sítios ativos nas superfícies dos adsorventes pode mudar dependendo deste valor. Pino e Torem (2011) verificaram em seu trabalho, que a adsorção do cromo (III) foi favorecida pelo aumento do pH (6,0-9,0), quando utilizaram o pó da casca de coco como biossorvente, assim como Uchoa *et al.* (2007), que observaram que a maior eficiência da fibra de coco como adsorvente de cromo (III) ocorreu em pH 5,0. Neste trabalho a maior remoção ocorreu em níveis máximos de pH. A partir do pH 6,5 ocorreu um aumento bastante significativo da remoção de cromo. Esse resultado foi relacionado com a eficiência da adsorção dos íons cromo (III) pelos adsorventes (fibra de coco e quitosana), corroborando com a conclusão de que uma maior quantidade de grupos funcionais hidroxila e carboxila (OH, C=O), presentes na estrutura química da FC, encontram-se dissociados e com cargas negativas (valores mais elevados de pH), e conseqüentemente, apresentam uma maior afinidade pelos cátions metálicos. O mesmo raciocínio foi usado para interpretar a atuação da quitosana como material adsorvente, pois em pH's de 6,0 – 7,0 o grupo NH₂ da quitosana encontra-se desprotonado, aumentando a probabilidade de quelação dos íons cromo (III) pelos centros ativos (DAI *et al.*, 2012), mesmo que para pH's mais altos (acima de 7,0) haja também a probabilidade do início da complexação de íons cromo (III), como verificado pelos pesquisadores Pino e Torem (2011), Hermes *et al.* (2009) e Giovannini *et al.* (2008), o que não garante que toda a massa de metal removida da solução esteja adsorvida no material compósito. Para avaliar, de fato, o potencial adsorvivo do material compósito, escolheu-se o valor de pH de 5,75 e pode ser verificado que neste pH os valores de remoção de cromo (III) foram maiores quando comparados as faixas de pH inferiores, porém evitando-se a precipitação do íon metálico. A influência do tamanho das fibras de coco pode ser verificada no mesmo valor de pH (5,75) e pode-se constatar a maior eficiência na remoção nas faixas de menor granulometria (1 e 2), fato este que pode ser explicado pela maior superfície de contato e, conseqüentemente, maior exposição aos sítios adsorvivos.

De acordo com a tendência de comportamento adsorvivo dos materiais compósitos caracterizados nas superfícies de resposta, decidiu-se então avaliar os resultados dos materiais compósitos usados como adsorventes, sem a presença de quitosana e com 10 gramas de quitosana, nas três faixas granulométricas (Tabela 10). Esses materiais foram analisados no mesmo valor de pH da solução contendo os íons de cromo (III) que os compósitos analisados a menor e maior quantidades de quitosana (Q). Assim, foi possível verificar o comportamento em níveis extrapolados em relação ao planejamento e ao mesmo tempo fazer uma melhor análise morfológica, já que o compósito sem a presença de quitosana pode ser utilizado como parâmetro para diferenciação de mínimas modificações estruturais a partir da progressiva adição de quitosana à mistura.

Tabela 10 – Resultados da adsorção de Cr(III) (mg g^{-1}) pelos compósitos Ci/0 e Ci/10

| pH | Q (g) | C1/j | C2/j | C3/j |
|------|-------|-------|-------|-------|
| 5,75 | 0 | 32,90 | 19,30 | 21,94 |
| 5,75 | 10 | 16,23 | 23,20 | 26,45 |

Analisando os resultados apresentados na Tabela 10 e comparando-os com os resultados obtidos com o planejamento experimental, verifica-se que a eficiência do processo de adsorção não tem uma relação direta com a quantidade de quitosana (Q). A ausência de quitosana mostra a atuação das FC de menor granulometria como a mais eficiente, no processo adsorptivo, como já esperado, pois quanto menor o tamanho da fibra, maior é a área de contato. No entanto, a presença de pequenas quantidades de quitosana, no material compósito, pode estar atuando como um agente compatibilizante, aumentando a interação entre as fibras de coco (FC) e a matriz polimérica, e conseqüentemente diminuindo o número de sítios ativos livres de FC para atuarem na remoção do cromo (III), este fato pode ser verificado pela figura 13, onde a variável quitosana mostrou a menor contribuição para a adsorção na menor granulometria, quando comparado a figura 14 referente aos compósitos da faixa 2. O aumento da quantidade de quitosana para 10 g, assim como aconteceu com o aumento de Q para 8,6 g, pode estar contribuindo para aumentar a dispersão das fibras na matriz polimérica e, conseqüentemente, aumentando a exposição dos sítios ativos.

Apesar da variável de maior influência ser o pH, estatisticamente seria interessante trabalhar em níveis de pH maiores para potencializar a adsorção, porém sabe-se que em valores de pH acima de 7 pode ocorrer a complexação e precipitação do cromo, e desta forma, os efeitos adsorptivos dos compósitos seriam mascarados, por este motivo os ensaios realizados com as novas misturas não seguiram o mesmo princípio de análise em relação a alteração da massa de quitosana.

6.2. Obtenção dos compósitos de PE-g-MA/fibra de coco/quitosana – Ci/j

O desenvolvimento dos compósitos porosos de PE-g-MA/fibras de coco/quitosana (Ci/j) com variação do tamanho das fibras e quantidade de quitosana obtidos no misturador Thermo Scientific, modelo PolyLab QC, de acordo com as condições mencionadas no item estão apresentadas sob a forma de gráficos a seguir.

6.2.1. Gráficos de Torque vs tempo

As Figuras 22 – 24 apresentam os gráficos de torque em função do tempo das misturas dos materiais compósitos porosos (Ci/j) obtidos em diferentes composições, no misturador Thermo Scientific, modelo PolyLab QC. Esses dados foram obtidos com auxílio do software acoplado ao misturador. A análise dos dados de torque permite avaliar o processo de mistura.

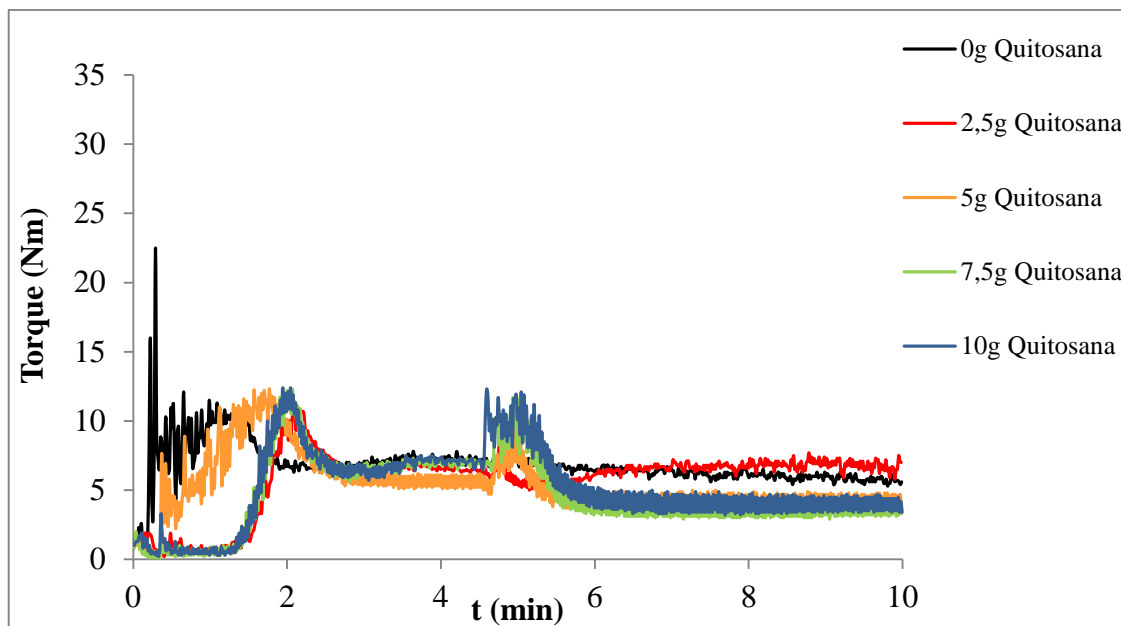


Figura 22- Curvas de torque dos materiais compósitos porosos C1/j, para todas as composições de quitosana.

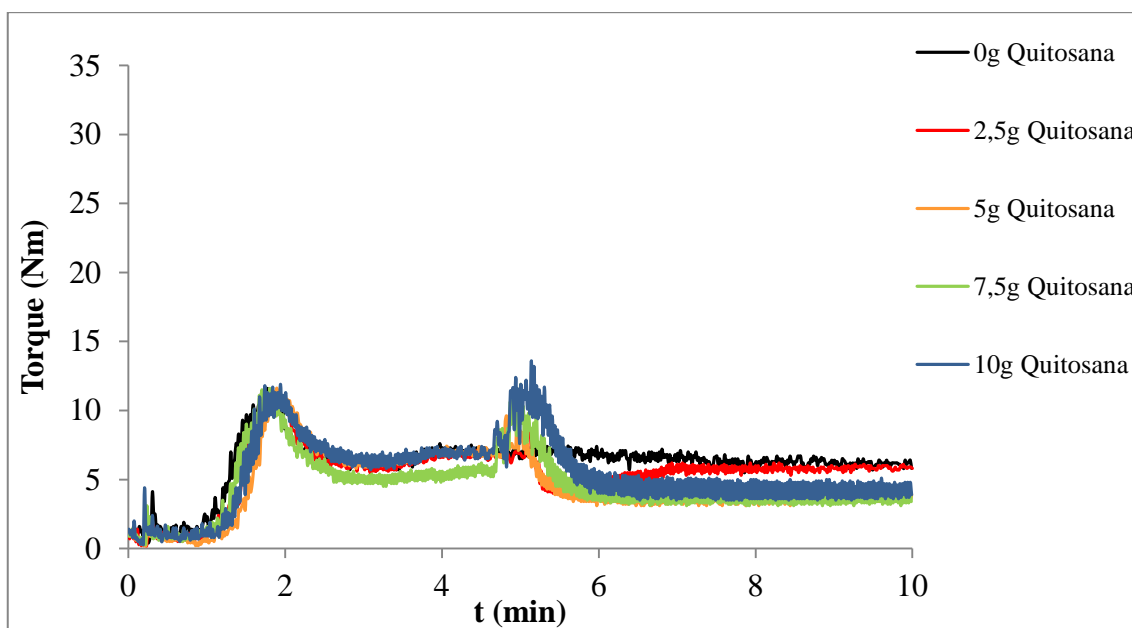


Figura 23- Curvas de torque dos materiais compósitos porosos C2/j, para todas as composições de quitosana

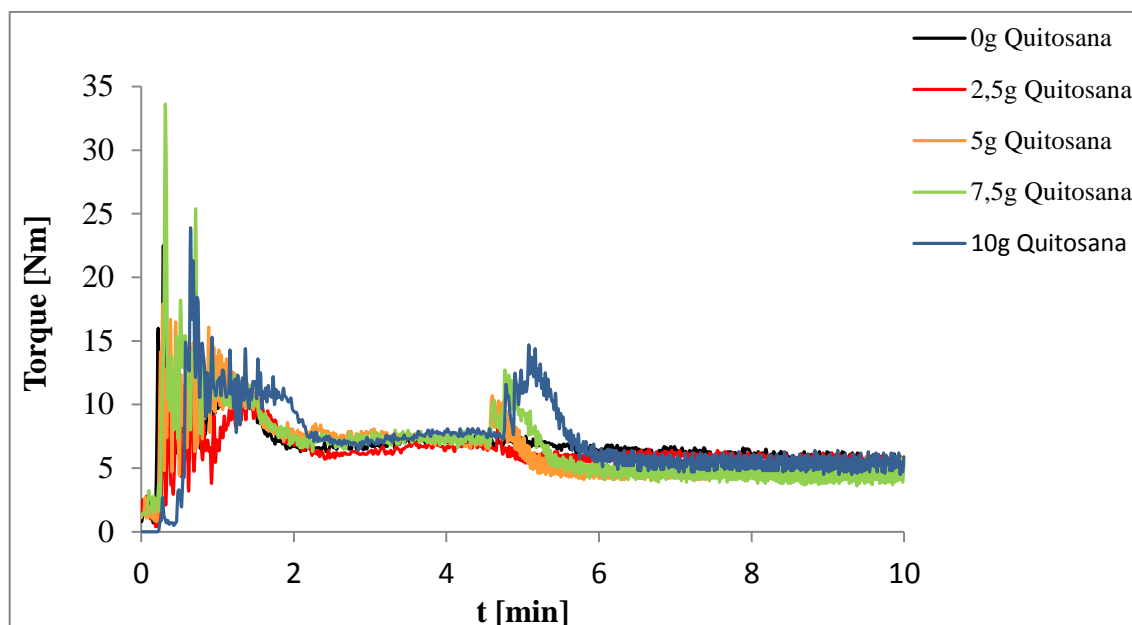


Figura 13- Curvas de torque dos materiais compósitos porosos C3/j, para todas as composições de quitosana

Pode ser observado pelas figuras que nem todas as misturas apresentaram o mesmo comportamento no início do processo de mistura, com a adição da fibra de coco e do NaCl (composto porogênico) na matriz de PE-g-MA, e nem com a adição de quitosana, após 5 minutos de mistura.

As misturas contendo fibra de coco na faixa granulométrica de 0,183-0,234 mm (faixa 2) apresentaram maior homogeneidade, em comparação com as misturas obtidas nas faixas granulométricas de 0,097-0,142 mm (faixa 1) e 0,290-0,318 mm (faixa 3). Essa homogeneidade foi confirmada pelas curvas de torque contínuas observadas na Figura 23.

Também pode ser observado que o torque, após a adição da quitosana permaneceu constante logo após o término da sua adição (em torno de 6,0 minutos), porém sofreu uma ligeira elevação quando foram adicionadas 2,5 gramas de quitosana, para os três tamanhos de partículas. Essa ligeira elevação sugere que essa quantidade (2,5 g) de quitosana favoreceu a maior interação ou reação química entre os grupamentos de anidrido maleico e os grupos hidroxila da celulose e da lignina, presentes na fibra de coco, promovendo um ligeiro aumento nos valores de torque após seis minutos 6 minutos de mistura.

Assim como Malkapuram *et al.* (2009) e Albinante *et al.* (2013) comprovaram em seus estudos, neste trabalho pode-se verificar que a mistura física por fusão, do polietileno graftizado com anidrido maleico com a fibra de coco, foi a maneira mais efetiva de modificação química da matriz de PE-g-MA com as fibras de coco, porém esses autores concluíram que o desenvolvimento de uma teoria definitiva para o mecanismo de ligação por acoplamento entre os grupamentos ativos da poliolefina graftizada e a FC é bastante complexo, pois envolve além da teoria ligação química, a análise de outros conceitos, como: a morfologia da interface, as reações ácido-base na interface, a energia de superfície, e os fenômenos de molhabilidade.

6.2.2. Obtenção das pastilhas dos materiais compósitos Ci/j (faixas granulométricas 1, 2, 3)

A Figura 25 mostra a fotografia dos compósitos porosos (Ci/j) obtidos. É possível observar, macroscopicamente, que a granulometria da FC afeta as características das

superfícies dos materiais compósitos e tal fato torna-se mais evidente para os compósitos com quantidade de Q menores ou iguais a 5,0 gramas. Além disso, a superfície das pastilhas confirma a presença das partículas de fibra de coco e dos poros, em consequência da lixiviação do cloreto de sódio usado como material porogênico. A dimensão dos poros e a estrutura química do adsorvente determinam a capacidade de adsorção dos materiais compósitos Ci/j, pois pode elevar a área superficial entre os sítios ativos do adsorvente e o adsorvato e, conseqüentemente, influenciar na sua interação.

