

**UFRRJ**  
**INSTITUTO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO**

**Estudo da Sorção de Cromo (III) em Pastilhas de Polietileno de Baixa  
Densidade (PEBD) e Adsorventes Naturais (Fibra de Coco, Quitosana e  
Argila)**

**Bárbara Magalhães Neto**

**2016**



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

**ESTUDO DA SORÇÃO DE CROMO (III) EM PASTILHAS DE  
POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (PEBD) E ADSORVENTES  
NATURAIS (FIBRA DE COCO, QUITOSANA E ARGILA)**

**BÁRBARA MAGALHÃES NETO**

Sob a Orientação do Professora

**Dr<sup>a</sup>. Dilma Alves Costa**

e Co-orientação da Professor

**Dr. Hélio Fernandes Machado Junior**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**, Área de Concentração em Tecnologia de Polímeros.

Seropédica, RJ  
Julho de 2016

660.284  
235 Magalhães Neto, Bárbara, 1985-  
M188e               Estudo da sorção de cromo (III) em  
T pastilhas de polietileno de baixa densidade  
(PEBD) e adsorventes naturais (fibra de coco,  
quitosana e argila) / Bárbara Magalhães Neto. -  
2016.  
99 f.: il.  
Orientador: Dilma Alves Costa.  
Dissertação (mestrado) -  
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro,  
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química,  
2016.  
Bibliografia: f. 86-99.  
1. Cromo - Absorção e adsorção -  
Teses. 2. Materiais compostos - Teses. 3.  
Polietileno - Teses. 4. Engenharia química -  
Teses. I. Costa, Dilma Alves, 1955- II.  
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.  
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química.  
III. Título.

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

**BÁRBARA MAGALHÃES NETO**

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

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: \_\_\_\_ / \_\_\_\_ / \_\_\_\_

---

Profa. Dilma Alves Costa. Dra. DEQ/UFRRJ.  
(Orientador)

---

Prof. Hélio Fernandes Machado Junior, Ph. D. DEQ/UFRRJ  
(Co-orientador)

---

Prof. Rui, de Góes Casqueira. Dr. DEQ/UFRRJ

---

Dra. Thais de Lima Alves Pinheiro Fernandes. CETEM/RJ

## AGRADECIMENTOS

À Deus fonte de toda a sabedoria.

Aos meus familiares, pelo apoio incondicional.

Aos meus amigos pela força que sempre me dão.

À minha orientadora, Dilma Alves Costa, pelo apoio, pela confiança, por me apresentar uma base de conhecimentos e conceitos não apenas científicos mais de vida e por sempre me mostrar que sou melhor do que acho ser. Ao meu co-orientador, Hélio Fernandes Machado Junior, pela atenção, por sempre estar disposto a ajudar e pelo fornecimento de contribuições extremamente importantes para este trabalho.

Ao Departamento de Solos/Instituto de Agronomia, principalmente à Adriana França Figueira.

À Juliana Gonçalves, pelo fornecimento da PEBD reciclado.

Ao Centro de Tecnologia Mineral-CETEM, principalmente à Thais de Lima Alves Pinheiro Fernandes.

Ao Laboratório de Catálise, por contribuir na parte experimental.

Aos professores membros das bancas de qualificação e de defesa, pelas contribuições neste trabalho.

## RESUMO

NETO, Bárbara Magalhães. **Estudo da sorção de cromo (III) em pastilhas de polietileno de baixa densidade (PEBD) e adsorventes naturais (fibra de coco, quitosana e argila)**. 2016, 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Tecnologia de Polímeros). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2016.

Entre os muitos métodos existentes para a remoção de metais pesados em efluentes, o processo de adsorção destaca-se por ser considerado um dos mais efetivos, com menor custo. O fenômeno da adsorção consiste em um processo de transferência de um ou mais constituintes de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida. O processo de adsorção depende de características físicas e químicas, como: propriedades estruturais do adsorvente (porosidade, grupos funcionais), do adsorvato (raio iônico, número de coordenação) e interações entre o adsorvente e o adsorvato. Novas tecnologias têm surgido com o foco voltado para a utilização de materiais biológicos com propriedades adsorventes para tratamento de efluentes, e particularmente, na remoção e recuperação de metais pesados, apresentando bom desempenho. As principais vantagens de utilização de adsorventes naturais (biossorventes) no processo de sorção são: baixa geração de resíduos, fácil recuperação dos metais, a possibilidade de reutilização do adsorvente e menor custo operacional, dependendo do material adsorvente que é utilizado no processo. A partir do exposto essa pesquisa utilizou pastilhas de materiais compósitos, formadas por polietileno de baixa densidade reciclado (PEBDrec) como matriz polimérica e materiais adsorventes (fibra de coco-FC, quitosana-Qui ou argila-B) e realizar um estudo comparativo utilizando essas pastilhas como adsorventes, na remoção de cromo (III), a fim de determinar qual apresenta uma melhor adsorção de cromo. Com esta finalidade, foram realizados três planejamentos experimentais, onde foram avaliadas a influência da granulometria das partículas de fibra de coco, a composição das pastilhas de PEBDrec/FC, PEBDrec/B, PEBDrec/Qui, PEBDrec/FC/Qui e PEBDrec/B/Qui, a concentração do adsorvato de cromo (III) e o tempo de exposição das pastilhas a solução de cromo (III). Com os resultados pôde-se concluir que os modelos usados nos planejamentos experimentais foram válidos para a avaliação da significância dessas variáveis, como para as melhores condições de remoção do cromo (III), as quais aconteceram nos valores de composição de 40/60% das pastilhas de PEBDrec/FC1, PEBDrec/FC3 e PEBDrec/B. A faixa granulométrica da fibra de coco que se mostrou mais favorável foi de menor granulometria (100-120 mesh) na composição de 40/60%. Utilizou-se a técnica de condutividade para prever um modelo de sorção de cromo (III), porém nas condições do estudo, a condutividade não demonstrou ser um bom parâmetro.

**Palavras-chave:** biossorventes, materiais compósitos, sorção de cromo (III).

## ABSTRACT

NETO, Bárbara Magalhães. **Estudo da sorção de cromo (III) em pastilhas de polietileno de baixa densidade (PEBD) e adsorventes naturais (fibra de coco, quitosana e argila)**. 2016, 117 f. Dissertation (Master Science in Chemical Engineering, Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2016.

Among the many existing methods for removing heavy metals off the effluents, the adsorption process stands out for being considered most effective, at lower cost. The phenomenon of adsorption consists in a process of the transfer of one or more constituents of a fluid phase to a surface of a solid phase. The adsorption process depends on physical and chemical characteristics, as: structural properties of the adsorbent (porosity, functional groups), adsorbate (ionic radius and coordination number), interaction between adsorbent and adsorbed. New technologies have emerged with focus returned to the use of biological materials with adsorbing properties for the treatment of effluents, in particular, removal and recovery of heavy metals, showing good performance. The main advantages of using natural adsorbents (biosorbents) in the process of sorption are: low waste generation, easy recovery of metals, the possibility of reuse of the adsorbent and lower operating costs, depending on the adsorbent material used in the process. From the foregoing this research used tablets of composite material, formed of recycled low density polyethylene (LDPErec) as polymer matrix and adsorbent materials (coconut fibber FC, chitosan Qui or clay B) and a comparative study using such tablets as adsorbents, to removal of the chromium (III), in order to determine which tablet has a better adsorption of chromium (III). To this end, there were realized three experimental design, where they were evaluated the influence of the size of coconut fibber particles, the composition of LDPErec/Fc, LDPErec/B, LDPErec/Qui, LDPErec/FC/Qui and LDPErec/B/Qui, the concentration of chromium (III) adsorbate and the exposure time of the tablets in the chromium (III) solution. With the results can conclude that the models used in the experimental design were valid for the evaluation of significant variables of this work, as the best chromium (III) removal conditions. That happened to the composition values of 40/60% to the tablets of LDPErec/FC1, LDPErec/FC3 and LDPErec/B. The particle size range of coconut fibber that proved more favourable was smaller particle size (100-120 mesh) in the composition of 40/60 %. The conductivity has been used to predict a chromium (III) sorption model but it proved not to be good parameter.

**Key words:** biosorbents, composite materials, sorption of chromium (III).

## LISTAS DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Imagem ilustrativa da constituição do coco verde (MATTOS et al., 2011; BEDIN, 2014).....	6
<b>Figura 2.</b> Estrutura química da celulose (MELO, 2007). .....	6
<b>Figura 3.</b> Estrutura química da lignina (CARVALHO et al., 2009; ALBINANTE et al., 2013). .....	7
<b>Figura 4.</b> Desacetilação da quitina formando a quitosana (NOMANBHAY & PALANISAMY, 2005; JUSTI, 2006). .....	10
<b>Figura 5.</b> Efeito do pH na adsorção dos oxianions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana em função da quantidade adsorvida (SPINELLI et al., 2005). .....	12
<b>Figura 6.</b> Representação tridimensional da estrutura da montmorilonita (ALBANEZ, 2008). .....	16
<b>Figura 7.</b> Representação de uma partícula 2:1. (a) Forma tridimensional. (b) Forma esquemática (adaptado de ALBANEZ, 2008). .....	16
<b>Figura 8.</b> Estrutura química da unidade repetida do polietileno.....	19
<b>Figura 9.</b> Estrutura morfológica do PEBD com suas ramificações (COUTINHO et al., 2003). .....	20
<b>Figura 10.</b> Distribuição percentual de reciclagem de plásticos pós-consumo em 2010 por tipo de resina (Fonte: PLASTIVIDA, 2010 apud OLIVEIRA, 2012). .....	21
<b>Figura 11.</b> Diagrama esquemático da distribuição das espécies de Cr (III) em função do pH da solução 11 (MALTEZ, 2003). .....	25
<b>Figura 12.</b> Fluxograma do processo de classificação da fibra de coco. ....	28
<b>Figura 13.</b> Processo de formação dos compósitos.....	29
<b>Figura 14.</b> Curvas de torque dos materiais compósitos de PEBDrec/FC (50/50%).....	38
<b>Figura 15.</b> Curvas de torque dos materiais compósitos de PEBDrec/FC (40/60%).....	39
<b>Figura 16.</b> Curvas de torque dos materiais compósitos de PEBDrec/B (50/50 e 40/60%). ..	39
<b>Figura 17.</b> Curvas de torque dos materiais compósitos de PEBDrec/Q (50/50 e 40/60%). ..	40
<b>Figura 18.</b> Curvas de torque dos materiais compósitos de PEBDrec/FC ou B/Qui (50/25/25%). .....	40
<b>Figura 19.</b> Curvas de DRX dos materiais puros. ....	41
<b>Figura 20.</b> Grau de cristalinidade dos materiais puros (PEBDrec, fibra de coco, bentonita e quitosana). ....	42
<b>Figura 21.</b> Curvas de DRX dos materiais compósitos de PEBDrec/FC (FC <sub>1</sub> , FC <sub>2</sub> , FC <sub>3</sub> ), na composição de 50/50%, com variação da granulometria da fibra de coco.....	43
<b>Figura 22.</b> Curvas de DRX dos materiais compósitos de PEBDrec/FC, na composição de 40/60%, com variação da granulometria da fibra de coco. ....	44
<b>Figura 23.</b> Grau de cristalinidade dos materiais compósitos PEBDrec/FC, nas composições 50/50% e 40/60%, e diferentes granulometrias das fibras de coco. ....	45
<b>Figura 24.</b> Curvas de DRX dos materiais compósitos de PEBDrec/B e PEBDrec/Qui, nas composições de 50/50% e 40/60%. .....	46
<b>Figura 25.</b> Grau de cristalinidade dos materiais de PEBDrec/B e PEBDrec/Qui, nas composições 50/50% e 40/60%. .....	47



<b>Figura 26.</b> Curvas de DRX dos materiais de PEBDrec/FC/Qui e PEBDrec/B/Qui, na composição 50/25/25% e nas diferentes granulometrias da FC. ....	48
<b>Figura 27.</b> Grau de cristalinidade dos materiais compósitos PEBDrec/FC/Qui e PEBDrec/B/Qui, na composição 50/25/25% e nas diferentes granulometrias da FC. ....	48
<b>Figura 28.</b> Curva de pH <sub>Zpc</sub> da fibra de coco. ....	49
<b>Figura 29.</b> Curva de pH <sub>Zpc</sub> da quitosana. ....	49
<b>Figura 30.</b> Curvas de pH <sub>Zpc</sub> dos compósitos de PEBDrec/FC, PEBDrec/B, PEBDrec/Qui, nas diferentes granulometrias da fibra de coco, na composição de 50/50%. ....	50
<b>Figura 31.</b> Curvas de pH <sub>Zpc</sub> dos compósitos de PEBDrec/FC, PEBDrec/B, PEBDrec/Qui, nas diferentes granulometrias da fibra de coco, na composição de 40/60%. ....	50
<b>Figura 32.</b> Curvas de pH <sub>Zpc</sub> dos compósitos de PEBDrec/FC/Qui e PEBDrec/B/Qui, nas diferentes granulometrias da fibra de coco, na composição de 50/25/25%. ....	51
<b>Figura 33.</b> Absorção de água para os compósitos de PEBDrec/FC <sub>1</sub> , PEBDrec/FC <sub>2</sub> , PEBDrec/FC <sub>3</sub> , PEBDrec/B e PEBDrec/Qui nas diferentes composições dos materiais. ....	52
<b>Figura 34.</b> Absorção de água para os compósitos de PEBDrec/FC <sub>1</sub> /Qui, PEBDrec/FC <sub>2</sub> /Qui, PEBDrec/FC <sub>3</sub> /Qui e PEBDrec/B/Qui. ....	53
<b>Figura 35.</b> Materiais compósitos de PEBDrec/FC, na composição 50/50%, nas diferentes granulometrias. ....	54
<b>Figura 36.</b> Materiais compósitos de PEBDrec/FC, na composição de 40/60%, nas diferentes granulometrias. ....	54
<b>Figura 37.</b> Materiais compósitos de PEBDrec/FC/Qui, na composição 50/25/25%, nas diferentes granulometrias. ....	54
<b>Figura 38.</b> Materiais compósitos de PEBDrec/B, nas composições de 50/50% e 40/60%, e de PEBDrec/B/Qui, na composição de 50/25/25%. ....	54
<b>Figura 39.</b> Blendas de PEBDrec/Qui, nas composições de 50/50% e 40/60%, e de PEBDrec/B/Qui, na composição de 50/25/25%. ....	55
<b>Figura 40.</b> Valores da eficiência de remoção de cromo (III) dos compósitos de PEBDrec/FC (FC <sub>1</sub> , FC <sub>2</sub> e FC <sub>3</sub> ), nas composições de 50/50% e 40/60%. ....	56
<b>Figura 41.</b> Gráfico de Pareto considerando as variáveis: composição do compósito e granulometria das fibras de coco das pastilhas de PEBDrec/FC. ....	58
<b>Figura 42.</b> Relação entre os valores preditos pelos modelos e os observados experimentalmente. ....	58
<b>Figura 43.</b> Superfície de resposta para a remoção de Cr (III) em função da granulometrias e composição das pastilhas. ....	59
<b>Figura 44.</b> Valores da eficiência de remoção de cromo (III) do compósito de PEBDrec/FC <sub>3</sub> , nas composições de 50/50% e 40/60%, em diferentes concentrações de adsorvato e diferentes tempos de adsorção. ....	61
<b>Figura 45.</b> Gráfico de Pareto para a pastilha de PEBDrec/FC <sub>3</sub> considerando as variáveis: composição do compósito, concentração de adsorvato e tempo de adsorção. ....	63
<b>Figura 46.</b> Relação entre os valores observados e preditos para modelo utilizado para a pastilha de PEBDrec/FC <sub>3</sub> . ....	63
<b>Figura 47.</b> Superfície de resposta de remoção de Cr (III) em função do tempo e concentração de adsorvato para composição de 50/50% do PEBDrec/FC <sub>3</sub> . ....	64
<b>Figura 48.</b> Superfície de resposta de remoção de Cr (III) em função do tempo e concentração de adsorvato para composição de 40/60% da pastilha de PEBDrec/FC <sub>3</sub> . ....	65

<b>Figura 49.</b> Superfície de resposta de remoção de Cr (III) em função de composição da pastilha de PEBDrec/FC <sub>3</sub> e do tempo, na concentração de adsorvato de 100 mg. L <sup>-1</sup> .....	66
<b>Figura 50.</b> Superfície de resposta de remoção de Cr (III) em função de composição da pastilha de PEBDrec/FC <sub>3</sub> e do tempo, na concentração de adsorvato de 150 mg. L <sup>-1</sup> .....	66
<b>Figura 51.</b> Superfície de resposta de remoção de Cr (III) em função da composição da pastilha de PEBDrec/FC <sub>3</sub> e do tempo, na concentração de adsorvato de 200 mg. L <sup>-1</sup> .....	67
<b>Figura 52.</b> Superfície de resposta de remoção de Cr (III) em função da composição da pastilha de PEBDrec/FC <sub>3</sub> e da concentração do adsorvato para o tempo de 1h.....	67
<b>Figura 53.</b> Superfície de resposta de remoção de Cr (III) em função da composição da pastilha de PEBDrec/FC <sub>3</sub> e da concentração do adsorvato para o tempo de 2h.....	68
<b>Figura 54.</b> Superfície de resposta de remoção de Cr (III) em função da composição da pastilha de PEBDrec/FC <sub>3</sub> e da concentração do adsorvato para o tempo de 3h.....	68
<b>Figura 55.</b> Valores da eficiência de remoção de cromo (III) utilizando as pastilhas PEBDrec/FC <sub>3</sub> , PEBDrec/B e PEBDrec/Qui, nas composições de (50/50% e 40/60%), em diferentes tempos de adsorção.....	70
<b>Figura 56.</b> Gráfico de Pareto para as pastilhas de PEBDrec/FC <sub>3</sub> , PEBDrec/B, PEBDrec/Qui, considerando as variáveis: composição do compósito e tempo de adsorção. ....	71
<b>Figura 57.</b> Relação entre os valores preditos pelos modelos e os observados experimentalmente.....	72
<b>Figura 58.</b> Superfície de resposta de remoção de Cr (III) das pastilhas dos diferentes materiais (FC <sub>3</sub> , B e Qui), na composição de 50/50%, em função do tempo. ....	73
<b>Figura 59.</b> Superfície de resposta de remoção de Cr (III) das pastilhas dos diferentes materiais (FC <sub>3</sub> , B e Qui), na composição de 50/50%, em função do tempo. ....	74
<b>Figura 60.</b> Superfície de resposta de remoção de Cr (III) em função das composições das pastilhas e do tipo de adsorvente (FC <sub>3</sub> , B e Qui) para um tempo de 1 hora.....	74
<b>Figura 61.</b> Superfície de resposta de remoção de Cr (III) em função das composições das pastilhas e do tipo de adsorvente (FC <sub>3</sub> , B e Qui), para um tempo de 2 horas. ....	75
<b>Figura 62.</b> Superfície de resposta de remoção de Cr (III) em função da composição da pastilha e do tempo de adsorção, para PEBDrec/B. ....	75
<b>Figura 63.</b> Superfície de resposta de remoção de Cr (III) em função da composição da pastilha e do tempo de adsorção, para PEBDrec/Qui.....	76
<b>Figura 64.</b> Superfície de resposta de remoção de Cr (III) em função da composição da pastilha e do tempo de adsorção, para PEBDrec/FC <sub>3</sub> .....	76
<b>Figura 65.</b> Valores da eficiência de remoção de cromo (III) utilizando as pastilhas PEBDrec/FC/Qui e PEBDrec/B/Qui, na composição de (50/25/25%), em 2 horas de adsorção.....	77
<b>Figura 66.</b> Curva linearizada da Concentração de adsorvato vs condutividade da solução utilizada com a pastilha de PEBDrec/FC <sub>1</sub> no tempo de 2 horas.....	78
<b>Figura 67.</b> Curva linearizada da Concentração de adsorvato vs condutividade da solução utilizada com a pastilha de PEBDrec/FC <sub>3</sub> no tempo de 2 horas.....	78
<b>Figura 68.</b> Curva linearizada da Concentração de adsorvato vs condutividade da solução utilizada com a pastilha de PEBDrec/FC <sub>3</sub> na composição de 50/50%, no tempo de 1 hora. .	79
<b>Figura 69.</b> Curva linearizada da Concentração de adsorvato vs condutividade da solução utilizada com a pastilha de PEBDrec/FC <sub>3</sub> na composição de 40/60%, no tempo de 1 hora. .	79
<b>Figura 70.</b> Curva linearizada da Concentração de adsorvato vs condutividade da solução utilizada com a pastilha de PEBDrec/FC <sub>3</sub> na composição de 40/60%, no tempo de 2 horas.	80

**Figura 71.** Curva linearizada da Concentração de adsorvato vs condutividade da solução utilizada com a pastilha de PEBDrec/B na composição de 40/60%, no tempo de 2 horas. ...80

**Figura 72.** Curva linearizada da Concentração de adsorvato vs condutividade da solução utilizada com a pastilha de PEBDrec/Qui na composição de 40/60%, no tempo de 2 horas. 81

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Composição das misturas. ....	30
<b>Tabela 2.</b> Composição das misturas de 50/25/25% massa. ....	31
<b>Tabela 3.</b> Níveis do planejamento ....	32
<b>Tabela 4.</b> Planejamento fatorial. ....	33
<b>Tabela 5.</b> Níveis do planejamento. ....	33
<b>Tabela 6.</b> Planejamento fatorial. ....	34
<b>Tabela 7.</b> Níveis do planejamento. ....	34
<b>Tabela 8.</b> Planejamento fatorial. ....	34
<b>Tabela 9.</b> Valores do pH <sub>zpc</sub> dos materiais compósitos adsorventes. ....	52
<b>Tabela 10.</b> Resultados do ensaio de adsorção usando as pastilhas contendo (FC <sub>1</sub> , FC <sub>2</sub> e FC <sub>3</sub> ). .....	56
<b>Tabela 11.</b> Respostas do planejamento experimental para as pastilhas de PEBDrec/FC, com respostas (Cr (III) removido (mg. g <sup>-1</sup> )).....	57
<b>Tabela 12.</b> Estima de efeitos e suas variáveis.....	57
<b>Tabela 13.</b> ANOVA para os planejamentos das pastilhas de PEBDrec/FC, considerando as variáveis: composição do compósito e granulometria das fibras de coco. ....	59
<b>Tabela 14.</b> Resultados do ensaio de adsorção usando a pastilhas PEBDrec/FC <sub>3</sub> , nas duas composições, em diferentes concentrações de adsorvatos e tempos de adsorção. ....	60
<b>Tabela 15.</b> Respostas do planejamento experimental para a pastilha PEBDrec/FC <sub>3</sub> . ....	62
<b>Tabela 16.</b> Estimativas de efeitos e suas variáveis. ....	62
<b>Tabela 17.</b> ANOVA para o planejamento utilizando a pastilha de PEBDrec/FC <sub>3</sub> considerando as variáveis: composição do compósito, concentração de adsorvato e tempo de adsorção. ..	64
<b>Tabela 18.</b> Resultados do ensaio de adsorção usando as pastilhas PEBDrec/FC <sub>3</sub> , PEBDrec/B e PEBDrec/Qui, nas duas composições, em diferentes tempos de adsorção.....	69
<b>Tabela 19.</b> Respostas do planejamento experimental para as pastilhas de PEBDrec/FC <sub>3</sub> , PEBDrec/B, PEBDrec/Qui .....	70
<b>Tabela 20.</b> Estima de efeitos e suas variáveis.....	71
<b>Tabela 21.</b> ANOVA para o planejamento utilizando as pastilhas de PEBDrec/FC <sub>3</sub> , PEBDrec/B, PEBDrec/Qui, considerando as variáveis: composição do compósito e tempo de adsorção. ....	72
<b>Tabela 22.</b> Resultados do ensaio de adsorção usando as pastilhas PEBDrec/FC <sub>1</sub> /Qui, PEBDrec/FC <sub>2</sub> /Qui, PEBDrec/FC <sub>3</sub> /Qui e PEBDrec/B/Qui .....	77
<b>Tabela 23.</b> Linearização dos modelos de condutividade para sorção de Cr (III). ....	82

## LISTAS DE ABREVIACÕES, SIGLAS E SÍMBOLOS

**$\Delta G$** : energia livre de Gibbs

**$\Delta H$** : entalpia

**$\Delta S$** : entropia

**$A_a$** : área do halo amorfo

**$A_c$** : soma das áreas dos picos cristalinos

**$Al^{+3}$** : íon de alumínio

**$As(V)$** : íon de arsênio V

**$As$** : arsênio

**atm**: atmosfera

**B**: bentonita

**b**: constante de adsorção de Langmuir

**$^{\circ}c$** : grau Celsius

**C**: concentração

**CA**: ácido cítrico

**$Ca^{+2}$** : íon de cálcio

**$Cd^{+2}$** : íon de cádmio

**$Cd(II)$** : íon cádmio

**$Cd$** : cádmio

**$C_{eq}$** : concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida

**CHT**: quitosana

**cm**: centímetro

**Cr**: cromo

**$Cr(III)$** : íon de cromo III

**$Cr^{+3}$** : íon de cromo III

**$Cr(VI)$** : íon de cromo VI

**$Cr(OH)^{2+}$** : hidróxido de cromo (II)

**$Cr(OH)_2^{+2}$** : hidróxido de cromo

**$Cr(OH)_3$** : hidróxido de cromo (III)

**Co**: cobalto

**$C_0$** : concentração inicial do metal

**CONAMA**: Conselho Nacional do Meio Ambiente

**Ce**: concentração de equilíbrio

**Cu<sup>+2</sup>**: íon de cobre II  
**Cu (II)**: íon de cobre II  
**Cu**: cobre  
**DEQ**: Departamento de Engenharia Química  
**DRX**: Difração de raios X  
**EVA**: etileno-acetato de vinila  
**F**: valor de Fisher  
**F<sub>cal</sub>**: valor de Fisher calculado  
**F<sub>tab</sub>**: valor de Fisher tabelado  
**FC**: fibra de coco  
**FC<sub>1</sub>**: fibra de coco de granulometria 42-48 mesh  
**FC<sub>2</sub>**: fibra de coco de granulometria 60-80 mesh  
**FC<sub>3</sub>**: fibra de coco de granulometria 100-120 mesh  
**Fe (III)**: íon de ferro III  
**Fe**: ferro  
**g**: grama  
**h**: hora  
**H<sub>0</sub>**: hipótese nula  
**H<sub>1</sub>**: hipótese alternativa  
**Hg**: mercúrio  
**HCl**: ácido clorídrico  
**K<sub>ads</sub>**: constante de adsorção  
**K<sub>f</sub>**: constante de Freundlich  
**KCl**: cloreto de potássio  
**kV**: quilovolt  
**L**: litro  
**Li<sup>+</sup>**: íon de lítio  
**m**: massa de sorvente  
**M**: massa total da mistura  
**mA**: miliampère  
**M<sub>PEBD</sub>**: massa de PEBDrec  
**M<sub>s</sub>**: massa do sal  
**M<sub>Q</sub>**: massa de quitosana

**M<sub>i</sub>**: a massa do material adsorvente

**meq**: miliequivalente

**mg**: miligrama

**Mg<sup>+2</sup>**: íon de magnésio

**min**: minuto

**mm**: milímetro

**mmol**: milimol

**Mo (VI)**: íon de molibdênio VI

**n**: parâmetro de afinidade do adsorvato pelo adsorvente

**NaCl**: cloreto de sódio

**NaOH**: hidróxido de sódio

**Na<sup>+</sup>**: íon de sódio

**Ni**: níquel

**Ni<sup>+2</sup>**: íon de níquel II

**Ni (II)**: íon de níquel II

**PCC**: poli (álcool vinílico) /ácido cítrico/quitosana (PVA/CA/CHT)

**p**: p-valor

**PE**: polietileno

**PEBD**: polietileno de baixa densidade

**PEBDrec**: polietileno de baixa densidade reciclado

**PE-g-MA**: polietileno graftizado com anidrido maleico

**Pb (II)**: íon de chumbo II

**Pb**: chumbo

**Pb<sup>+2</sup>**: íon de chumbo II

**pH**: potencial hidrogeniônico

**pH<sub>zpc</sub>**: potencial hidrogeniônico no ponto de carga zero

**ppm**: partes por milhão

**P<sub>u</sub>**: peso da massa úmida

**P<sub>s</sub>**: peso da massa seca

**PVA**: poli (álcool vinílico)

**qe**: concentração de metal sorvido

**Q**: sorção

**Q<sub>max</sub>**: quantidade máxima de adsorvato que o material pode reter na sua superfície

**q**: quantidade de adsorvato retido no sólido no equilíbrio

**Qui:** quitosana

**rpm:** rotações por minuto

**Se:** selênio

**Se (VI):** íon de selênio VI

**Si<sup>+4</sup>:** íon de silício

**UFRRJ:** Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

**V:** volume da solução

**Xc:** grau de cristalinidade

**Zn<sup>+2</sup>:** íon de zinco

**Zn (II):** íon de zinco

**µm:** micrometro



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. MOTIVAÇÃO DA PESQUISA.....</b>	<b>2</b>
<b>3. REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>3</b>
<b>3.1. Sorção.....</b>	<b>3</b>
<b>3.1.1. Adsorção.....</b>	<b>3</b>
<b>3.1.2. Biossorção em remoção de íons metálicos.....</b>	<b>4</b>
<b>3.2. Polímeros com propriedades adsorventes .....</b>	<b>4</b>
<b>3.3. Fibra de coco .....</b>	<b>5</b>
<b>3.3.1. Características da fibra de coco.....</b>	<b>5</b>
<b>3.4. Utilização de fibras em compósitos poliméricos .....</b>	<b>7</b>
<b>3.5. Aplicação de fibra de coco como material adsorvente.....</b>	<b>8</b>
<b>3.6. Quitina e quitosana .....</b>	<b>9</b>
<b>3.6.1. A carcinicultura.....</b>	<b>9</b>
<b>3.6.2. Desacetilação da quitina .....</b>	<b>10</b>
<b>3.6.3. Propriedades da quitosana .....</b>	<b>11</b>
<b>3.7. Utilização de quitosana como material adsorvente.....</b>	<b>12</b>
<b>3.8. Argila.....</b>	<b>14</b>
<b>3.8.1. Característica e propriedades das argilas.....</b>	<b>14</b>
<b>3.8.2. Bentonita .....</b>	<b>15</b>
<b>3.8.3. Características das bentonitas .....</b>	<b>17</b>
<b>3.8.4. Bentonitas e polímeros .....</b>	<b>17</b>
<b>3.9. Aplicações da bentonita como material adsorvente .....</b>	<b>18</b>
<b>3.10. Polietileno .....</b>	<b>19</b>
<b>3.10.1. Polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE) .....</b>	<b>20</b>
<b>3.10.2. Reciclagem do PEBD .....</b>	<b>21</b>
<b>3.11. Materiais compósitos .....</b>	<b>21</b>
<b>3.11.1. Materiais compósitos poliméricos.....</b>	<b>22</b>
<b>3.11.2. Características de compósitos poliméricos .....</b>	<b>22</b>
<b>3.12. Materiais compósitos com propriedades adsorventes .....</b>	<b>22</b>
<b>3.13. Cromo .....</b>	<b>24</b>
<b>4. OBJETIVO .....</b>	<b>26</b>
<b>4.1. Objetivos específicos .....</b>	<b>26</b>
<b>5. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>27</b>
<b>5.1. Materiais .....</b>	<b>27</b>

5.2. Equipamentos.....	27
5.3. Preparo da fibra de coco .....	28
5.4. Preparo dos compósitos poliméricos .....	28
5.5. Esquema do preparo dos materiais de PEBDrec/fibra de coco (PEBDrec/FC <sub>i</sub> ), de PEBDrec/bentonita (PEBDrec/B) e de PEBDrec/quitosana (PEBDrec/Qui).....	29
5.6. Prensagem, moldagem e lixiviação dos compósitos de PEBDrec/FC, PEBDrec/B, PEBDrec/Qui, PEBDrec/FC/Qui e PEBDrec/B/Qui.....	31
5.7. Planejamento experimental .....	31
5.7.1. Planejamentos experimentais utilizados nas análises de adsorção de cromo (III) .....	32
5.7.1.1. Planejamento experimental utilizado na análise da variação de granulometria da fibra de coco (FC) e a composição das pastilhas de PEBDrec/FC .....	32
5.7.1.2. Planejamento experimental utilizado na análise da variação da composição da pastilha de PEBDrec/FC <sub>3</sub> (menor granulometria), em relação à concentração da solução contendo o adsorvato (cromo III) e do tempo de adsorção.....	33
5.7.1.3. Planejamento experimental utilizado na análise da variação dos materiais adsorventes na composição das pastilhas: PEBDrec/FC <sub>3</sub> (menor granulometria), (PEBDrec/B) e (PEBDrec/Qui), da composição das pastilhas e do tempo de adsorção.....	34
5.8. Análise de adsorção de íons de Cr (III) pelos compósitos de PEBDrec/FC, PEBDrec/B, PEBDrec/Qui, PEBDrec/FC/Qui e PEBDrec/B/Qui .....	35
5.9. Avaliação da remoção de Cr (III) pelas pastilhas de PEBDrec/FC, PEBDrec/B, PEBDrec/Qui, PEBDrec/FC/Qui e PEBDrec/B/Qui, utilizando a análise de condutividade da solução residual .....	36
5.10. Caracterização dos materiais puros e dos compósitos de PEBDrec/FC, PEBDrec/B, PEBDrec/Qui, PEBDrec/FC/Qui e PEBDrec/B/Qui .....	36
5.10.1. Difração de raios-X (DRX) .....	36
5.10.2. Potencial hidrogeniônico no ponto de carga zero (pH <sub>zpc</sub> ) .....	37
5.10.3. Absorção de água .....	37
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	38
6.1. Caracterização dos materiais puros PEBDrec, fibra de coco, bentonita e quitosana e dos materiais compósitos adsorventes de PEBDrec/FC, PEBDrec/B, PEBDrec/Qui, PEBDrec/FC/Qui e PEBDrec/B/Qui.....	38
6.1.1. Curvas de torque vs tempo dos materiais compósitos adsorventes de PEBDrec/FC, PEBDrec/B, PEBDrec/Qui, PEBDrec/FC/Qui e PEBDrec/B/Qui ....	38
6.1.2. Difração de raios-X .....	40
6.1.3. Potencial hidrogeniônico no ponto de carga zero (pH <sub>zpc</sub> ).....	48
6.1.4. Absorção de água .....	52

<b>6.2. Obtenção das pastilhas dos compósitos poliméricos.....</b>	<b>53</b>
<b>6.3. Resultados do ensaio de adsorção.....</b>	<b>55</b>
<b>6.3.1. Resultados do ensaio de adsorção de cromo (III), utilizando as pastilhas de PEBDrec/FC, nas composições de 50/50% e 40/60%, com variação da granulometria da fibra de coco .....</b>	<b>55</b>
<b>6.3.1.1. Planejamento experimental das diferentes granulometrias de fibra de coco (FC) e composição das pastilhas de PEBDrec/FC .....</b>	<b>56</b>
<b>6.3.2. Resultados do ensaio de adsorção de cromo (III), utilizando a pastilha de PEBDrec/FC3 (menor granulometria), nas composições de 50/50% e 40/60%, com variação da concentração de adsorvato e do tempo de adsorção .....</b>	<b>60</b>
<b>6.3.2.1. Respostas do planejamento experimental das pastilhas de PEBDrec/FC3 (menor granulometria) .....</b>	<b>61</b>
<b>6.3.3. Resultados do ensaio de adsorção de cromo (III), utilizando as pastilhas de PEBDrec/FC3 (menor granulometria), PEBDrec/B e PEBDrec/Qui nas composições de 50/50% e 40/60%, com variação do tempo de adsorção.....</b>	<b>68</b>
<b>6.3.3.1. Respostas do planejamento experimental das pastilhas de PEBDrec/FC3 (menor granulometria), PEBDrec/B e PEBDrec/Qui, nas duas composições, em diferentes tempos de adsorção.....</b>	<b>70</b>
<b>6.3.4. Resultados do ensaio de adsorção de cromo (III), utilizando as pastilhas de PEBDrec/FC<sub>1</sub>/Qui, PEBDrec/FC<sub>2</sub>/Qui, PEBDrec/FC<sub>3</sub>/Qui e PEBDrec/B/Qui.....</b>	<b>77</b>
<b>6.4. Avaliação da remoção de Cr (III) por condutividade .....</b>	<b>78</b>
<b>7. CONCLUSÕES.....</b>	<b>84</b>
<b>8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>85</b>
<b>9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>86</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A poluição da água por metais pesados tóxicos e corantes tem sido uma das principais causas de preocupação ambiental, devido à liberação excessiva de resíduos domésticos e industriais, sem tratamento adequado, em cursos hídricos, por indústrias químicas ou pela urbanização desordenada (DEMIRBAS, 2008; ROCHA, et al., 2012). O descarte irregular desses resíduos nos corpos hídricos tem gerado uma série de impactos ambientais.

A atividade industrial, especificamente, tem contribuído na criação de condições desfavoráveis ao meio ambiente devido ao aumento significativo das concentrações de íons metálicos lançados nos corpos hídricos, principalmente os metais tóxicos (SIGNINI & ARRUDA, 2010). Sem o devido tratamento, as águas residuais contendo metais tóxicos, em níveis elevados, provocam impactos ambientais que em muitos casos são irreparáveis (ANDOLFATTO et al., 2012).

Várias técnicas, tais como precipitação química, troca-iônica, adsorção em carvão ativado, osmose reversa, eletrodiálise e ultrafiltração têm sido relatadas como eficientes para a remoção de metais pesados a partir de águas residuais. Porém esses métodos apresentam desvantagens como: elevado custo operacional e problemas de eliminação dos resíduos gerados durante o processo. No intuito de reduzir os altos níveis de metais tóxicos de efluentes, nas últimas décadas, as indústrias têm buscado processos alternativos, onde o baixo custo e a eficiência no tratamento sejam parâmetros muito requisitados (DEMIRBAS, 2008; ANDOLFATTO et al., 2012).

A utilização de processos de sorção utilizando biossorventes têm surgido como uma alternativa no tratamento de efluentes industriais. A maioria dos biossorventes alternativos podem ser produzidos a partir de fontes agrícolas, como seus subprodutos (frutas, legumes e alimentos), sendo provenientes de fontes renováveis de baixo custo (KYZAS & KOSTOGLU, 2014). Sua utilização, provenientes de restos do setor agroindustrial, para remediação de efluentes contaminados com agentes tóxicos soluciona simultaneamente os problemas de destinação dos resíduos agroindustriais e de redução de custos para a descontaminação de efluentes carregados com íons metálicos tóxicos (VAGHETTI, 2009).

A biossorção de metais pesados a partir de soluções aquosas é um processo relativamente novo que tem provado ser muito promissor na remoção de contaminantes a partir de efluentes aquosos, como uma alternativa para as tecnologias existentes para a remoção e/ou recuperação de metais tóxicos de águas residuais, tendo como vantagens a utilização de um material de fonte renovável, como biossorvente, o baixo custo do biossorvente e a redução da concentração de íons de metais pesados para níveis muito baixos (DEMIRBAS, 2008; SANDEEP & SURESHA, 2013). A utilização de materiais compósitos contendo biossorventes na recuperação de metais pesados tem como vantagens a promoção da fixação desses materiais naturais em peças de maiores tamanhos, evitando ou facilitando algum possível tratamento posterior do material adsorvente (filtração ou decantação), auxiliando na eficiência do processo e no custo operacional (BRASIL et al., 2007; TOLEDO et al., 2013).

## **2. MOTIVAÇÃO DA PESQUISA**

Muitos estudos têm sido realizados utilizando biossorventes na remoção de metais pesados tóxicos, porém a baixa granulometria da maioria desses materiais adsorventes tem mostrado a necessidade da realização de etapas posteriores ao processo de adsorção (filtração ou decantação). Uma alternativa para este problema, em termos de eficiência de processo e custo operacional, é a obtenção de pastilhas de materiais compósitos, que podem agregar as características vantajosas de diversos materiais adsorventes, com a fixação desses materiais naturais em uma matriz inerte, formando peças de maiores dimensões, evitando ou facilitando, tanto as etapas tratamento dos biossorventes (filtração e/ou decantação), quanto a remoção do adsorvato (metal pesado tóxico).

Essa pesquisa também visou dar continuidade e complementar a pesquisa desenvolvida no Laboratório de Tecnologia de Polímeros-DEQ/UFRRJ, por Wysard Junior (2013).

### 3. REVISÃO DA LITERATURA

Em função dos objetivos deste trabalho, a ênfase da revisão de literatura será dada para os processos de sorção e materiais sorventes alternativos para remoção de metais pesados, principalmente na remoção do cromo (III).

#### 3.1. Sorção

No termo sorção estão incluídas a adsorção e absorção (COSTA et al., 2003; MALTEZ, 2003). O fenômeno da adsorção consiste em um processo de transferência de um ou mais constituintes de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida (BARROS & ARROYO, 2004); já a absorção é o processo de acumulação pela interpenetração de uma substância em outra fase (MALTEZ, 2003). A sorção dos íons metálicos ocorre por reações de troca iônica ou por grupos trocadores catiônicos fracos (COSTA et al., 2000). Os sorventes mais comuns nesse processo são: carvão ativado e resinas de troca iônica e devido ao alto custo dos mesmos ocorre uma dificuldade de utilização industrialmente (COSTA et al., 2003).

##### 3.1.1. Adsorção

Entre os muitos métodos existentes para a remoção de metais pesados em efluentes o processo de adsorção vem se destacando e sendo considerado bastante efetivo (BARONI et al., 2005). Na adsorção, a substância que é adsorvida é denominada adsorvato e a superfície onde ocorre o fenômeno é denominada adsorvente. Termodinamicamente, a adsorção é explicada pela ocorrência de forças de atração perpendiculares ao plano da superfície da fase sólida, que, dessa forma, passa a apresentar insaturação (CHAVES, 2009). Há diversas forças que podem influenciar na ocorrência da adsorção como: forças hidrofóbicas, atração elétrica entre o soluto e o adsorvente, forças de van der Waals ou simplesmente produto de uma reação química entre o soluto e o sorvente (MALTEZ, 2003).

Os adsorventes são conceituados como substâncias naturais ou sintéticas que apresentam estrutura cristalina e na superfície interna dos poros pode ocorrer a combinação seletiva entre sólido e soluto. São exemplos de adsorventes: carvão ativado, algumas zeólitas, argilas, sílica, materiais poliméricos, dentre outros (SIGNINI & ARRUDA, 2010).

A adsorção depende de características físicas e químicas, como: propriedades estruturais do adsorvente (porosidade, grupos funcionais), do adsorvato (raio iônico, número de coordenação), interações entre o adsorvente e o adsorvato (ANDOLFATTO et al., 2012) e o grau de adsorção depende da temperatura, da pressão, tempo de contato, pH do meio e da área da superfície (AGUIAR, 2009). A adsorção é um processo espontâneo e exotérmico. Espontâneo, pois a energia livre ( $\Delta G$ ) deve ser menor do que zero devido a diminuição da energia livre superficial do sistema. No sistema ocorre uma diminuição do número de graus de liberdade do sistema, pois as moléculas do adsorvato só podem se deslocar sobre a superfície do adsorvente, assim, a entropia ( $\Delta S$ ) é menor do que zero. Como  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , o  $\Delta H$  será negativo, mostrando que o processo adsorção é exotérmico (BARROS & ARROYO, 2004).

Em relação a remoção de metais de efluentes, as principais vantagens de utilização da adsorção são: baixa geração de resíduos, fácil recuperação dos metais, a possibilidade de reutilização do adsorvente, equipamentos baratos e, dependendo do material adsorvente que é utilizado no processo, pode se tornar um método de baixo custo (SPINELLI et al., 2005; SIGNINI & ARRUDA, 2010).

A adsorção pode se diferenciar por dois tipos: a adsorção física (fisissorção) e a adsorção química (quimissorção) (CHAVES, 2009).

A fisissorção acontece no momento em que as forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e na superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as

moléculas do próprio fluido (BARROS & ARROYO, 2004). Camadas sobrepostas são formadas e na medida que as forças de adsorção diminuem, o número de camadas aumenta (MACEDO, 2005). Neste processo não ocorre a quebra das ligações químicas do adsorvato, pois os valores de entalpia são baixos tornando-se insuficientes para tal quebra, o que acarreta na manutenção da identidade das espécies fisissorvidas (AGUIAR, 2009).

Já na adsorção química o adsorvato é unido a superfície do adsorvente através de ligações químicas covalentes em sítios para maior coordenação, onde há interação química e troca iônica. A ocorrência ou não de ligação química é determinada pela natureza das espécies envolvidas (AGUIAR, 2009). Observa-se a formação de uma camada que recobre a superfície do sólido. As forças de adsorção diminuem quando a extensão de cobertura da superfície é aumentada (MACEDO, 2005). Esse processo é irreversível e com calor de adsorção bem maior que a fisissorção (CHAVES, 2009).

### **3.1.2. Biossorção em remoção de íons metálicos**

Em se tratando de remoção de metais, a biossorção consiste na captura de íons metálicos pela biomassa (viva ou morta) através de um processo de adsorção. Esse é um processo passivo que se dá por interações físico-químicas entre os íons e os grupos funcionais presentes na superfície do biossorvente (PINO, 2005; ANDOLFATTO et al., 2012), baseando-se em diferentes mecanismos que não são afetados pelo metabolismo da biomassa. As diferentes etapas da biossorção são: a adsorção, uma separação sólido-líquido e uma possível regeneração da biomassa carregada com o metal (PINO, 2005).

As principais vantagens desse processo são: rapidez no processo de adsorção, a remoção de metais em concentrações baixas e a utilização de matéria-prima barata (ANDOLFATTO et al., 2012). Esse pode ser um processo reversível e pode ser aplicado em sistemas com capacidade de detoxificar grande volume de efluente com custo baixo operacional (PINO, 2005; PINO & TOREM, 2011).

Para um material ser considerado biossorvente deve apresentar algumas características como: a capacidade de adsorver íons metálicos dissolvidos, apresentar seletividade frente a diferentes espécies metálicas, ser passível de regeneração e ter baixo custo. Alguns exemplos de biossorventes que estão sendo estudados são: microrganismos (bactérias, microalgas e fungos), vegetais macroscópicos (algas, gramíneas, plantas aquáticas) e partes ou tecidos específicos de vegetais que são subprodutos agrícolas ou industriais (cascas, bagaço, sementes) (PINO & TOREM, 2011).

### **3.2. Polímeros com propriedades adsorventes**

Um grande número de adsorventes naturais e sintéticos têm sido usados para a remoção de metais pesados nos corpos de água contaminada.

Nos últimos anos, a utilização de adsorventes de baixo custo tem sido considerada eficientes na recuperação de efluentes industriais. Vários desses adsorventes foram examinados por muitos cientistas, como as fibras vegetais (coco, sisal, cana de açúcar, folha de bananeira), pseudocaule da bananeira, casca de arroz, bagaço de laranja, quitosana, argila etc. (ROJAS et al., 2005; SUMATHI et al., 2005; VIANA & GAUBEUR, 2009; SOUSA et al., 2010; MIMURA et al., 2010; SIGNINI & ARRUDA, 2010; PINO & TOREM, 2011; MAGALHÃES & NEVES, 2011; SILVA et al., 2011; SOUZA et al., 2012; BAKIYA & SUDHA, 2012; VILAKATI et al., 2012; ZUO & BALASUBRAMANIAN, 2013; TOLEDO et al., 2013; LIMA, 2013; WYSARD Jr, 2013).

A utilização de fibras vegetais como reforço e carga em plásticos vêm se tornando uma alternativa econômica e ecológica (FERREIRA et al., 2006). As vantagens de utilização de fibras vegetais são inúmeras dentre elas destacam-se: a grande diversidade e disponibilidade considerada ilimitada de plantas lenhosas e fibrosas disponibilizando um maior potencial para

as propriedades desejáveis (resistência mecânica, estabilidade química e biológica, resistência ao fogo, leveza, resistência à abrasão e ao cisalhamento, entre outras). Esses são materiais biodegradáveis e por isso os compósitos reforçados com fibras naturais não agridem tanto o meio ambiente podendo ser compostados ao final de sua utilização e, devido à sua baixa densidade e alta deformabilidade quando comparados com materiais similares neste campo de aplicação (MARINELLI et al., 2008). O uso da fibra oriunda de um resíduo pode minimizar a poluição ambiental e diminuir o custo de produção dos materiais (LEITE et al., 2010). Na formação de compósitos, a aplicação de fibras fornece uma menor massa específica aparente e maior porosidade (LOPES et al., 2008).

### **3.3. Fibra de coco**

Dentre as fibras vegetais destaca-se a fibra de coco verde. O Brasil é um grande consumidor de coco verde (OLIVEIRA et al., 2010), sendo comercializado a parte comestível e/ou a água desse fruto.

Dados da Embrapa Tabuleiros Costeiros revelam que cada 125 cocos descartados, após consumo da água, vão ocupar 1 m<sup>3</sup> de espaço nos aterros. Pesquisadores como Martins e Jesus Jr (2010) estimam que sejam descartados no Brasil cerca de 7 milhões de toneladas de coco por ano. Esses cocos, que poderiam ser aproveitadas para gerar uma série de produtos, acabam sendo acumulados criando incômodos para a população, pois o tempo médio de decomposição desses resíduos (cocos descartados), provenientes do pós-consumo, tem um limite de 08-12 anos (CORRADINI et al., 2009; MARTINS & JESUS JUNIOR, 2010; SILVA, 2014).

#### **3.3.1. Características da fibra de coco**

O resíduo de coco verde, assim como o do coco maduro, é formado por uma epiderme lisa ou epicarpo, que envolve o mesocarpo espesso e fibroso, ficando mais no interior uma camada muito dura. Este fruto fica envolto numa casca externa esverdeada ou amarelada, que com o tempo, torna-se seca e amarronzada. Sob a casca do coco encontra-se uma camada de 3 a 5 cm de espessura, o mesocarpo. Situado entre o epicarpo e o endocarpo, é constituído por uma fração de fibras curtas e longas e outra fração denominada pó, que se apresenta agregada às fibras. As fibras de coco são materiais lignocelulósicos obtidos do mesocarpo de cocos e caracterizam-se pela sua dureza e durabilidade atribuída ao alto teor de lignina, quando comparadas com outras fibras naturais verdes (Figura 1). A casca do coco se torna útil pela presença de 41-45,0% de lignina e 36-40% de celulose em sua composição. (AZEVEDO et al., 2008; CORRADINI et al., 2009; SILVA, 2014).

Dentre as características de fibras lignocelulósicas destacam-se: baixo custo, baixa densidade, boas propriedades mecânicas e flexibilidade no processamento (ESMERALDO, 2006). A fibra do coco verde *in natura* apresenta morfologia porosa e rica em carboxila, hidroxila, carbonila dentre outros grupos funcionais ativos responsáveis pela adsorção (AZEVEDO et al., 2008; SILVA et al., 2013). A morfologia porosa facilita a remoção dos metais em solução, devido à sua superfície irregular permitindo a adsorção dos metais (AZEVEDO et al., 2008). Dentre os componentes básicos da fibra de coco destacam-se os biopolímeros celulose e lignina, que são reconhecidamente associados à remoção de metais pesados (PINO, 2005; SILVA et al., 2013).



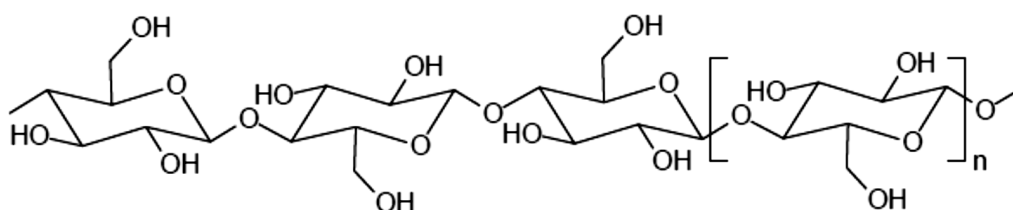


**Figura 1.** Imagem ilustrativa da constituição do coco verde (MATTOS et al., 2011; BEDIN, 2014).

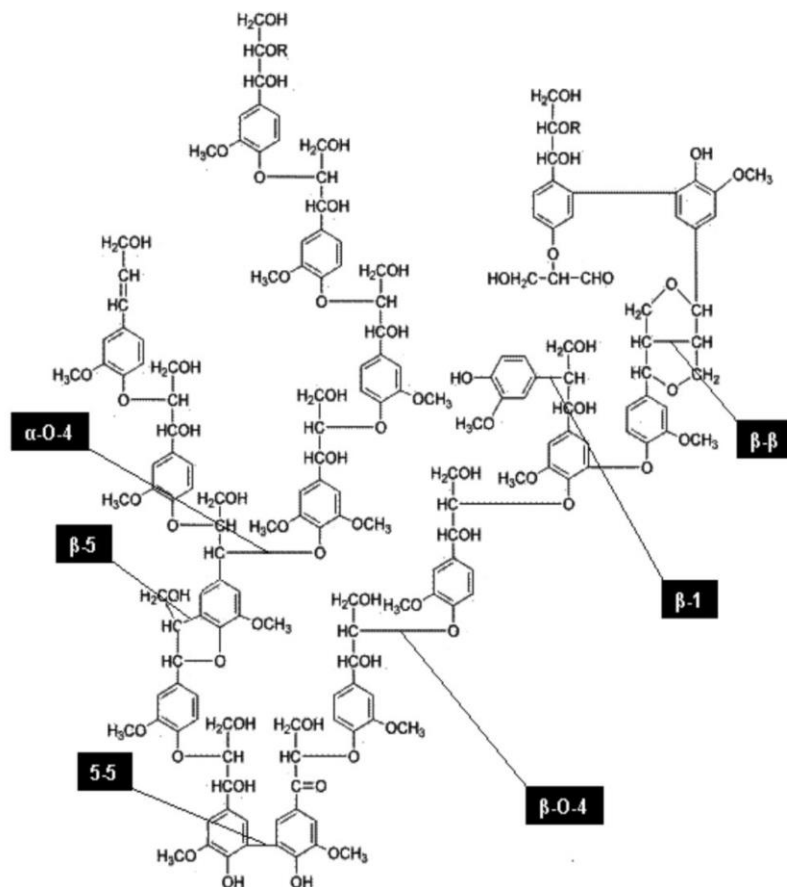
A celulose é um polímero de cadeia de glicose (Figura 2) (PINO, 2005). Devido ao seu alto grau de polimerização e à sua orientação molecular, ela é responsável pela resistência mecânica das fibras (ALBINANTE et al., 2013). A celulose costuma apresentar maior estabilidade aos efeitos da degradação em função do seu alto grau de cristalinidade e polimerização (ESMERALDO, 2006).

A lignina, é uma macromolécula formada por um sistema aromático, reticulado, com elevada massa molar, de estrutura amorfa (Figura 3) (ALBINANTE et al., 2013) e com constituintes aromáticos e alifáticos, que une as fibras celulósicas formando a parede celular (ESMERALDO, 2006). Ela age como aglutinante mantendo as cadeias de celulose unidas (PINO, 2005). O alto teor de lignina fornece fibras de excelente qualidade e muito flexíveis, sua concentração influencia a estrutura, as propriedades, a morfologia, a flexibilidade e a taxa de hidrólise (ESMERALDO, 2006).

A lignina é considerada um dos biopolímeros mais abundante 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 a 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).



**Figura 2.** Estrutura química da celulose (MELO, 2007).



**Figura 3.** Estrutura química da lignina (CARVALHO et al., 2009; ALBINANTE et al., 2013).

A propriedade de higroscopicidade (capacidade de absorver umidade) das fibras lignocelulósicas, aumenta a porosidade das fibras influenciando o desempenho mecânico destas em materiais compósitos fornecendo um efeito plastificante na superfície da interface matriz-fibra onde os esforços atuam (ESMERALDO, 2006).

### 3.4. Utilização de fibras em compósitos poliméricos

As fibras são muito utilizadas como reforço em compósitos poliméricos. Elas são fortes, leves, abundantes, não abrasivas, têm baixo custo, são biodegradáveis e possuem dureza e resistência específica moderada (PINTO et al., 2005). Os compósitos poliméricos reforçados com fibra apresentam um aumento da capacidade de absorção de água em comparação ao polímero isolado, devido natureza hidrofílica destas fibras (decorrência das hidroxilas presentes na celulose, hemicelulose e lignina) (MARENGO et al., 2013).

As propriedades dos compósitos são muito influenciadas pela compatibilidade da fibra com a matriz polimérica. As fibras possuem grupos hidroxila polares na superfície, devido predominantemente à celulose e à lignina. Estes grupos polares têm grande facilidade em interagir com matrizes poliméricas polares (ESMERALDO, 2006).

As vantagens de utilização de compósitos reforçados com fibras são: abundância, baixo custo, baixa densidade, não abrasividade, biodegradabilidade. Esses materiais lignocelulósicos são considerados não tóxicos, anisotrópicos, viscoelásticos, reativos, renováveis, recicláveis, dentre outras propriedades (RAMÍREZ, 2011). Os produtos obtidos com a adição de fibras lignocelulósicas apresentam: menor abrasão durante processamento, altos níveis de preenchimento que resultam em aumento na rigidez, elevado módulo específico e aumento na durabilidade (LEITE et al., 2010).

As principais desvantagens no emprego dessas fibras em compósitos poliméricos são: dificuldade de dispersão na matriz e a hidrofobicidade que pode aumentar a probabilidade de absorção de umidade do ambiente afetando nas propriedades mecânicas do compósito. Acima de 180°C as fibras vegetais podem ser degradadas, limitando o processamento por fusão e a susceptibilidade à degradação biológica por fungos (RAMÍREZ, 2011).

### 3.5. Aplicação de fibra de coco como material adsorvente

Pino (2005) avaliou a capacidade de adsorção da casca de coco (*Cocos nucifera*) para diferentes metais pesados. No processo de biossorção foram avaliados o pH da solução, a concentração inicial dos íons metálicos, o tamanho de partícula e a cinética do processo. Os resultados mostraram ser satisfatórios para a remoção do cádmio, do cromo III e do cromo IV. Os valores ótimos de pH utilizados foram de 7 para o cádmio e cromo (III) e de 2 para o cromo (VI). Em concentrações iniciais inferiores a 100 mg/L foram obtidas percentagens de remoção superiores a 95%, 85% e 80% para o cádmio, cromo (III) e cromo (VI), respectivamente. Em concentrações iniciais menores que 1000 mg/L, a percentagem de remoção para o cádmio e o cromo (III) foi de 80% e 85%, respectivamente.

O estudo realizado por Sousa et al. (2007) mostrou que o tratamento básico dado ao pó da casca de coco verde com NaOH 0,1 mol. L<sup>-1</sup> por três horas promoveu o aumento da capacidade de adsorção dos metais tóxicos Pb (II), Ni (II), Cd (II), Zn (II) e Cu (II) em solução aquosa sintética multielementar. O estudo também mostrou que a eficiência da adsorção do material não é influenciada pelo tamanho de partículas, que variaram de 60 a 99 mesh. Uma concentração de adsorvente de 40 g/L foi suficiente para um máximo de adsorção dos íons metálicos Zn (II), Ni (II) e Cd (II), enquanto que para os metais Pb (II) e Cu (II), a máxima capacidade de adsorção do adsorvente foi verificada com uma concentração de material de 30 g/L. O processo de adsorção seguiu uma cinética de pseudo-segunda ordem. A conclusão deste trabalho foi a de que a casca de coco verde, resíduo agroindustrial biodegradável e de fonte renovável, pode ser uma alternativa viável de bioadsorção de baixo custo para tratamento de efluentes industriais contaminados por metais tóxicos.

Souza et al. (2011) realizaram um estudo e avaliaram a partir dos parâmetros de pH, efeito do tempo de contato e efeito da concentração do corante e a capacidade adsorvente em solução da fibra de coco verde frente aos seguintes corantes: vermelho remazol RB 133%, azul turquesa remazol G 133% e azul brilhante remazol R-160. Os resultados obtidos retratam a casca de coco como uma alternativa de baixo custo na adsorção de corantes no tratamento de efluentes têxteis. Uma vez que após a correção do pH do meio (pH =2), foi eficiente no processo de remoção da cor, resultando na remoção de mais 91% em apenas 10 minutos para todos os corantes avaliados.

Magalhães & Neves (2011) avaliaram o pericarpo de coco verde como material biossorvente de íons cromo VI como alternativa para o tratamento de resíduos gerados em laboratórios de química. Seus estudos revelaram ser esta uma alternativa viável e eficiente de adsorvente, onde os resultados demonstraram 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. No efeito de adsorção em relação à granulometria do adsorvente a fibra de coco verde reteve 92,6% dos íons metálicos.

Os experimentos realizados por Pino & Torem (2011) mostraram 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 importância do pH na remoção dos metais ficou constatada, sendo observados os 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 bioadsorção em monocamada assim como condições heterogêneas na superfície, onde ambas condições podem coexistir sob as condições experimentais testadas.

Rocha et al. (2012) realizaram um estudo objetivando investigar o potencial do resíduo agroindustrial de mesocarpo de coco verde, como adsorvente na remoção do corante Cinza Reativo BF-2R a partir de soluções aquosas. Neste trabalho foi usado um planejamento fatorial  $2^3$  para avaliar a influência das variáveis: massa de adsorvente, tamanho de partícula e velocidade de agitação sobre o processo de adsorção. Foram realizados estudos cinéticos e de equilíbrio de adsorção. Os resultados mostraram que a cinética de equilíbrio foi atingido após 150 min. O mesocarpo de coco provou ser uma eficaz técnica alternativa para a remoção de corante neste estudo.

Silva et al. (2013) mostraram resultados eficientes na caracterização físico-química da utilização do pó da fibra da casca do coco verde nos processos de adsorção no tratamento de efluentes de águas residuais de indústria de tintas contendo ferro e alumínio.