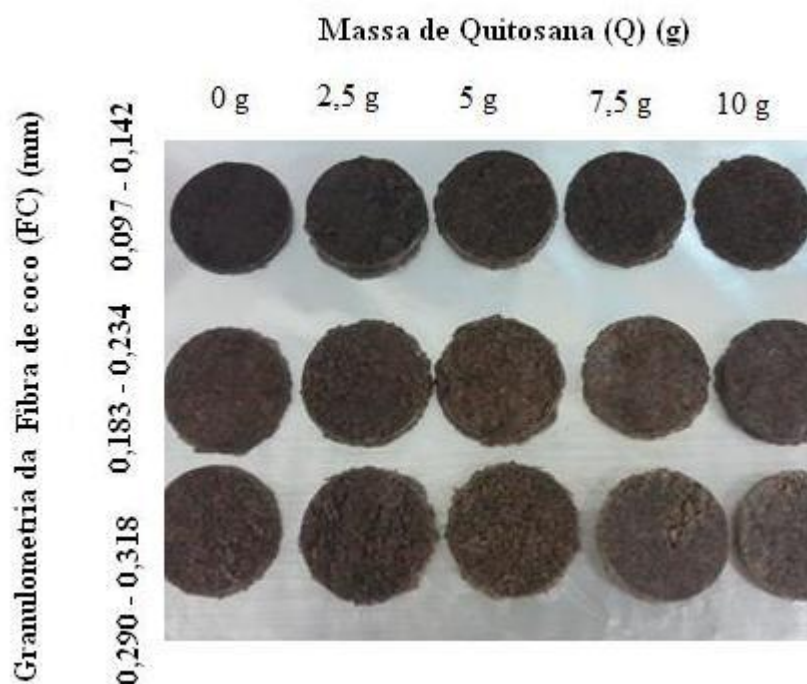


Figura 25- Fotografia dos compósitos porosos de PE-g-MA/FC/Q (Ci/j).

6.3 Determinação do pHzpc da quitosana

A Figura 26 apresenta a curva do pHzpc da quitosana.

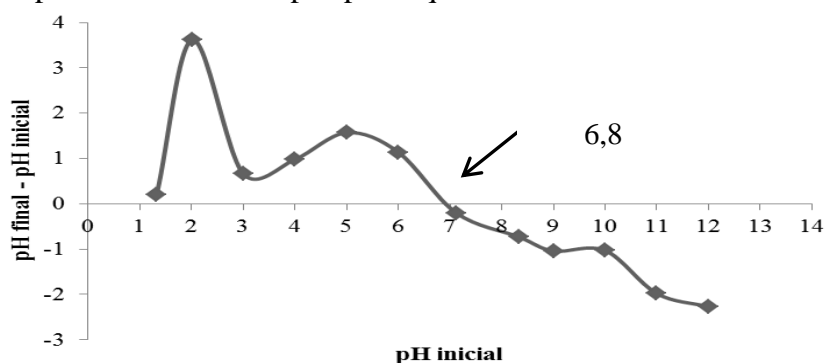


Figura 26- Curva do pHzpc da quitosana

Considerando o equilíbrio entre as cargas presentes no meio, nota-se que para soluções cujas variações de pH ($pH_{inicial} - pH_{final}$) foram negativas, houve adsorção de íons H^+ . Da mesma forma, para as soluções com a variação de pH positiva, houve adsorção de íons OH^- . Para ambos os casos, ocorreu excesso de cargas, positivas ou negativas, na superfície da

quitosana. Por outro lado, nota-se que em um determinado pH, houve equilíbrio de cargas, ou seja, a variação de pH foi nula. A este ponto pode-se atribuir o valor de pHzpc, conforme indicado na figura.

Observando-se a Figura 26, podemos estimar um pHzpc igual a 6,8 para a quitosana, o que vai de acordo com o determinado por Torres *et al.*, 2007. Com isto pode-se concluir que para valores de pH abaixo de 6,8 a superfície, bem como os grupamentos amino e carboxilas, presentes na quitosana estarão carregados positivamente, o que dificulta a captura dos cátions metálicos. Desta forma, para os compósitos porosos Ci/j haverá uma diminuição dos sítios ativos desprotonados neste material, deixando a fibra de coco mais exposta e propensa a adsorver o metal. Este fato vai de acordo com a observação das superfícies de resposta geradas pelo planejamento experimental. Em valores de baixo pH e massa de quitosana, mesmo que não sendo as condições ideais, percebe-se que ocorreu um aumento na remoção a medida que a concentração se aproxima de zero gramas e para níveis mais baixos de pH (próximo de 4,7). Por outro lado, para valores acima de 6,8, a superfície da quitosana se apresenta carregada negativamente, deixando os grupamentos amino e carboxila mais propícios para adsorver o cromo (III), como observado nas superfícies de resposta em níveis de pH mais altos e maiores concentrações de quitosana, onde obteve-se um valor máximo de remoção do metal.

6.4. Caracterização dos Materiais Compósitos Porosos – Ci/j

As amostras dos materiais compósitos de Ci/j foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), Absorção de água, porosidade e microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS). Dentre as caracterizações serão referenciados os materiais compósitos antes de serem utilizados no processo de adsorção e após a remoção de cromo (III) de soluções aquosas.

6.4.1. FTIR dos materiais puros e dos materiais compósitos de Ci/j

A Figura 27 apresenta os espectros dos materiais puros: PE-g-MA, fibra de coco e quitosana.

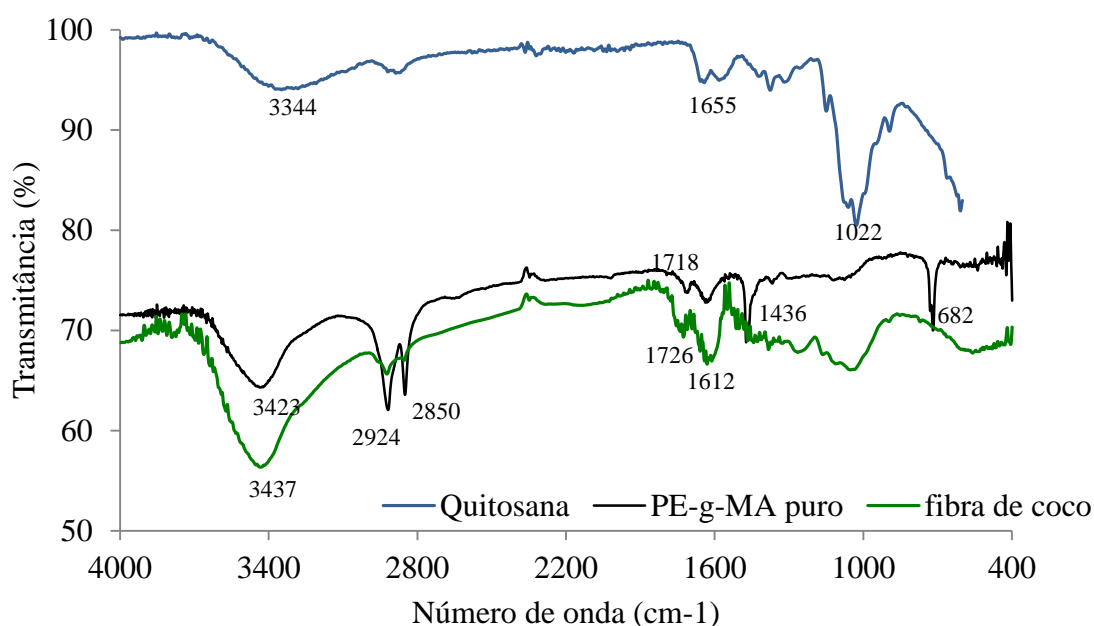


Figura 27 - Espectros de FTIR dos componentes puros (PE-g-MA, fibra de coco e quitosana).

Pode ser observado no espectro do PE-g-MA algumas bandas características das cadeias de polietileno de alta densidade: em 2924 cm^{-1} , que corresponde às vibrações de deformação axial do grupo CH_3 de alifáticos; em 2850 cm^{-1} , a qual corresponde aos estiramentos simétrico e assimétrico do grupo CH_2 e em 1436 cm^{-1} , que corresponde às vibrações do grupo CH_2 , com deformação angular de cadeia em 682 cm^{-1} (SILVERSTEIN, 2000). Além das bandas características do polietileno, o espectro do PE-g-MA também apresentou uma pequena banda, característica de carbonila existente no grupamento anidrido, em torno de 1718 cm^{-1} e também uma banda larga, referente ao grupamento hidroxila, em torno de 3400 cm^{-1} .

De acordo com Ramírez (2011), em relação ao espectro da fibra de coco, pode-se observar as bandas características de deformação axial simétrica de hidroxila em ligação hidrogênio intra e intermolecular (O-H), em números de onda que vão de 3413 a 3444 cm^{-1} , aproximadamente. Já o valor de 2924 cm^{-1} é atribuído a estiramento assimétrico e assimétrico de grupos CH_2 , observa-se também estiramentos referentes à carbonila e acetila ($\text{C}=\text{O}$) em 1726 cm^{-1} , bandas atribuídas à vibração de moléculas de água absorvida são identificadas em 1612 cm^{-1} .

Em relação a quitosana pura, assim como Barros *et al.* (2006), foram identificadas bandas referentes a estiramentos axiais de $-\text{OH}$ entre 3406 e 3426 cm^{-1} , a banda atribuída a deformação angular de carbonila de amida, em torno de 1655 cm^{-1} , a banda atribuída a estrutura de polissacarídeos polissacarídeos ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) da quitosana em torno de 1145 e 1022 cm^{-1} . Uma única banda, em torno de 3400 cm^{-1} confirma a desacetilação da quitina e a obtenção da quitosana (transformação de grupos $\text{CO}-\text{NH}$ em NH_2). Também pode-se verificar a banda em torno de 1575 cm^{-1} , a qual foi atribuída a grupos $\text{N}-\text{H}$, da quitosana (ASSIS & BRITO, 2008).

A Figura 38 apresenta os espectros de FTIR dos componentes puros assim como dos compósitos em diferentes composições de quitosana.

Pode ser visualizado pelos espectros que os compósitos porosos apresentaram as bandas mais características dos componentes puros, no entanto, com variação da intensidade.

As bandas relacionadas aos grupamentos hidroxila e/ou NH_2 , em torno de 3400 cm^{-1} , e aos grupamentos C-O, em torno de 1036 cm^{-1} , foram as que mais sofreram variação de intensidade. Esse comportamento foi atribuído a forte interação ocorrida entre esses grupos e o anidrido maleico, presente nas cadeias de polietileno.

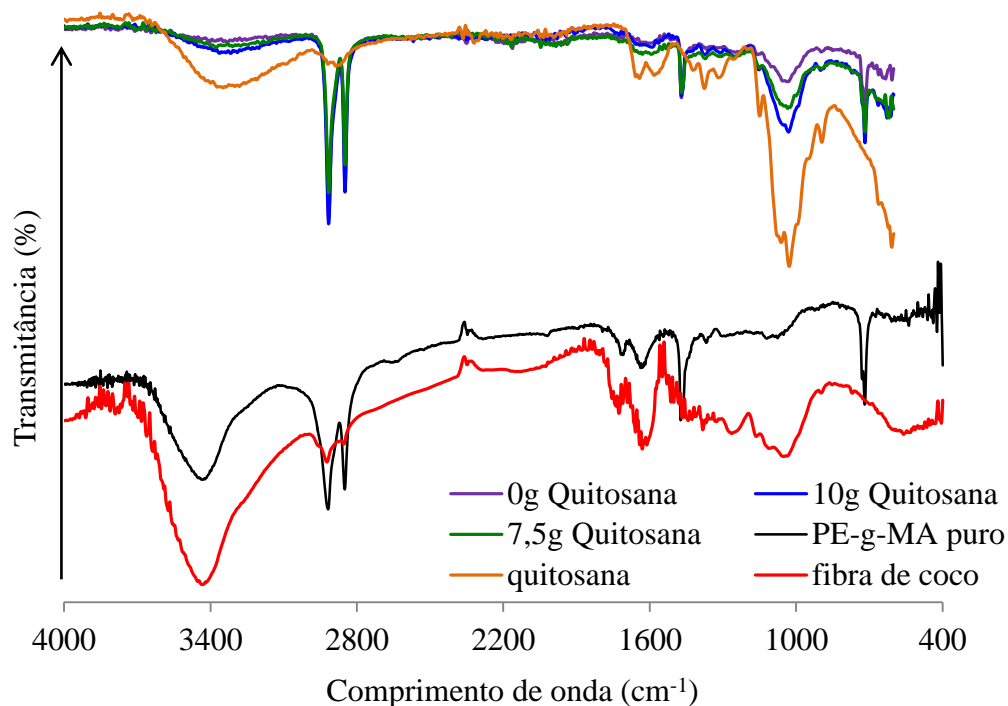


Figura 14- Espectros de FTIR dos componentes puros e dos compósitos porosos antes de processo de adsorção (C1/j, j - quantidade de quitosana, em gramas)

A Figura 29 apresenta os espectros de FTIR dos compósitos após a adsorção de cromo (III).

Pode-se observar pelos espectros que a presença do cromo (III) adsorvido na superfície dos compósitos não alterou significativamente as bandas características dos componentes da mistura.

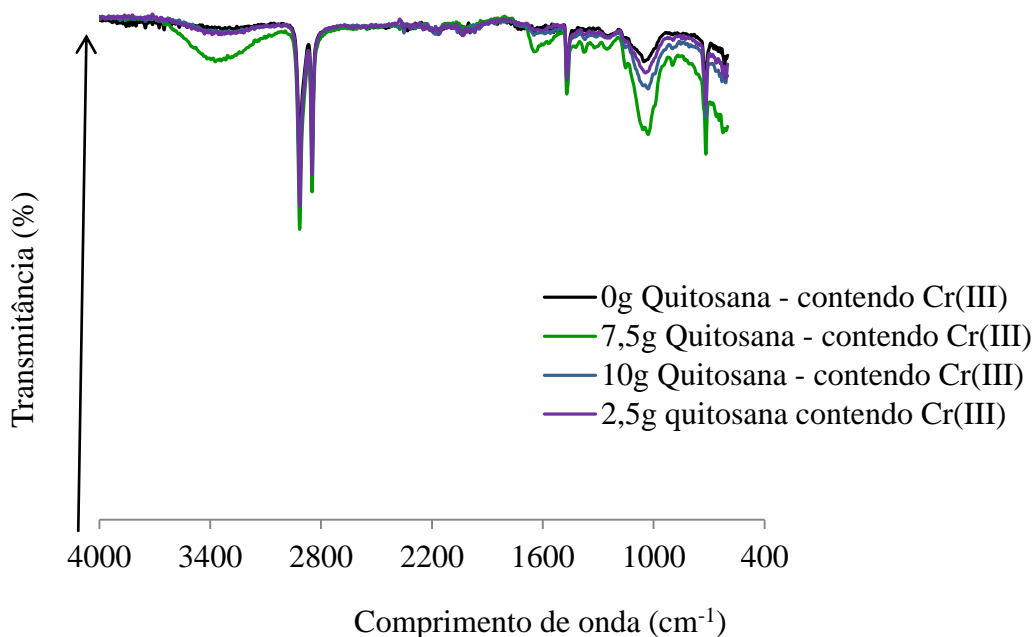


Figura 15- Espectros de FTIR dos compósitos após a adsorção de cromo (III).