### **3.6. Quitina e quitosana**

Assim como a celulose, a quitina, que deriva da palavra grega *chiton* (revestimento protetor para invertebrados), é um dos compostos mais abundantes na natureza, porém, ao contrário da celulose que é de origem vegetal, a quitina é encontrada em animais, artrópodes, moluscos, anelídeos, no exoesqueleto de crustáceos, na parede celular de fungos e outros que contenham articulações rígidas. (MOURA et al., 2006, SARMENTO & NEVES, 2012, ANDRADE et al., 2012). A quitosana é um biopolímero derivado da quitina, sendo pela primeira vez isolada em 1859 através da desacetilação da quitina (DAMIAN et al., 2005).

#### **3.6.1. A carcinicultura**

A grande extensão do litoral e a variedade de bacias hidrográficas no Brasil despertam para uma grande diversidade de fauna aquática, sendo que a sua produção de pescado já chega a aproximadamente um milhão de toneladas anuais. O destino adequado dos resíduos da indústria pesqueira, sem agressão ao meio ambiente, é uma das principais preocupações (MOURA et al., 2006).

A carcinicultura consiste na atividade do cultivo do camarão marinho em cativeiro mediante técnicas de aquicultura (BARBOSA et al., 2007; DIAS et al., 2012). Ela é uma atividade que se adapta muito bem ao clima tropical e subtropical (BARBOSA et al., 2007). No ranking mundial de cultivo de camarão em cativeiro, o Brasil, é o 8º com 60 % de sua produção voltada para o mercado externo (ASSIS & BRITTO, 2008). O alto valor do produto, tanto no mercado interno, como externo e a disponibilidade de terras “baratas” para a instalação de fazendas de cultivo (DIAS et al., 2012), fazem com que região Nordeste se destaque nessa atividade com 90% da produção nacional (LISBOA FILHO et al., 2005).

A boa produtividade da carcinicultura no Brasil está ligado a vários fatores destacando-se: condições edafoclimáticas favoráveis, a disponibilidade de terras (LISBOA FILHO et al., 2005) (SILVA & BEZERRA, 2004).), boas condições hidrobiológicas e topográficas e a viabilidade técnica e econômica do cultivo da espécie (SILVA & BEZERRA, 2004).

Os camarões, principalmente para exportação, são comercializados descascados e descabeçados. Seus resíduos correspondem a aproximadamente 47 % do peso total do animal (ASSIS et al., 2008). A composição desses rejeitos varia de espécie a espécie e de período de ano de colheita e, é constituída de 30 a 40% de proteínas; 30 a 50% de carbonato de cálcio, e 30 a 40% de quitina (MOURA et al., 2006; SANTOS, 2006; ASSIS et al., 2008). O destino final dos rejeitos geralmente é o descarte no solo ou em efluentes, resultando em um grande impacto ambiental. Através de etapas de desmineralização (retirada de minerais, principalmente o  $\text{CaCO}_3$ ), desproteínação e despigmentação, 30% do peso em massa destes

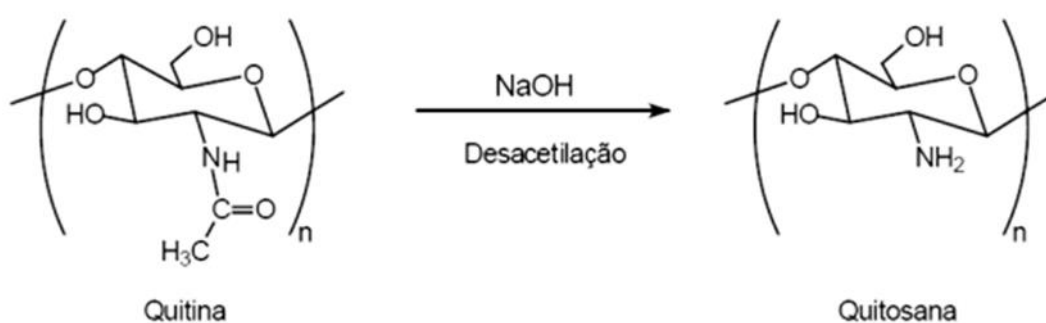
resíduos podem ser recuperados na forma de quitina (ASSIS et al., 2008). Uma vez que a quantidade desses resíduos é bastante significativa tem-se buscado alternativas para a disposição final dos mesmos. Uma forma de agregar valor aos mesmos é a transformação de quitina em quitosana que possui um valor comercial maior e propriedades mais interessantes sendo muito utilizada na medicina, indústrias alimentícia, farmacêutica e química (MOURA et al., 2006).

### 3.6.2. Desacetilação da quitina

O polissacarídeo  $\beta$ -(1-4) -N-acetil-D-glucosamina, conhecido usualmente como quitina, apresenta uma configuração fibrosa com presença de grupos acetoamidos. A partir do processo de desacetilação alcalina da quitina produz-se a quitosana (MOURA et al., 2006; ASSIS et al., 2008). A quitosana é um biopolímero formado principalmente por unidades de  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-2-amino-deoxi-D-glucopiranosose (BARROS et al., 2006; CARDOSO et al., 2012) cuja fórmula genérica é expressa por  $(C_6H_{11}O_4N)_n$  (ASSIS & SILVA, 2003). O parâmetro grau de desacetilação (quantidade de monômeros desacetilados em suas cadeias) (Figura 4) é que define a forma do biopolímero dominante, para ser considerada quitosana o biopolímero deve apresentar um grau superior a 50% (BARROS et al., 2006).

A desacetilação da quitina pode ser realizada de duas maneiras: a heterogênea e a homogênea. Na desacetilação heterogênea, a quitina sofre uma reação de hidrólise de seus grupos acetila em meio básico, a temperaturas elevadas, geralmente por meio de soluções concentradas (40-50%) de hidróxido de sódio ou de potássio. As características da quitosana obtida, bem como a extensão da desacetilação, são governadas pela concentração do álcali, temperatura e tempo de reação. Quanto mais severas essas reações, maiores serão as degradações introduzidas no polímero (ASSIS & BRITTO, 2008).

Já a desacetilação homogênea se inicia com um pré-tratamento de inchamento (“pre-swelling”) e a completa dissolução da quitina na presença de hidróxido de sódio. O processo de desacetilação ocorre após esse pré-tratamento, por longos períodos de tempo e em temperatura ambiente, garantindo assim, que a reação não ocorra em determinados sítios da cadeia e que o ataque aos grupos amida seja mais uniforme (SANTOS, 2006).



**Figura 4.** Desacetilação da quitina formando a quitosana (NOMANBHAY & PALANISAMY, 2005; JUSTI, 2006).

A presença de grupo amino primário no carbono 2 oferece à quitosana características químicas e físicas diferentes da quitina e da celulose (ALBARELLI, 2009), tais como possibilidades de modificações químicas com a N-acilação e N-alquilação (DAMIAN et al., 2005). O fato de ser um polieletrólito com alta solubilidade e extrema reatividade faz com que a quitosana tenha uma grande importância como biopolímero (ALBARELLI, 2009).

### 3.6.3. Propriedades da quitosana

A quitosana pode ser utilizada em várias aplicações industriais e tecnológicas devido às suas propriedades. Ela é um polímero atóxico, biocompatível, biodegradável (FRAGA et al., 2006), bactericida, reativo, altamente versátil, podendo modificar facilmente suas propriedades químicas e físicas (ALBARELLI, 2009; TAVARIA et al., 2013).

Dentre as importantes propriedades associadas a este polímero destacam-se: biodegradabilidade, biocompatibilidade, bioatividade, habilidade de formação de filmes, hidrofilicidade e propriedades de adsorção de vários substratos, solubilidade, reatividade química, atoxicidade (JUSTI, 2006; TOALDO *et al.*, 2014). Essas propriedades são influenciadas pela característica da estrutura da quitosana tais como: grau de desacetilação, grau de substituição e massa molar da quitina/quitosana e seus derivados (JUSTI, 2006).

O caráter semicristalino desse material é atribuído à presença de ligações de hidrogênio, intermoleculares e intramoleculares na estrutura da quitosana (CARDOSO et al., 2012). A quitosana é insolúvel em solventes orgânicos e em bases (DAMIAN et al., 2005), sendo solúvel na maioria das soluções ácidas (TOALDO et al., 2014). Essa solubilidade em soluções ácidas é explicada pela protonação dos grupos amino presentes na cadeia da quitosana (CHAVES, 2009). Em relação a solubilidade em água, a quitosana que sofreu o processo de desacetilação homogênea é solúvel em água, porém a quitosana que sofreu desacetilação heterogênea é insolúvel. A diferença nas condições de reação que gera a quitosana com estruturas diferentes pode ser a justificativa de tal fato. A estrutura do polímero obtido por hidrólise homogênea apresenta unidades de N – acetil-D-glucosamina e D-glucosamina distribuídas ao acaso na cadeia polimérica, já a hidrólise heterogênea apresenta uma estrutura em blocos dessa unidade formando a cadeia. Essa diferença também é a justificativa para a menor cristalinidade da quitosana obtida por condições homogêneas (DAMIAN et al., 2005).

O comportamento adsorptivo da quitosana está relacionado a sua natureza catiônica (TOALDO et al., 2014). Esse comportamento é principalmente atribuído à: alta hidrofilicidade da quitosana (devido aos grupos hidroxilas presentes), a presença de um grande número de grupos funcionais (acetoamida, amina primária e/ou grupos hidroxilas), a alta reatividade desses grupos e a flexibilidade de sua cadeia polimérica (ALBARELLI, 2009; CHAVES, 2009).

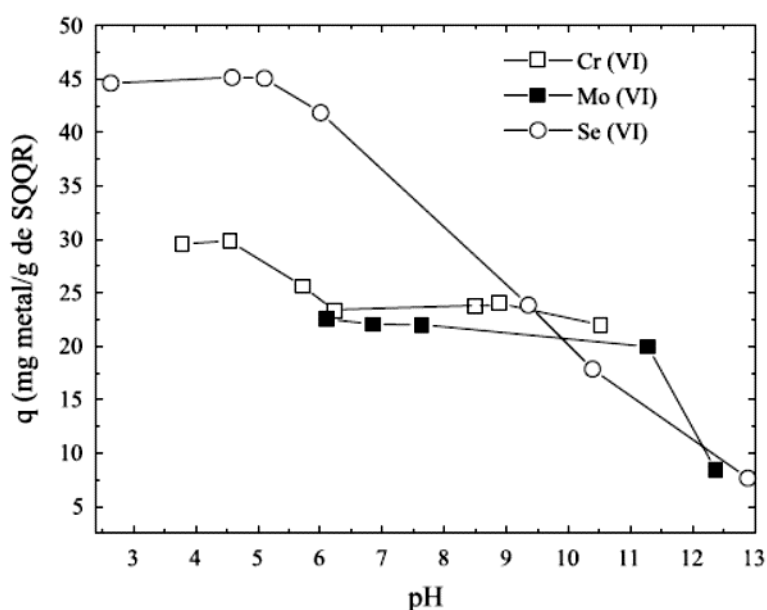
Recentemente, a quitosana tem apresentado elevado potencial para o processo de adsorção de corantes, íons metálicos e proteínas (TOALDO et al., 2014). A presença em sua cadeia dos grupos amino e hidroxilas, além de serem bastante reativos e quimicamente modificáveis, faz com que os mesmos atuem como sítios quelantes, por isso ela tem sido bastante utilizada em estudos de adsorção de íons de metais pesados (BARONI et al., 2005). Porém, há uma diminuição na capacidade de adsorção de íons metálicos em soluções ácidas devido a facilidade de protonação desse grupo nessas soluções e à ocorrência de repulsão eletrostática das espécies metálicas com o bioadsorvente (ALBARELLI, 2009).

A capacidade de adsorção de espécies metálicas ocorre por diversos mecanismos: o processo de quelação adsorve os cátions metálicos, enquanto as reações de troca iônica podem remover as espécies aniônicas (JUSTI, 2006). Essa capacidade depende da origem e grau de desacetilação da quitosana, da natureza do íon metálico, do pH da solução, do tamanho das partículas e de íons interferentes (JUSTI, 2006; VASCONCELOS et al., 2009). O grau de desacetilação é o parâmetro que mostra a fração de grupos amino livres que podem interagir com os íons metálicos em solução, quanto maior o grau de desacetilação maior a capacidade de adsorção (SIGNINI & ARRUDA, 2010). Há uma dificuldade de obtenção de quitosana com alto grau de desacetilação, pois, com o aumento do grau de desacetilação, a possibilidade de degradação também aumenta (CHAVES, 2009).

### 3.7. Utilização de quitosana como material adsorvente

A quitosana apresenta um alto poder de adsorção de corantes, íons metálicos, proteínas, entre outros, por isso é grande o número de estudos relacionados a esse biopolímero (BARCELLOS et al., 2008). A quitosana também tem se destacado como adsorvente na remoção de poluentes em meio aquoso.

Spinelli et al. (2005) investigaram a adsorção no equilíbrio dos oxianions: cromo VI, molibdênio VI e selênio VI, a partir da modificação superfície da quitosana com cloreto de trimetil glicidil amônio, em diferentes valores de pH. Os estudos mostraram a efetividade do adsorvente para os metais citados. Além disso, pode-se comprovar a dependência da adsorção do cromo VI do pH do sal quaternário de quitosana, que decresceu com aumento do pH da solução até o pH 7,0 e praticamente permaneceu constante em pH básico (Figura 5).



**Figura 5.** Efeito do pH na adsorção dos oxianions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana em função da quantidade adsorvida (SPINELLI et al., 2005).

Rojas et al. (2005) estudaram a adsorção de cromo em quitosana reticulada por meio das análises da influência do pH, tamanho de partícula, massa de adsorvente, concentração e estado de oxidação do metal. As concentrações de cromo em solução foram determinadas por espectrometria de absorção atômica de chama e método colorimétrico com difenilcarbazida. O pH ótimo de adsorção foi 4,0, pois o cromo (VI) é parcialmente reduzido no limite de pH  $\leq$  3,0. A menor afinidade de quitosana pelo cromo (III), 6 mg/g, difere da elevada capacidade de adsorção desenvolvida pelo cromo (VI), 215 mg/g, devido a sítios ativos altamente protonados no limite ácido de pH. Dados de equilíbrio de adsorção foram representativos para ambos os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich

A pesquisa de Nomanbhay & Palanisamy (2005) se baseou no entendimento do processo de biossorção e no desenvolvimento de uma tecnologia de custo eficaz para o tratamento de águas residuais industriais contaminadas com metais pesados. Um novo biossorvente composto foi preparado a partir do revestimento com quitosana, de carvão obtido de casca de óleo de palma, tratado com ácido (AOPSC). O revestimento de quitosana no suporte AOPSC é de cerca de 21% em massa. A forma do adsorvente é praticamente esférica com um diâmetro de partícula variando de  $100 \cong 150 \mu\text{m}$ . A capacidade de adsorção do composto

biosorvente foi avaliada através da medição do grau de adsorção de íons metálicos de cromo em soluções aquosas, sob condições de equilíbrio a 25°C. Usando o modelo da isoterma de Langmuir, os dados de equilíbrio produziram os seguintes valores para a Capacidade Final do biosorvente revestido numa base por grama de quitosana: 154 mg Cr/g e de biosorvente. A bioconversão de Cr (VI) a Cr (III) pela quitosana também foi observada, o que já havia sido observado em estudos anteriores, utilizando tecidos de plantas e superfícies minerais. Após o biosorvente ter sido saturado com os íons metálicos, o adsorvente foi regenerado com hidróxido de sódio 0,1 M.

Baroni et al. (2005) investigaram o comportamento da quitosana natural e reticulada no processo de adsorção do metal cromo. A metodologia é a mesma adotada no método estático, possibilitando a comparação da capacidade e cinética de remoção deste metal em ambos os sistemas. Os parâmetros analisados foram vazão, concentração dos íons cromo na solução e na reticulação da membrana contendo glutaraldeído e epícloridrina. Os resultados mostraram que a quitosana reticulada com glutaraldeído tem maior capacidade de remoção do metal em contrapartida à uma menor capacidade de adsorção para a quitosana natural, embora esta apresente uma cinética mais rápida.

BARROS et al. (2006) estudaram a adsorção de esferas de quitosana funcionalizada com 8-hidroxiquinolina em estudos de adsorção em batelada com soluções de concentrações conhecidas do íon cádmio. As esferas de quitosana modificada apresentaram poros irregulares em suas formas e tamanhos não sendo possível estimar um tamanho médio dos mesmos. Em sua análise pode ser observado que a quitosana funcionalizada com 8-hidroxiquinolina conseguiu adsorver duas vezes mais íons de cádmio do que a quitosana de partida representando um aumento da capacidade de adsorção do biopolímero funcionalizado.

JUSTI (2006) analisou quitosana modificada com os ligantes 2-[bis-(piridilmetil)aminometil]-4-metil-6-formil-fenol (BPMAMFF) e 2-[2-(hidroxibenzil)-2-(piridilmetil)aminometil]-4-metil-6-formil-fenol (HBPAMFF). No processo de adsorção dos íons metálicos Cu (II), Cd (II) e Ni (II) foi utilizada a quitosana modificada com o ligante BPMAMFF e no processo de adsorção dos íons Fe (III) e Cu (II) foi utilizada a quitosana modificada com o ligante HBPAMFF. Os resultados mostraram que os sistemas estudados são dependentes do pH. A máxima adsorção ocorre em meio ácido para todos os sistemas, sendo observada uma diminuição da adsorção com o aumento do pH da solução.

Signini & Arruda (2010) buscaram avaliar a capacidade de adsorção de Cr (III) e Cr (VI) pela quitosana e quitosana quimicamente modificada e reticulada, na forma sólida, de gel ou solúveis, a partir de variação das condições experimentais. A quitosana mostrou ser eficiente como adsorvente do íon Cr nas diferentes condições experimentais. Como, por exemplo, eficiência de 93,5% de adsorção em pH 7,0, condição encontrada em águas naturais. Em condições experimentais adversas, como no caso de efluentes industriais ácidos, os autores obtiveram eficiência de 98,5% na adsorção de Cr (III) e Cr (VI) em pH 2,0. A utilização combinada da quitosana com outras técnicas de remoção de metais também é revisada, assim como os processos de modificação da quitosana são brevemente discutidos.

Dai et al. (2012) investigaram um novo tipo quitosana enxertada (CTS), sintetizada a partir do trimetil 2-hidroxi acetato de cloreto de amônio (HGCTS), e utilizada na adsorção de Cr (VI). Os resultados indicaram que o HGCTS adsorveu o Cr (VI) em pH 4,0; o tempo de equilíbrio de adsorção foi de 80 min; a capacidade máxima de adsorção foi 205 mg/g. A isoterma de adsorção e a cinética foram investigadas e mostraram que os dados de equilíbrio seguem o modelo de Langmuir.

Misturas de poli (álcool vinílico)/ácido cítrico/quitosana (PVA/CA/CHT - PCC), sob a forma de grânulos, foram utilizadas como adsorventes para a remoção de cromo trivalente (Cr (II)) em soluções aquosas pelos pesquisadores Zuo & Balasubramanian (2013). O estudo com os grânulos de PCC, em diferentes razões mássicas (PVA/CA/CHT - I - 0/5/1, II - 1/5/1,



III - 3/10/2, IV - 5/5/1, V - 2/10/3 e VI - 1/5/0) indicou que a mistura (PCC II), de razão mássica de PVA/CA/CHT igual a 1/5/1 apresentou a maior eficiência no processo de adsorção de íons Cr (III). Os resultados indicaram que a sorção do íon Cr (III) em esferas de PCC (II) foi significativa com a adsorção máxima em pH igual a 6,0. Os dados cinéticos de sorção foram bem descritos pela equação de pseudo-segunda ordem com coeficientes de regressão elevados. A isoterma de adsorção dos grânulos de (PCC II) foi bem descrito pela equação de Langmuir, com um máximo de sorção de 41,5 mg de Cr (III)/g de esferas de PCC (II).

Toaldo et al. (2014) julgaram a eficiência da remoção do corante violeta de metila 2B por microesferas magnéticas de quitosana em processo de adsorção em meio aquoso. Os resultados mostraram-se promissores uma vez que as nanopartículas magnéticas inseridas nas microesferas de quitosana potencializaram a capacidade de remoção do corante, apresentando uma capacidade de adsorção de aproximadamente 86% do adsorvato.

### **3.8. Argila**

Encontrada em quase todos os tipos de solo, a argila, desde os primórdios da civilização é muito utilizada satisfazendo necessidades de habitação, alimentação, vestuário e estética (ALBANEZ, 2008).

#### **3.8.1. Característica e propriedades das argilas**

A argila é um composto natural, encontrado em um ou mais argilominerais que são silicatos hidratados, apresentam uma granulação extremamente fina que, geralmente, adquire plasticidade quando umedecida com água, e apresenta rigidez quando submetida à aquecimento adequado (RODRIGUES et al., 2004). Em termos físico-químicos, esse material constitui um sistema disperso de minerais, e por isso apresenta uma variabilidade composicional, com predominância de partículas de diâmetro abaixo de 2 µm. Suas características dependem da formação geológica e do local de sua extração. Na sua composição encontra-se: silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio (SANTOS et al., 2002; RODRIGUES et al., 2004; MENEZES et al., 2008; FERMINO, 2011).

Inúmeras são as propriedades das argilas e por ser um sistema complexo, elas dependem de uma série de fatores, como: a composição mineralógica qualitativa e quantitativa, a distribuição granulométrica das partículas, a natureza e o teor de seus componentes orgânicos, o teor em eletrólitos dos cátions e dos sais solúveis e características texturais da argila (forma dos grãos de quartzo, grau de orientação, dentre outros) (FERMINO, 2011).

Algumas propriedades gerais chamadas de tecnológicas são importantes para determinar a melhor aplicabilidade das argilas em indústrias. Dentre elas podemos citar: granulometria fina (da ordem dos micrômetros), capacidade de troca de íons, expansividade, absorção de água e características óticas como cor, brilho, reflexão da luz e opacidade (ALBANEZ, 2008).

Por serem abundantes, baratas, conter minerais com propriedades especiais e apresentar características peculiares, as argilas fornecem inúmeras possibilidades de aplicações industriais (HANNA et al., 2005; ALBANEZ, 2008). Devido as propriedades físico-químicas interessantes o grupo de argilas mais empregados na indústria é o da bentonita (ALBANEZ, 2008).

Em sistemas de argila e água, a água adsorvida é encontrada nos vazios entre as partículas e na superfície das mesmas sob a forma de hidroxilas e isso fornece certas propriedades a esse sistema como: plasticidade, viscosidade, tixotropia e resistência mecânica no estado úmido. No caso de bentonita, essa água é encontrada intercalada entre as camadas que definem a estrutura cristalina e causa o inchamento ou expansão basal (ARAÚJO et al., 2013).

O fato de apresentarem alta seletividade, uma alta capacidade de troca para vários metais pesados, regenerabilidade e acessibilidade em comparação com outros adsorventes faz com que as argilas sejam estudadas em processos de adsorção de metais pesados em efluentes industriais (RODRIGUES et al., 2004; ARAÚJO et al., 2013). Porém, seu uso para este fim depende de diversos fatores como: pH, tipo e concentração do metal adsorvido, tempo de adsorção, além das características da argila a ser usada (SANTOS et al., 2002).

### **3.8.2. Bentonita**

A bentonita pode ser definida como uma argila composta essencialmente de argilominerais do grupo das esmectitas, especialmente a montmorilonita (60 a 95%) (PAIVA, 2009). A bentonita pode ser cálcica, sódica, policatiônica, etc. sendo que a bentonita sódica apresenta uma característica peculiar de expandir várias vezes o seu volume e em contato com a água forma géis tixotrópicos (CANTÃO et al., 2010).

Geologicamente, o termo bentonita é designado a uma rocha constituída essencialmente por esmectita (montmorilonita), formado pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica, ácida de preferência (MENEZES et al., 2008; PAZ et al., 2011).

O principal mineral encontrado na composição de bentonitas é o do tipo montmorilonita que é pertencente do grupo das esmectitas (LEITE et al., 2008). Essas esmectitas são subdivididas em sete espécies mineralógicas que apresentam composições e estruturas químicas semelhantes (HANNA et al., 2005). Elas apresentam uma estrutura cristalina formada por grupamentos tetraédricos e octaédricos que se dispõem em camadas do tipo 2:1 (Figuras 6 e 7) (HANNA et al., 2005; LEITE et al., 2008). Cátions trocáveis (tipicamente  $\text{Na}^+$  e/ou  $\text{Ca}^{2+}$ ) ocupam o espaçamento entre as camadas, tendo a função de balancear a deficiência de carga resultante da substituição isomórfica nos sítios tetraédricos provenientes da troca do Si (IV) pelo Al (III) e nos sítios octaédricos pela troca do Al (III) pelo Mg (II) ou do Mg (II) pelo Li (I) (LEITE et al., 2008). Com essas substituições isomórficas ocorre um desequilíbrio elétrico nas camadas 2:1 (HANNA et al., 2005) originando um excesso de carga negativa nas superfícies das unidades estruturais e ligações quebradas nas extremidades; que deverão ser compensadas por cátions. Dessas substituições ocorre uma propriedade denominada capacidade de troca catiônica (CTC), que é alta nas esmectitas (50 a 100 miliequivalentes/100g de argila seca) (LEON et al., 2001; HANNA et al., 2005). As mais importantes esmectitas para as indústrias são aquelas de cátion trocável  $\text{Na}^+$  (bentonita sódica) e  $\text{Ca}^{2+}$  (bentonita cálcica) (HANNA et al., 2005).

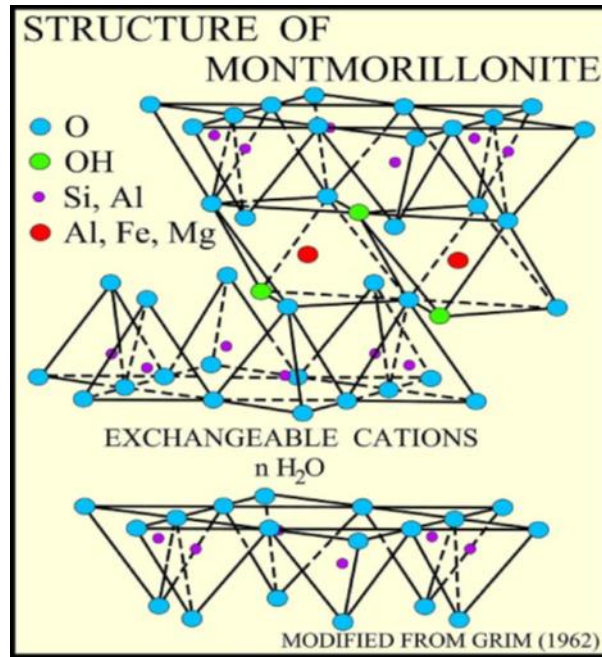


Figura 6. Representação tridimensional da estrutura da montmorilonita (ALBANEZ, 2008).

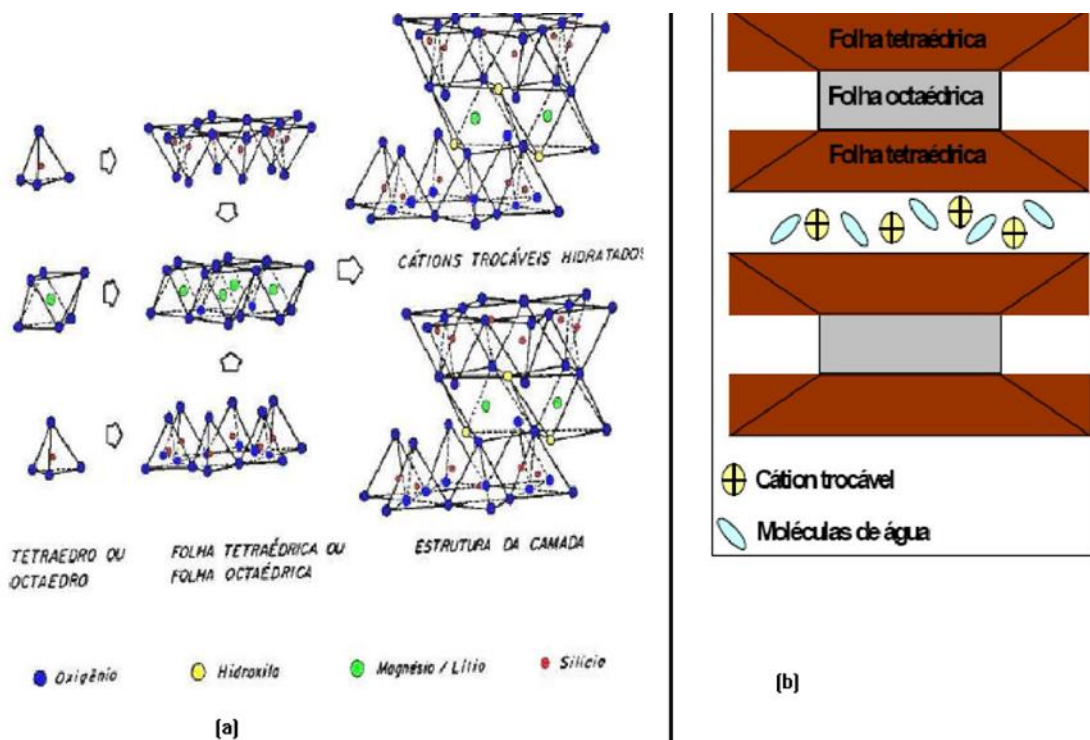


Figura 7. Representação de uma partícula 2:1. (a) Forma tridimensional. (b) Forma esquemática (adaptado de ALBANEZ, 2008).

Em uso industrial, há dois tipos de argilas bentoníticas: as que incham e as que não incham em presença de água (PAIVA, 2009; FERMINO, 2011; PAZ et al., 2011). As que incham quando imersas em água apresentam a capacidade de aumentar até vinte vezes o volume da argila seca. Elas formam espontaneamente uma suspensão e posteriormente um gel tixotrópico, quando em contato com água. O cátion trocável predominante é o sódio, sendo

que as bentonitas sódicas são as mais utilizadas industrialmente (PAIVA, 2009; FERMINO, 2011). As que não incham em presença de água apresentam composição mineralógica idêntica as que incham, porém, seus cátions trocáveis predominantes são cálcio e magnésio que a impossibilitam de inchar (PAIVA, 2009).

### **3.8.3. Características das bentonitas**

As principais características são: alto poder de inchamento das bentonitas sódicas em diversos líquidos orgânicos, sistemas esmectita-Na/água apresentam por exemplo, valores altos de viscosidade e tixotropia, impermeabilidade à água, capacidade de troca catiônica (CTC), elevada área específica, propriedades de intercalação de outros componentes entre as camadas e resistência a temperatura e a solventes (HANNA et al., 2005; BARBOSA et al., 2007; BASTOS, 2012).

A capacidade de troca catiônica é uma importante propriedade para que bentonitas sejam utilizadas em tratamento de efluentes, porém, há uma pouca capacidade de acumulação de íons metálicos na mesma. Essa baixa capacidade de acumulação pode ser superada, segundo vários autores, via homoionização (homogeneização dos cátions superficiais) e intercalação com compostos orgânicos ou inorgânicos específicos. Isso torna as bentonitas materiais supersorventes com altas capacidades de remoção e de acumulação de poluentes (LEON et al., 2001). As bentonitas conhecidas no Brasil são essencialmente policatiônicas e contêm teores variados de argilominerais (LÍBANO & PACHECO, 2012).

A principal reserva nacional de bentonita foi descoberta no início da década de 60 e está localizada na Região Nordeste, no estado da Paraíba, no município de Boa Vista (MENEZES et al., 2009). O Brasil é responsável por 2% da produção mundial de bentonita (PAZ et al., 2011) sendo, tendo estado da Paraíba concentrando 61% da produção nacional. Dentre os outros estrados que foram encontradas jazidas de bentonita destacam-se: São Paulo, Bahia, Paraíba e Paraná (MEDEIROS, 2015).

### **3.8.4. Bentonitas e polímeros**

A incorporação de argila bentonita em polímeros tem recebido muito destaque, geralmente utilizada como reforços para polímeros, principalmente devido à possibilidade de intercalação/esfoliação das camadas da montmorilonita na matriz polimérica (BRITO et al., 2008). Melhoras significativas podem ser observadas nas propriedades com essa incorporação, como: inflamabilidade, resistência a solventes e resistência térmica.

Em relação aos nanocompósitos, as melhoras observadas nas propriedades são: resistência à tração, a compressão, a fratura e aumento no módulo de Young relacionados com a dispersão das partículas de argila na matriz polimérica; o grau de delaminação da argila; o fator de forma da argila; e as interações interfaciais polímero/argila (BARBOSA et al., 2007). Uma maior estabilidade térmica também pode ser observada sendo atribuída com a diminuição da difusão das moléculas de oxigênio para o interior do nanocompósito, devido à barreira formada pelas partículas da argila. Assim, sem o oxigênio, principal fator na deterioração do polímero, o nanocompósito é mais resistente à degradação oxidativa (BRITO et al., 2008) (BARBOSA et al., 2007).

A utilização da bentonita em compósitos e nanocompósitos poliméricos vêm crescendo, demonstrando melhoras significativas nas propriedades desses materiais. Pinto et al. (2005) desenvolveram um nanocompósito de poliuretano/sisal/bentonita. Esses pesquisadores observaram uma melhora significativa no comportamento mecânico do compósito quando adicionaram bentonita com teores de até 7% em massa, com uma melhora nos módulos de elasticidade e na resistência à tração, quando comparados ao compósito poliuretano/sisal.

A argila bentonita quando adicionada ao polietileno demonstra melhoras significativas. Um estudo comparativo realizado por Barbosa et al. (2007) entre o polietileno e os nanocompósitos de PE/bentonita, 3% em massa, demonstrou, a partir da análise termogravimétrica em ambiente oxidativo, uma melhor estabilidade térmica do sistema PE/bentonita, com uma temperatura inicial de degradação de 334°C. Já em atmosfera inerte a temperatura máxima de decomposição do PE/bentonita, 3% em massa, foi de 520°C e a do polietileno puro é de 515°C. Isso foi relacionado ao efeito de barreira de proteção da argila no polímero, fazendo com que sua estabilidade térmica seja melhorada.

### **3.9. Aplicações da bentonita como material adsorvente**

A aplicação de argilas para adsorção de metais pesados presentes em efluentes tem sido objeto de estudo em muitas pesquisas em virtude das inúmeras vantagens técnicas e econômicas (ARAÚJO et al., 2013).

Leon et al. (2001) modificaram a bentonita via homoionização e intercalação objetivando aumentar a capacidade de sorção de íons de cobre em tratamentos de efluentes. Os resultados foram promissores uma vez que a bentonita modificada, tanto com 1,1 Fenantrolina, quanto a modificada com Etilenodiamina apresentaram uma capacidade superior a 95% de remoção de cobre, a primeira independente do pH e a segunda em pH básico.

Tito & Chaves (2009) estudaram a adsorção de solução de Cr (III) em bentonita natural, tendo-se como variável o pH e utilizou-se a adequação dos modelos de Langmuir e Freundlich para descrever esta adsorção. Para a determinação da quantidade de Cr adsorvido, soluções (20 mL) com diferentes quantidades de Cr (10; 15; 20; 30; 50; 100; 150 e 200 mg Cr.L-1) foram ajustadas aos pH 4, 5 e 6 e adicionadas a 2 g de bentonita e agitadas por 2 horas. A adsorção de Cr confirmou a dependência do pH, ocorrendo maior adsorção em pH mais alto. O modelo de Freundlich foi o que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais. Os modelos de Langmuir e Freundlich não são adequados para descrever o processo de adsorção de cromo pela bentonita tendo em vista as curvas representativas de tais modelos terem sido do tipo côncavo devido à baixa reatividade dos sítios energéticos da bentonita, e consideradas neste caso com desfavoráveis para explicar o fenômeno de adsorção.

Chaves et al (2009) analisaram o comportamento da adsorção de cobre face às diferentes características de amostras de Plintossolo e a influência da variação de pH na adsorção do cobre, verificando-se a adequação das equações de Langmuir e Freundlich para descrever a adsorção deste elemento. Soluções de cloreto de cobre foram utilizadas nas concentrações 6, 10, 20, 40, 60 e 80 mg L-1 ajustadas a pH 4,0, 5,0 e 6,0. Os teores de matéria orgânica e a capacidade de troca catiônica das amostras de solo compõem as propriedades que mais influenciaram na adsorção do cobre. Os modelos de Langmuir e Freundlich mostraram-se igualmente capazes para descrever o comportamento do cobre nas diferentes amostras de solo estudadas. A adsorção do cobre variou em função do pH ocorrendo maior adsorção no pH 6,0.

Cantão et al. (2010) observaram através de isotermas de adsorção que a bentonita apresenta um bom resultado no processo de adsorção de cobre em aguardente e em solução alcoólica simulando a aguardente. Sendo que a adsorção apresentou valores maiores em solução alcoólica, pois o cobre presente na aguardente de cana pode estar ligado a moléculas volumosas dificultando sua entrada nos poros da argila (bentonita) justificando assim a menor eficiência de adsorção deste metal.

Tito et al. (2011) estudaram a utilização de bentonita em solos contaminados por zinco observando uma diminuição significativa das concentrações de zinco em partes da planta. Isto evidenciou que após a incorporação de bentonita ao solo contaminado ocorreu a adsorção de zinco pela bentonita.

Araújo et al. (2013) aplicaram argila bentonita calcinada na adsorção de níquel e zinco em coluna de leito fixo. Os experimentos para remoção de níquel e zinco foram conduzidos à temperatura ambiente (20 °C - 25 °C), pH da alimentação ajustado em 4,5, massa de argila calcinada de 15,5 g, com diâmetro médio de 0,855 mm, vazão de alimentação de 4 mL/min e concentração da solução de metal variando entre 0,5 meq/L a 4 meq/L. Os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich, Radke-Prausnitz, Redlich-Peterson, Sips e Toth foram ajustados aos dados de equilíbrio, sendo que o modelo de Langmuir apresentou melhor ajuste às concentrações de Ni (II) e Zn (II) adsorvido.

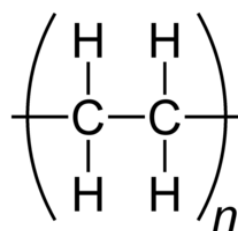
Patricio et al (2014) investigaram argilas com propriedades adsorventes, definidas como argilas descorantes, com a função de eliminar a clorofila e os carotenoides do óleo vegetal. A maior parte das argilas comerciais descorantes é obtida a partir de esmectitas tratadas com ácidos inorgânicos fortes. O tratamento com ácido promove a criação de sítios ácidos, aumenta a área de superfície específica, o volume e o tamanho de poros que favorecem a adsorção de sítios de Lewis e Brønsted distribuídos pelas superfícies dos cristais de argila e responsáveis pela remoção das moléculas de clorofila e betacaroteno. Para a obtenção de altas taxas de filtração e baixa retenção do óleo na argila descorante, é necessário que haja um controle rigoroso na distribuição granulométrica da argila descorante (diâmetro médio das partículas entre 25 e 30 µm e com fração inferior a 5% de partículas com diâmetros menores que 5 µm).

### 3.10. Polietileno

O Polietileno (PE) é um termoplástico, barato que possui uma excelente resistência química e elétrica, baixo coeficiente de fricção, alta resistência à umidade, além de fácil processamento. A faixa de trabalho para processamento desta resina varia de 40 °C a 93 °C. O PE é um polímero semicristalino, pois em sua estrutura molecular têm-se regiões tanto amorfas (desordenadas) quanto cristalinas (ordenadas) (COUTINHO et al., 2003, SANTOS, 2011).

O polietileno é considerado apolar por natureza, inerte face à maioria dos produtos químicos comuns, devido à sua natureza parafínica, seu alto peso molecular e sua estrutura parcialmente cristalina. Ele é parcialmente solúvel em todos os solventes orgânicos quando em temperaturas abaixo de 60°C (COUTINHO et al., 2003; MORALES et al., 2010).

A estrutura do polietileno é planar e obedece a conformação zig-zag, sendo constituído pela repetição do monômero  $-(CH_2-CH_2)_n-$  e finalizado com grupos  $CH_3$ . Convencionalmente sua polimerização ocorre a partir do monômero etileno ( $C_2H_4$ ), que se encontra no estado gasoso. O comprimento das ligações de carbono é cerca de  $1,54 \times 10^{-7}$  µm, e o ângulo de ligação entre os mesmos é de  $109,5^\circ$  (WASILKOSKI, 2002). A Figura 8 apresenta a estrutura química da unidade repetida do polietileno.

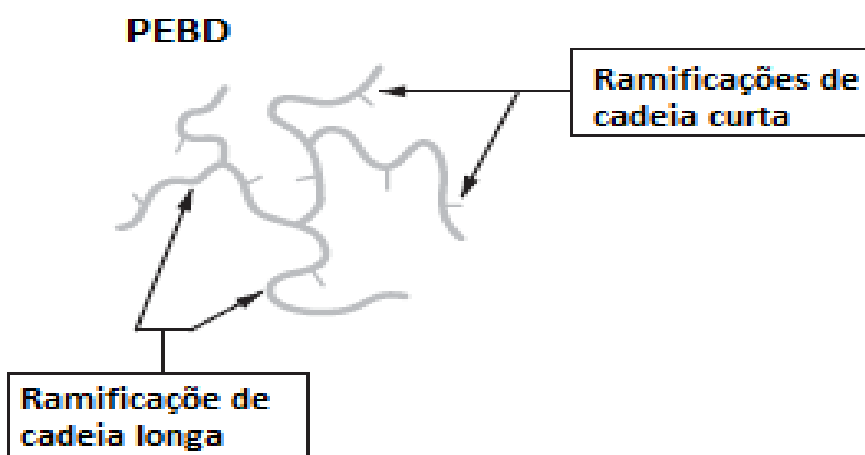


**Figura 8.** Estrutura química da unidade repetida do polietileno.

### 3.10.1. Polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE)

O polietileno de baixa densidade é um polímero parcialmente cristalino que apresenta uma temperatura de fusão na região de 110 a 115°C. Ele é utilizado em filmes para embalagens, em revestimento de fios e cabos, tubos, mangueiras, em brinquedos, em embalagens de produtos, dentre outros (COUTINHO et al., 2003).

O polietileno de baixa densidade (PEBD) é obtido através de polimerização por radicais livres, tendo oxigênio, peróxidos e hidroperóxidos como iniciadores e benzeno e clorobenzeno como solvente. A reação ocorre em pressões elevadas em torno de 1000 e 3000 atm e temperaturas da ordem de 250°C. Uma das principais dificuldades do processo é a remoção do excesso de calor do meio reacional, pois a reação é altamente exotérmica. Essa natureza exotérmica da reação associada a altas pressões é o que gera uma grande quantidade de ramificações de longas moléculas com cadeia principal de diferentes tamanhos, ramificações de comprimentos variados e ramificações secundárias (Figura 9). Como estas ramificações não podem ser bem acomodadas na rede cristalina, estes polietilenos ramificados têm menor cristalinidade (entre 40 a 60 %) e densidade variando de 0,910 a 0,940 g/cm<sup>3</sup>. A sua cristalinidade confere boa resistência mecânica enquanto a porção amorfa propicia certa flexibilidade ao polímero (WASILKOSKI, 2002; COUTINHO et al., 2003; MIRANDA, 2011).



**Figura 9.** Estrutura morfológica do PEBD com suas ramificações (COUTINHO et al., 2003).

O PEBD é pouco solúvel em solventes polares como álcoois, ésteres e cetonas e pode sofrer inchamento por solventes alifáticos, aromáticos e clorados, a temperatura ambiente, porém apresenta uma combinação única de propriedades, como tenacidade, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, boa processabilidade, estabilidade e propriedades elétricas notáveis. A permeabilidade do PEBD à água é baixa quando comparada a outros polímeros. A permeabilidade a compostos orgânicos polares como álcool ou éster é muito mais baixa do que aos compostos orgânicos apolares como heptano ou éter dietílico (COUTINHO et al., 2003; PISTOR et al., 2010).

O PEBD está presente em diversas aplicações, inclusive nas aplicações de descarte rápido, como é o caso de sacolas plásticas e de embalagens de alimentos. Portanto, o seu percentual de descarte acaba sendo também muito grande e muitas vezes superior aos outros plásticos (FERREIRA, 2007). Além disso, seu período de degradação é muito superior ao tempo do seu ciclo de utilização, o que contribuiu ainda mais com o acúmulo desse material nos lixões e corpos d'água.

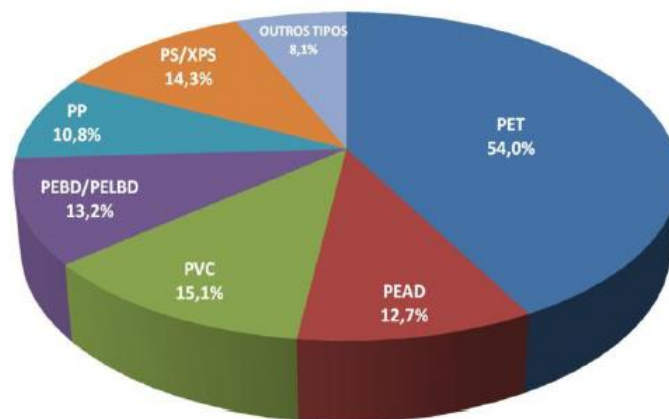
### 3.10.2. Reciclagem do PEBD

No Brasil, no ano de 2011, seis e meio (6,5) milhões de toneladas de resinas termoplásticas foram consumidas e 21,7% desse montante foram recicladas, representando aproximadamente 953 mil toneladas por ano. O maior mercado é o da reciclagem primária, que consiste na regeneração de um único tipo de resina separadamente. Este tipo de reciclagem absorve 5% do plástico consumido no País e é geralmente associada à produção industrial (pré-consumo) (CEMPRE, 2012; CARDOSO et al., 2013).

Um mercado crescente é o da chamada reciclagem secundária: o processamento de polímeros pós-consumo, misturados ou não, entre os mais de 40 existentes no mercado (CEMPRE, 2012).

Dados da PLASTIVIDA de 2010 informam que no Brasil foram recicladas 953 mil toneladas de plásticos (sendo 606 mil toneladas de plásticos pós-consumo e o restante de plásticos industriais), representando um crescimento de 2,5% em relação a 2009. Ainda assim, o ano de 2008 foi o que apresentou o maior valor de reciclagem já visto no país, tendo sido recuperadas 980 mil toneladas de plástico (OLIVEIRA, 2012).

A Figura 10 apresenta dos valores percentuais das resinas recicladas pós-consumo em 2010.



**Figura 10.** Distribuição percentual de reciclagem de plásticos pós-consumo em 2010 por tipo de resina (Fonte: PLASTIVIDA, 2010 apud OLIVEIRA, 2012).

Os custos cada vez mais elevados e a escassez de espaço nos aterros para a criação de novos têm influenciado o desenvolvimento de técnicas alternativas para a disposição de resíduos plásticos. O problema dos impactos dos plásticos torna-se ainda mais grave quando os plásticos são dispostos de forma inadequada e dispersos no ambiente. Isso tem feito com que técnicas de reciclagem ou incineração venham sendo cada vez mais praticadas (OLIVEIRA, 2012).

### 3.11. Materiais compósitos

A combinação de dois ou mais materiais produzindo propriedades únicas, diferentes daquelas de seus componentes individuais é a melhor definição para compósitos (HANNA et al., 2005; ESMERALDO, 2006; NETO, 2010). A finalidade da combinação é prover características específicas para o material resultante, para cada tipo de aplicação desejada (ESMERALDO, 2006). Eles podem ser de dois tipos: naturais (exemplo: madeira = fibras celulósicas + lignina) ou sintéticos (exemplo: cimento-amianto = cimento Portland + amianto crisotila) e apresentam uma ou mais fases descontínuas envolvidas por uma fase contínua (HANNA et al., 2005). A fase contínua é a de maior fração volumétrica da mistura e é



denominada de matriz (ESMERALDO, 2006) e a fase descontínua, denominada de reforço, geralmente, é mais rígida e mais resistente quando comparada a matriz (HANNA et al., 2005).

A matriz é o material que confere estrutura ao compósito (LIGOWSKI et al., 2015) e tem por finalidade atuar como um meio de transferência de carga para os reforços através do cisalhamento e proteger este reforço da abrasão mútua, danos e meio de degradação. Elas podem ser classificadas em três tipos: poliméricas, metálicas e cerâmicas (NETO, 2010). Os materiais de reforço são os que realçam propriedades mecânicas, eletromagnéticas ou químicas do material compósito como um todo.

Um dos métodos de obtenção de matérias compósitos é o processo de mistura por fusão (misturador por fusão ou extrusão). Basicamente, ele consiste numa conversão de matéria-prima apropriada em um determinado produto com produção de forma semi-contínua onde o material é forçado através de uma matriz adquirindo assim forma pré-determinada sob condições controladas. A extrusora é um dos equipamentos capazes de fornecer pressão contínua e uniforme ao material extrudado e também pode possuir várias zonas de aquecimento (LIGOWSKI et al., 2015).

### **3.11.1. Materiais compósitos poliméricos**

A necessidade de melhorar e/ou modificar o comportamento e/ou propriedades específicas de polímeros proporcionou o surgimento dos compósitos poliméricos (HANNA et al., 2005; LÍBANO & PACHECO, 2012). Eles são constituídos por uma matriz polimérica misturada a partículas (inorgânicas ou orgânicas), uniformemente distribuídas, denominadas cargas ou “fillers” (HANNA et al., 2005). Se a carga incorporada ao polímero for orgânica ela oferece vantagens como: baixa densidade, flexibilidade e facilidade de moldagem, se ela for inorgânica as vantagens, geralmente, são: altas resistências química e mecânica, e estabilidade térmica (LIBANO & PACHECO, 2012).

Em compósitos poliméricos, os polímeros mais utilizados são: os termoplásticos ou termorrígidos. A grande diferença entre os dois está relacionada ao aquecimento, termoplásticos, sujeitos à ação de calor, podem ser facilmente moldados várias vezes devido às suas características de se tornarem fluidos e depois com a diminuição da temperatura se solidificarem. Já os termorrígidos não se tornam fluidos porque em sua estrutura são encontradas ligações cruzadas entre as cadeias macromoleculares (REDIGHIERI, 2006).

### **3.11.2. Características de compósitos poliméricos**

Dependendo do reforço a ser utilizado, os compósitos poliméricos apresentam características peculiares que os fazem serem de fácil e econômica utilização nos diversos seguimentos industriais. Dentre elas temos:

- a) leveza - devido ao peso específico das resinas e das fibras, eles apresentam um baixo peso específico;
- b) resistência química - materiais com excepcional inércia química, permitindo sua utilização em ambientes agressivos quimicamente;
- c) durabilidade - eles são materiais de alta durabilidade devido a sua composição e ao crosslinking polimérico formado durante o processo de moldagem;
- d) facilidade de manutenção (NETO, 2010).

### **3.12. Materiais compósitos com propriedades adsorventes**

Ngah et al. (2011) relataram o uso de montmorilonita na formação de compósitos de quitosana para remoção do corante Vermelho do Congo. Eles mencionam o estudo dos efeitos de diferentes razões molares da quitosana e da montmorilonita. Eles descobriram que a razão molar entre a quitosana e a montmorilonita poderia influenciar o ambiente químico dos compostos e, portanto, as propriedades de adsorção. Um aumento na razão molar entre

quitosana e a montmorilonita aumenta a capacidade de adsorção de Vermelho do Congo até que a razão molar seja superior a 1:1, após o que a adsorção permanece quase constante. Há duas razões possíveis para este cenário. Em primeiro lugar este poderia ser devido ao balanceamento da carga negativa inicial da montmorillonita por quitosana o que aumentaria a capacidade de adsorção do corante Congo Vermelho. Em segundo lugar, pode ser causada pela montmorilonita estar saturada com a quantidade de quitosana intercalada

Silva et al (2011) estudaram a remoção de íons de Pb (II), utilizando um material híbrido de vermiculita com quitosana. A análise de BET revelou um aumento da área superficial de 1,8 para 21,6 m<sup>2</sup>/g e a análise por MEV mostrou um aumento da porosidade da vermiculita, após a modificação com quitosana. A capacidade de remoção dos íons Pb (II) pelo material híbrido foi, em média, de 88,4% para efluentes com concentrações na faixa de 20-200 mg/L e de 64,2% para concentrações em torno de 1000 mg/L. A capacidade de remoção do material híbrido foi superior em até 12,7%, quando comparada aos materiais de partida, em diferentes condições experimentais.

Vilakati et al (2012) estudaram a aplicabilidade de fibra lignocelulósica dispersa no copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA) para adsorver íons de Pb (II), Cr (III) e Cr (VI) em soluções aquosas. Estudos de adsorção revelaram que a adsorção de íons metálicos não só pode tomar lugar na superfície do adsorvente mas os íons podem também difundir-se no compósito. A adsorção dos íons metálicos foi estudada sob diferentes condições experimentais. A concentração de soluto, o pH e o tempo de contato foram usados para avaliar a capacidade de adsorção e a eficiência. A quantidade adsorvida aumentou para 7 mg/g, com o aumento da concentração de soluto, mas compromete a eficiência. A adsorção de equilíbrio foi atingido depois de 3 horas, quando a adsorção máxima do chumbo foi superior a 80%. O pH ótimo para a adsorção de Pb (II) e Cr (III) foi de 6,5, e um pH de 2,5 foi utilizado para a adsorção de Cr (VI). adsorção competitiva revelou o fim de adsorção ser: Pb (II) > Cr (VI) > Cr (III).

Kanwal et al. (2012) estudaram a adsorção de Cr (III) em solução aquosa por meio de compósitos de polianilina com casca de arroz e serragem de *Eucalyptus camaldulensis*. O efeito de várias condições operacionais como o tempo de agitação, o pH inicial, a massa de adsorvente, o tamanho de partícula de materiais compósitos e a temperatura foram estudados em conjunto. A adequação dos dados foi confirmada pelos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich. Os estudos termodinâmicos mostraram que a adsorção de Cr (III) sobre os materiais compósitos ocorreu espontaneamente. A casca de arroz e a serragem modificaram a morfologia da polianilina, impedindo a sua agregação e melhoraram a sua capacidade de adsorção.

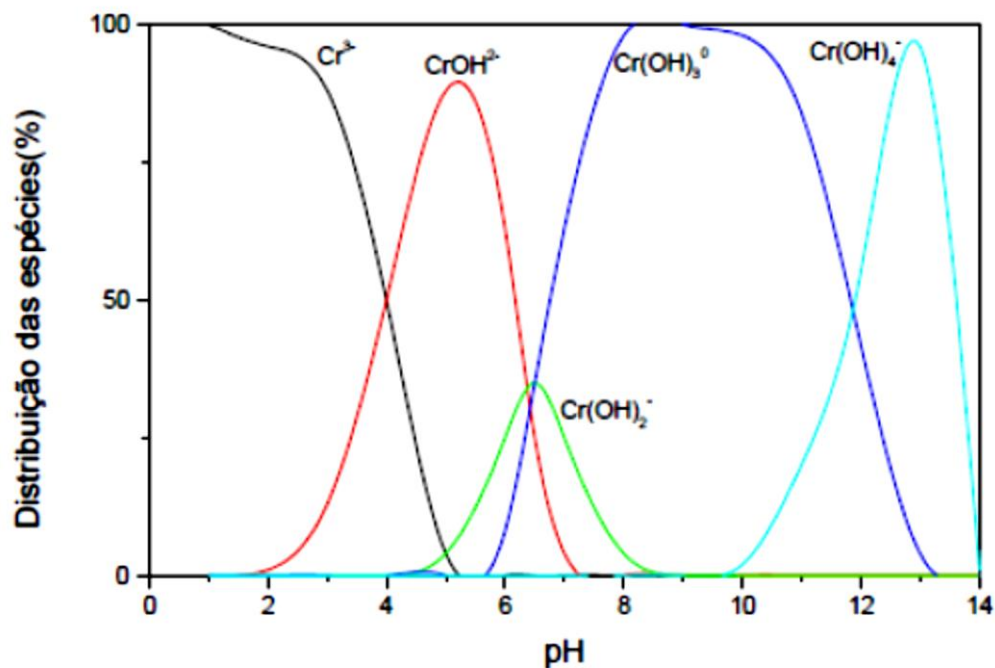
Wysard Junior (2013) desenvolveu compósitos porosos com propriedades adsorventes, a partir da mistura física de polietileno graftizado com anidrido maleico (PE-g-MA), fibra de coco (FC), quitosana (Q) e cloreto de sódio (NaCl) utilizado como agente porogênico, e avaliou a capacidade de adsorção desses novos compósitos porosos na remoção do íon metálico cromo (III), já que este, é um resíduo presente em grandes atividades industriais, como a galvanoplastia. Neste estudo 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.

### 3.13. Cromo

Encontrado em animais, gases vulcânicos, plantas, rochas, solo e pó, o elemento cromo é representado pelo símbolo Cr, apresentando peso atômico 52 e número atômico 24 (PINO, 2005). Ele é um metal cinza aço, com forma cristalina cúbica, sem odor e resistente a corrosão (SIGNINI & ARRUDA, 2010). Seus íons podem ser encontrados em diferentes estados de oxidação, sendo as mais usuais: o cromo elementar, cromo (III) e o cromo (VI). O cromo (0) e cromo (VI) são sintetizados em processos industriais, já o cromo (III) é encontrado naturalmente no ambiente (PINO, 2005). Suas formas mais estáveis são a trivalente e a hexavalente e, como consequência, são os mais presentes em efluentes aquáticos (BARONI et al., 2005; SIGNINI & ARRUDA, 2010).

O cromo (VI) é mais tóxico que o cromo (III) sendo produzido a partir de processos industriais. Ele é perigoso a saúde humana podendo provocar reações alérgicas, irritação na pele, dor de estômago e úlceras, problemas respiratórios, danos no fígado e rins, problemas com o sistema imunológico, câncer e até a morte (PINO, 2005; SOUZA et al., 2012).

Essencial para a vida humana em baixas concentrações, o cromo (III) é um micronutriente que participa de processos importantes no metabolismo de glicose, gorduras e proteínas (SIGNINI & ARRUDA, 2010). Sua falta pode ocasionar doenças cardiovasculares, transtornos de metabolismo e diabetes (PINO, 2005; MAGALHÃES & NEVES, 2011). A presença em excesso do mesmo no organismo provoca erupções cutâneas (PINO, 2005). Sobre o efeito de algumas bactérias ou pelo óxido de manganês presente no ambiente o Cr (III) pode ser oxidado a Cr (VI) (SOUZA et al., 2012). O cromo trivalente é dependente do pH estando presente na faixa de 4 a 8 (BARROS & SOUSA-AGUIAR, 2001). Em águas naturais as principais espécies encontradas são: Cr (III), Cr (OH)<sup>2+</sup>, Cr (OH)<sub>2</sub><sup>+2</sup> e Cr (OH)<sub>3</sub> (MIOR et al., 2013). A elevação do pH do meio diminui a sua solubilidade devido a união dos íons Cr (III) por meio de grupos de hidroxilas. Os íons se mantêm solúveis em pH acima de 5,5. A complexação por compostos orgânicos afeta a solubilidade do íon, fazendo com que este se mantenha solúvel com a elevação do pH acima de 5,5, enquanto em formas não complexadas esses compostos precipitam (BARROS & SOUSA-AGUIAR, 2001). A distribuição das espécies de cromo em função do pH é apresentada na Figura 11 (Wysard Junior, 2013).



**Figura 11.** Diagrama esquemático da distribuição das espécies de Cr (III) em função do pH da solução 11 (MALTEZ, 2003).

O desenvolvimento industrial acelerado contribuiu para que casos de contaminação por cromo fossem documentados desde a metade do século XX. Vários métodos de tratamento de cromo em efluentes são conhecidos dentre eles destacam-se se a precipitação química, a retenção em resinas de troca iônica, a adsorção em carvão ativado, a biossorção do cromo em cascas de arroz, a adsorção de cromo (VI) utilizando fibras de coco, entre outros (GIOVANNINI et al., 2007). Atualmente, os órgãos ambientais fiscalizam o descarte de efluentes contendo cromo. Segundo a legislação brasileira, através do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) em sua RESOLUÇÃO N° 430, DE 13 DE MAIO DE 2011 em sua Seção II, Art. 16, Subseção II, estabelece que o padrão de lançamento de efluentes para o Cr (III) e Cr (VI) seja de: 1,0 mg/L e 0,1 mg/L respectivamente.

## 4. OBJETIVO

Frente ao exposto na revisão bibliográfica este trabalho visou realizar um estudo da adsorção do metal cromo (III) por materiais compósitos poliméricos obtidos a partir da matriz polimérica de polietileno de baixa densidade reciclado (PEBDrec), utilizada como suporte dos materiais adsorventes, e da fibra de coco, em diferentes granulometrias, utilizada como material adsorvente. Esse estudo também visou a utilização de outros materiais adsorventes na composição dos materiais compósitos (quitosana e a argila) a fim de comparar os resultados experimentais. Os parâmetros estudados foram: a variação da concentração do material adsorvente, o tempo de adsorção e a composição do material adsorvente.

### 4.1. Objetivos específicos

Especificamente este projeto se propôs a:

- desenvolver novos materiais compósitos a partir da mistura por fusão, usando polietileno de baixa densidade reciclado (PEBDrec) como matriz polimérica, em proporções fixas, fibras de coco (FC), quitosana (Qui) e bentonita (B) como cargas adsorventes, com variação da granulometria da fibra de coco, proporção dos materiais adsorventes (FC, Qui e/ou B), 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, de acordo com a variação da granulometria da fibra de coco, proporção de quitosana na mistura e concentração de adsorvato cromo (III);
- validar as variáveis adotadas a partir do planejamento experimental realizado;
- analisar os corpos de prova que apresentaram os resultados mais relevantes através das análises de DRX, absorção de água.