6.4.2. DRX dos materiais puros e dos materiais compósitos de Ci/j

A Figura 30 apresenta os difratogramas dos materiais puros (PE-g-MA, fibra de coco e quitosana). O difratograma do PE-g-MA apresenta dois picos bastante intensos e finos, em torno de $21,6$ e $23,7^\circ$ (2θ), indicando que o polietileno grafitizado é semicristalino, mesmo na presença de grupamentos de anidrido maleico, que provavelmente influenciam na cristalinidade desse material, o qual apresenta uma cristalinidade de 53,9% (REDIGHIERI, 2006).

Os resultados da análise de difração de raios-X (DRX) da fibra de coco e da quitosana mostraram ambos os materiais com baixa cristalinidade, com os difratogramas apresentando um único pico de raios-X bastante alargados, centralizados em aproximadamente 20° (2θ), para a quitosana e 23° (2θ) para a fibra de coco. De acordo com Tomczak (2010) a fibra de coco apresenta uma cristalinidade em torno de 40%. A fibra de coco utilizada neste trabalho apresentou um pico bastante amorfo, de acordo com a análise de difração de raios-X. Esse resultado foi atribuído ao possível tratamento térmico sofrido pelo material antes de ser comercializado como fibra seca.

A Figura 31 apresenta os difratogramas dos compósitos porosos de Ci/j antes do processo de adsorção.

$21,6^\circ$ (2θ)

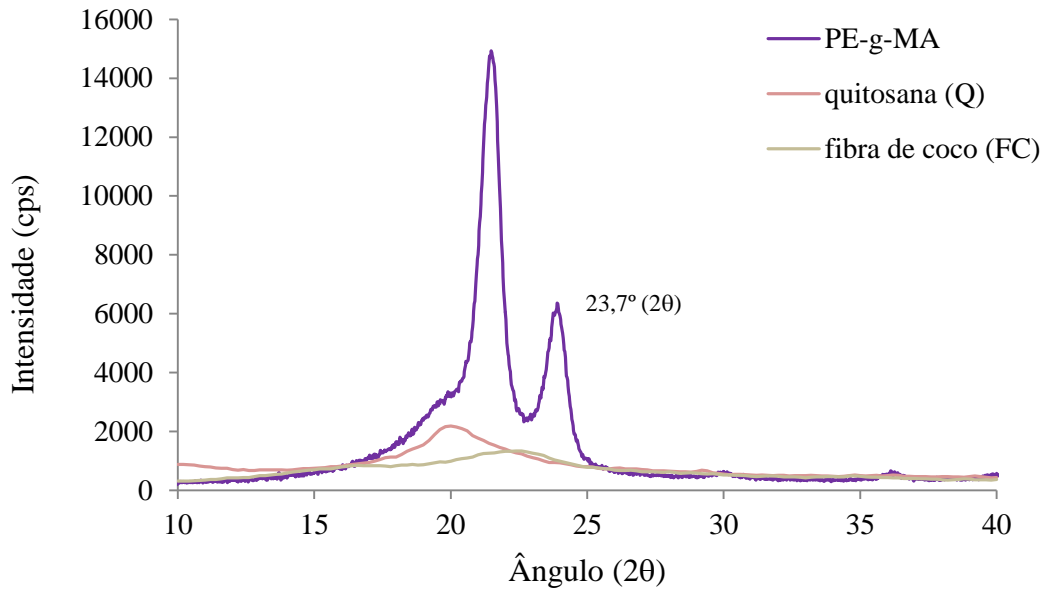


Figura 16- DRX dos materiais puros PE-g-MA, fibra de coco (FC) e quitosana (Q).

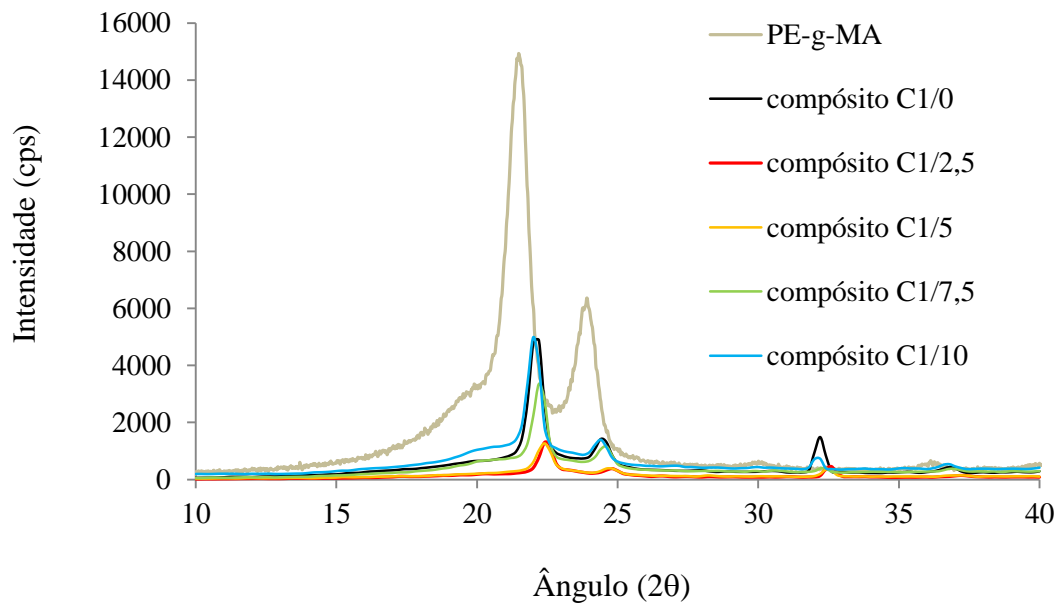


Figura 31- DRX do PE-g-MA e das amostras dos compósitos C1/j, antes do processo de adsorção.

Pode-se verificar pela Figura 31 que todos os difratogramas dos compósitos porosos apresentaram os picos de cristalinidade relacionados a matriz de polietileno modificado (PE-g-MA) com intensidades bem menores do que a intensidade da matriz polimérica pura. Além disso, pode ser visualizada a presença de um pico em torno de $32,0^\circ$. Este pico foi atribuído aos cristais de NaCl ainda presentes nos compósitos porosos. De acordo com o difratograma do NaCl apresentado por De Melo e Melo (2009), os cristais do sal apresentam a estrutura da halita, representada por um pico intenso em torno de $32,0^\circ$ (2θ), evidenciando a presença de resíduo do material porogênico. A confirmação da presença de material porogênico pela

análise de difração de raios-X é justificada pela possível forte interação entre o NaCl e os materiais que compõem os compósitos porosos, dificultando a sua lixiviação.

A diminuição da intensidade dos picos foi atribuída à interação entre os grupos anidrido maleico, presentes na matriz de polietileno, com os grupos hidroxila e carboxila da FC e os grupos carbonila e NH_2 , da quitosana, acarretando na diminuição da cristalinidade em relação ao PE-g-MA puro, comprovada pela Figura 32 e pelas curvas torque (Figuras (22 – 24)).

Na Figura 34 estão apresentados os difratogramas dos materiais compósitos contendo a quantidade máxima de quitosana (10 g) e com a variação da faixa granulométrica da FC. Pode-se visualizar nesta figura que como todos os outros difratogramas, ocorreu a diminuição da cristalinidade. Porém, pode-se verificar a influência da granulometria da fibra na morfologia dos compósitos porosos, com a faixa 2 (0,180-0,234 mm) acarretando em materiais com menor cristalinidade do que as outras faixas granulométricas.

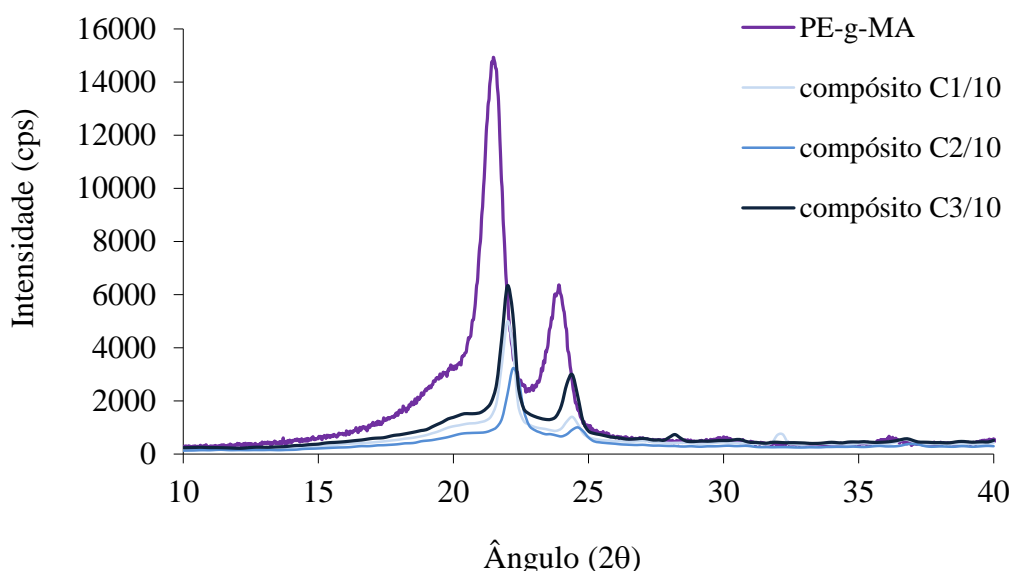


Figura 32- DRX do PE-g-MA e das amostras dos compósitos $\text{C}_i/10$, antes do processo de adsorção.

A Figura 33 apresenta os difratogramas dos compósitos porosos após o processo de adsorção de Cr(III) .

Pode-se verificar pela figura que os difratogramas apresentaram o mesmo comportamento dos difratogramas antes do processo de adsorção, com os picos de cristalinidade referente ao PE-g-MA, menores do que os picos da matriz polimérica pura, mostrando que a presença do cromo (III) não interferiu significativamente no comportamento já observado antes do processo de adsorção.

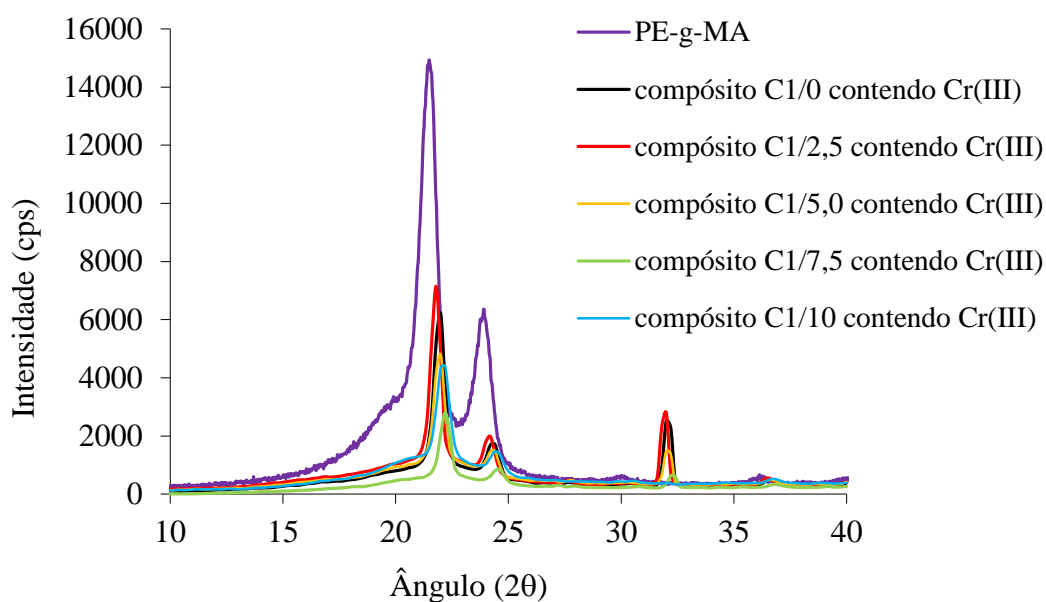


Figura 33- DRX do PE-g-MA e das amostras dos compósitos CFC1Q/j, após o processo de adsorção de Cr(III).

A Figura 34 apresenta os valores do grau de cristalinidade dos compósitos porosos de CFCiQ/j antes e após o processo de remoção de cromo (III) por adsorção.

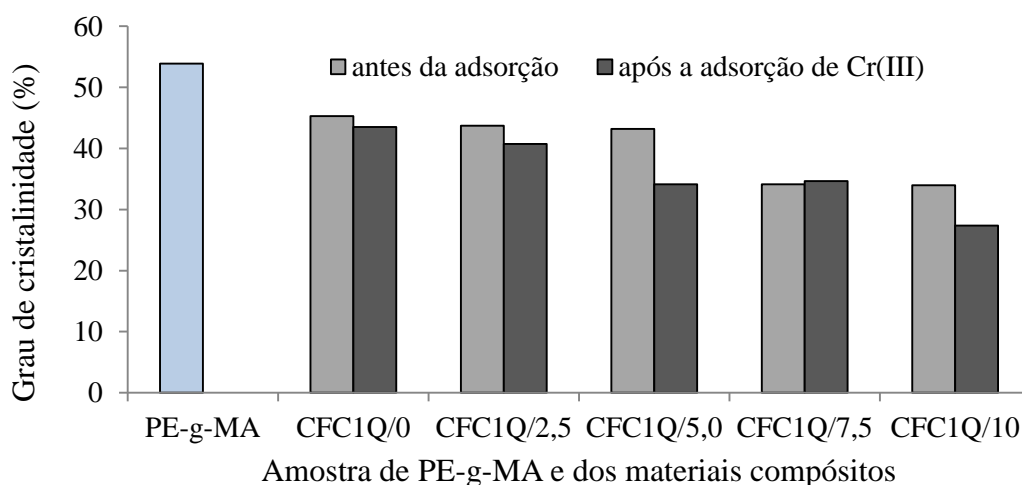


Figura 17– Grau de cristalinidade dos compósitos Ci/j antes e após o processo de adsorção de cromo (III).

Como já era esperado devido as curvas de DRX observadas nas Figuras 30-32, os materiais compósitos apresentaram valores de cristalinidade menores do que a cristalinidade da matriz polimérica de PE-g-MA. Esses resultados confirmam a interação entre os componentes da mistura, já observados pelas curvas de torque. Também foi possível observar pelos valores de cristalinidade que a adsorção de cromo (III) pelos compósitos porosos modificou a morfologia dos materiais, comprovando a interação entre os sítios ativos da fibra de coco e quitosana com os íons do metal, o que não foi verificado nos espectros de FTIR.

Pode-se perceber também (Figuras 31-33) o deslocamento dos picos cristalinos em todas as misturas em relação ao PE-g-MA puro, este aumento no ângulo (diminuição da distância interplanar), possivelmente é atribuído a uma maior interação entre as cadeias poliméricas, devido a afinidade entre o anidrido maleico e os grupos funcionais, presentes nas fibras de coco e na quitosana.

Uma melhor interação das cadeias poliméricas resulta em uma maior aproximação entre as cadeias diminuindo a distância interplanar, como mostra Tabela 11. Mesmo para as amostras analisadas após a adsorção do cromo (III) a distância interplanar foi menor do que para o PE-g-MA puro, no entanto, a presença do cromo (III) aumenta ligeiramente a distância entre os sítios ativos presentes na quitosana e na fibra de coco e o anidrido maleico.