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1. Materiais

Os materiais utilizados foram:

- Fibras de coco seca (FC) (mesocarpo) (Vitaplan Comércio de Produtos Agropecuários Ltda.);
- Quitosana comercial (Qui) (Polymar Ltda.); densidade 0,33 g/ml, granulometria de 80 mesh e grau de desacetilação 85%;
- Argila bentonita sódica natural Argel-T (B), fornecida pela empresa Bentonit Nordeste União SA;
- Polietileno de baixa densidade (PEBD) reciclado, fornecido pela Peterlu Industria e Comercio de Plásticos Ltda.;
- Cloreto de sódio – NaCl (B Herzog), P. A., densidade – 1,199g/mL (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 micro pérolas P.A. (Vetec Química Fina Ltda.), teor mínimo – 98%.

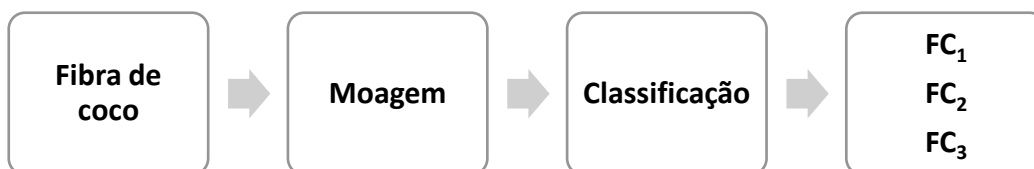
### 5.2. Equipamentos

Os equipamentos utilizados foram:

- Balança Mettler AE 50, sensibilidade de 0,0001 g; Laboratório de Tecnologia de Polímeros/Departamento de Engenharia Química (UFRRJ);
- Difratômetro de raio-x, RIGAKU, modelo MINI FLEX II; Laboratório de Catálise/Departamento de Engenharia Química (UFRRJ);
- Grupo de peneiras de análise granulométrica (mesh/Tyler), marca Laboratory Test Sieve; Laboratório de Engenharia Química/Departamento de Engenharia Química (UFRRJ);
- Moinho de facas, Laboratório de Engenharia Química, Laboratório de Engenharia Química/Departamento de Engenharia Química (UFRRJ);
- Molde em aço inox em formato redondo, Laboratório de Engenharia Química/Departamento de Engenharia Química (UFRRJ);
- Prensa hidráulica com aquecimento, marca SOLAB, modelo SL-11, Laboratório de Tecnologia de Polímeros/Departamento de Engenharia Química (UFRRJ);
- Reômetro de torque, marca Themo Scientific, modelo PolyLab QC, com rotores roller e composto de software PolyLab QC, Laboratório de Tecnologia de Polímeros/Departamento de Engenharia Química (UFRRJ);
- pHmetro, marca HANNA, modelo HI8514; Laboratório de Tecnologia de Polímeros/Departamento de Engenharia Química (UFRRJ);
- Estufa com controlador de temperatura de 0 a 200 °C, marca FANEM, modelo 002CB; Laboratório de Catálise/Departamento de Engenharia Química (UFRRJ);
- Condutivímetro de Bancada Tecnopon MCA 150, Laboratório de Tecnologia de Polímeros/Departamento de Engenharia Química (UFRRJ);

### 5.3. Preparo da fibra de coco

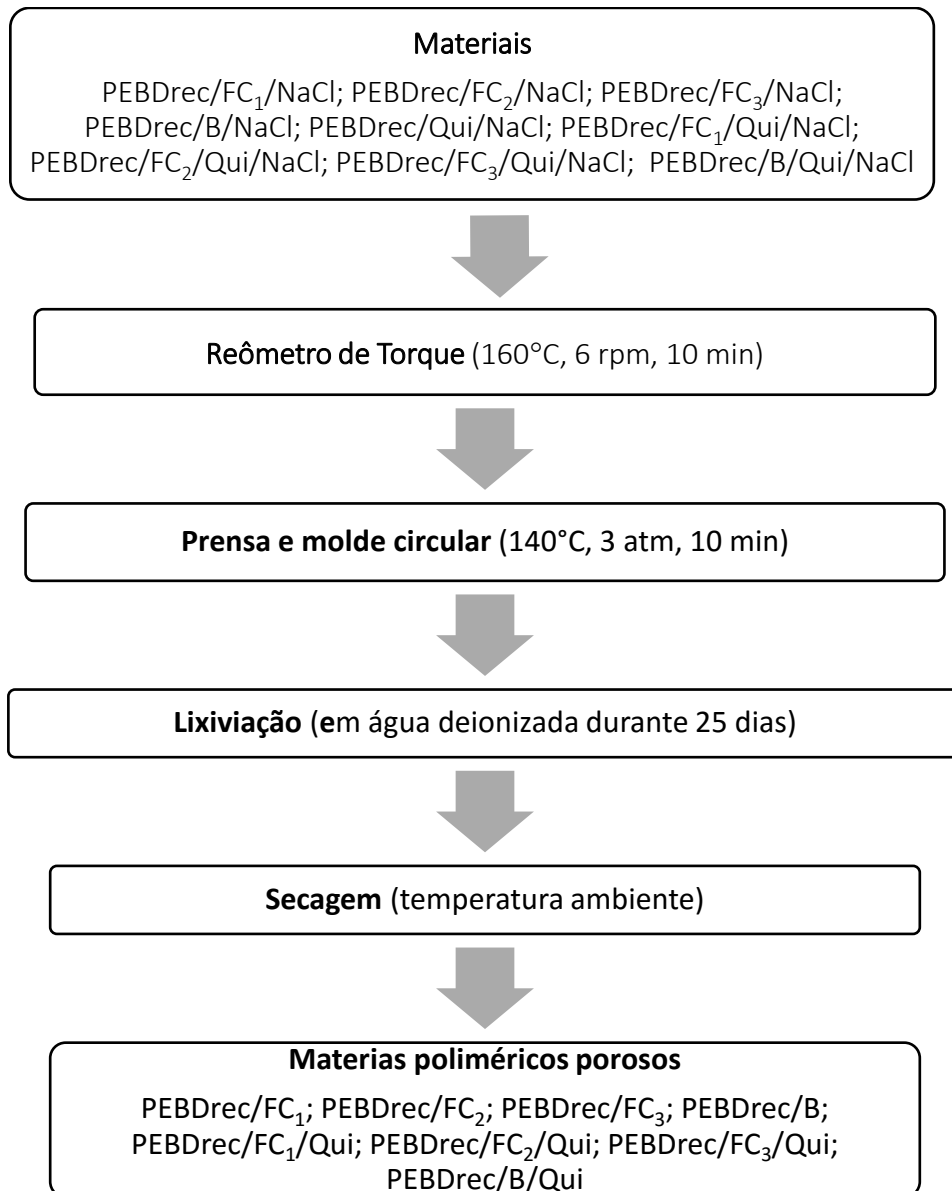
Com a finalidade de reduzir a granulometria do material bioissorvente (ROCHA et al, 2012; OLIVEIRA, 2013) e estudar a capacidade de adsorção em diferentes granulometrias, a fibra de coco seca foi moída em um moinho de facas. O material resultante foi classificado por um sistema de peneiras com vibração em 3 faixas granulométricas, sendo nomeadas de: FC<sub>1</sub> (0,354-0,297 mm), FC<sub>2</sub> (0,25-0,177 mm) e FC<sub>3</sub> (0,149-0,125 mm). As Figuras 12 apresenta o esquema seguido na classificação das fibras de coco (FC).



**Figura 12.** Fluxograma do processo de classificação da fibra de coco.

### 5.4. Preparo dos compósitos poliméricos

Na obtenção dos compósitos poliméricos utilizou-se como matriz polimérica o polietileno de baixa densidade reciclado (PEBDrec), materiais adsorventes: a quitosana (Qui) (SILVA et al., 2014), a fibra de coco (BEDIN, 2014; OLIVEIRA et al., 2010) em diferentes granulometrias (FC<sub>1</sub>, FC<sub>2</sub>, FC<sub>3</sub>) e a bentonita (B) (ALVES, 2008; SILVA et al., 2013). A adição de cloreto de sódio foi fixada em 20% da massa total da mistura, tendo como finalidade o aumento da porosidade dos compósitos (WYSARD JUNIOR, 2013; BEZERRA, 2015). A Figura 13 apresenta um esquema do processamento dos materiais compósitos.



**Figura 13.** Processo de formação dos compósitos.

### 5.5. Esquema do preparo dos materiais de PEBDrec/fibra de coco (PEBDrec/FC<sub>i</sub>), de PEBDrec/bentonita (PEBDrec/B) e de PEBDrec/quitosana (PEBDrec/Qui)

Com o intuito de avaliar uma maior capacidade adsorptiva dos materiais de PEBD/fibra de coco (PEBD/FC<sub>i</sub>), de PEBD/bentonita (PEBD/B) e de PEBD/quitosana (PEBD/Qui), variou-se a composição dessas misturas em duas quantidades 40/60% em massa (WYSARD JUNIOR, 2013) e 50/50% em massa. O sal (NaCl) foi adicionado em uma proporção de 20% da massa total fixada em 40 g. A Tabela 1 apresenta os valores utilizados, tendo sido calculados a partir da Equação 1.

$$M = M_{PEBDrec} + M_i + M_s \quad (i = FC_1, FC_2, FC_3, Qui, B) \quad \text{Equação (1)}$$

Onde, M é a massa total da mistura, M<sub>PEBD</sub> a massa de PEBD, M<sub>s</sub> a massa do sal e M<sub>i</sub> a massa do material adsorvente, sendo i correspondendo: a quitosana, a bentonita ou as diferentes granulometrias da fibra de coco (FC<sub>1</sub>, FC<sub>2</sub> ou FC<sub>3</sub>).



**Tabela 1.** Composição das misturas.

Pastilhas	PEBDrec (g)	Fibra de coco (FC <sub>i</sub> ) (g)	Quitosana (Qui) (g)	Bentonita (B) (g)	NaCl (g)	Massa total (g)	
<b>40/60% massa 20% NaCl</b>	PEBDrec/FC <sub>1</sub>	12,8	19,2	-	-	8	40
	PEBDrec/FC <sub>2</sub>	12,8	19,2	-	-	8	40
	PEBDrec/FC <sub>3</sub>	12,8	19,2	-	-	8	40
	PEBDrec/B	12,8	-	-	19,2	8	40
	PEBDrec/Q	12,8	-	19,2	-	8	40
<b>50/50% massa 20% NaCl</b>	PEBDrec/FC <sub>1</sub>	16	16	-	-	8	40
	PEBDrec/FC <sub>2</sub>	16	16	-	-	8	40
	PEBDrec/FC <sub>3</sub>	16	16	-	-	8	40
	PEBDrec/B	16	-	-	16	8	40
	PEBDrec/Q	16	-	16	-	8	40

Os materiais foram adicionados no misturador torque Themo Scientyfic, tendo as seguintes condições experimentais: temperatura de 160°C, rotação de 6 rpm durante 10 minutos. No preparo do material de PEBD/Qui, seguindo a literatura de Wysard Junior (2013), a quitosana foi adicionada 5 minutos após o tempo inicial de mistura.

Os materiais compósitos PEBDrec/FC<sub>i</sub>/Qui ou PEBDrec/B/Qui foram preparados, a partir da fusão da matriz polimérica do polietileno de baixa densidade reciclado (PEBDrec) com a fibra de coco em diferentes granulometrias, e a quitosana ou com a bentonita e a quitosana no misturador torque Themo Scientyfic, tendo as seguintes condições experimentais: temperatura de 160°C, rotação de 6 rpm e tempo de mistura de 10 minutos. No compósito de PEBDrec/bentonita/quitosana, a quitosana foi adicionada 5 minutos após o início da mistura (WYSARD JUNIOR, 2013). A composição destas misturas foi fixada em 50/25/25% em massa e o sal (NaCl) foi adicionada na proporção de 20% da massa total. O cálculo da proporção destes compósitos foi através da Equação 2 e a Tabela 2 apresenta a composição destas misturas.

$$M = M_{PEBD} + M_Q + M_i + M_s \quad (i=FC_1, FC_2, FC_3, B) \quad \text{Equação (2)}$$

Onde, M é a massa total da mistura, M<sub>PEBD</sub> a massa de PEBDrec, M<sub>s</sub> a massa do sal, M<sub>Q</sub> a massa de quitosana e M<sub>i</sub> a massa do material adsorvente, sendo i correspondendo: a bentonita ou as diferentes granulometrias da fibra de coco (FC<sub>1</sub>, FC<sub>2</sub> ou FC<sub>3</sub>).

**Tabela 2.** Composição das misturas de 50/25/25% massa.

Pastilhas	PEBDrec (g)	Fibra de coco (g)	Quitosana (g)	Bentonita (g)	NaCl (g)	Massa total (g)	
50/25/25% massa 20% NaCl	PEBD/FC <sub>1</sub> /Qui	16	8	8	-	8	40
	PEBD/FC <sub>2</sub> /Qui	16	8	8	-	8	40
	PEBD/FC <sub>3</sub> /Qui	16	8	8	-	8	40
	PEBD/B/Qui	16	-	8	8	8	40

### 5.6. Prensagem, moldagem e lixiviação dos compósitos de PEBDrec/FC, PEBDrec/B, PEBDrec/Qui, PEBDrec/FC/Qui e PEBDrec/B/Qui

Os materiais provenientes da mistura no misturador de torque (PEBDrec/FC<sub>1</sub>/NaCl, PEBDrec/FC<sub>2</sub>/NaCl, PEBDrec/FC<sub>3</sub>/NaCl, PEBDrec/B/NaCl, PEBDrec/Qui/NaCl, PEBDrec/FC<sub>1</sub>/Qui/NaCl, PEBDrec/FC<sub>2</sub>/Qui/NaCl, PEBDrec/FC<sub>3</sub>/Qui/NaCl e PEBDrec/B/Qui/NaCl) foram prensados, durante 10 minutos, em uma prensa hidráulica (marca SOLAB, modelo SL11), a uma temperatura igual a 140°C e pressão de 3 atm. O material prensado apresentou o formato de placas com espessura variando de 1,0 a 3,0 mm. Essas placas foram cortadas por um molde circular de cobre com 1½ polegadas.

No intuito de formar poros nas pastilhas foi realizado o processo de lixiviação do sal (NaCl) em água deionizada, com a solubilização dos cristais do cloreto de sódio (WYSARD JUNIOR, 2013). Cada pastilha foi imersa em 50 mL de água deionizada, com a troca da água deionizada a cada 24 horas. A lixiviação teve duração de 25 dias e o tempo de lixiviação foi determinado através do desaparecimento do pico de NaCl nos resultados de difração de raios-x.

### 5.7. Planejamento experimental

O planejamento experimental é um conjunto de ensaios e critérios científicos e estatísticos, muito utilizado na determinação das variáveis que exercem influência no desempenho de determinado processo. Dentre seus principais objetivos destacam-se: a maior precisão estatística na resposta, o menor custo, uma redução do tempo de processo e melhoria no rendimento do processo (GOUVEIA et al., 2002; CALADO & MONTGOMERY, 2003).

Dentre as técnicas de planejamento experimental, o planejamento fatorial é um dos mais indicados quando se deseja estudar os efeitos de duas ou mais variáveis independentes. Esse planejamento permite investigar todas as combinações dos níveis de cada variável (CALADO & MONTGOMERY, 2003; MARINHO et al., 2005; CUNICO et al., 2008).

A análise de variância (ANOVA) é utilizada para testar e avaliar as diferenças significativas entre médias através da análise de suas variâncias. Na análise de variância são testadas duas hipóteses: H<sub>0</sub> (hipótese nula) e H<sub>1</sub> (hipótese alternativa). A hipótese nula H<sub>0</sub> sempre assume que não há mudança na resposta, qualquer que seja a modificação imposta sobre o processo estudado. A hipótese alternativa H<sub>1</sub>, ao contrário de H<sub>0</sub>, afirma que há alteração na resposta devido à modificação nas variáveis independentes (TAKESHITA, 2010; BONI, 2012).

Se o p-valor (p) calculado para a variável for menor que 0,05, rejeita-se a hipótese nula (H<sub>0</sub>) e assume-se a hipótese alternativa. Se o p calculado pela ANOVA para a variável for maior que 0,05, se aceita a hipótese nula (H<sub>0</sub>) e rejeita-se a alternativa, assumindo que não há

diferença significativa entre as respostas obtidas com a modificação dos fatores (ANJOS, 2005; EISENLOHR, 2009; TAKESHITA, 2010; BONI, 2012).

Além do valor  $p$ , utiliza-se para a escolha da hipótese a ser assumida como verdadeira, o valor do teste  $F$ . A partir de tabelas que fornecem esses valores, de acordo com o grau de liberdade dos resíduos e dos fatores, compara-se o valor  $F$  calculado pela análise de variância e o tabelado. Se o  $F$  calculado for menor que o  $F$  tabelado, a hipótese nula é assumida, se o contrário for encontrado, rejeita-se a hipótese nula e assume-se a hipótese alternativa.

Se  $F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$ , rejeitar  $H_0$ . Neste caso dizemos que existem diferenças estatisticamente significativas entre as médias.

Se  $F_{\text{calc}} < F_{\text{tab}}$ , não rejeitar  $H_0$ . Quando isso ocorre, dizemos que não existem evidências estatísticas de que as médias sejam diferentes (ANJOS, 2005; EISENLOHR, 2009; TAKESHITA, 2010; BONI, 2012).

Neste trabalho utilizou-se os planejamentos fatoriais  $2^k$ , tendo como variável dependente a adsorção de  $\text{Cr (III)}$ .

### 5.7.1. Planejamentos experimentais utilizados nas análises de adsorção de cromo (III)

Foram realizados três planejamentos para investigar a significância das variáveis independentes: granulometria da fibra de coco ( $\text{FC}_1$ ,  $\text{FC}_2$ ,  $\text{FC}_3$ ); os diferentes materiais adsorventes utilizados nas composições das pastilhas (PEBDrec com fibra de coco - PEBDrec/FC, PEBDrec com bentonita - PEBDrec/B e PEBDrec com quitosana - PEBDrec/Qui); as composições dos materiais compósitos adsorventes de (50/50% e 40/60%), as concentrações da solução contendo o adsorvato cromo (III) (100, 150 e 200  $\text{mg.L}^{-1}$ ) e o tempo de adsorção (1,0; 2,0 e 3,0 horas).

Esses planejamentos foram realizados através das respostas analíticas (sorção) dos ensaios obtidos e do software Statistica 5.0 objetivando identificar 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.

#### 5.7.1.1. Planejamento experimental utilizado na análise da variação de granulometria da fibra de coco (FC) e a composição das pastilhas de PEBDrec/FC

O planejamento das diferentes granulometrias e composições das pastilhas de compósitos de PEBDrec com fibras de coco foi do tipo fatorial  $2^k$ . As diferentes granulometrias foram analisadas em 2 níveis (máximo e mínimo) e um ponto central, e a composição foi analisada em 2 níveis (máximo e mínimo), totalizando seis ensaios. Esse planejamento teve o intuito de avaliar o efeito da proporção de fibra de coco presente nos materiais compósitos (% g) e da granulometria da fibra ( $\text{FC}_1$ ,  $\text{FC}_2$ ,  $\text{FC}_3$ ) no processo de adsorção de cromo (III). A exemplificação desse experimento encontra-se: nas Tabelas 3 e 4.

**Tabela 3.** Níveis do planejamento

Níveis	-1	0	1
Granulometria da FC ( $\text{FC}_1$ - 42-48 mesh, $\text{FC}_2$ - 60-80 mesh e $\text{FC}_3$ - 100-120 mesh)	$\text{FC}_3$	$\text{FC}_2$	$\text{FC}_1$
Composição das pastilhas (PEBDrec/ $\text{FC}_1$ ; PEBDrec/ $\text{FC}_2$ ; PEBDrec/ $\text{FC}_3$ )	50/50%		40/60%

**Tabela 4.** Planejamento fatorial.

Ensaio	Granulometria da FC (mesh)	Composição das pastilhas (% g)
1	-1	-1
2	0	-1
3	1	-1
4	-1	1
5	0	1
6	1	1

**5.7.1.2. Planejamento experimental utilizado na análise da variação da composição da pastilha de PEBDrec/FC<sub>3</sub> (menor granulometria), em relação à concentração da solução contendo o adsorvato (cromo III) e do tempo de adsorção**

O planejamento fatorial 2<sup>k</sup> foi utilizado para as pastilhas dos compósitos de PEBDrec/FC<sub>3</sub>. Nele foram analisadas as interações entre as concentrações de adsorvato (100 mg. L<sup>-1</sup>, 150 mg. L<sup>-1</sup> e 200 mg. L<sup>-1</sup>), tempo de exposição das pastilhas no adsorvato (1, 2 e 3 horas) e composição dos materiais compósitos de PEBDrec/FC<sub>3</sub> (50/50% e 40/60%). Na concentração de adsorvato e tempo de exposição foram utilizados em 2 níveis (máximo e mínimo) e um ponto central, porém para a composição dos materiais utilizou-se 2 níveis (máximo e mínimo), totalizando 18 ensaios, com o intuito de avaliar o efeito dessas variáveis no processo de adsorção de cromo (III). A exemplificação desse experimento encontra-se: nas Tabelas 5 e 6.

**Tabela 5.** Níveis do planejamento.

Níveis	-1	0	1
Concentração de adsorvato (mg. g <sup>-1</sup> )	100	150	200
Tempo (h)	1	2	3
Composição dos materiais (% g)	50/50%		40/60%

**Tabela 6.** Planejamento fatorial.

Ensaio	Concentração de adsorvato (mg. L <sup>-1</sup> )	Tempo (h)	Composição do material (%)
1	-1	-1	-1
2	0	-1	-1
3	1	-1	-1
4	-1	0	-1
5	0	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	1	-1
8	0	1	-1
9	1	1	-1
10	-1	-1	1
11	0	-1	1
12	1	-1	1
13	-1	0	1
14	0	0	1
15	1	0	1
16	-1	1	1
17	0	1	1
18	1	1	1

**5.7.1.3. Planejamento experimental utilizado na análise da variação dos materiais adsorventes na composição das pastilhas: PEBDrec/FC3 (menor granulometria), (PEBDrec/B) e (PEBDrec/Qui), da composição das pastilhas e do tempo de adsorção**

O planejamento fatorial 2<sup>k</sup> foi utilizado para as pastilhas dos compósitos de PEBDrec/fibra de coco de menor granulometria (PEBDrec/FC<sub>3</sub>), FC<sub>3</sub>PEBDrec/quitosana (PEBDrec/Qui) e PEBDrec/bentonita (PEBDrec/B). Nele foram analisadas as interações entre cada composição dos materiais (50/50% e 40/60%) e cada material adsorvente (fibra de coco menor granulometria – FC<sub>3</sub>, quitosana - Qui e bentonita - B) e do tempo de exposição das pastilhas ao adsorvato (1 e 2 horas). Para a composição do material e tempo de exposição foram utilizados 2 níveis (máximo e mínimo) e para a análise dos materiais adsorventes (quitosana, bentonita e fibra de coco 3) foram utilizados 2 níveis (máximo e mínimo) e um ponto central, totalizando 12 ensaios, com o intuito de avaliar o efeito dessas variáveis no processo de adsorção de cromo (III). A exemplificação desse experimento encontra-se: nas Tabelas 7 e 8.

**Tabela 7.** Níveis do planejamento.

Níveis	-1	0	1
Material adsorvente	Bentonita	Quitosana	FC <sub>3</sub>
Tempo (h)	1		2
Composição dos materiais (% g)	50/50%		40/60%

**Tabela 8.** Planejamento fatorial.

Ensaio	Material	Tempo (h)	Composição do material (%)
1	-1	-1	-1
2	0	-1	-1
3	1	-1	-1
4	-1	1	-1
5	0	1	-1
6	1	1	-1
7	-1	-1	1
8	0	-1	1
9	1	-1	1
10	-1	1	1
11	0	1	1
12	1	1	1

### 5.8. Análise de adsorção de íons de Cr (III) pelos compósitos de PEBDrec/FC, PEBDrec/B, PEBDrec/Qui, PEBDrec/FC/Qui e PEBDrec/B/Qui

As soluções adsorptivas com íons de Cr (III) foram preparadas a partir de uma solução de nitrato de cromo monohidratado. No intuito de avaliar a capacidade adsorptiva das pastilhas porosas em diferentes concentrações de adsorvato foram preparadas soluções de 100 mg. L<sup>-1</sup>, 150 mg. L<sup>-1</sup> e 200 mg. L<sup>-1</sup> (PINO, 2005). O pH dessas soluções foi ajustado a partir de soluções padrões de HCl/KCl e NaCl/KCl, força iônica constante e igual a 1M. Seguindo a metodologia adotada por Pino (2005) e Wysard Junior (2013), o pH dessas soluções foi fixado em 6,9.

A capacidade de adsorção de íons de Cr (III) foi avaliada por condutividade em triplicata e por absorção atômica, primeiramente utilizando a pastilha de polietileno reciclado e fibras de coco de menor granulometria (PEBD/FC<sub>3</sub>) (WYSARD JUNIOR, 2013) e como variáveis independentes a variação da concentração do adsorvato (100 mg. L<sup>-1</sup>, 150 mg. L<sup>-1</sup> e 200 mg. L<sup>-1</sup>) e o tempo de adsorção (1:00 h, 2:00 h e 3:00 h) (PINO, 2005; WYSARD JUNIOR, 2013), além da variação na composição (40/60% e 50/50%). As outras pastilhas contendo fibra de coco (PEBDrec/FC<sub>1</sub> e PEBDrec/FC<sub>2</sub>), bentonita (PEBDrec/B) e quitosana (PEBDrec/Qui) nas composições de 40/60% e 50/50%, além dos compósitos de PEBDrec/FC<sub>1</sub>/Qui, PEBDrec/FC<sub>2</sub>/Qui, PEBDrec/FC<sub>3</sub>/Qui, PEBDrec/B/Qui, na composição de 50/25/25% foram avaliados na concentração de adsorvato de 200 mg. L<sup>-1</sup> e o tempo de adsorção de 1:00 e/ou 2:00 horas. Cada foi imersa separadamente em 100 mL de solução adsorptiva contendo Cr (III).

Para a determinação do teor real de cromo (III) adsorvido foi realizada a espectrometria de absorção atômica. A técnica de espectrometria de absorção atômica permite determinar e quantificar uma grande variedade de elementos. Esta análise é baseada no princípio de que os átomos livres em estado estável absorvem luz em comprimento de onda específico para cada elemento (PINO, 2005; BORGES et al., 2005). Seguindo a literatura de Dal Piva et al. (2011), a capacidade de adsorção do adsorvente foi determinada através da Equação (3).

$$Q = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V \quad \text{Equação (3)}$$

Onde: C<sub>0</sub> e C<sub>e</sub> são as concentrações iniciais e de equilíbrio em mg. L<sup>-1</sup>, V é o volume da solução contendo o adsorvato, em mililitros e m é a massa do adsorvente (massa seca) em gramas.

A remoção (%) é calculada a partir da Equação 4 (SAQUETO et al., 2010; LUCENA et al., 2015).

$$\text{Remoção (\%)} = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \cdot 100 \quad \text{Equação (4)}$$

### **5.9. Avaliação da remoção de Cr (III) pelas pastilhas de PEBDrec/FC, PEBDrec/B, PEBDrec/Qui, PEBDrec/FC/Qui e PEBDrec/B/Qui, utilizando a análise de condutividade da solução residual**

No intuito de predizer um modelo de remoção de cromo (III) em relação a concentração inicial de adsorvato e o tempo de adsorção, foi utilizada a análise das soluções residuais por condutividade. A condutividade se caracteriza como a medida de resistência da passagem de corrente elétrica entre os eletrodos, submetidos a uma solução contendo solutos iônicos (cátions e ânions) (BRANDÃO & LIMA, 2002; MOTA et al., 2006).

Neste trabalho as pastilhas dos compósitos de PEBDrec/FC, PEBDrec/B, PEBDrec/Qui, PEBDrec/FC/Qui e PEBDrec/B/Qui foram expostas individualmente em 100 mL de soluções de cromo (III) de: 100 mg. L<sup>-1</sup>; 150 mg. L<sup>-1</sup> e 200 mg. L<sup>-1</sup> e mediu-se a condutividade nos tempos de 1 h; 2h; e 3h. Essa avaliação foi realizada em triplicata. Os resultados foram plotados em um gráfico de concentração de adsorvato vs condutividade elétrica na intenção de avaliar um modelo de concentração de solução residual em função da condutividade.

### **5.10. Caracterização dos materiais puros e dos compósitos de PEBDrec/FC, PEBDrec/B, PEBDrec/Qui, PEBDrec/FC/Qui e PEBDrec/B/Qui**

Os materiais puros (PEBDrec, fibra de coco, quitosana e bentonita) e os compósitos utilizados como materiais adsorventes foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios-x (DRX) e pelo potencial hidrogeniônico no ponto de carga zero (pH<sub>zpc</sub>). Além dessas técnicas foram realizadas as análises de absorção de água. As técnicas utilizadas nesse trabalho estão descritas a seguir juntamente com suas respectivas condições.

#### **5.10.1. Difração de raios-X (DRX)**

A técnica de difração de raios-X permitiu identificar as fases cristalinas e determinar o grau de cristalinidade dos materiais (CALDEIRA, 2013) sendo uma ferramenta muito utilizada na caracterização dos materiais compósitos adsorventes. Nesse trabalho, os difratogramas foram obtidos usando o método de pó (quitosana, bentonita e fibra de coco) e a análise das pastilhas dos materiais compósitos adsorventes. Foi utilizado um difratômetro RIGAKU, com radiação K $\alpha$  de cobre, método contínuo, a 30 kV e 15 mA. A varredura foi feita a 0,2° (2 $\theta$ ) por minuto com ângulo inicial de 10° e final de 40° (2 $\theta$ ).

O grau de cristalinidade (X<sub>c</sub>) das amostras foi calculado 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 5 (MUCCILLO, 2009; SALMORIA et al., 2008; SANDER, 2010). Foi utilizado o programa Origin®, versão 6,0 para elaboração das curvas e cálculo das integrais. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Catálise/DEQ/UFRRJ.

$$X_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \cdot 100 \quad \text{Equação (5)}$$

Onde: A<sub>c</sub> representa a soma das áreas dos picos cristalinos e A<sub>a</sub> corresponde à área do halo amorfo.

### 5.10.2. Potencial hidrogeniônico no ponto de carga zero (pH<sub>zpc</sub>)

O potencial hidrogeniônico (pH) tem demonstrado ser uma variável de grande importância em muitos mecanismos de adsorção, uma vez que pode afetar as cargas superficiais do adsorvente e a estrutura do adsorvato. Ao pH em que a superfície do adsorvente possui carga neutra denominamos de pH de ponto de carga zero (pH<sub>zpc</sub>). Dentro desse contexto, em pH maiores que o pH<sub>zpc</sub> ocorre o favorecimento de cargas positivas em qualquer adsorvente enquanto que a adsorção de cargas negativas será favorecida para operação abaixo do pH<sub>zpc</sub> (CARPINÉ, 2011; OLIVEIRA NETO et al., 2013; SILVA, 2015).