Tabela 11 - Distância interplanar das cadeias de PE-g-MA e dos compósitos porosos de Ci/j

| Amostras | Compósitos porosos de Ci/j | | | |
|----------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| | Antes do processo de adsorção | | Após o processo de adsorção | |
| | Picos ($^{\circ}2$) | Distância Interplanar (d) (Å) | Picos ($^{\circ}2$) | Distância Interplanar (d) (Å) |
| PE-g-MA | 21,55 $^{\circ}$ | 4,12 | - | - |
| | 24,06 $^{\circ}$ | 3,69 | - | - |
| C1/0 | 22,2 $^{\circ}$ | 4,00 | 22,0 $^{\circ}$ | 4,04 |
| | 24,4 $^{\circ}$ | 3,65 | 24,4 $^{\circ}$ | 3,65 |
| | 32,2 $^{\circ}$ | 2,78 | 32,0 $^{\circ}$ | 2,80 |
| C1/2,5 | 22,4 $^{\circ}$ | 3,97 | 21,8 $^{\circ}$ | 4,08 |
| | 24,8 $^{\circ}$ | 3,59 | 24,2 $^{\circ}$ | 3,68 |
| | 32,6 $^{\circ}$ | 2,75 | 32,0 $^{\circ}$ | 2,80 |
| C1/5,0 | 22,4 $^{\circ}$ | 3,97 | 22,0 $^{\circ}$ | 4,04 |
| | 24,6 $^{\circ}$ | 3,62 | 24,4 $^{\circ}$ | 3,65 |
| | 32,6 $^{\circ}$ | 2,75 | 32,0 $^{\circ}$ | 2,80 |
| C1/7,5 | 22,2 $^{\circ}$ | 4,00 | 22,2 $^{\circ}$ | 4,00 |
| | 24,6 $^{\circ}$ | 3,62 | 24,6 $^{\circ}$ | 3,62 |
| | 32,0 $^{\circ}$ | 2,80 | 32,4 $^{\circ}$ | 2,76 |
| C1/10 | 22,0 $^{\circ}$ | 4,04 | 22,2 $^{\circ}$ | 4,00 |
| | 24,4 $^{\circ}$ | 3,65 | 24,6 $^{\circ}$ | 3,62 |
| | 32,2 $^{\circ}$ | 2,78 | - | - |

6.4.3. Absorção de água

A Figura 35 mostra o comportamento de absorção de água entre os compósitos. Observa-se que com o aumento da quantidade de quitosana, a retenção de água diminuiu. Esse comportamento pode ser relacionado às modificações ocorridas na morfologia dos materiais, a partir das misturas físicas. Analogamente, verificou-se pela Figura 34 que os compósitos apresentaram o mesmo comportamento da cristalinidade e distância interplanar, ou seja, ocorreu a diminuição de absorção de água à medida que aumentou a quantidade de quitosana nos compósitos. Com a diminuição da cristalinidade e do espaço interplanar das cadeias de polímero, pode-se perceber a dificuldade da interpenetração de moléculas de água na estrutura do material.

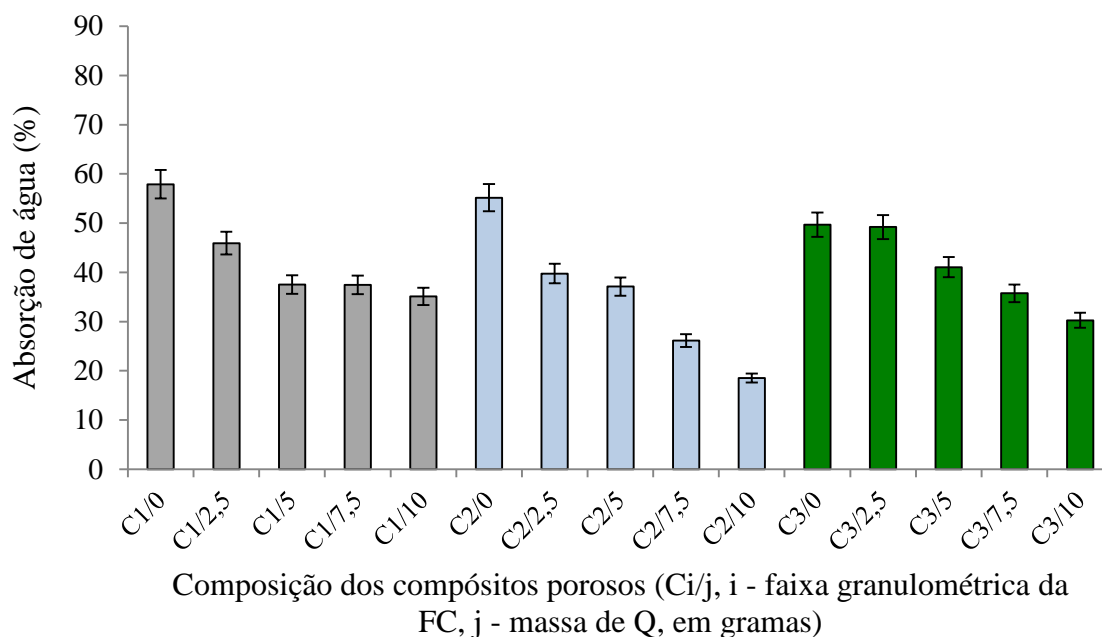


Figura 35 - Absorção de água para os compósitos todas as faixas granulométricas e composição de quitosana

6.4.4. Morfologia dos materiais compósitos Ci/j através da microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias de MEV das amostras dos compósitos de PE-g-MA/fibra de coco/quitosana estão apresentadas nas figuras a seguir, de acordo com variação da granulometria da fibra de 0,097-0,142 mm (C1/j), 0,183-0,234 mm (C2/j) e 0,290-0,318 mm (C3/j), e variação da quantidade de quitosana no material compósito (0 g, 2,5 g, 5,0 g, 7,5 g e 10,0 g). Para melhor visualização da distribuição das fibras e da quitosana na matriz de PE-g-MA, as figuras (36-44) foram recortadas e apresentadas ao lado na micrografia íntegra.

Pode-se verificar pelas micrografias (Figuras 36-44) que não foi possível identificar as partículas de quitosana, além disso, a adição desta causou uma modificação na morfologia da matriz de PE-g-MA, porém todas as micrografias apresentaram poros de dimensões variadas, comprovando a eficiência da metodologia de lixiviação do cloreto de sódio (NaCl) para obtenção dos poros.

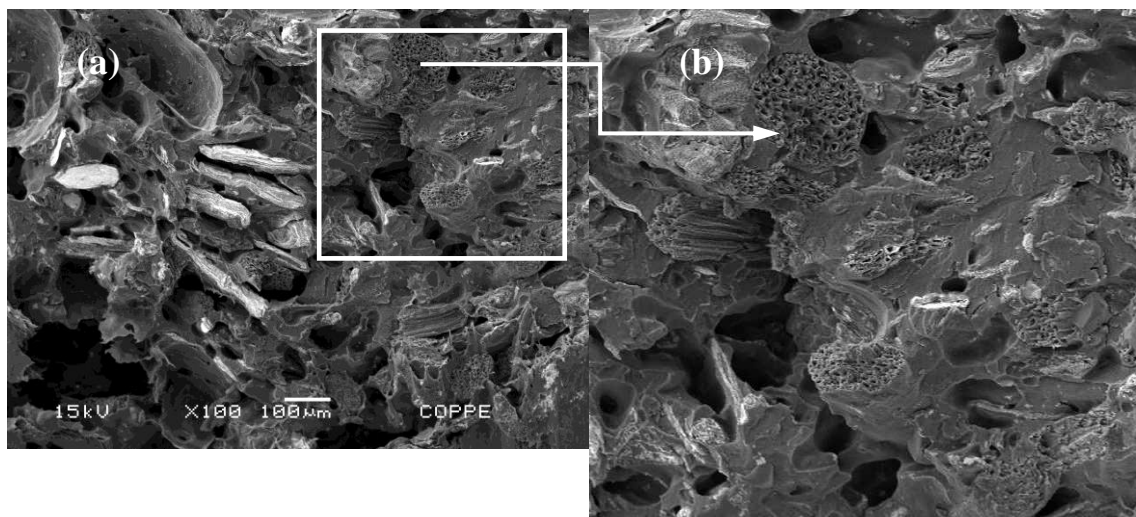


Figura 36- Microscopia eletrônica da amostra de C1/0, (a) - 100X, (b) recorte.

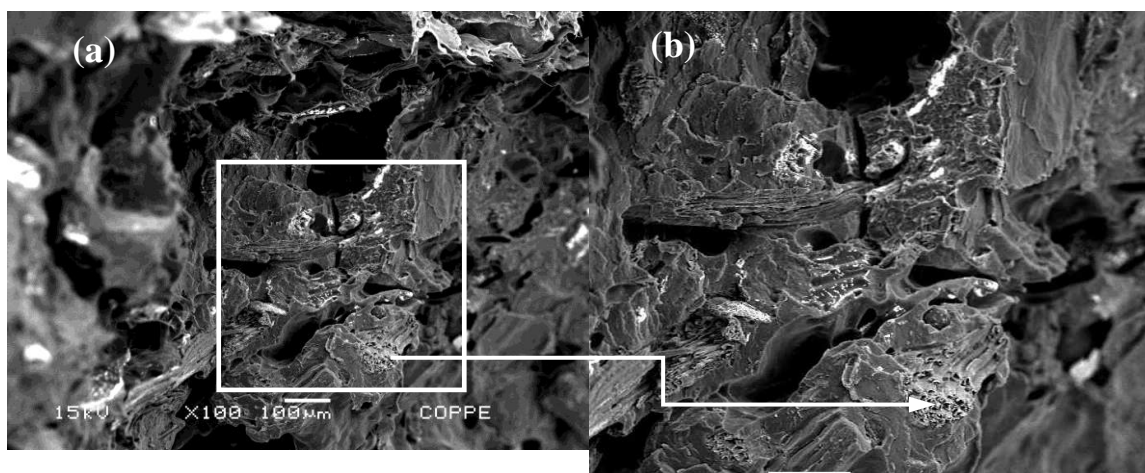


Figura 18- Microscopia eletrônica da amostra de C1/2,5, (a) - 100X, (b) recorte.

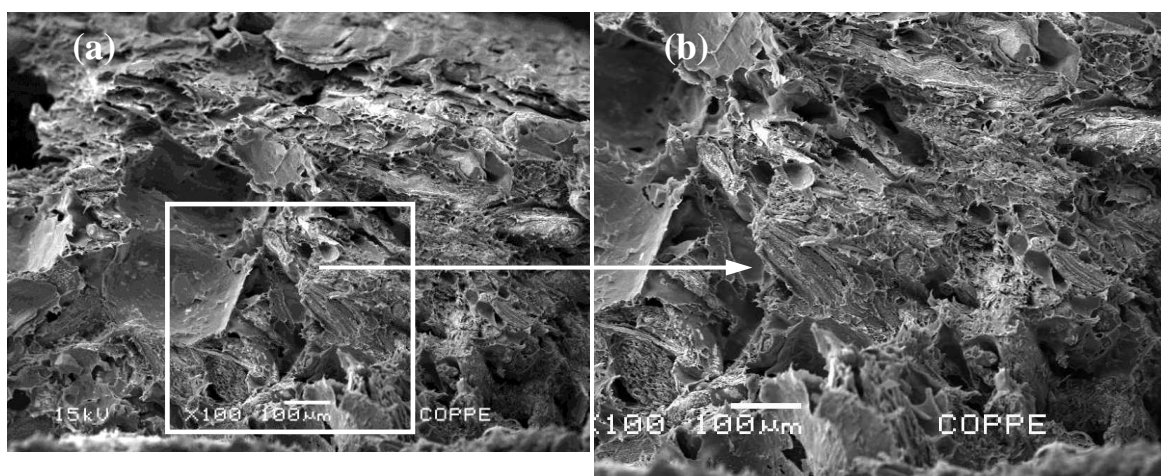


Figura 19- Microscopia eletrônica da amostra de C1/5,0, (a) - 100X, (b) recorte.

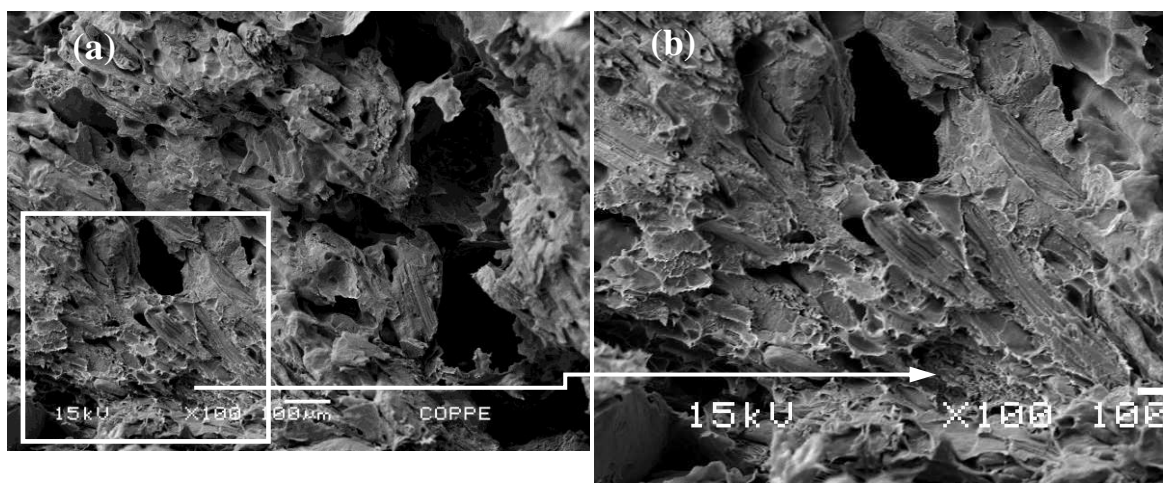


Figura 20- Microscopia eletrônica da amostra de C1/7,5, (a) - 100X, (b) recorte.

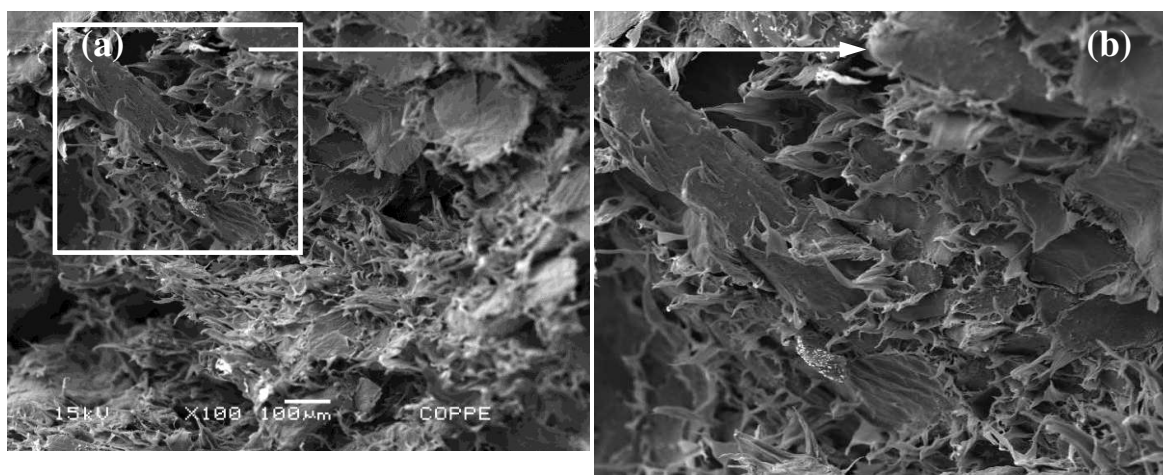


Figura 21- - Microscopia eletrônica da amostra de C1/10,0, (a) - 100X, (b) recorte.