Na determinação de pH<sub>zpc</sub> dos materiais compósitos foram utilizadas onze diferentes condições de pH inicial (variando de 1 a 12). O experimento consistiu no preparo de uma solução que foi ajustada a partir de uma solução padrão (HCl/KCl e NaOH/KCl, força iônica constante igual a 1M). Cada pastilha de compósito foi posta, individualmente, em diferentes bécheres contendo 100 mL da solução por 24 horas. Após 24 horas, os valores finais de pH foram obtidos, resultando em um gráfico da variação de pH (pH final- pH inicial) em função do pH inicial. O ponto que valor de pH em que a curva intercepta o eixo do pH inicial (valor nulo de variação de pH) corresponde ao valor do ponto de carga zero.

### 5.10.3. Absorção de água

As amostras foram submetidas a desidratação forçada em estufa a 100°C por 60 minutos visando obter uma massa constante. Os ensaios de absorção foram executados de acordo com a norma ASTM D570 (2010). Neste ensaio, as amostras previamente secas e com massa constante, foram colocadas em contato com a água deionizada durante 24 horas a temperatura ambiente. Após 24h as amostras foram novamente pesadas. O percentual de variação de massa foi medido de acordo com a Equação 6.

$$\% \text{ Absorção de água} = \frac{P_u - P_s}{P_s} \quad \text{Equação (6)}$$

Onde: P<sub>u</sub> correspondente ao peso da massa úmida e P<sub>s</sub> correspondente ao peso da massa seca.



## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

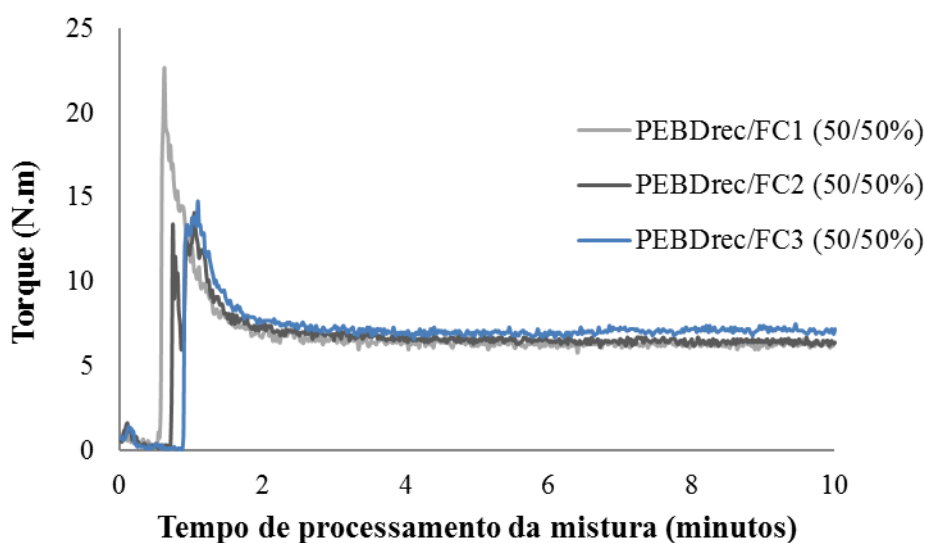
### 6.1. Caracterização dos materiais puros PEBDrec, fibra de coco, bentonita e quitosana e dos materiais compósitos adsorventes de PEBDrec/FC, PEBDrec/B, PEBDrec/Qui, PEBDrec/FC/Qui e PEBDrec/B/Qui

Os materiais puros e os materiais compósitos adsorventes foram caracterizados por curvas de torque vs tempo, difração de raios-X (DRX), potencial hidrogeniônico no ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{zpc}}$ ) e absorção de água.

#### 6.1.1. Curvas de torque vs tempo dos materiais compósitos adsorventes de PEBDrec/FC, PEBDrec/B, PEBDrec/Qui, PEBDrec/FC/Qui e PEBDrec/B/Qui

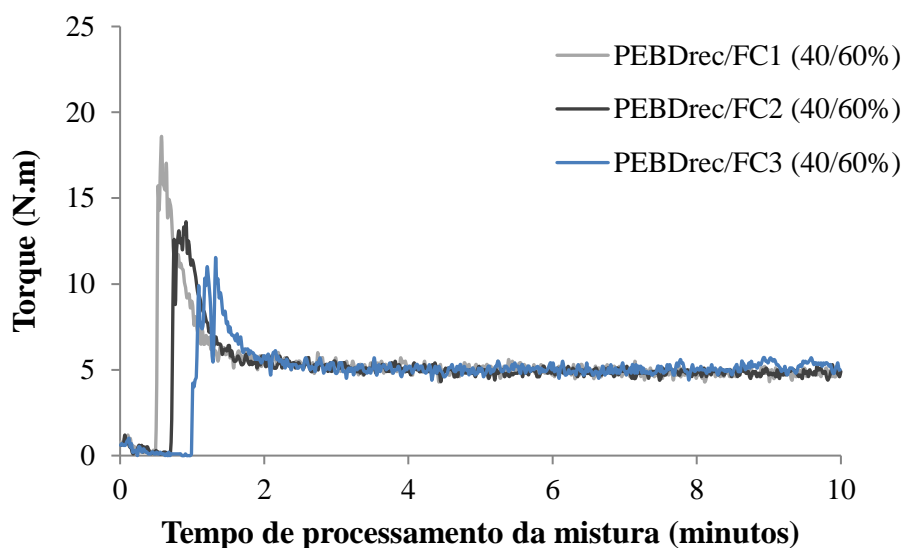
No processo de mistura dos diferentes materiais no misturador Thermo Scientific, modelo PolyLab QC foram coletados os dados de torque em função do tempo. Através de software acoplado ao misturador, foram obtidos gráficos que estão representados nas Figuras 14 a 18 permitindo uma avaliação do processo de mistura.

A Figura 14 apresenta as curvas referentes aos materiais compósitos de polietileno com fibra de coco (PEBDrec/FC) em diferentes granulometrias ( $\text{FC}_1$ ,  $\text{FC}_2$  e  $\text{FC}_3$ ), na proporção 50/50%. As curvas (Figura 14) mostram que as fibras de coco de menor granulometria ( $\text{FC}_3$ ), nos 2 minutos iniciais, causaram um ligeiro aumento do valor do torque muito provavelmente devido a melhor dispersão (homogeneidade) da amostra.



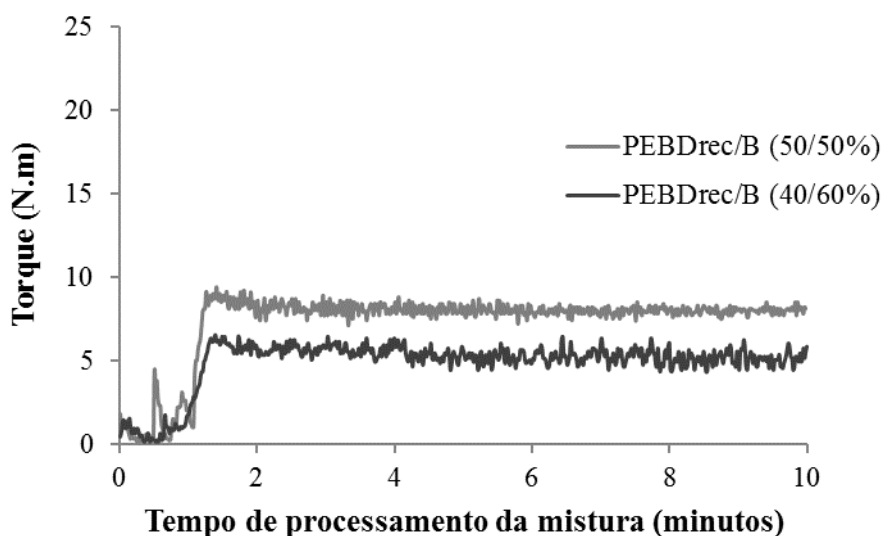
**Figura 14.** Curvas de torque dos materiais compósitos de PEBDrec/FC (50/50%).

A Figura 15 mostra que o aumento da proporção da fibra de coco (60% em peso) nas misturas não alterou os valores do torque, quando comparadas as diferentes granulometrias, levando a conclusão que o aumento da composição é mais significativo do que a granulometria da fibra, para esse material compósito. Na proporção de 40/60% (Figura 15) foram observadas menores flutuações com relação ao torque no que diz respeito a comparação entre as diferentes granulometrias.



**Figura 15.** Curvas de torque dos materiais compósitos de PEBDrec/FC (40/60%).

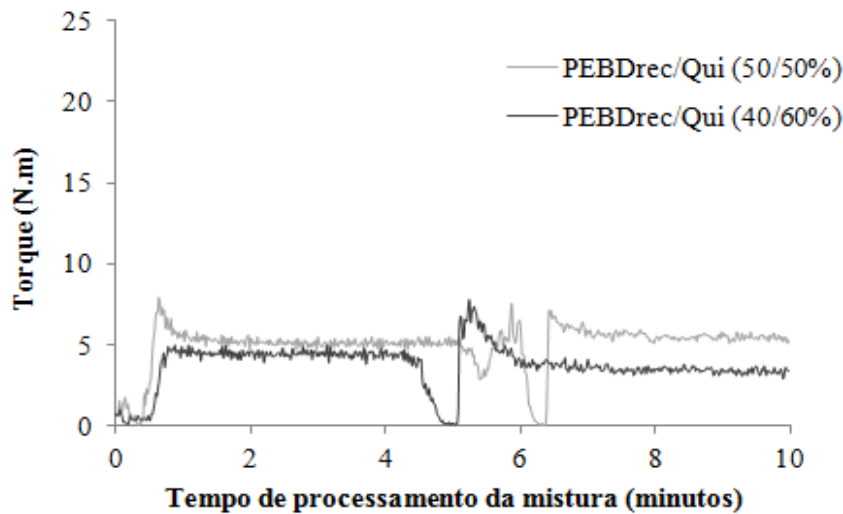
Na Figura 16 observa-se que a curva de torque da mistura PEBDrec/B (50/50%) apresenta um valor de torque semelhante aos valores de toque das misturas de PEBDrec/FC (Figura 14), na mesma composição. Também para as misturas contendo a argila bentonita, o aumento da proporção de bentonita diminuiu os valores de torque.



**Figura 16.** Curvas de torque dos materiais compósitos de PEBDrec/B (50/50 e 40/60%).

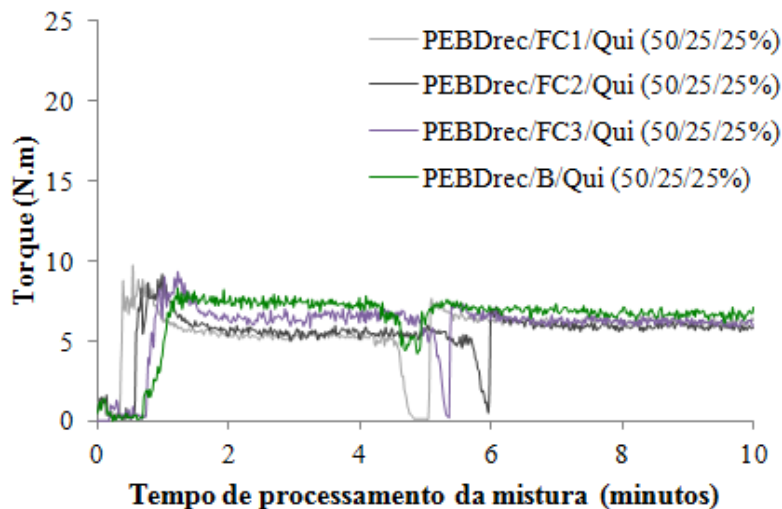
Nas misturas de PEBDrec/Qui (Figura 17) a proporção 50/50% apresenta maiores valores de torque, o aumento da proporção da quitosana diminuiu o torque da mistura. Em torno de 5 minutos, nota-se a diminuição do torque correspondente a adição da quitosana nas misturas. Também pode ser observado que o torque, após a adição da quitosana permaneceu constante logo após o término da sua adição (em torno de 7 minutos).

Esses comportamentos semelhantes levam à conclusão de que existe um limite na composição das misturas de PEBDrec com fibra de coco, bentonita e quitosana para que os materiais usados como adsorventes atuem como carga de reforço.



**Figura 17.** Curvas de torque dos materiais compósitos de PEBDrec/Q (50/50 e 40/60%).

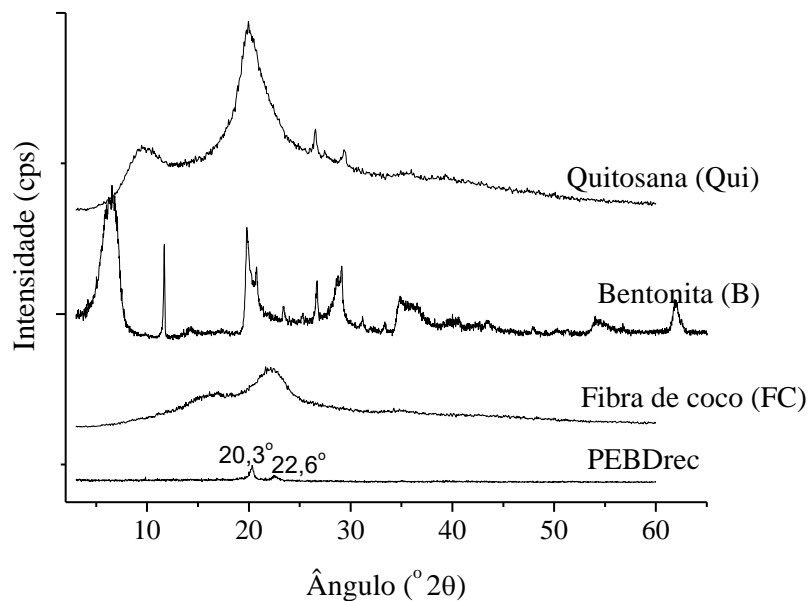
As curvas das misturas de PEBDrec/FC/Qui ou PEBDrec/B/Qui mostradas na Figura 18, indicam a diminuição do torque com a adição da quitosana após 5 minutos de processamento das misturas. Pode-se observar que antes da adição de quitosana as misturas contendo FC<sub>3</sub> (menor granulometria da fibra de coco) e bentonita foram as que apresentaram valores de torque ligeiramente mais altos. A adição de quitosana a essas misturas proporcionou a uniformização dos valores de torque, independentemente da granulometria da fibra de coco ou do tipo de adsorvente (bentonita).



**Figura 18.** Curvas de torque dos materiais compósitos de PEBDrec/FC ou B/Qui (50/25/25%).

### 6.1.2. Difração de raios-X

As Figuras 19 e 20 apresentam os difratogramas e os valores do grau de cristalinidade dos materiais puros (PEBDrec, fibra de coco, bentonita e quitosana), respectivamente.



**Figura 19.** Curvas de DRX dos materiais puros.

Pode-se observar pelas curvas de difração que a fibra de coco (FC), a bentonita e a quitosana (Qui) apresentaram picos de cristalinidade mais intensos do que o PEBD reciclado. O polímero polietileno de baixa densidade (PEBD) normalmente apresenta a cristalinidade caracterizada pela presença de dois picos bastante intensos e finos, em torno de 21,6 e 23,7° (2θ) (REDIGHIERI, 2006), relacionados com a fase monoclínica do material polimérico, indicando que o PEBD é semicristalino. Porém o polietileno utilizado neste estudo sofreu reciclagem secundária (reciclagem mecânica pós-consumo) tendo esse processo influenciado na intensidade de seus picos de cristalinidade, tanto na intensidade dos picos, quanto no valor do ângulo de cristalinidade (ângulos mais baixos).

Ambos os materiais fibra de coco e da quitosana apresentaram as curvas de DRX com picos bastante alargados, centralizados em aproximadamente 20,1° (2θ), para a quitosana e 21,3° (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. Esse resultado foi atribuído ao possível tratamento térmico sofrido pelo material antes de ser comercializado como fibra seca.

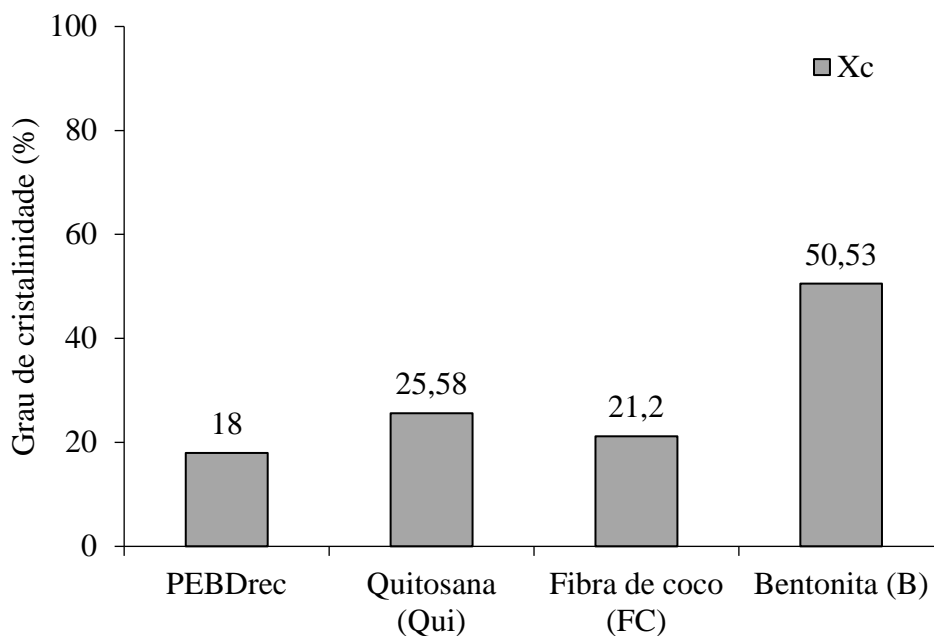
A curva de DRX da bentonita revela o pico característico (plano (001)) em torno de  $2\theta = 5,84^\circ$ . O DRX aponta ainda que a amostra de bentonita possui como impureza o quartzo (Q) e o feldspato (F), representado pelos picos em  $2\theta = 20,10^\circ$ ,  $21,11^\circ$  e  $26,82^\circ$  (TEIXEIRA NETO & TEIXEIRA NETO, 2009; LÍBANO et al., 2012).

Na curva de DRX da quitosana observaram-se dois picos bastante alargados, um de intensidade mediana em torno de  $9,5^\circ$  e um de maior intensidade em torno de  $20,1^\circ$ , além de pequenos picos que evidenciam a parte cristalina da quitosana, confirmando sua tendência de baixa cristalinidade, em torno de 25,0% (COSTA JUNIOR & MANSUR, 2008).

A Figura 20 apresenta dos valores do grau de cristalinidade dos materiais puros.

Pode-se observar que o grau de cristalinidade do PEBD reciclado é bem menor do que o do polímero virgem, estimado por pesquisadores entre 50 – 70% (COUTINHO et al., 2003). Essa diminuição do grau de cristalinidade do polímero reciclado utilizado como matriz polimérica foi atribuída à possíveis impurezas presentes no polímero durante o processo de reciclagem.

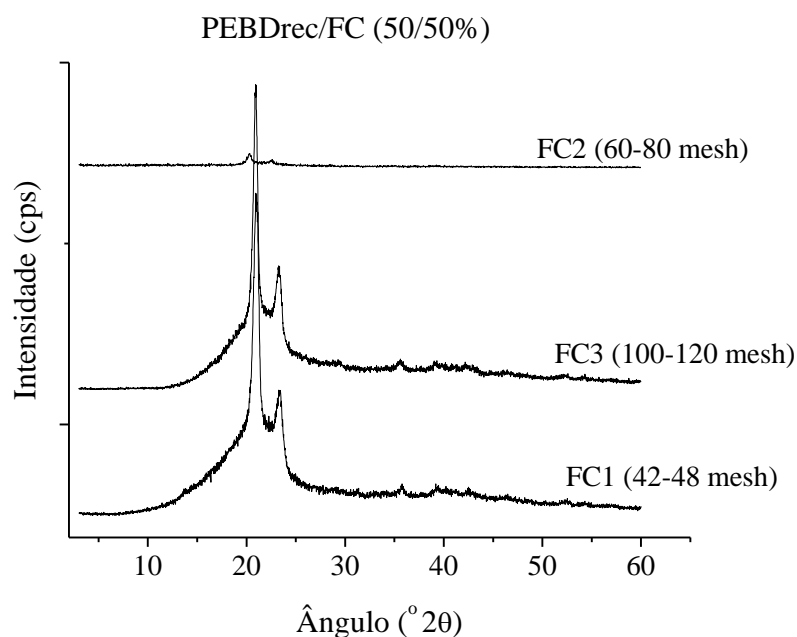
O grau de cristalinidade relativamente baixo da quitosana (COSTA JUNIOR & MANSUR, 2008) foi atribuído ao tempo de armazenamento do material, que pode ter absorvida umidade. As fibras de coco também apresentaram baixo grau de cristalinidade, que foi atribuído ao processo de secagem da fibra comercial, já que o grau de cristalinidade da fibra de coco in natura é estimado em torno de 50% (BEDIN, 2014).



**Figura 20.** Grau de cristalinidade dos materiais puros (PEBDrec, fibra de coco, bentonita e quitosana).

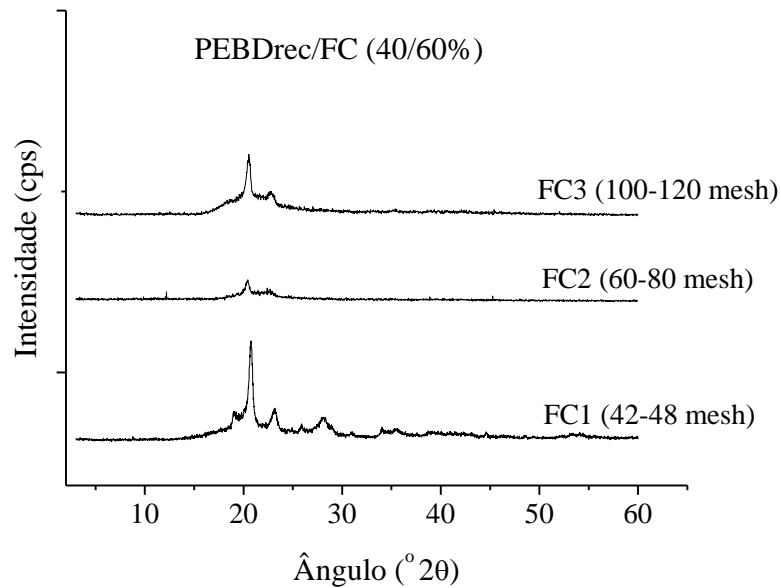
As Figuras 21 - 24 apresentam os difratogramas dos materiais adsorventes PEBDrec/FC (FC<sub>1</sub>, FC<sub>2</sub>, FC<sub>3</sub>), PEBDrec/B, PEBDrec/Qui, PEBDrec/FC/Qui (FC<sub>1</sub>, FC<sub>2</sub>, FC<sub>3</sub>) e PEBDrec/B/Qui, com variação na proporção dos materiais adsorventes (fibra de coco, bentonita e quitosana), respectivamente.

As Figuras 21 e 22 apresentam os difratogramas dos materiais adsorventes PEBDrec/FC (FC<sub>1</sub>, FC<sub>2</sub>, FC<sub>3</sub>), nas composições (50/50%) e (40/60%), respectivamente.



**Figura 21.** Curvas de DRX dos materiais compósitos de PEBDrec/FC (FC<sub>1</sub>, FC<sub>2</sub>, FC<sub>3</sub>), na composição de 50/50%, com variação da granulometria da fibra de coco.

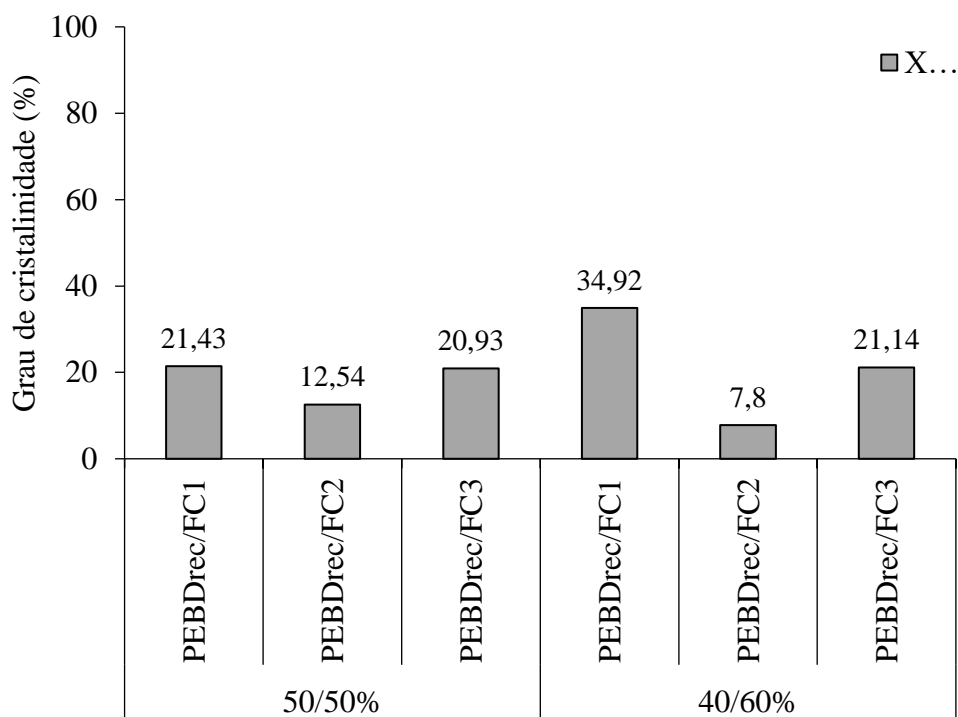
A Figura 66 apresenta as curvas de difração dos materiais compósitos de PEBDrec/FC, na composição de 50/50%, em massa. Observa-se que os compósitos contendo fibras de maiores dimensões (FC<sub>1</sub>) e menores dimensões (FC<sub>3</sub>) apresentaram picos de cristalinidade bastante intensos, quando comparados à curva de DRX do compósito de fibra de coco com a granulometria intermediária. Esses resultados podem ser explicados pela influência da granulometria e grau de cristalinidade do material adsorvente, simultaneamente. Para os compósitos de fibra de coco de maior granulometria (PEBDrec/FC<sub>1</sub>), o aumento da cristalinidade do material foi atribuído ao tamanho da fibra de coco, a qual apresenta maior grau de cristalinidade. Em contrapartida, as fibras de coco de menor granulometria atuaram como agente de nucleação e induziram ao aumento da cristalinidade dos compósitos PEBDrec/FC<sub>3</sub>. As fibras de dimensão intermediária (FC<sub>2</sub>) quase não interferiram na intensidade dos picos de cristalinidade. A possível explicação para esse comportamento é a maior interação entre as fibras e a matriz de PEBDrec, interferindo no empacotamento das cadeias do polímero termoplástico.



**Figura 22.** Curvas de DRX dos materiais compósitos de PEBDrec/FC, na composição de 40/60%, com variação da granulometria da fibra de coco.

O aumento da proporção da fibra de coco na composição dos materiais compósitos (PEBDrec/FC – 40/60%, em massa) (Figura 22) interferiu no empacotamento das cadeias e consequentemente diminuiu a área do halo amorfo dos materiais compósitos intensificando ligeiramente os picos de cristalinidade, quando comparados com a composição de 50/50%. A quantidade das fibras de coco na maior granulometria (FC<sub>1</sub>) permitiu a visualização de novos picos, os quais foram atribuídas as cadeias de celulose e hemicelulose, presentes na FC. Apesar de estarem em maior proporção, a fibra de coco em menores dimensões (FC<sub>2</sub> e FC<sub>3</sub>) contribuíram muito pouco para o aumento da intensidade dos picos de cristalinidade do PEBDrec, mostrando que a composição da mistura influencia na homogeneidade da mistura, e consequentemente altera a ordenação das cadeias de PEBD reciclado. No entanto, observou-se que a fibra de coco de menor granulometria, de novo pode ter atuado como agente nucleante e induzido as cadeias de PEBDrec à maior ordenação.

A Figura 23 apresenta os valores do grau de cristalinidade dos materiais compósitos de PEBDrec/FC nas duas composições e diferentes granulometrias de fibra de coco.

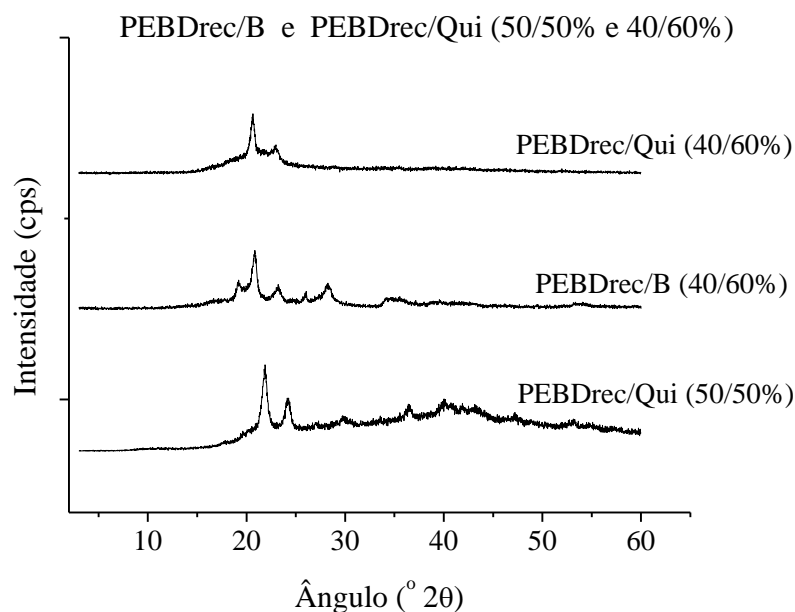


**Figura 23.** Grau de cristalinidade dos materiais compósitos PEBDrec/FC, nas composições 50/50% e 40/60%, e diferentes granulometrias das fibras de coco.

Os valores do grau de cristalinidade dos materiais adsorventes (Figura 23) comprovam, tanto a atuação das fibras de coco de maior tamanho (FC<sub>1</sub>) como reforço, aumentando o grau de cristalinidade dos compósitos, quanto a atuação das fibras de coco de menor tamanho (FC<sub>3</sub>) como agente nucleante. Os compósitos obtidos nessas dimensões resultaram no aumento do grau de cristalinidade do PEBDrec. Os compósitos obtidos com as fibras de coco de granulometria intermediária interferiram mais ainda na ordenação das cadeias do PEBDrec, diminuindo os valores do grau de cristalinidade, independentemente da composição da mistura.

A Figura 24 apresenta os difratogramas dos materiais adsorventes PEBDrec/B e PEBDrec/Qui, nas composições (50/50%) e (40/60%).