Após a adição de quitosana o material compósito apresentou melhor adesão interfacial entre a matriz e a fibra de coco, principalmente para as fibras de dimensões entre 0,097-0,142 mm. O aumento da quantidade de quitosana em até 10,0 gramas ocasionou em uma superfície mais áspera, em comparação com o compósito sem quitosana (C1/0), de superfície mais dúctil. Também pode ser observado que o aumento da quantidade de quitosana causou total recobrimento das fibras de coco, dificultando inclusive a sua visualização. Essa mesma modificação da morfologia do polietileno foi verificada no estudo de Salmah & Azieyanti (2013), que investigaram as propriedades de compósitos de polietileno reciclado/quitosana, usando PE-g-MA como agente compatibilizante. Também pode-se identificar estruturas cristalinas bem definidas, as quais foram atribuídas aos cristais de NaCl (TRAN et al., 2011), ainda presentes na morfologia desses materiais compósitos.

De modo a comparar as morfologias dos materiais compósitos a partir da variação da granulometria da fibra, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as amostras C2/0 e C2/10,0 e C3/0 e C3/10,0 (Figuras 43-46).

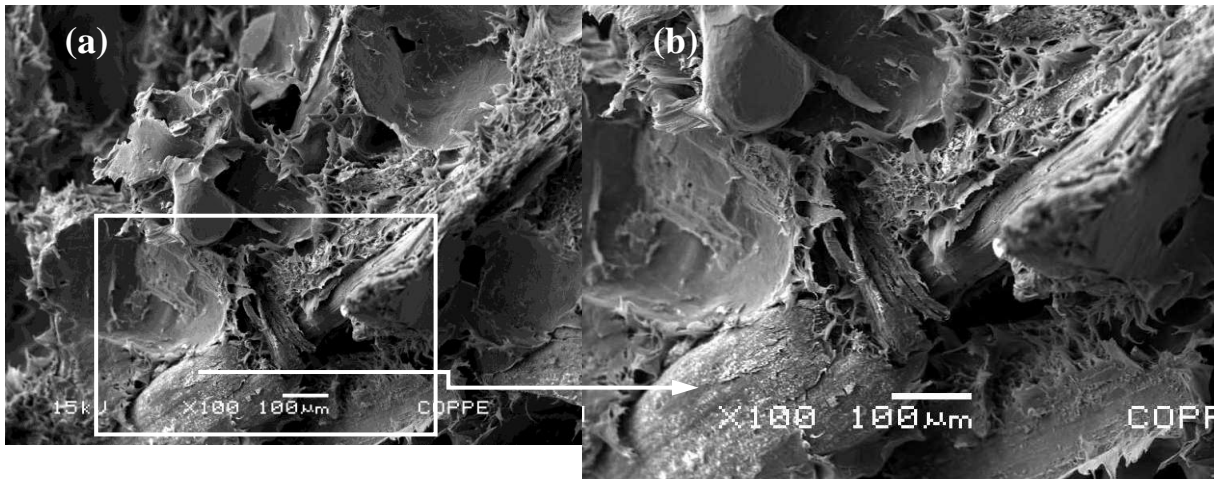


Figura 41- Microscopia eletrônica da amostra de C2/0, (a) - 100X, (b) recorte.

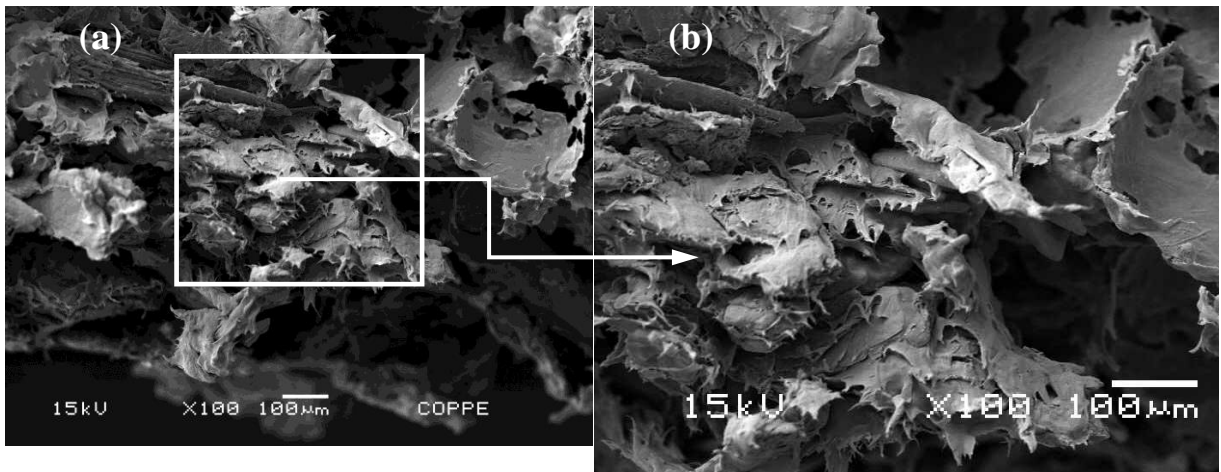


Figura 22- Microscopia eletrônica da amostra de C2/10,0, (a) - 100X, (b) recorte.

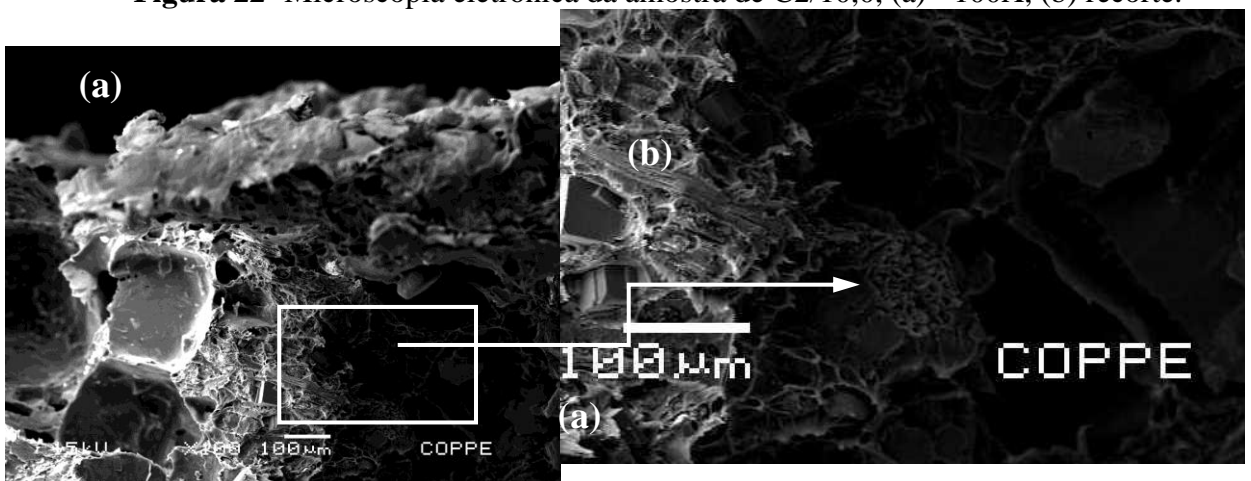


Figura 23- Microscopia eletrônica da amostra de C3/0, (a) - 100X, (b) recorte.

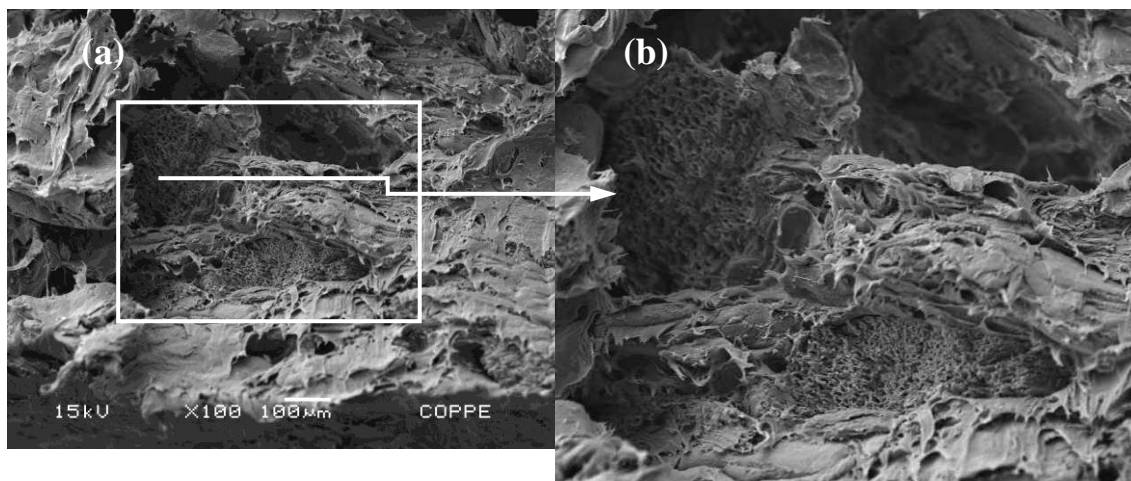
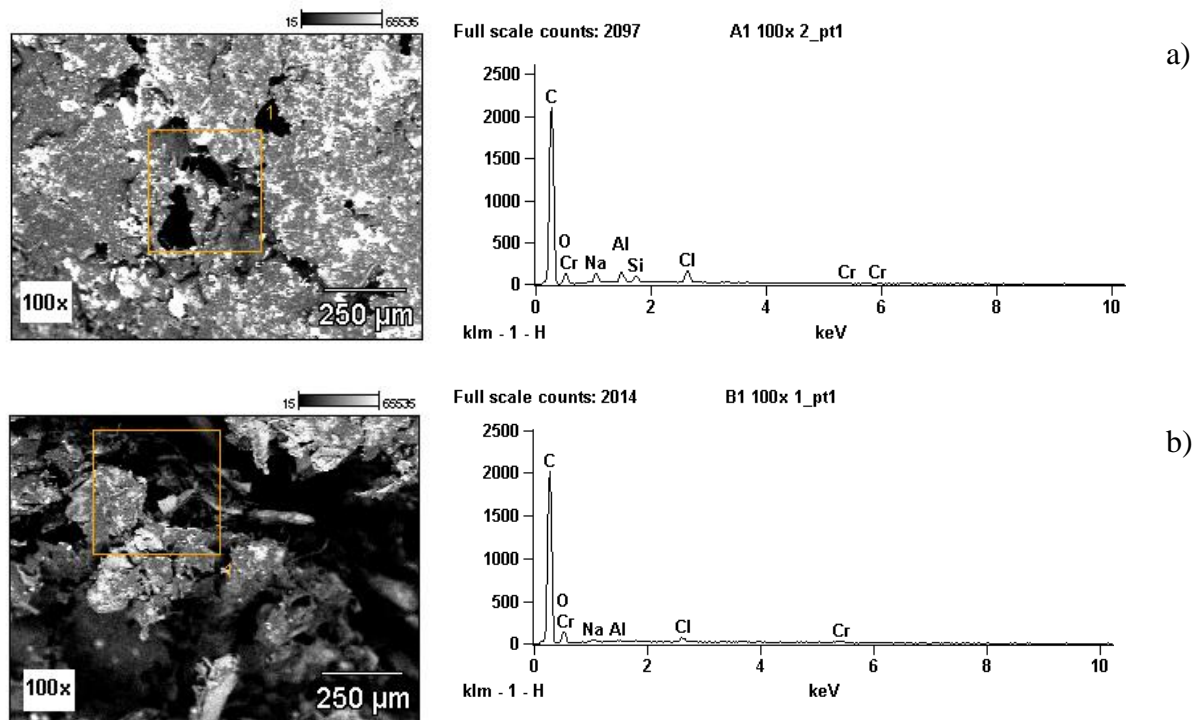


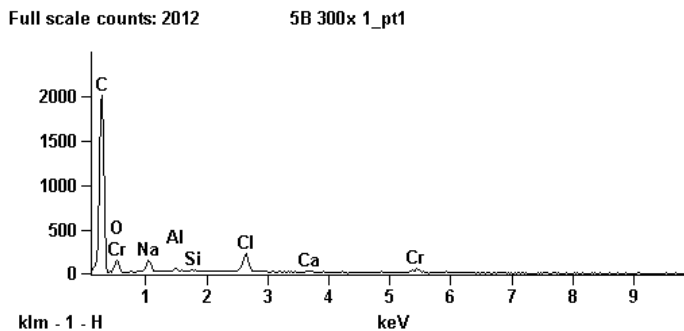
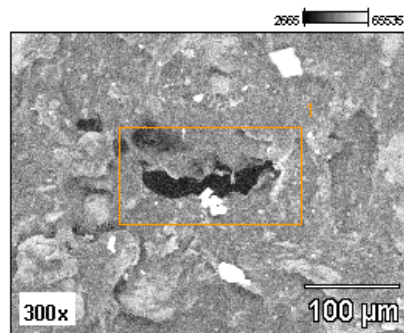
Figura 24- Microscopia eletrônica da amostra de C3/10,0, (a) - 100X, (b) recorte.

As micrografias dos materiais compósitos contendo as fibras de coco em maiores granulometrias 0,183-0,234 mm (C2/j) e acima de 0,290-318 mm (C3/j) comprovam a adesão das fibras de coco à matriz polimérica dos materiais compósitos, para maiores quantidades de quitosana (10,0 g), mostrando que a mistura desses materiais resultando em uma morfologia bastante homogênea, até de difícil visualização das fibras de coco.

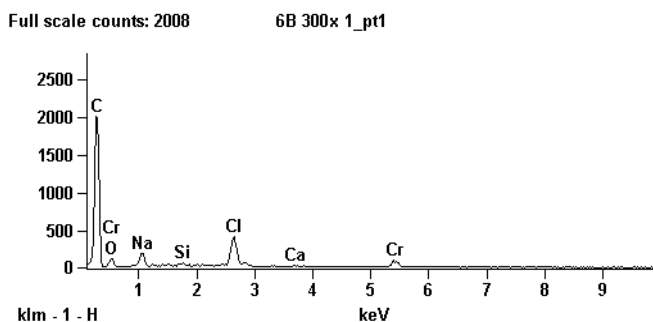
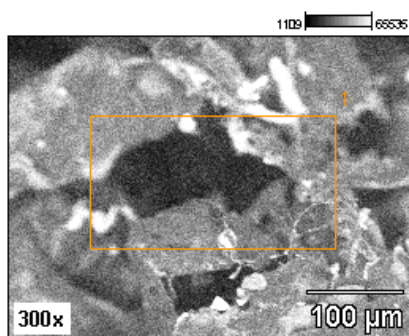
Esses resultados estão em consonância com o aumento dos valores de torque com a adição de pequenas quantidades (2,5 g) de quitosana (Figura 22-24), nos compósitos e corroboram com a afirmação de que ocorreu maior interação entre os componentes da mistura.

Para confirmar a presença do metal Cr nas superfícies de alguns Ci/j, foi realizada a análise de MEV acoplado ao EDS, possibilitando a determinação da composição qualitativa dos compósitos porosos (Figura 44).





c)



d)

Figura 25 – EDS, contendo as bandas representativas dos elementos presentes no material compósito: (a) C1/0, após o processo adsorativo, em pH 5,75; (b) C1/10, após o processo adsorativo, em pH 5,75; (c) C1/7,5, após o processo adsorativo, em pH 6,5; (d) C2/7,5, após o processo adsorativo, em pH 6,5.