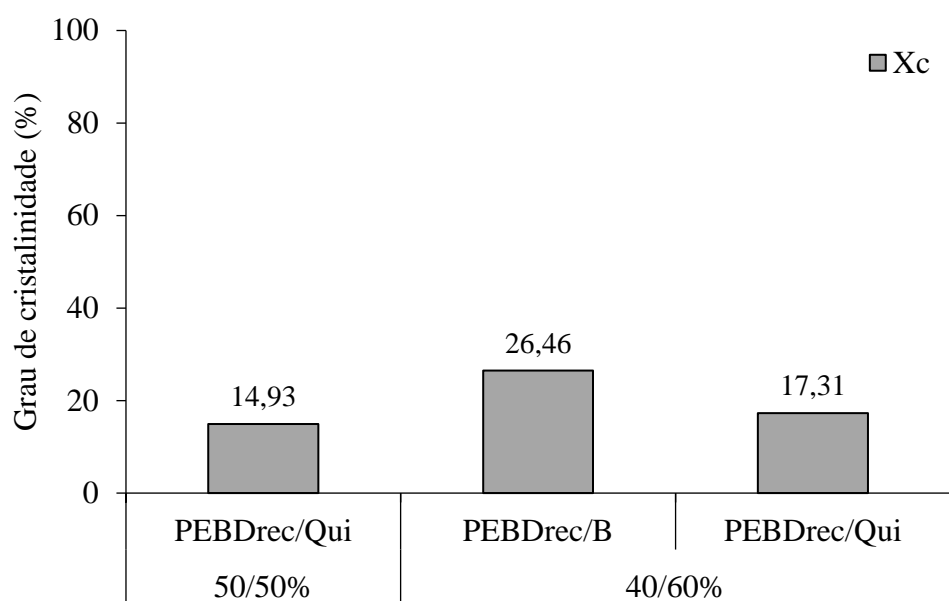




**Figura 24.** Curvas de DRX dos materiais compósitos de PEBDrec/B e PEBDrec/Qui, nas composições de 50/50% e 40/60%.

A Figura 24 apresenta as curvas de DRX dos materiais adsorventes de PEBDrec/B na composição de 40/60%, em massa e de PEBDrec/Qui, nas composições de 50/50% e 40/60%, em massa. O compósito de PEBDrec/B (40/60%) apresenta a curva de DRX com picos mais intensos e característicos da bentonita (B), como os picos característicos das impurezas encontradas na bentonita, o quartzo (Q) e o feldspato (F). Os materiais contendo quitosana apresentaram picos ligeiramente mais intensos, principalmente na composição de 50/50%, provavelmente, em consequência da melhor interação entre os componentes da mistura. Observa-se também que as composições dos materiais alteraram um pouco a intensidade dos picos de cristalinidade, mostrando a influência da composição na cristalinidade do material final.

A Figura 25 apresenta os valores do grau de cristalinidade dos materiais de PEBDrec/B e PEBDrec/Qui, nas duas composições.



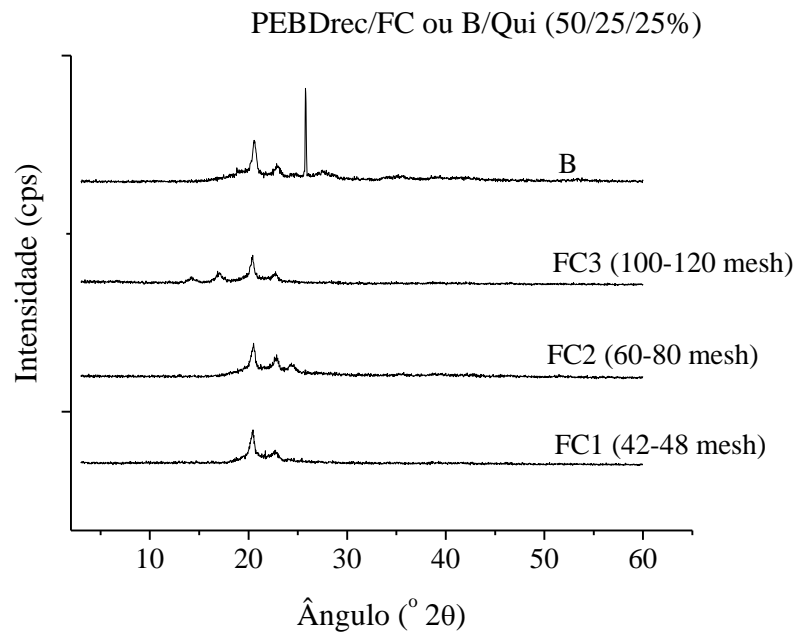
**Figura 25.** Grau de cristalinidade dos materiais de PEBDrec/B e PEBDrec/Qui, nas composições 50/50% e 40/60%.

A Figura 25 mostra que o grau de cristalinidade das misturas físicas de PEBDrec e quitosana, independentemente da composição, apresentaram valores do grau de cristalinidade semelhantes ao do polietileno de baixa densidade. Esse comportamento foi atribuído à maior interação entre as cadeias poliméricas dos dois polímeros, interferindo na ordenação das cadeias e, conseqüentemente, no grau de cristalinidade dos materiais resultantes. Entretanto, o material contendo bentonita apresentou grau de cristalinidade maior do que o do PEBDrec, mostrando que a argila atuou como reforço.

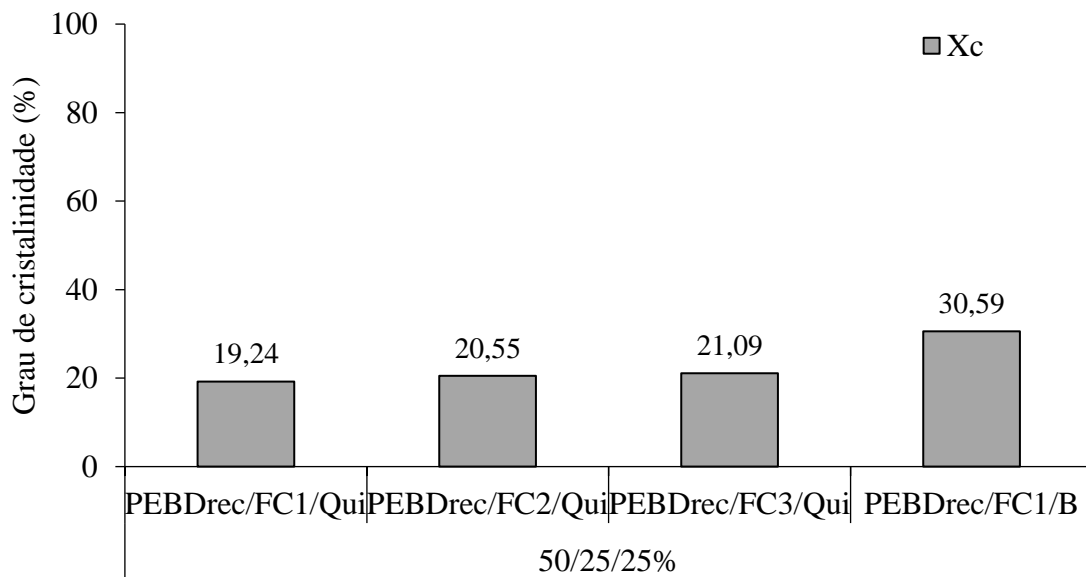
A Figura 26 apresenta os difratogramas dos materiais adsorventes PEBDrec/FC/Qui e PEBDrec/B/Qui, na composição (50/25/25%).

Pode-se observar pelas curvas de DRX que a presença de FC/Qui ou B/Qui junto da matriz polimérica de PEBDrec aumentou ligeiramente a intensidade dos picos de cristalinidade. Esse comportamento foi atribuído a atuação da quitosana como agente compatibilizante, aumentando a interação entre as fibras ou a bentonita com o PEBDrec.

A Figura 27 apresenta os valores do grau de cristalinidade dos materiais de PEBDrec/FC/Qui e PEBDrec/B/Qui, na composição de 50/25/25%.



**Figura 26.** Curvas de DRX dos materiais de PEBDrec/FC/Qui e PEBDrec/B/Qui, na composição 50/25/25% e nas diferentes granulometrias da FC.



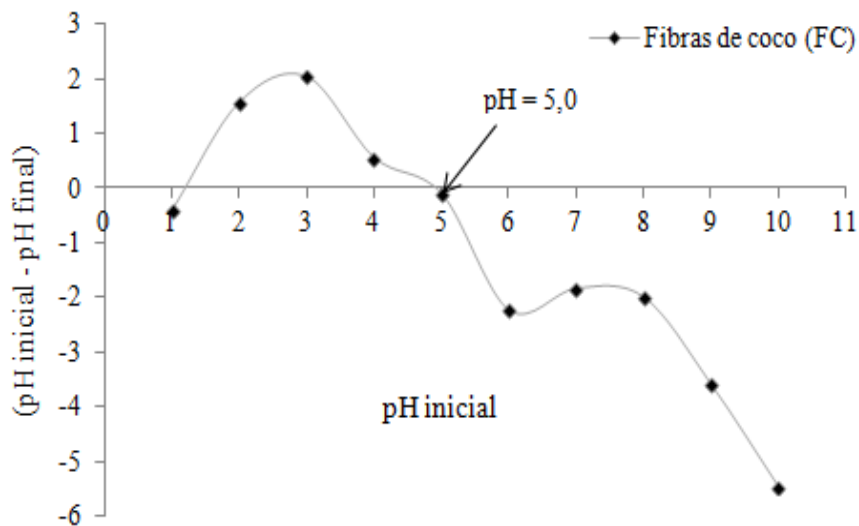
**Figura 27.** Grau de cristalinidade dos materiais compostos PEBDrec/FC/Qui e PEBDrec/B/Qui, na composição 50/25/25% e nas diferentes granulometrias da FC.

Pode-se observar pela Figura 27 que a presença da quitosana pode ter auxiliado em uma dispersão mais homogênea das fibras de coco e da bentonita na matriz de PEBDrec, fazendo com que esses materiais atuassem melhor como nucleantes, induzindo a cristalização das cadeias de PEBDrec.

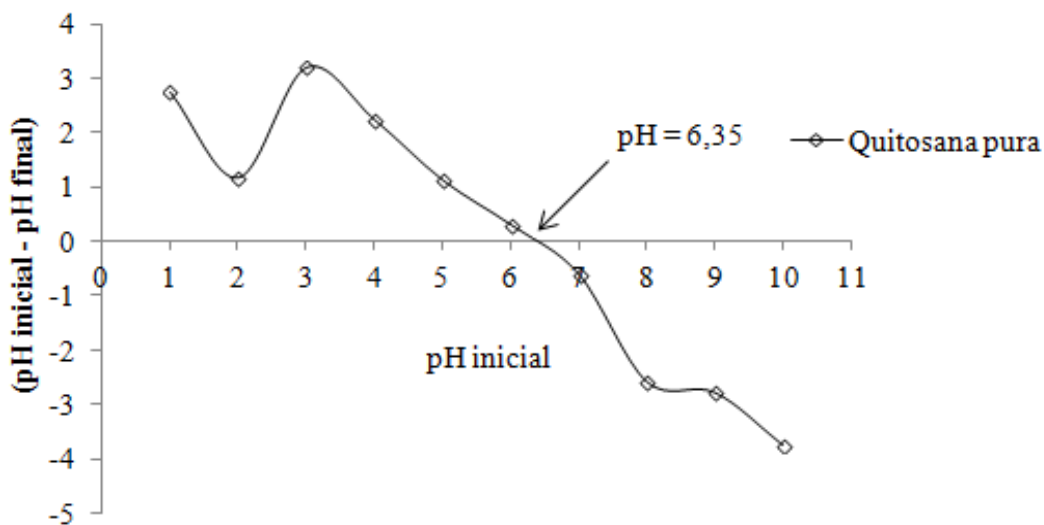
### 6.1.3. Potencial hidrogeniônico no ponto de carga zero ( $\text{pH}_{zpc}$ )

As Figuras 28 e 29 apresentam as curvas do  $\text{pH}_{zpc}$  da fibra de coco (FC) e da quitosana (Qui). Não foi possível realizar a análise de  $\text{pH}_{zpc}$  da bentonita. No entanto, a literatura

menciona que os valores de  $pH_{ZPC}$  obtidos para as argilas naturais ficam em torno de 6,0. Assim, a adsorção deve ser realizada num intervalo de  $pH > pH_{ZPC}$ , neste caso  $pH > 6,0$  (ARAÚJO et al., 2013).

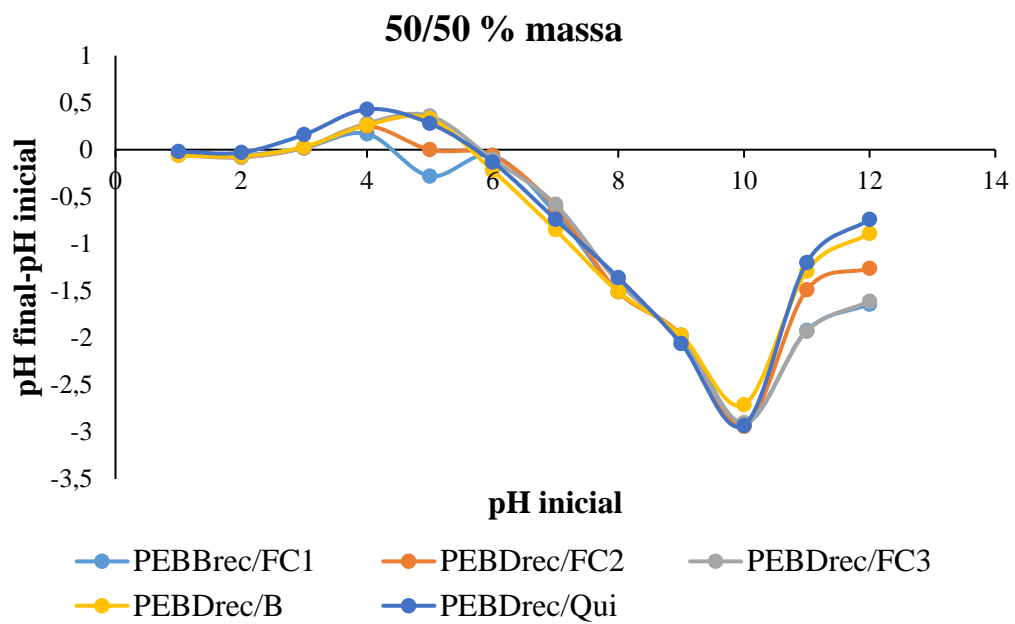


**Figura 28.** Curva de  $pH_{ZPC}$  da fibra de coco.

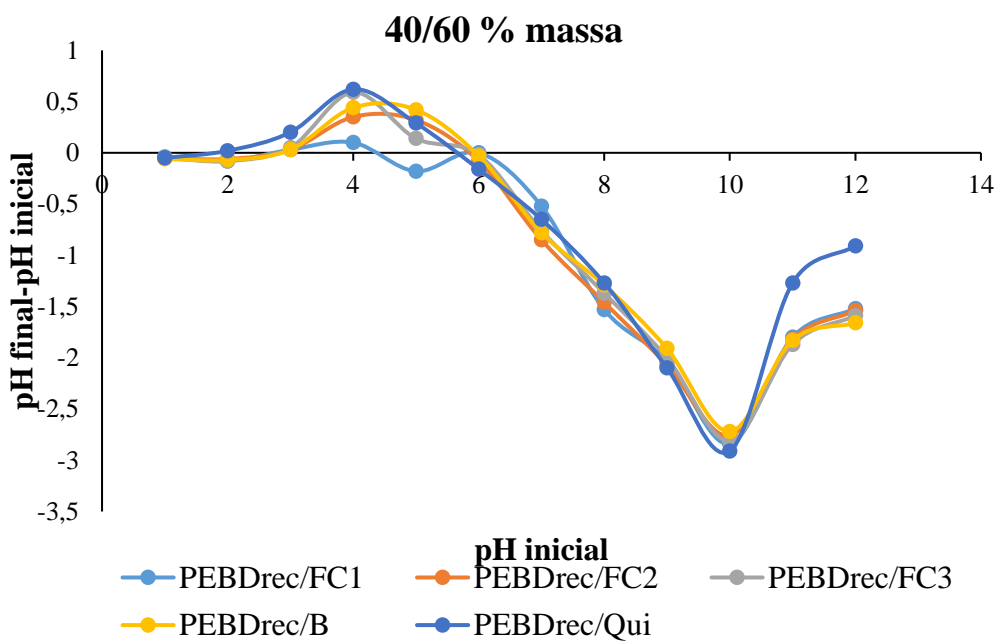


**Figura 29.** Curva de  $pH_{ZPC}$  da quitosana.

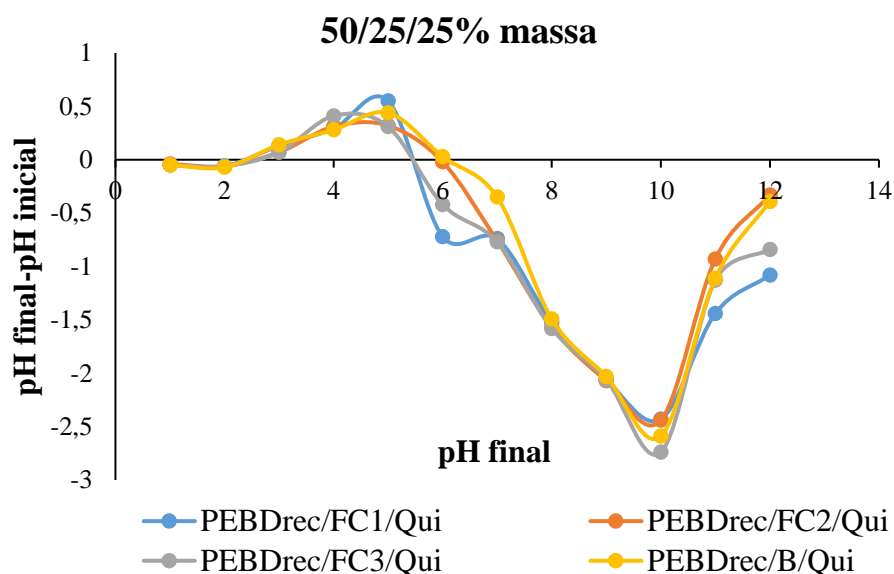
As Figuras 30 a 32 e a Tabela 9 apresentam as curvas e os valores de  $pH_{ZPC}$  dos compósitos de PEBDrec/FC, nas diferentes granulometrias, do PEBDrec/B e da blenda polimérica de PEBDrec/Qui, nas composições de 50/50% e 40/60%, e dos compósitos de PEBDrec/FC/Qui, nas diferentes granulometrias e PEBDrec/B/Qui, na composição de 50/25/25%.



**Figura 30.** Curvas de pH<sub>zpc</sub> dos compósitos de PEBDrec/FC, PEBDrec/B, PEBDrec/Qui, nas diferentes granulometrias da fibra de coco, na composição de 50/50%.



**Figura 31.** Curvas de pH<sub>zpc</sub> dos compósitos de PEBDrec/FC, PEBDrec/B, PEBDrec/Qui, nas diferentes granulometrias da fibra de coco, na composição de 40/60%.



**Figura 32.** Curvas de  $pH_{zpc}$  dos compósitos de PEBDrec/FC/Qui e PEBDrec/B/Qui, nas diferentes granulometrias da fibra de coco, na composição de 50/25/25%.

Pode ser observado a partir das curvas de  $pH_{zpc}$  que todos os materiais obtidos apresentaram valores de pH de carga nula, em torno de 6,0. Esse resultado foi utilizado como justificativa para fixarmos o pH das análises de adsorção em  $pH=6,9$ , seguindo a referência de que  $pH \text{ de trabalho} > pH_{zpc}$ .

O compósito de PEBDrec/FC<sub>1</sub> nas duas proporções estudadas que apresentaram três valores de  $pH_{zpc}$ , o valor intermediário de 4,4 é próximo aos valores encontrados na literatura (SOUZA, 2009; MONTEIRO, 2010). Nesses estudos foram utilizados o mesocarpo de coco verde como material adsorvente. Já os valores de  $pH_{zpc}$  próximos de 6,0, encontrados nos compósitos desenvolvidos, contendo fibra de coco na composição, são condizentes com o valor encontrado por Barros (2010) que utilizou o mesocarpo de coco babaçu. Os compósitos desenvolvidos com quitosana na sua composição também apresentaram valores de  $pH_{zpc}$  próximos a 6,0 e podem ser referenciados por Vieira (2008) que observou uma faixa de  $pH_{zpc}$  de 6 a 10 para a quitosana, enquanto Wysard Junior (2013) observou o valor de 6,8. Também os compósitos contendo bentonita podem ser referenciados por Araújo et al. (2013).

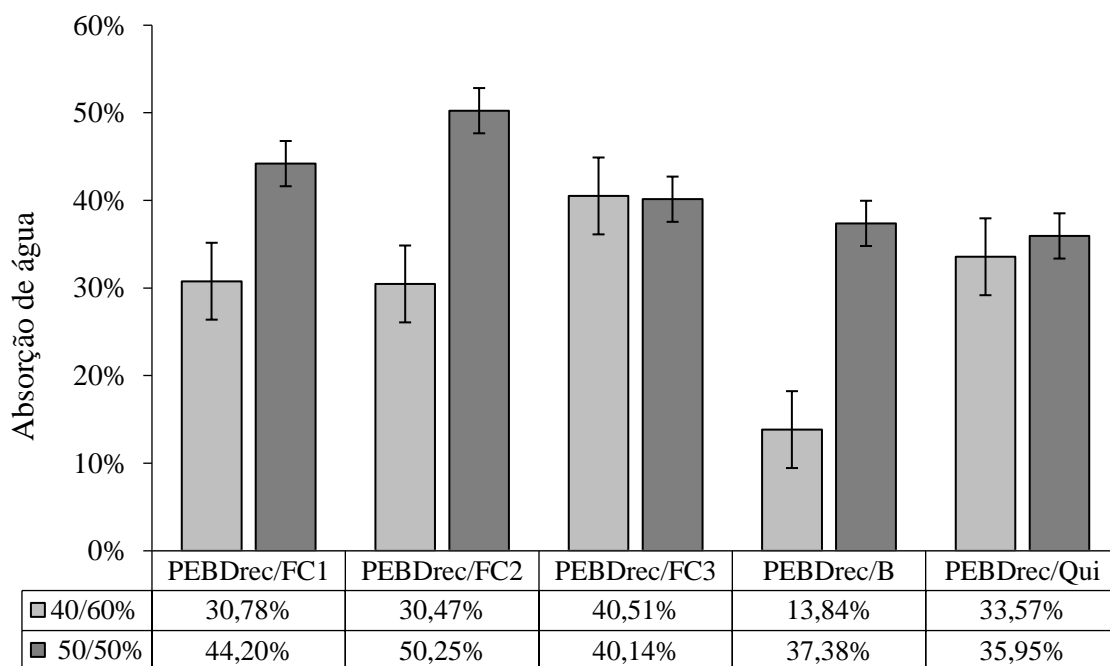
O valor do  $pH_{zpc}$  supera 6,0 significa que a superfície do adsorvente se encontra protonada, carregada positivamente em valores de pH inferiores a 6,0 e negativamente carregada em valores superiores a este pH. Isto indica que substâncias iônicas poderão ser preferencialmente adsorvidas em determinados valores de pH.

**Tabela 9.** Valores do pH<sub>zpc</sub> dos materiais compósitos adsorventes.

Compósitos	Composição	pH <sub>zpc</sub>		
PEBDrec/FC <sub>1</sub>	50/50%	2,1	4,4	6,0
	40/60%	2,2	4,4	6,0
PEBDrec/FC <sub>2</sub>	50/50%	2,9	4,9	5,8
	40/60%	2,8		6,1
PEBDrec/FC <sub>3</sub>	50/50%	2,8		5,8
	40/60%	2,8		6,0
PEBDrec/Qui	50/50%	2,2		5,7
	40/60%	1,5-2,0		5,8
PEBDrec/B	50/50%	2,8		5,6
	40/60%	2,8		6,0
PEBDrec/FC <sub>1</sub> / Qui	50/25/25%	1,5-2,0		5,6
PEBDrec/FC <sub>2</sub> /Qui	50/25/25%	2,6		5,9
PEBDrec/FC <sub>3</sub> /Qui	50/25/25%	2,6		5,5
PEBDrec/B/Qui	50/25/25%	2,4		6,1

#### 6.1.4. Absorção de água

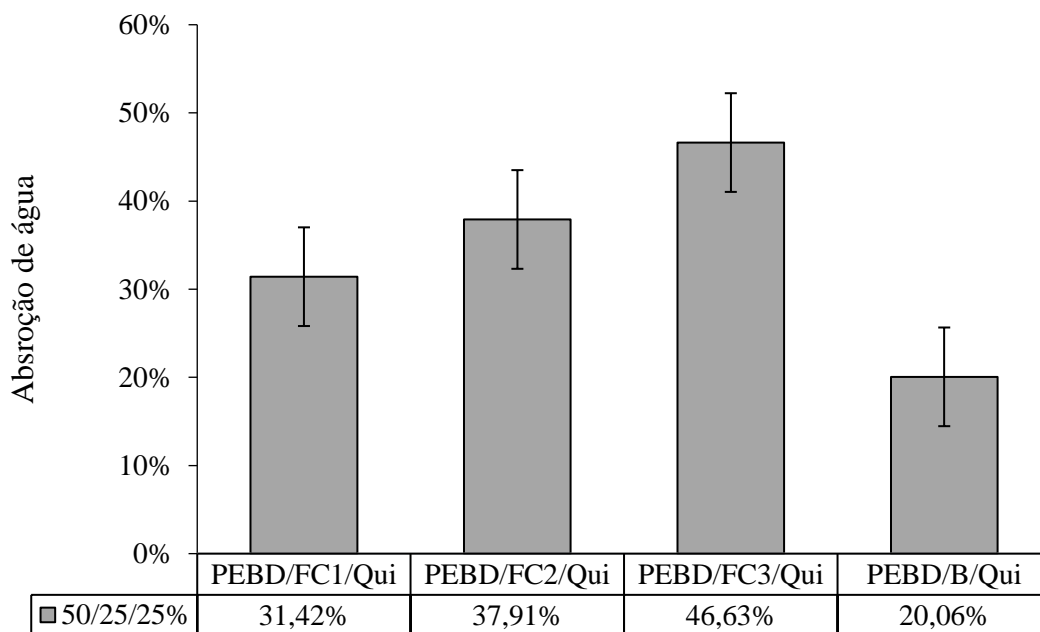
As Figuras 33 e 34 apresentam os resultados de absorção de água pelas pastilhas dos compósitos de PEBDrec/FC<sub>1</sub>, PEBDrec/FC<sub>2</sub>, PEBDrec/FC<sub>3</sub>, PEBDrec/B e PEBDrec/Qui, nas duas composições analisadas (50/50% e 40/60%) e PEBDrec/FC<sub>1</sub>/Qui, PEBDrec/FC<sub>2</sub>/Qui, PEBDrec/FC<sub>3</sub>/Qui e PEBDrec/B/Qui, na composição de 50/25/25%, respectivamente.



**Figura 33.** Absorção de água para os compósitos de PEBDrec/FC<sub>1</sub>, PEBDrec/FC<sub>2</sub>, PEBDrec/FC<sub>3</sub>, PEBDrec/B e PEBDrec/Qui nas diferentes composições dos materiais.

Ao comparar as duas composições para cada pastilha, verificou-se que a composição de 50/50% em todos os casos dessa figura apresentou uma maior absorção de água que as

pastilhas com composições de material 40/60%. Assim, acredita-se, que mesmo os materiais adsorventes apresentando maior afinidade pela água (fibra de coco e bentonita), esses materiais podem ter atuado como carga de reforço quando presentes em maior proporção, acarretando no comportamento inverso, diminuindo a absorção de água para a composição de 40/60%.



**Figura 34.** Absorção de água para os compósitos de PEBDrec/FC<sub>1</sub>/Qui, PEBDrec/FC<sub>2</sub>/Qui, PEBDrec/FC<sub>3</sub>/Qui e PEBDrec/B/Qui.

Na Figura 34, nota-se que a absorção de água é maior para as pastilhas de polietileno de baixa densidade reciclado com fibra de coco e quitosana (PEBDrec/FC/Qui) quando comparadas a pastilha de polietileno de baixa densidade com bentonita e quitosana (PEBDrec/B/Qui). Esse comportamento pode ser atribuído à maior dispersão das fibras de coco na matriz de PEBDrec, devido a presença da quitosana, favorecendo a interação das fibras de coco com a água. Também pode-se observar a influência da granulometria das partículas no processo de absorção de água. As fibras de maiores dimensões podem estar impedindo a penetração da água nos espaços vazios. As fibras de menor tamanho podem estar ocupando esses espaços e como existe a interação com a água, a absorção foi favorecida.

## 6.2. Obtenção das pastilhas dos compósitos poliméricos

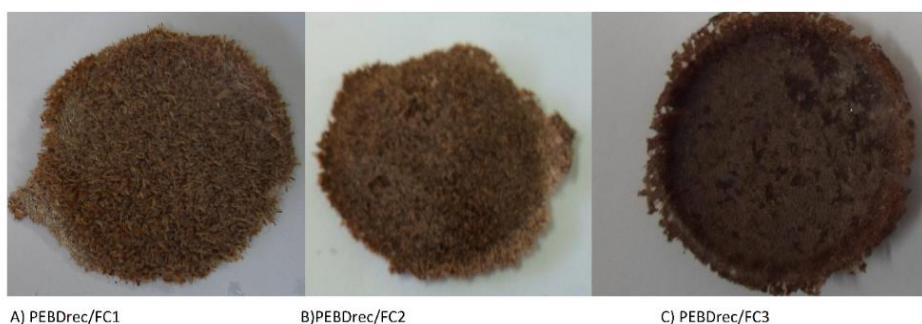
As Figuras (35 a 39) apresentam as pastilhas dos materiais compósitos obtidos nesse trabalho, onde pode-se observar que a aparência das mesmas é bastante semelhante ao aspecto dos adsorventes puros.

As Figuras 35 a 37 mostram as fotos das pastilhas dos materiais compósitos de PEBDrec/FC nas composições de 50/50%, 40/60% e de PEBDrec/FC/Qui na composição de 50/25/25%, nas diferentes granulometrias.