Pode-se observar nas micrografias de EDS pequenos pontos esbranquiçados, os quais foram atribuídos a deposição dos íons Cr (III) nas superfícies dos materiais compósitos, assim como verificado por Pino (2005) e Silva *et al*, (2013). Também pode ser observado ainda a presença dos elementos sódio e cloro, atribuídos ao resíduo do sal NaCl utilizado como agente porogênico. A confirmação da presença do Cr (III) em algumas amostras de Ci/j foi dada pela presença e identificação das bandas dos elementos presentes em suas superfícies, constatando a adsorção do cromo (III) à superfície do compósito adsorvente.

7. CONCLUSÕES

A adsorção do Cr(III) em solução aquosa, com o uso dos compósitos de PE-g-MA, como matriz polimérica, e fibra de coco e quitosana, como materiais adsorventes foi avaliada neste trabalho. O processo adsorptivo atingiu sua maior eficiência nos pontos de maior concentração de quitosana, valor de pH e granulometria da fibra de coco. Desta forma, o emprego deste novo material para remoção do metal se mostrou eficiente. As demais conclusões a partir dos resultados obtidos foram:

1. As melhores condições de remoção foram em pH 6,5, utilizando o compósito C1/7,5 (fibra de coco com granulometria na faixa 1 e 7,5 g de quitosana), assim como em pH 6,9, utilizando o compósito C1/5 (fibra de coco com granulometria na faixa 1 e 5 g de quitosana).

2. Apesar dos melhores resultados terem ocorrido na faixa 1 de granulometria e em valores máximos de pH, os compósitos contendo a FC na faixa 2 mostraram uma maior remoção em pH's mais ácidos tanto para valores mínimos de quitosana quanto para valores máximos, este fato indica que em menores valores de pH's, o componente responsável pela remoção foi a fibra de coco.

3. O valor de pH_{zpc} encontrado para a quitosana foi de 6,8, que está de acordo com o comportamento dos materiais em pH's baixos, pois em valores ácidos a superfície da quitosana encontra-se protonada, diminuindo sua eficiência na remoção do cátion metálico. Por outor lado, a fibra de coco nestes mesmos valores de pH possui uma superfície adsorptiva mais desprotonada, se tornando a principal responsável pela remoção do metal.

4. O pH do meio foi um fator bastante significativo e mostrou ter grande influência no comportamento adsorptivo dos compósitos. Apesar desta variável ser a responsável pela remoção de metais por precipitação, neste trabalho, os valores de pH utilizados permitiram avaliar exclusivamente o fenômeno adsorptivo.

5. De forma geral, as menores granulometrias da fibra de coco (faixa 1 e 2) propiciaram melhor remoção de cromo (III) quando comparados à maior granulometria (faixa 3). Este fato foi atribuído a maior superfície de contato e a uma morfologia mais favorável para o processo de adsorção.

6. O ligeiro aumento nos valores de torque após a adição da quitosana foi interpretado como a forte interação do anidrido maleico com os as fibras de coco e a quitosana, modificando assim a matriz polimérica.

7. Os espectros de FTIR mostraram que não houve alteração significativa nas principais bandas dos componentes puros (PE-g-MA, FC e Q) quando comparados com os espectros dos compósitos antes e após o processo de adsorção de cromo (III), porém após a mistura ocorreu uma retração nas bandas de OH e de C-O-C, o que pode ser associado a interação do anidrido maleico com os sítios ativos dos materiais lignocelulósicos e da quitosana.

8. A análise de difração de raios-X comprovou a existência de forte interação entre os materiais devido a diminuição dos picos de cristalinidade. Este fenômeno também foi comprovado pela ligeira diminuição da distância interplanar ocorrida em todos os compósitos, caracterizando uma morfologia menos cristalina quando comparada ao PE-g-MA.

9. Os difratogramas obtidos após a adsorção de Cr(III) pelos compósitos Ci/j também serviram para comprovar que a presença dos íons metálicos na superfície dos compósitos interferiram ainda mais na morfologia desses materiais, diminuindo ainda mais a sua cristalinidade e voltando a aumentar a distância interplanar entre as cadeias de PE-g-MA e dos materiais adsorventes.

10. Os diagramas de absorção de água seguiram o mesmo perfil do diagrama de cristalinidade, com a diminuição da absorção de água à medida que a cristalinidade e o espaço interplanar diminuíram, o que possivelmente dificultou a interpenetração da solução na estrutura do material, fato este que pode ter causado uma interferência no processo de adsorção.

11. As micrografias (MEV) comprovaram uma mistura bastante homogênea, pois pela forte interação entre os materiais, não pôde-se identificar com facilidade as diferentes fases em todas as peças analisadas, além disso, percebeu-se a progressiva modificação da matriz polimérica com o aumento da quantidade de quitosana, onde a superfície do material tornou-se cada vez mais áspera, principalmente nos compósitos C1/j. Também pode ser comprovada presença de poros de dimensões variadas nas micrografias analisadas, confirmando a obtenção de materiais porosos.

Os resultados de EDS pode comprovar a remoção do Cr(III) pelos materiais compósitos devido a identificação desse elemento nas suas superfícies. Porém detectou-se também resíduos de NaCl, mostrando que o sal usado como agente porogênico não foi totalmente removido durante a lixiviação.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Construir isotermas para que se possa avaliar a cinética de adsorção dos materiais puros e misturados;
2. Realizar análises de adsorção em nitrogênio para melhor aferir a porosidade obtida após a lixiviação;
3. Aumentar a composição da quitosana e da fibra de coco em relação ao PE-g-MA, para que a adsorção seja potencializada;
4. Variar a composição do material porogênico (NaCl) no compósito para favorecer ao aumento da porosidade;
5. Moldar peças com menor espessura para permitir melhor lixiviação e aumentar a interpenetração da solução no material;
6. Variar o tempo de adsorção a fim de otimizar o processo;
7. Avaliar a eficiência adsortiva dos materiais em processos contínuos, com o uso de uma coluna de recheio e bomba peristáltica.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABAD, M.; NOGUEIRA, P. **Substratos para el cultivo sin suelo y fertirrigacion**. In: Cadahia, C. (Ed.) *Fertirrigacion: Cultivos hortícolas y ornamentais*. Madrid: Mundi – Prensa, p. 287-342, 1998.
- AHALYA, N.; KANAMADI, R. D.; RAMACHANDRA, T. V. Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions by the husk of Bengal gram (*Cicer arietinum*). **Electronic Journal Of Biotechnology**, Valparaíso, Chile, v. 8, n. 3, p. 258-264, 2005.
- AIROLDI, C.; FARIAS, R. F., O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais, **Quím. Nova**, v. 23, n. 4, p. 496-503, 2000.
- AKIBA, N.; GAUBEUR, I. **Avaliação e aplicação de agrosíduo na retenção de cobre e manganês: Remediação de águas contaminadas**. In: II Simpósio de Iniciação Científica da Universidade Federal do ABC – SIC-UFABC, 23 a 27 nov. 2009, Santo André, SP. Disponível em: http://ic.ufabc.edu.br/II_SIC_UFABC/resumos/paper_5_30.pdf. Acesso em: 10 set. 2012.
- AKPEROV, O. G.; MAHARRAMOV, A. M.; AKPEROV, E. O.; GARIBOV, A. A. The modified co-(heptene-1-maleic anhydride) - polymer as an adsorbent for uranyl ions removal from aqueous solutions. **International Journal of Chemical Science and Technology**, v. 1, n. 1, January, p. 11-20, 2011.
- ALBINANTE, S. R.; PACHECO, E. B. A. V.; VISCONTE, L. L. Y. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. **Quim. Nova**, v. 1, n. 36, p.114-122, 2013.
- ALVARINHO, S. B.; MARTINELLI, J. R., Utilização de alumina para a remoção de fluoretos em águas e efluentes, **Cerâmica**, v. 46, n. 298, São Paulo, abr., maio, jun., 2000.
- ANDRADE, A. M.; PASSOS, P. R. A.; MARQUES, L. G. C.; OLIVEIRA, L. B.; VIDAURRE, G. B.; ROCHA, J. D. S. Pirólise de resíduos do coco-da-baía (*Cocos nucifera* Linn) e análise do carvão vegetal. **R. Árvore**, Viçosa-MG, v. 28, n. 5, p. 707-714, 2004.
- ANNUNCIADO, T. R. **Estudo da *Chorisia Speciosa* e outras fibras vegetais como sorventes para o setor de petróleo**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR.
- ANSARI, R. Application of polyaniline and its composites for adsorption/recovery of chromium (vi) from aqueous solutions. **Acta Chim. Slov**, v. 53, p. 88-94, 2006.
- ARAÚJO, W. S. Influência das propriedades físicas e químicas de solos intemperizados na adsorção de chumbo, cobre e zinco. **Floresta e Ambiente**, v. 7, n. 1, p.167-180, jan.- dez. 2000.
- ARAÚLO, J. A. **Materiais híbridos de PE-g-MA-Al/AlPO₄ impregnado com Fe,Al utilizados como membranas poliméricas na recuperação de efluentes de galvanoplastia**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ.
- ARRUDA, M. A. Z.; MATOS, G. D.; TARLEY, C. R. T. **Materiais naturais empregados como sorventes no tratamento de efluentes: perspectivas e aplicações**. In: VIII Encontro Nacional sobre Métodos dos Laboratórios da Embrapa, 4-7 novembro de 2003, Jaguarlúna, SP
- ASSIS, O. B. G.; BRITTO, D. Processo básico de extração de quitinas e produção de quitosana a partir de resíduos da carcinicultura. **R. Bras. Agrociência**, Pelotas, v. 14, n. 1, p. 91-100, jan. – mar. 2008.

ASTM D570 - American Society for Testing and Materials, **Standard Test Methods for Water Absorption of Plastics**, 2010. Disponível em: <http://www.astm.org/Standards/D570.htm>

AZEVEDO, B. S. M.; RIZZO, A. C. L.; LEITE, S. G. F.; SOBRAL, L. G. S.; REICHWALD, D.; WALCHAN, G. M. **Utilização da fibra da casca de coco verde como suporte para a formação de biofilme visando o tratamento de efluentes**. In: Série Tecnologia Ambiental, CETEM/MCT, 2008. Disponível em http://www.cetem.gov.br/publicacao/series_sta/sta-51.pdf.

AZLAN, K.; WAN SAIME, W. N.; LAI KEN, L. Chitosan and chemically modified chitosan beads for acid dyes sorption. **Journal of Environmental Sciences**, Penang, Malaysia, v. 21, n. 3, p. 296-302, 2008.

BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review. **Journal of Hazardous Materials**, Thammasat University, Thailand, v. 97, n. 1-3, p. 219-243, 2002

BAKIYA L. K; SUDHA, P. N. Adsorption of Copper (II) ion onto chitosan/sisal/banana fiber hybrid composite. **International Journal Of Environmental Sciences**, v. 3, n. 1, p. 453-470, 2012.

BARBOSA, J. G. P.; CARVALHO, R. A. S.; SILVA, A. C. M. **A carcinicultura como instrumento de desenvolvimento sustentável da Região dos Lagos do Estado do Rio de Janeiro**. In: XI SEMEAD – Seminários em Administração, 28 e 29 agosto de 2008, FEA-USP, SP. Disponível em: <http://www.ead.fea.usp.br/semead/11semead/resultado/trabalhosPDF/261.pdf>

BARONI, P.; VIEIRA, R. S.; SILVA M. G. C.; BEPPU, M. M. **Adsorção de cromo em coluna de leito fixo, utilizando quitosana natural e reticulada**. In: VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 24 a 27 de julho, Campinas, SP, 2005.

BARROS, M. A. S. D.; CAVALCANTE, R. M.; CARVALHO, T. V.; DIAS, F. S.; QUEIROZ, D. C.; VASCONCELLOS, L. C. G.; NASCIMENTO, R. F. Chromium uptake from tricomponent solution in zeolite fixed bed. **Adsorption**, v. 12, n. 4, p. 239-248, July. 2006.

BEPPU, M. M.; ARRUDA, E. J.; SANTANA, C. C. Síntese e caracterização de estruturas densas e porosas de quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 163-169, out.–dez. 1999.

BIAZON, C. L. **Utilização de adsorventes durante o processo de microextração em fase sólida de flavours de cerveja**. 2008. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.

BODDU, V. M.; ABBURI, K.; TALBOTT, J. L.; SMITH, E. Removal of Hexavalent Chromium from Wastewater Using a New Composite Chitosan Biosorbent. **Environmental Science & Technology**, v. 37, n. 19, p.4449-4456, 2003.

BORGES, D. L. G.; CURTIUS, A. J.; WELZ, B.; HEITMANN, U. Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. **Revista Analytica**, Agosto/Setembro, n. 18, p. 58-66, 2005.

BRASIL, J. L.; VAGHETTI, J. C. P.; ROYER, B.; SANTOS JR., A.; SIMON, N. M.; PAVAN, F. A.; DIAS, S. L. P.; LIMA, E. C. Planejamento estatístico de experimentos como uma ferramenta para otimização das condições de biossorção de Cu(II) em batelada utilizando-se casca de nozes pecã como biossorvente. **Quim. Nova**, v. 30, n. 3, p. 548-553, 2007.

CALVETE, T. **Casca de pinhão - in natura e carvão ativo – Adsorventes para remoção de corantes em efluentes aquosos**. 2011. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.

CANAVEROLO JR., S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**, Ed. Artliber, São Paulo, 2003.

CARDOSO, M. J. B.; BARBOSA, R. C.; RIES, A.; FIDELIS, T.; FOOK, M. V. L. Ensaio físico-químico e mecânico de membranas de quitosana com cobre, zinco e magnésio. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 7.1, p. 1-6, 2012.

CARVALHO, P. S.; GOMES, F. R.; SILVA, L. G.; RUGGIERO, R. **Resíduos lignocelulósicos de bagaço quimicamente modificados dopados com íons metálicos**. In: VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 27 a 30 de julho de 2009, Uberlândia, MG, Brasil, p. 1- 5. Disponível em: <<http://www.cobeqic2009.feq.ufu.br/uploads/media/83421171.pdf>>. Acesso em: 05 ago. 2012.

CARVALHO, T. E. M. **Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão**. 2010. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP, SP.

CAVALCANTE, D. P.; THIRÉ, R. M. S. M. Análise da degradação in vitro de arcabouços porosos de polihidroxialcanoatos mediante simulação de processo inflamatório. In: Painel PEMM 2011, 10 e 11 de novembro de 2011, PEMM/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

CHAVES, J. A. P. **Adsorção de corantes têxteis sobre quitosana: condições, modelagem e otimização**. 2009. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal da Paraíba João Pessoa, PB.

CHEPCANOFF, V. **Separação e recuperação de cromo e outros elementos de valor em soluções de trabalho e resíduos industriais em galvanoplastias por troca iônica**. 2001. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Materiais), Universidade de São Paulo, SP.

CHOI, S.; NHO, Y. C. Adsorption of UO_2^{+2} by polyethylene adsorbents with amidoxime, carboxyl, and amidoxime/carboxyl group. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 57, p. 187-193, 2000.

CHOUDHURY, T. R.; PATHAN, K. M.; AMIN, MD. N.; ALI, M.; QURAIISHI, S. B.; MUSTAFA, A. I. Adsorption of Cr (III) from aqueous solution by groundnut shell. **Journal Of Environmental Science and Water Resources**, v. 1, n. 6, p.144-150, July. 2012.

CIMINELLI, V. S. T.; VASCONCELOS, W. L.; SHIKI, S., BAX, A. P., MAGALHAES, A. M. F.; OSSEO-ASARE, K.; CIMINELLI, R. R. **Materiais Avançados 2010-2022**. In: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE), Brasília, DF, 2010. Disponível em: http://Innano.cnpem.br/wp-content/uploads/2012/01/Livro_Materiais_Avançados_2010_CGEE.pdf

CONAMA. **Resolução n. 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a Classificação dos Corpos de Água e Padrões de Lançamentos de Efluentes. Brasília: Diário Oficial da União, 2005. Disponível em: <www.mma.gov.br/port/conama,2005>. Acesso em: 08/2012.

CORRADINI, E.; ROSA, M. F.; MACEDO, B. P.; PALADIN, P. D.; MATTOSO, L. H. C. Composição química, propriedades mecânicas e térmicas da fibra de frutos de cultivares de coco verde, **Rev. Bras. Frutic.**, v. 31, n. 3, p. 837-846, set. 2009.

COSTA, C. A.; SCHNEIDER, I. A. H.; RUBIO, J. **Remoção de metais pesados por sorção em subproduto do beneficiamento de carvão**, 2003. Disponível em http://www.ufrgs.br/lrm/attachments/164_SBC-Saneamento.pdf.

DABROWSKI, A., HUBICKI, Z., PODKOSCIELNY, P., ROBENS, E. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method, **Chemosphere**, v. 56, p. 91-106, 2004.

DAI, J.; REN, F.; TAO, C. Adsorption of Cr (VI) and Speciation of Cr(VI) and Cr(III) in Aqueous Solutions Using Chemically Modified Chitosan. **Int. J. Environ. Res. Public Health**, n. 9, p.1757-1770, 2012.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Quim. Nova**, v. 28, n. 3, p. 433-437, 2005.

DE LEON, A. T.; NUNES, D. G.; RUBIO, J. **Remoção de íons de metais pesados com bentonitas modificadas**. In: VI Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology/XVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Rio de Janeiro, p. 464-470, 2001. Disponível em: http://www.ufrgs.br/lm/attachments/219_Remocaoions5a.pdf

DE MELO E MELO, C. G. **Avaliação da influência do NaCl em pastas de Cimento Portland para cimentação de poços de petróleo em zonas evaporíticas**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, RN.

DIAS, H. M.; SOARES, M. L. G.; NEFFA, E. Conflitos socioambientais: o caso da carcinicultura no complexo estuarino caravelas – Nova Viçosa/Bahia-Brasil. **Ambiente & Sociedade**, São Paulo, v. 1, n. 15, p.111-130, jan. 2012.

DOMINGUES, T. C. G. **Teor de metais pesados em solo contaminado com resíduo de sucata metálica, em função de sua acidificação**. 2009. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical- Gestão de Recursos Agroambientais). Instituto Agrônomo, Campinas, SP.

FAGUNDES, T.; GASPAROTTO, C.; RODRIGUES, C. A. Adsorção de cobre (II) utilizando a quitosana-ferro (OH) como adsorvente através do método dinâmico. **Acta Ambiental Catarinense**, Itajaí, SC, Brasil, v. 6. n. 1, p. 23-34. jan.-jun. 2009.

FALONE, S. Z.; VIEIRA, E. M. Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. **Quím. Nova**, v. 27, n. 6, p. 849-854, 2004.

FLORENCE, A. T.; ATTWOOD, D. **Princípios Físico-Químicos em Farmácia**, Ed. EdUSP, São Paulo, SP, 2003

FRAGA, A. F.; MARTINS, F. B.; RIGO, E. C. S; BOSCHI, A. O. **Ensaio de membranas de quitosana recobertas com hidroxiapatita: efeito da adição de hidróxido de sódio**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de nov. de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 2006. Disponível em: CD Anais do 17º CBECIMat, pag. 2715-2725.

FRAGA, I. M. **Aproveitamento de carepa e e-cat no desenvolvimento de compósitos de polietileno reciclado e modificado com agentes oxidantes**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ.

FRANCISCHETTI, J. **Remoção de metais pesados em efluentes líquidos através da filtração adsortiva**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.

FRANCO, A. P. **Caracterização estrutural e adsorção de íons metálicos por carboximetilcelulose e quitosana in natura e impregnada com zeólita**. 2009. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR.

GABRIEL, J. S.; JU, Y. Y.; PICOLA, I. P. D., TIERA, M. J.; TIERA, V. A. O. **Síntese e caracterização de derivados de quitosana para complexação de metais pesados**. In: XXI Congresso de Iniciação Científica & IV Mostra Científica, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, RS, Brasil, 20 a 23 nov. 2012. Disponível em: <http://prope.unesp.br/xxi_cic/27_38003871824.pdf> Acesso em: 05 set. 2012.

GIOVANNINI, J. G.; TAVARES, G. A.; BENDASSOLLI, J. A. Avaliação das técnicas de precipitação química e encapsulamento no tratamento e destinação conjunta de resíduos líquidos contendo cromo e vidrarias de laboratório, **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, v. 31, n. 3, p. 676-679, 2008.

GOPALAKRISHNAN, K.; JEYADOSS, T.; MANIVANNAN, V. Biosorption of Zn (II), Cu(II) and Cr(VI) from textile dye effluent using activated coconut fiber. **Indian Journal of Science and Technology**, v. 2, n. 8, p. 1-4, Aug. 2009

GUELFY, L. R.; SCHEER, A. P. **Estudo de adsorção para purificação e separação de misturas na indústria petrolífera**. In: CEP, vol. 80220, pag. 240, Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2007. Disponível em: http://www.anp.gov.br/CapitalHumano/Arquivos/PRH24/Luciano-Guelfi_PRH24_UFPR_G.pdf

GUPTA, A.; YADAV, R.; DEVI, P. Removal of hexavalent chromium using activated coconut shell and activated coconut coir as low cost adsorbent. **IIOAB**, India, v. 2, n. 3, p. 8-12, 2011.

HERMES, E.; ORSSATTO, F.; HERMES, M. R.; BEAL, A.; GRANATO JÚNIOR, C. A.; FRARE, L. M. Reciclagem dos banhos residuais de curtimento ao cromo, através da recuperação do mesmo por sedimentação, **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v.11, n.2, p.171-180, 2009.

HOME-PAGE: <http://www.brazilianfibres.com/portal/index.php/pt/>

HUBICKI, Z., JAKOWICZ, A., LODYGA, A., **Application of the Ions from Waters and Sewages**. In: Dabrowski A (Ed.) Adsorption and Environmental Protection, Studies in Surface Science and Catalysis, v 120. Ed. Elsevier, 1999.

IMMICH, A. P. S. **Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de *Azadirachta indica* como adsorvente**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.

KALIA, S.; KAITH, B. S.; KAUR, I. **Cellulose fibers bio-and nano-polymer composites Green chemistry and technology**, Ed Springer, 2011.

KAMINSKI, W.; TOMCZAK, E.; JAROS, K. Interactions of metal ions sorbed on chitosan beads. **Desalination**, Lodz, Poland, v. 218, p. 281-286, 2007.

KANWAL, F.; REHMAN, R.; MAHMUD, T.; ANWAR, J.; ILYAS, R. Isothermal and thermodynamical modeling of chromium (III) adsorption by composites of polyaniline with rice husk and saw dust. **J. Chil. Chem. Soc.**, v. 57, n. 1, p. 1058-1063, 2012.

KHATTAB, A. F.; SEDEEQ, S. H. Removal of Cu^{+2} , Zn^{+2} and Cd^{+2} from aqueous solution by using ion exchanger derived from sack polypropylene grafted with maleic acid and its derivatives. **Raf. J. Sci**, v. 23, n. 3, p. 115-127, 2012.

LIMA, C. E. P. **Produção de mapas de vulnerabilidade de solos e aquíferos à contaminação por metais pesados para o Estado de Minas Gerais**. 2007. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

LIMA, A. C., **Avaliação da remoção de Cr(III) empregando o pseudocaule da bananeira (*Musa parasidiaca*) como biossorvente**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro-UFRRJ, Seropédica, RJ.

MAGALHÃES, V. H. P.; NEVES, M. A. F. S. Utilização do pericarpo de coco verde (*Cocos Nucifera L.* - Arecaceae) para a remoção de resíduos de íons cromo (VI) em soluções aquosas, **Perspectivas da Ciência e Tecnologia**, v.3, n. ½, pag. 10-16, 2011.

MALKAPURAM, R.; KUMAR, V.; NEGI, Y. S. Recent development in natural fiber reinforced polypropylene composites. **Journal Of Reinforced Plastics And Composites**, v. 28, n.10,p. 1169-1189, 2009.

MALTEZ, H. F. **Desenvolvimento de metodologia em sistema em fluxo para especificação e determinação de cromo em água usando sílica gel modificada e espectrometria de absorção atômica em chama**. 2003. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.

MARTINS, C. R.; JESUS JÚNIOR, L. A. **Evolução da produção de coco no Brasil e o comércio internacional - Panorama 2010**. Aracaju, SE: Embrapa, 2011. 32 p. Documentos 164. Embrapa ISSN 1678-1953. Disponível em: <http://www.cpatc.embrapa.br/publicacoes_2011/doc_164.pdf>. Acesso em: 05 ago. 2012.

MATTOS, A. L. A.; ROSA, M. F.; CRISÓSTOMO, L. A.; BEZERRA, F. C.; CORREIA, D.; VERAS, L. G. C. **Beneficiamento da casca de coco verde**, 2011. Disponível em: <http://www.ceinfo.cnpat.embrapa.br/arquivos/artigo_3830.pdf>. Acesso em: 11/2012

MEIGA, T. O. **Avaliação de metodologias para imobilização covalente de fibronectina em arcabouços de poli(3-hidroxibutirato)**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). PEMM/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ.

MEIRELES, C. S.; RODRIGUES FILHO, G.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; CERQUEIRA, D. A.; ZENI, M.; MELLO, K.; LORENZI, S. Production and Characterization of Membranes of Recycled Waste Materials: Cellulose Acetate, Obtained From Sugarcane Bagasse With Polystyrene From Plastics Cups, **Polym. Eng. Sci.**, v. 48, p. 1443–1448, 2008.

MENDONÇA, R. H.; THIRÉ, R. M. S. M.; COSTA, M. F.; FILHO, F. C. S. Adsorção de fibronectina a arcabouços de polihidroxibutirato aplicáveis à engenharia óssea. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v.19, n. 2, p. 143-148, 2009.

MIOR, R.; DUTRA, J. N. B.; CARASEK, E. Desenvolvimento de um método analítico baseado em microextração líquido-líquido para a determinação de cromo (VI) em amostras aquosas com detecção por espectrometria de absorção atômica em chama. **Quím. Nova**, v. -, n. -, p. 1-5, 2013 (online).

MIRANDA, F. R., OLIVEIRA, F. N. S., ROSA, M. F., LIMA, R. N. Efeito da cobertura morta com a fibra da casca de coco sobre a temperatura do solo. **Revista Ciência Agrônômica**, v. 35, n. 2, p. 335–339, 2004.

MONTEIRO, R. A. **Avaliação do potencial de adsorção de U, Th, Pb, Zn e Ni pelas fibras de coco**. 2009. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares–IPEN, USP, São Paulo, SP.

MONTEIRO, M. S. **Mesocarpo de coco verde (*Cocos nucifera*) e pó de serragem da tatajuba (*Bagassa Guianensis Aubl*) como adsorventes em meio aquoso**. 2010. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Maranhão, São Luis, MA.

MOREIRA, S. A.; OLIVEIRA, A. G.; SOUSA, F. W.; (3); NASCIMENTO, R. F.; BRITO, E. S. **Utilização de bagaço de caju como bioadsorvente na remoção de metais pesados de efluente industrial**. In: II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica, João Pessoa, PB, 2007. Disponível em: <http://www.redenet.edu.br/publicacoes/arquivos/20080220_104937_MEIO-160.pdf>. Acesso em: 05 set. 2012.

MOREIRA, D. R. **Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande Do Sul, PUCRS, Porto Alegre, RS.

MORGAN, L. **The basic elements of hydroponics: Environmentally friendly medium**. In: KNUTSON, A. (Org.). *The Best of Growing Edge: Popular Hydroponics and Gardening for Small-Commercial Growers and Hobbyists*. Corvallis, Or, Usa: New Moon Publishing. Inc., 2000. Cap. 2, p. 18-65.

MUCCILLO, R. C. S. T., **Caracterização e avaliação de amido nativo e modificado de pinhão mediante provas funcionais e térmicas**. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.

MULLER, C.; RODRIGUEZ, M. T. R.; CYBIS, L. F. Adsorção em carvão ativado em pó para remoção de microcistina de água de abastecimento público. **Eng Sanit Ambient**. v. 14, n. 1, p. 29-38, jan. – mar. 2009.

MUXEL, A. A.; ALFAYA, A. A. S. **Propriedades do compósito fibra natural de algodão/ZrO₂ como adsorvente de íons Cr(VI) em meio aquoso.** In: 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008. Disponível em: <<http://sec.s bq.org.br/cdrom/31ra/resumos/T0095-1.pdf>>. Acesso em: 10 set. 2012.

NOMANBHAY, S. M.; PALANISAMY, K. Removal of heavy metal from industrial wastewater using chitosan coated oil palm shell charcoal. **Electronic Journal Of Biotechnology**, v. 8, n. 1, p.43-53, apr. 2005.

OLIVEIRA, T. A.; TEIXEIRA, A.; MULINARI, D. R.; GOULART, S. A. S. **Avaliação do uso de agente compatibilizante no comportamento mecânico dos compósitos PEBD reforçados com fibras de coco verde.** In: Cadernos UniFOA, edição nº 14, dezembro, 2010. Disponível em: <http://www.foa.org.br/cadernos/edicao/14/11.pdf>

OLIVEIRA, A. F.; LEÃO, A. L.; CARASCHI, J. C.; OLIVEIRA, L. C.; GONÇALVES, J. E. Características físico-químicas, energética e desempenho da fibra de coco na sorção de óleos diesel e biodiesel. **Revista Energia na Agricultura**, Botucatu, v. 26, n. 3, p. 1-13. 2011.

PADUA JUNIOR, A. L. **Determinação da disponibilidade de cobre em substratos.** 2006. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical). Instituto Agronômico, Campinas, SP.

PAULINO, A. T.; CAMPESE, G. M.; FAVARO, S. L.; GUILHERME, M. R.; TAMBOURGI, E. B.; MUNIZ, E. C. Water absorption profile of PAAM-co-PNIPAAM/chitosan hydrogel with sandwich-like morphology. **e-Polymers**, n. 122, p. 1-14, 2007 (online)

PAULINO, A. T. **Produção de adsorventes não-convencionais e aplicação na remediação de águas e efluentes industriais.** 2008. Tese (Doutorado em Química). Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR.

PIETROBELLI, J. M. T. A. **Avaliação do potencial de biossorção dos íons Cd(II), Cu(II), Zn(II) pela macrófita *Egeria Densa*.** 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, PR.

PINO, G. A. H. **Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (*Cocos nucifera*).** 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro-PUC-Rio, Rio de Janeiro, RJ.

PINO, G. H.; MESQUITA, L. M. S.; TOREM, M. L.; PINTO, G. A. S. Biosorption of cadmium by green coconut shell powder, **Minerals Engineering**, v. 19, n. 5, p. 380-387, 2006.

PINO, G. H.; TOREM, M. L. Aspectos fundamentais da biossorção de metais não ferrosos: Estudo de caso. **Tecnol. Metal. Mater. Miner.**, São Paulo, v. 8, n. 1, p. 57-63, jan. - mar. 2011.

PONTE, H. A. **Tratamento de efluentes líquidos de galvanoplastia.** In: Universidade Federal Do Paraná, 2012. Disponível em: <http://www.gea.ufpr.br/arquivos/lea/material/Tratamento%20de%20Efluentes.pdf>

PRATA, F.; LAVORENTI, A. Comportamento de herbicidas no solo: influência da matéria orgânica. **Rev. Biociênc.**, Taubaté, v. 6, n. 2, p.17-22, jul.-dez. 2000.

RAGHAVENDRA, S. N.; RASTOGI, N. K.; RAGHAVARAO, K. S. M. S.; THARANATHAN, R. N. Dietary fiber from coconut residue: effects of different treatments and particle size on the hydration properties. **Eur Food Res Technol**, Mysore, India, v. 218, p. 563-567, 2004.

RAMIREZ, M. G. L. **Desenvolvimento de biocompósitos de amido termoplástico reforçados por fibra de coco verde.** 2011. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR.

REDIGHIERI, K. I. **Estudo de compósitos de partículas de madeira e PEBD reciclado na presença de agentes compatibilizantes**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica. RJ.

REZENDE, P. S. **Avaliação Da Distribuição E Mobilidade De Elementos Traço Em Sedimentos Da Bacia Hidrográfica Do Rio São Francisco**. 2009. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG.

ROCHA, O. R. S.; NASCIMENTO, G. E.; CAMPOS, N. F.; SILVA, V. L.; DUARTE, M. M. M. B. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Quim. Nova**, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, jun. 2012

RODELLA, G. B. **Preparação e caracterização de catalisadores de V₂O₅ suportados em TiO₂**. 2001. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais). Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos: Uma estratégia sequencial de planejamentos**. 1ª ed. Campinas: Casa do Pão Editora, 325 p., 2005.

ROSA, M. F.; SANTOS, F. J. S.; MONTENEGRO, A. A. T.; ABREU, F. A. P.; CORREIA, D.; ARAÚJO, F. B. S.; NORÕES, E. R. V. **Caracterização do pó da casca de coco verde usado como substrato agrícola**. In: Comunicado Técnico, nº 54, p.1-6, maio 2001, Embrapa Agroindústria Tropical. Disponível em: <http://www.cnpat.embrapa.br/cnpat/cd/jss/acervo/Ct_054.pdf>. Acesso em: 05 ago. 2012.

ROSA, C. H. S. S. **Desenvolvimento e avaliação das propriedades de compósitos de fosfato de alumínio amorfo e polietileno-g-anidrido maleico**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ.

ROYER, B. **Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de *Araucaria Angustifolia* como biossorvente**. 2008. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. Ed. John Wiley & Sons, Inc., 1984.

SALMAH, H.; AZIEYANTI, A. N. Properties of recycled polyethylene/chitosan composites: the effect of polyethylene-graft-maleic anhydride. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 0, n. 0, p. 1-8, 2013 (online).

SALMORIA, G. V.; AHRENS, C. H.; VILLAMIZAR, F. A. Y.; SABINO NETTO, A. C. Influência do desempenho térmico de moldes fabricados com compósito epóxi/alumínio nas propriedades de PP moldado por injeção. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.18, n. 3, p. 262-269, 2008.

SANDER, M. M. **Estudo da ação plastificante de polímero obtido à partir de ácido oleico, em matriz de polipropileno e polietileno**. 2010. Trabalho de Conclusão do Curso de Química Industrial. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Pelotas, RS.

SANTIAGO, W. D.; CARDOSO, M. G.; CARVALHO, L. L.; ANJOS, J. P.; MACHADO, A. M. R.; ZACARONI, L. M.; GOMES, M. S. **Influência da utilização de adsorventes naturais, para a remoção de cobre, na quantificação de congêneres em cachaça**. In: 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Fortaleza, CE, 30 maio a 02 jun., 2009. Disponível em: <<http://sec.s bq.org.br/cdrom/32ra/resumos/T2228-2.pdf>>. Acesso em: 10 set. 2012.

SANTOS, E. I. A. **Avaliação do grau de contaminação da alface por metais pesados no município de Gurupi - TO**. 2009. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal). Universidade Federal do Tocantins, Gurupi, TO.

SANTOS, T. C.; SOUZA, R. S.; SILVA, V. L. M. M.; LIMA, L. M. R. **Estudo da cinética de adsorção de hidrocarbonetos derivados do petróleo utilizando bagaço de cana-de-**

açúcar “in natura” e reutilizada obtida através do processo de adsorção em leito fixo. In: VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 27 a 30 jul. 2009, Uberlândia, MG. Disponível em: <<http://www.cobeqic2009.feq.ufu.br/uploads/media/106621191.pdf>>. Acesso em: 05 set. 2012.

SARMENTO, B.; NEVES, J. **Chitosan-based systems for biopharmaceuticals: Delivery, targeting and polymer therapeutics**. Ed. Wiley; 2ª ed., 2012.

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

SCHNEIDER, I. A. H.; RUBIO, J. **Plantas aquáticas: Adsorventes naturais para a melhoria da qualidade das águas**. In: XIX Prêmio Jovem Cientista - 2003 – Água: Fonte de Vida. Disponível em: <http://www.ufrgs.br/ltm/attachments/115_Ivo-Trabalho1.pdf>. Acesso em: 05 set. 2012.

SENHORAS, E. M. **Estratégias de uma agenda para a cadeia agroindustrial do coco: Transformando a ameaça dos resíduos em oportunidades eco-eficientes**. In: Instituto de Economia, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003. Disponível em: <<http://www.cocoverderj.com.br/CocoMonografia.pdf>>. Acesso em: 05 set. 2012.

SHEMASHADI, R.; ARVAND, M.; EFENDIEV, A. A.; ZEYNALOV, N. A. Application of synthetic polymers as adsorbents for the removal of cadmium from aqueous solutions: Batch experimental studies. **Caspian J. Env. Sci**, v. 10, n. 1, p. 1-8, 2012.

SIGNINI, R.; ARRUDA, A. F.. O Uso de Quitosana e Derivados como Adsorvente de Cromo. **Revista Processos Químicos**, p.29-37, jul.-dez. 2010.

SILVA, L. A. C.; BEZERRA, M. A. **Análise econômico-financeira da carcinicultura do estado do Ceará: Um estudo de caso**. In: XLII Congresso Brasileiro de Economia e Sociologia Rural, 1, 2004, Cuiabá. Disponível em <<http://sober.org.br/palestra/12/050290.pdf>>.

SILVA, A. G.; PONTES, L. A. M.; SANTOS, E. G.; LIMA, R. F.; PARANHOS, T. S. **Adsorção da parafina C12 em coluna de leito fixo de zeólita 5A**. In: 4º PDPETRO, 21 a 24 out. 2007, Campinas, SP, Brasil. Disponível em: <http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/resumos/4PDPETRO_4_2_0314-2.pdf>. Acesso em: 05 set. 2012.

SILVA, F. M.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S. Adsorção do corante têxtil azul de Remazol R por pseudocaule da bananeira (*Musa sp.*). **Caderno de Pesquisas**, São Luiz, v. 17, n. 3, p. 71-77, 2010.

SILVA, A. P. O.; MELO, J. L. S.; MELO, J. V. **Uso de Vermiculita revestida com quitosana como agente adsorvente dos íons sintéticos de chumbo (Pb⁺⁺)**. In: 3rd International Workshop Advances in Cleaner Production: Cleaner Production Initiatives and Challenges for a Sustainable World, São Paulo, Brazil, May 18th -20th 2011. Disponível em: <http://www.advancesincleanerproduction.net/third/files/sexoes/4B/7/Melo_JLS%20-%20Paper%20-%204B7.pdf>. Acesso em: 05 ago. 2012.

SILVA, K. M. D.; REZENDE, L. C. S. H.; SILVA, C. A.; BERGAMASCO, R.; GONÇALVES, D. S. Caracterização físico-química da fibra de coco verde para a adsorção de metais pesados em efluente de indústria de tintas, **Engevista**, v. 15, n. 1, p. 43-50, 2013.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 6º ed. LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. Rio de Janeiro, RJ, 2000.

SINGH, A. K.; GUPTA, V. K.; GUPTA, B.; Chromium(III) selective membrane sensors based on Schiff bases as chelating ionophores. **Anal. Chim. Acta**, v. 585, n. 1, p. 171-178, 2007.

SÖLENER, M.; TUNALI, S.; ÖZCAN, A. S.; ÖZCAN, A.; GEDIKBEY, T. Adsorption characteristics of lead(II) ions onto the clay/poly(methoxyethyl)acrylamide (PMEA) composite from aqueous solutions. **Desalination**, v. 223, n. 1-3, p. 308–322, 2008.

SOUSA, F. W.; ANDRÉ, G. O.; MOREIRA, S. A.; ROSA, M. F.; CAVALCANTE, R. M.; NASCIMENTO, R. F. Estudo da viabilidade de uso da casca de coco verde como adsorvente para remoção de metais pesados de efluentes industriais (aceito N° QN 264/06). **Quím. Nova**, 2007.

SOUSA, D. A.; OLIVEIRA, E.; NOGUEIRA, M. C.; ESPÓSITO, B. P. Development of a heavy metal sorption system through the P=S functionalization of coconut (Cocos nucifera) fibers. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 1, p. 138–143, jan. 2010.

SOLZA, J. L. **Mesocarpo do coco verde (cocos nucifera) como adsorvente para os corantes: turquesa remazol e azul remazol**. 2009. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Maranhão, São Luiz, MA.

SOUZA, J. V. T. M.; MASSOCATTO, C. L.; DINIZ, K. M.; TARLEY, C. R. T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D. C. Adsorção de cromo (III) por resíduos de laranja in natura e quimicamente modificados. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 33, n. 1, p. 03-16, 2012.

SPERLING, M.; XU, S.; WELZ, B. Determination of chromium (III) and chromium (VI) in water using flow injection on-line preconcentration with selective adsorption on alumina and flame atomic absorption spectrometric detection. **Anal. Chem.**, v. 64, p. 3101-3108, 1992.

SPINELLI, V. A.; SENS, M. L.; FÁVERE, V. T. **Quitosana, polieletrólito natural para o tratamento de água potável**. In: 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 16 a 21 set. 2001, João Pessoa, PB, Brasil. Disponível em: <<http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/caliagua/brasil/i-097.pdf>>. Acesso em: 10 set. 2012.

SUMATHI, I. K. M. S.; MAHIMAIRAJA, S.; NAIDU, R. Use of low-cost biological wastes and vermiculite for removal of chromium from tannery effluent, **Bioresource Technology**, v. 96, n. 3, p. 309-316, 2005.

TALOKAR, A.Y. Studies on removal of chromium from waste water by adsorption using low cost agricultural biomass as adsorbents. **International Journal of Advanced Biotechnology and Research**, v. 2, n. 4, p. 452-456, 2011.

TARLEY, C. R. T.; ARRUDA, M. A. Z. Adsorventes naturais: potencialidades e aplicações da esponja natural (*Luffa cylindrica*) na remoção de chumbo em efluentes de laboratório. **Revista Analytica**, v. 4, p. 25-31, maio 2003.

TARLEY, C. R. T.; ARRUDA, M. A. Z., Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents, **Chemosphere**, v. 54, n. 7, p. 987–995, 2004.

TAVARES, M. F. F. **Pós-coco: Agregação de valor na cadeia produtiva do coco verde**, maio 2010. Disponível em: www.espm.br/centraldecases

TITA, S. P. S.; PAIVA, J. M. F.; FROLLINI, E. Resistência ao impacto e outras propriedades de compósitos lignocelulósicos: matrizes termofixas fenólicas reforçadas com fibras de bagaço de cana-de-açúcar. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 4, p. 228-239, 2002.

TOLEDO, T. V.; BELLATO, C. R.; PESSOA, K. D.; FONTES, M. P. F. Remoção de cromo (VI) de soluções aquosas utilizando o compósito magnético calcinado hidrotalcita-óxido de ferro: estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. **Química Nova**, v. 36, n. 3, p.419-425, 2013.

TOMCZAK, F. **Estudos sobre a estrutura e propriedades de fibras de coco e curauá do Brasil**. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais–PIPE). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR.

TORRES, M. A.; BEPPU, M. M.; SANTANA, C. C.. Characterization of chemically modified chitosan microspheres as adsorbents using standard proteins (bovine serum albumin and lysozyme). **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, Campinas, v. 24, n. 3, p.326-336, jun. 2007.

TRAN, R. T.; NASERI, E.; KOLASNIKOV, A.; BAI, X.; YANG, J. A new generation of sodium chloride porogen for tissue engineering. **Biotechnology and Applied Biochemistry**, v. 58, n. 5, p.335-344, sept/oct. 2011.

TUTTLE, M. E. **Structural Analysis of Polymeric Composite Materials**, Ed. Marcel Dekker Inc., New York, 2004

UCHOA, P. K. S.; SILVA, D. C.; GOUVEIA S. T. **O uso da fibra de coco para adsorção, separação e especiação de cromo III e VI**. In: XLVII Congresso Brasileiro de Química, Natal, RN, 2007.

UGARTE, J. F. O.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. **Vermiculita, Capítulo 32**. In: CT2005-143-00 Comunicação Técnica elaborada para Edição do Livro Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações. Coordenação de Processos Minerais – COPM. Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), Ministério da Ciência e Tecnologia, Dez. 2005. Disponível em: <<http://www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2005-143-00.pdf>>. Acesso em: 09/2012

VALENCIA, C. A. V. **Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC-Rio, Rio de Janeiro, RJ.

VIANA, A. B.; GAUBEUR, I. **Avaliação e aplicação de coco verde e cana de açúcar na retenção de níquel e zinco**. In: II Simpósio de Iniciação Científica da Universidade Federal do ABC, 2009 - II SIC – UFABC. Disponível em: <http://ic.ufabc.edu.br/II_SIC_UFABC/resumos/paper_5_43.pdf>. Acesso em: 10 set. 2012.

VILAKATI, G. D.; MISHRA, A. K.; MISHRA, S. B.; MAMBA, B. B.; THWALA, J. M. Metal ion Adsorption Behavior of Lignocellulosic Fiber–Ethylene Vinyl Acetate Composites. **Polymer Engineering and Science**, v. 52, n. 4, p. 760-767, 2012.

WAN NGAH, W. S.; ENDUD, C. S.; MAYANAR, R. Removal of copper (II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads. **Reactive & Functional Polymers**, Penang, Malaysia, v. 50, n. 2, p. 181-190, 2002.

WAN NGAH, W. S.; FATINATHAN, S. Adsorption of Cu(II) ions in aqueous solution using chitosan beads, chitosan–GLA beads and chitosan–alginate beads. **Chemical Engineering Journal**, Penang, Malaysia, v. 143, n. 1-3, p. 62-72, 2007.

WAN NGAH, W. S.; FATINATHAN, S. Pb(II) biosorption using chitosan and chitosan derivatives beads: Equilibrium, ion exchange and mechanism studies. **Journal of Environmental Sciences**, Penang, Malaysia, v. 22, n. 3, p. 338-346, 2009.

ZHANG, A.; KURAOKA, E.; HOSHI, H.; KUMAGAI, M. Synthesis of two novel macroporous silica-based impregnated polymeric composites and their application in highly active liquid waste partitioning by extraction chromatography. **J Chromatogr A**, v. 24, n. 2, p. 175-182, 2004

ZHANG, J.; WANG, Q.; WANG, A. Synthesis and characterization of chitosan-g-poly(acrylic acid)/attapulgit superabsorbent composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, p.367-374, 2007.

ZUO, X.; BALASUBRAMANIAN, R. Evaluation of a novel chitosan polymer-based adsorbent for the removal of chromium (III) in aqueous solutions. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p.2181-2186, 2013.