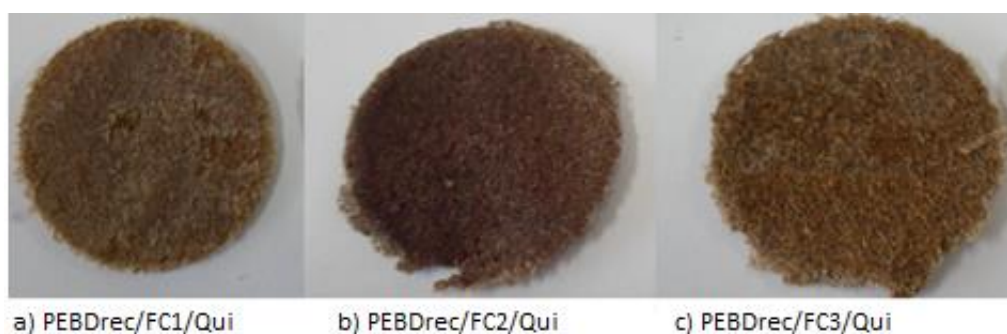




**Figura 35.** Materiais compósitos de PEBDrec/FC, na composição 50/50%, nas diferentes granulometrias.



**Figura 36.** Materiais compósitos de PEBDrec/FC, na composição de 40/60%, nas diferentes granulometrias.



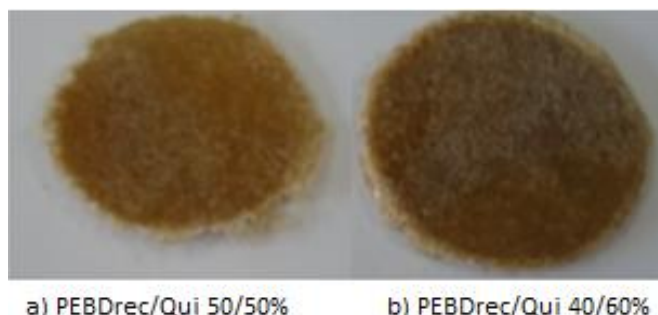
**Figura 37.** Materiais compósitos de PEBDrec/FC/Qui, na composição 50/25/25%, nas diferentes granulometrias.

A Figura 38 mostra as fotos das pastilhas dos materiais compósitos de PEBDrec/B nas composições de 50/50%, 40/60% e de PEBDrec/B/Qui na composição de 50/25/25%.



**Figura 38.** Materiais compósitos de PEBDrec/B, nas composições de 50/50% e 40/60%, e de PEBDrec/B/Qui, na composição de 50/25/25%.

A Figura 39 mostra as fotos das pastilhas das blendas de PEBDrec/Qui nas composições de 50/50% e 40/60%.



**Figura 39.** Blendas de PEBDrec/Qui, nas composições de 50/50% e 40/60%, e de PEBDrec/B/Qui, na composição de 50/25/25%.

### 6.3. Resultados do ensaio de adsorção

Nesta seção estão apresentados os resultados obtidos pela sorção de cromo (III) nas pastilhas de diferentes composições, utilizando os diferentes materiais sorventes.

#### 6.3.1. Resultados do ensaio de adsorção de cromo (III), utilizando as pastilhas de PEBDrec/FC, nas composições de 50/50% e 40/60%, com variação da granulometria da fibra de coco

A Tabela 10 e a Figura 40 apresentam os resultados do ensaio de adsorção usando as pastilhas, nas duas composições (50/50%, 40/60%), com diferentes granulometrias de fibra de coco.

Pode ser observado pela Tabela 10 que as pastilhas contendo 50% em peso, de fibra de coco, na menor granulometria (0,125-0,149 mm) mostraram ser mais eficientes na remoção do cromo (III), nas condições pré-estabelecidas.

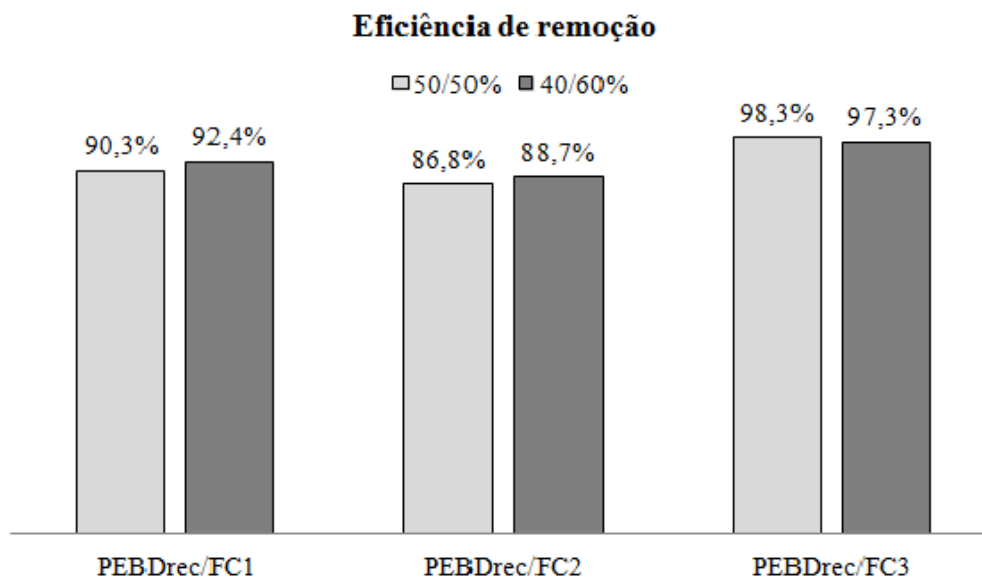
Pino (2005) e Pino & Torem (2011) mencionaram em suas pesquisas que vários materiais têm uma melhor capacidade de adsorção com um menor tamanho de partícula, consequentemente, a superfície de contato entre o sorvente e a fase líquida (solvente) também tem um papel importante neste processo. Arruda et al. (2003) também observaram que a remoção de íons metálicos (Zn (II), Cu (II) e Cd (II)) reduziu quando se aumentou o tamanho das partículas de vermicomposto, utilizado como adsorvente. Esses pesquisadores explicaram essa dependência por meio da área de superfície de contato. O poder adsorativo aumenta com o aumento da superfície de contato, ou seja, quanto menor o tamanho de partícula maior a superfície de contato e, consequentemente, maior a adsorção.

**Tabela 10.** Resultados do ensaio de adsorção usando as pastilhas contendo (FC<sub>1</sub>, FC<sub>2</sub> e FC<sub>3</sub>).

Concentração de adsorvato (200 mg. L <sup>-1</sup> ), tempo de adsorção (2h)			
Compósitos	Composição (% em massa)	Q (mg. g <sup>-1</sup> )	Eficiência de remoção de Cr (III) (%)
PEBD/FC <sub>1</sub>	50/50	17,148	90,3
	40/60	23,593	92,4
PEBD/FC <sub>2</sub>	50/50	31,74	86,8
	40/60	14,261	88,7
PEBD/FC <sub>3</sub>	50/50	21,76	98,26
	40/60	13,35	97,3

Ahalya et al. (2005) também verificaram em seu estudo que o aumento da massa de adsorvente causou um aumento da remoção do íon de cromo (III), porém esse aumento não foi proporcional ao aumento da biomassa. Esses pesquisadores atribuíram esse comportamento à interferência de sítios de ativos de ligação em concentrações mais elevadas. No entanto, uma elevada sorção de cromo (III), em níveis mais baixos de adsorvente, pode ocorrer devido a uma maior proporção de metal/biosorvente, que diminui à medida que a quantidade de biomassa é aumentada.

A Figura 40 apresenta a eficiência de remoção de cromo (III), com as granulometrias menor e maior das partículas de fibra de coco mostrando maior eficiência de remoção.



**Figura 40.** Valores da eficiência de remoção de cromo (III) dos compósitos de PEBDrec/FC (FC<sub>1</sub>, FC<sub>2</sub> e FC<sub>3</sub>), nas composições de 50/50% e 40/60%.

### 6.3.1.1. Planejamento experimental das diferentes granulometrias de fibra de coco (FC) e composição das pastilhas de PEBDrec/FC

A Tabela 11 apresenta o planejamento experimental com as respostas de remoção de (Cr (III) em (mg. g<sup>-1</sup>), para as pastilhas de PEBDrec/FC contendo diferentes granulometrias da fibra de coco, nas composições das pastilhas de 50/50% e 40/60%.

**Tabela 11.** Respostas do planejamento experimental para as pastilhas de PEBDrec/FC, com respostas (Cr (III) removido (mg. g<sup>-1</sup>))

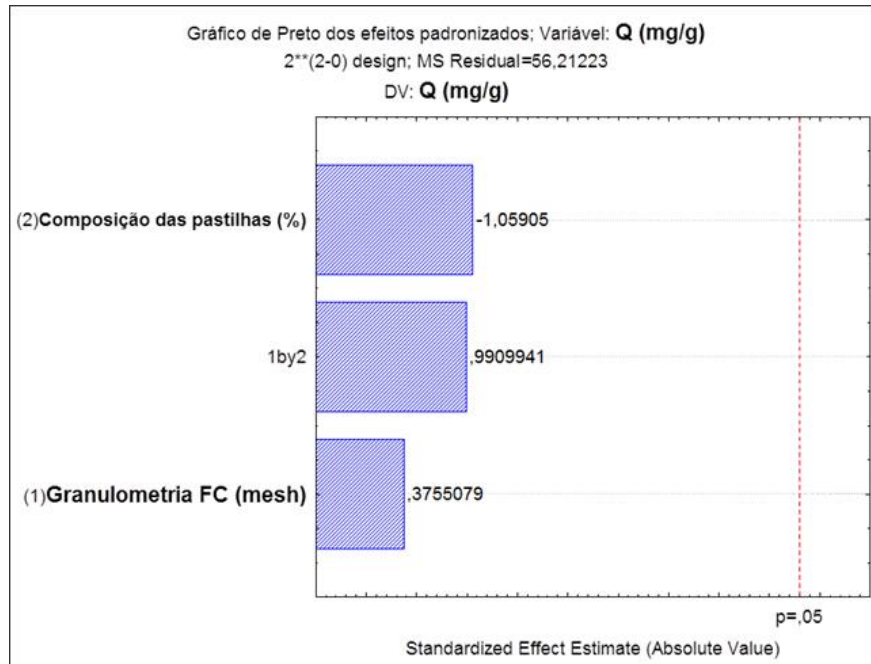
Ensaio	Granulometria da FC (mesh)		Composição das pastilhas (% g)		Q (mg/g)
1	-1	FC <sub>3</sub>	-1	50/50%	21,76
2	0	FC <sub>2</sub>	-1	50/50%	31,74
3	1	FC <sub>1</sub>	-1	50/50%	17,15
4	-1	FC <sub>3</sub>	1	40/60%	13,35
5	0	FC <sub>2</sub>	1	40/60%	14,26
6	1	FC <sub>1</sub>	1	40/60%	23,59

Na Tabela 12 estão apresentadas as estimativas dos efeitos das variáveis e a interação das três faixas granulométricas e a composição das pastilhas, destacando-se aquelas que foram significativas para um intervalo de confiança de 95%.

**Tabela 12.** Estima de efeitos e suas variáveis.

Variáveis	Efeito	Erro padrão	p-valor	Coefficiente de regressão
<b>Média</b>	20,3089	3,0608	0,0220	20,3089
<b>Granulometria (mesh)</b>	2,8154	7,4975	0,7434	1,4077
<b>Composição das pastilhas (%)</b>	-6,4831	6,1217	0,4006	-3,2416
<b>Interação</b>	7,4300	7,4975	0,4261	3,7150

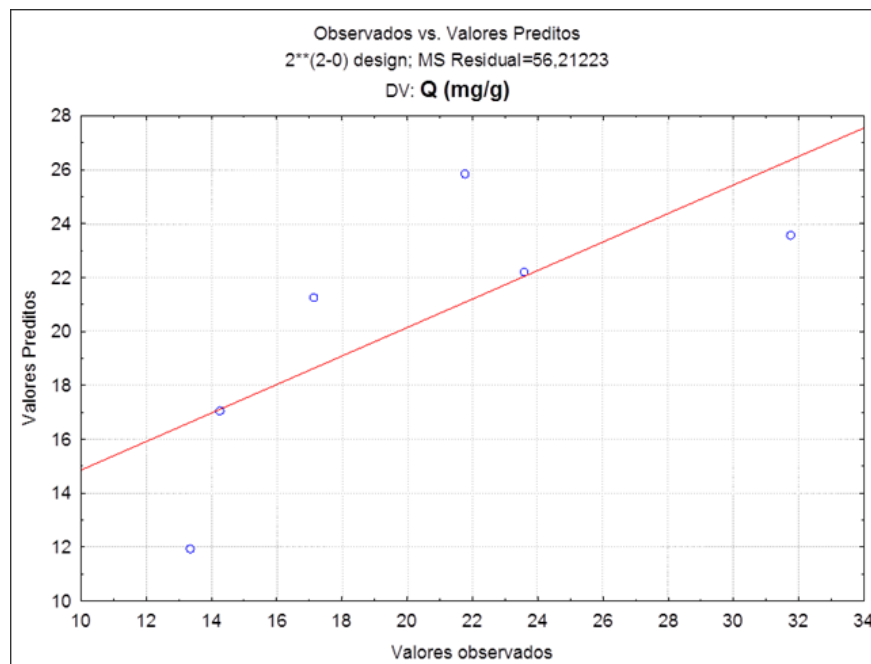
A Tabela 12 mostra as estimativas dos efeitos das variáveis e a interação da composição das pastilhas com as granulometrias da fibra de coco. Esses fatores são mais bem apresentados através do gráfico de Pareto (Figura 41) que é uma representação gráfica dos valores e das combinações das variáveis.



**Figura 41.** Gráfico de Pareto considerando as variáveis: composição do compósito e granulometria das fibras de coco das pastilhas de PEBDrec/FC.

A Figura 41 mostra que não existem diferenças significativas entre as modificações das variáveis (granulometria e composição das pastilhas) e as respostas obtidas. Esse resultado pode ser verificado pelos resultados de eficiência da remoção de cromo (III) mostrado pela Figura 40, onde a pastilha contendo a menor granulometria de fibra de coco apresentou somente um ligeiro aumento da remoção.

A Figura 42 apresenta uma relação entre os valores observados e preditos para esse modelo.



**Figura 42.** Relação entre os valores preditos pelos modelos e os observados experimentalmente.

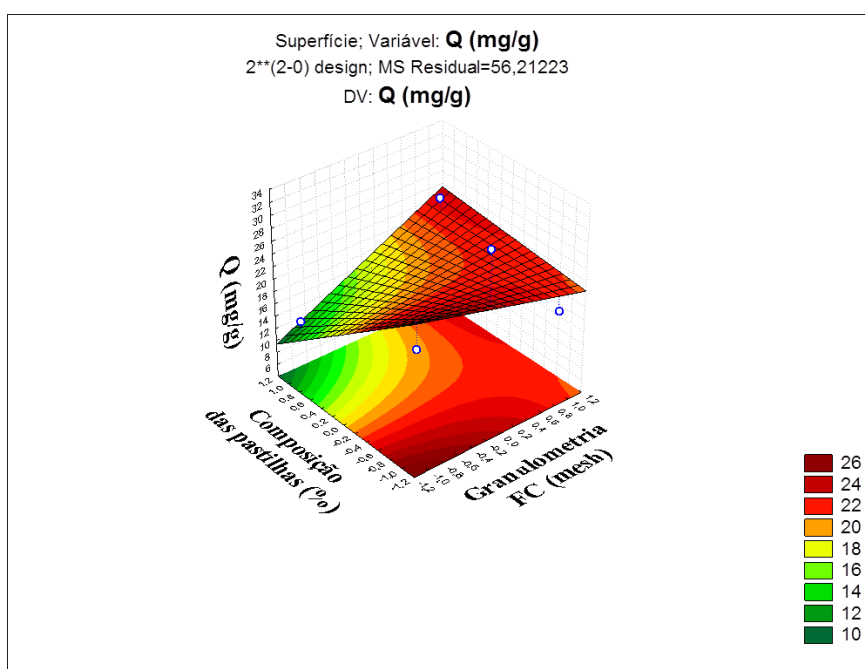
Com os pontos experimentais apresentando bastante dispersos em relação aos valores preditos, observado pela Figura 42, foi necessário realizar o teste da ANOVA (Tabela 13) (análise de variância) para saber se o planejamento foi válido, a partir da verificação da qualidade do ajuste do modelo.

Na Tabela 13 é apresentado a ANOVA para as variáveis independentes com soma dos quadrados, graus de liberdades, média de quadrados, p-valor e os valores de Fisher calculados e tabelados. Para que a regressão seja significativa e o planejamento seja validado na ANOVA, faz-se o teste Fisher (F), onde o valor do  $F_{\text{calculado}}$  deve ser maior que o  $F_{\text{tabelado}}$ .

Em relação aos valores de Fisher, nota-se que  $F_{\text{calculado}}$  foi menor que  $F_{\text{tabelado}}$ , assim, a hipótese nula foi aceita. Com essa análise pode-se supor que as variáveis não apresentaram diferença significativa nas respostas obtidas.

**Tabela 13.** ANOVA para os planejamentos das pastilhas de PEBDrec/FC, considerando as variáveis: composição do compósito e granulometria das fibras de coco.

Variáveis	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	$F_{\text{calculado}}$	p-valor	$F_{\text{tabelado}}$
Granulometria (mesh)	7,9263	1	7,9263	0,1410	0,7434	1,2155
Composição das pastilhas (%)	63,0464	1	63,0464	1,1216	0,4006	0,0890



**Figura 43.** Superfície de resposta para a remoção de Cr (III) em função da granulometrias e composição das pastilhas.

Na Figura 43 pode ser observada uma acentuação ligeira mostrando a pouca influência que composição exerce sobre o planejamento. Também pode-se analisar que as melhores respostas desse planejamento são dadas com a diminuição da composição da pastilha e da granulometria.

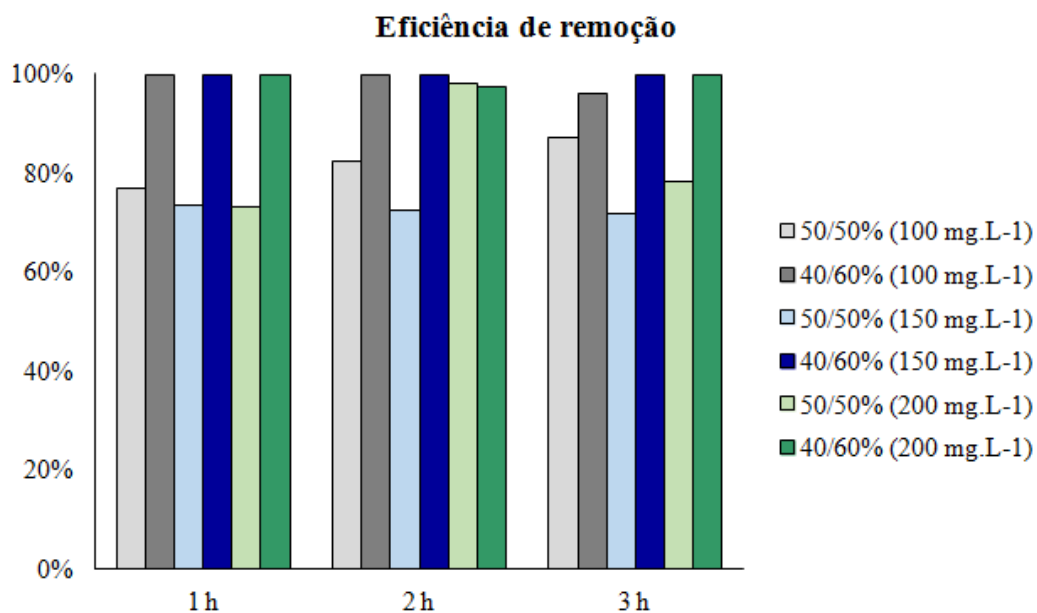
**6.3.2. Resultados do ensaio de adsorção de cromo (III), utilizando a pastilha de PEBDrec/FC3 (menor granulometria), nas composições de 50/50% e 40/60%, com variação da concentração de adsorvato e do tempo de adsorção**

A Tabela 14 e a Figura 44 apresentam os resultados do ensaio de adsorção usando as pastilhas de PEBDrec/FC<sub>3</sub>, nas duas composições (50/50%, 40/60%), com concentrações de adsorvato e tempo de adsorção.

**Tabela 14.** Resultados do ensaio de adsorção usando a pastilhas PEBDrec/FC<sub>3</sub>, nas duas composições, em diferentes concentrações de adsorvatos e tempos de adsorção.

<b>PEBDrec/FC3</b>					
Concentração (mg. L <sup>-1</sup> )	Tempo (h)	Q (mg. g <sup>-1</sup> )		Eficiência de remoção de Cr (III)	
		50/50%	40/60%	50/50%	40/60%
100	1	18,29	2,9	76,86	99,99
	2	10,8	1,03	82,39	99,92
	3	15,62	1,22	87,04	99,99
150	1	16,15	3,57	73,62	99,91
	2	14,27	3,17	72,5	99,92
	3	13,61	4,3	71,89	99,91
200	1	24,36	3,08	73,3	99,97
	2	21,76	13,35	98,26	97,3
	3	20	3,75	78,17	99,91

No presente trabalho, pode-se observar uma remoção de cromo (III) bem próximo aos 100% para quase todas as concentrações de adsorvato (100, 150 e 200 mg. L<sup>-1</sup>) e tempos de adsorção (1, 2 e 3 horas), para a pastilha de PEBD/FC<sub>3</sub> de composição 40/60% (Figura 44). A pastilha de composição 50/50%, na concentração de adsorvato de 100 mg. L<sup>-1</sup>, ocorreu um aumento da eficiência de remoção de cromo (III) com o aumento do tempo de adsorção. Para a concentração de adsorvato de 150 mg. L<sup>-1</sup> o aumento do tempo de adsorção não apresentou alteração significativa na eficiência de remoção do cromo (III). Porém na concentração de 200 mg. L<sup>-1</sup> ocorreu um aumento na eficiência de remoção de cromo (III) até 2 horas, porém o aumento do tempo de adsorção (3 horas) provocou uma diminuição dessa eficiência.



**Figura 44.** Valores da eficiência de remoção de cromo (III) do compósito de PEBDrec/FC<sub>3</sub>, nas composições de 50/50% e 40/60%, em diferentes concentrações de adsorvato e diferentes tempos de adsorção.

#### 6.3.2.1. Respostas do planejamento experimental das pastilhas de PEBDrec/FC<sub>3</sub> (menor granulometria)

A Tabela 15 apresenta o planejamento experimental com as respostas da remoção de (Cr (III) em (mg. g<sup>-1</sup>), para as pastilhas de PEBDrec/FC<sub>3</sub> nas composições de 50/50% e 40/60%, para diferentes concentrações de adsorvato e tempos de adsorção. Na análise da Tabela 15 nota-se valores maiores de adsorção de cromo (III) para a composição da pastilha de 50/50% em comparação a composição de 40/60%.



**Tabela 15.** Respostas do planejamento experimental para a pastilha PEBDrec/FC<sub>3</sub>.

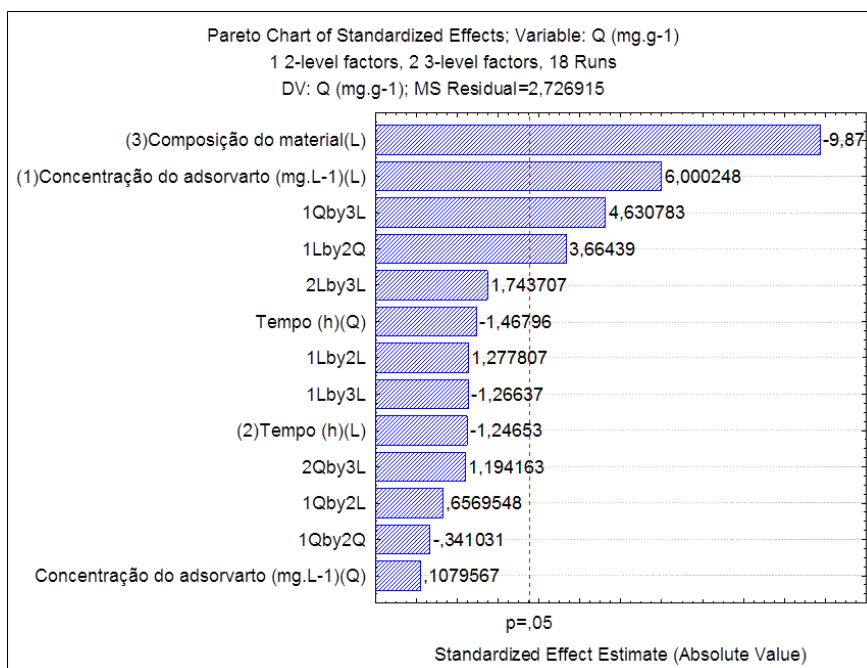
Ensaio	Concentração de adsorvato (mg. L <sup>-1</sup> )		Tempo (h)		Composição do material (%)		Q (mg.g <sup>-1</sup> )
1	-1	100	-1	1 h	-1	50/50%	18,29
2	0	150	-1	1 h	-1	50/50%	15,72
3	1	200	-1	1 h	-1	50/50%	22,79
4	-1	100	0	2 h	-1	50/50%	10,37
5	0	150	0	2 h	-1	50/50%	13,80
6	1	200	0	2 h	-1	50/50%	21,76
7	-1	100	1	3 h	-1	50/50%	15,01
8	0	150	1	3 h	-1	50/50%	13,34
9	1	200	1	3 h	-1	50/50%	19,90
10	-1	100	-1	1 h	1	40/60%	8,06
11	0	150	-1	1 h	1	40/60%	11,63
12	1	200	-1	1 h	1	40/60%	7,08
13	-1	100	0	2 h	1	40/60%	3,42
14	0	150	0	2 h	1	40/60%	10,03
15	1	200	0	2 h	1	40/60%	13,35
16	-1	100	1	3 h	1	40/60%	5,09
17	0	150	1	3 h	1	40/60%	13,41
18	1	200	1	3 h	1	40/60%	9,69

Na Tabela 16 estão apresentadas as estimativas dos efeitos das variáveis e a interação das três faixas granulométricas e a composição das pastilhas, destacando-se aquelas que foram significativas para um intervalo de confiança de 95%. As estimativas dos efeitos das variáveis que são melhor apresentados através do gráfico de Pareto (Figura 45).

Na Figura 45 são apresentados valores de p-valor menores do que 0,05, nesse caso, a análise mostra que as variáveis provocaram mudanças significativas nas respostas. Nota-se que a variável mais significativa para as pastilhas de PEBDrec/FC<sub>3</sub> é a composição do material.

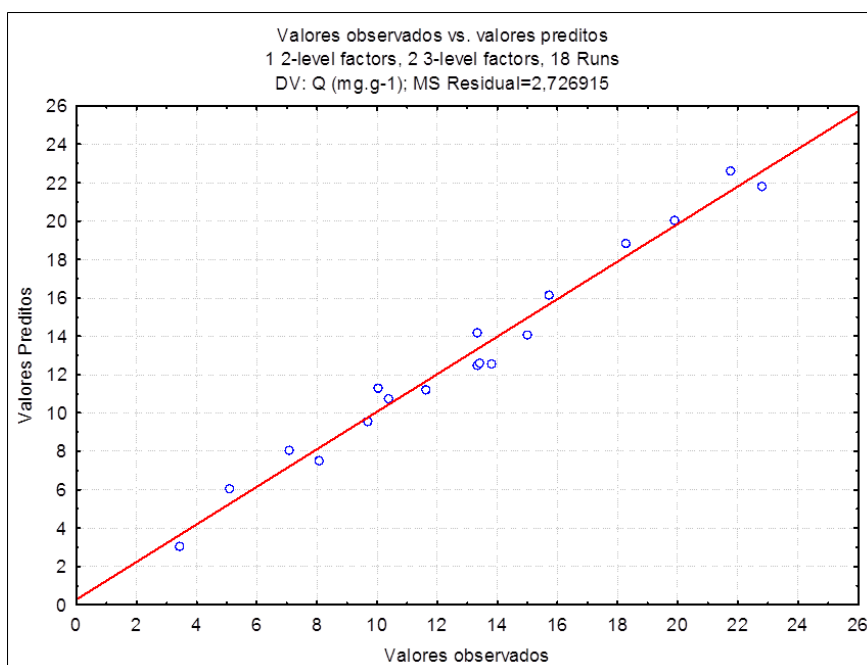
**Tabela 16.** Estimativas de efeitos e suas variáveis.

Variáveis	Efeito	Erro padrão	p-valor	Coefficiente de regressão
<b>Média</b>	12,92961	0,771302	0,00000	12,92961
<b>Concentração de adsorvato (L)</b>	5,72064	1,889297	0,01051	2,86032
<b>Concentração de adsorvato (Q)</b>	0,08914	1,636179	0,95745	0,04457
<b>Tempo (L)</b>	-1,18844	1,889297	0,54111	-0,59422
<b>Tempo (Q)</b>	-1,21205	1,636179	0,473075	-0,60602
<b>Composição do material (L)</b>	-7,69054	1,542604	0,000317	-3,84527



**Figura 45.** Gráfico de Pareto para a pastilha de PEBDrec/FC<sub>3</sub> considerando as variáveis: composição do compósito, concentração de adsorvato e tempo de adsorção.

A Figura 46 apresenta uma relação entre os valores observados e preditos para esse modelo. Pode-se observar pela figura que a relação entre os valores observados e preditos se apresenta bem distribuída e uniforme, validando o modelo utilizado.



**Figura 46.** Relação entre os valores observados e preditos para modelo utilizado para a pastilha de PEBDrec/FC<sub>3</sub>.

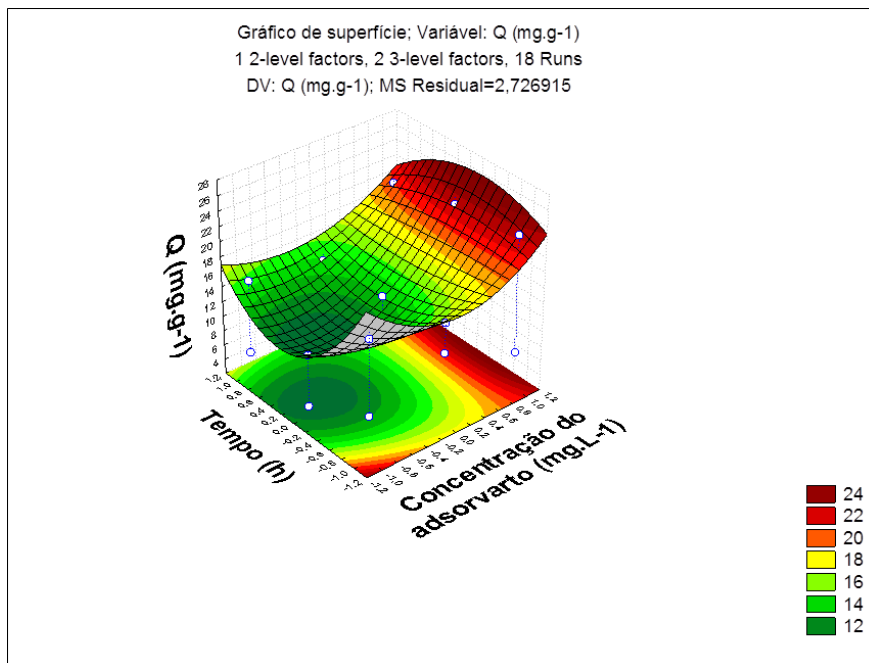
A Tabela 17 apresenta o teste da ANOVA (análise de variância) para saber se o planejamento foi válido, a partir da verificação da qualidade do ajuste do modelo.

**Tabela 17.** ANOVA para o planejamento utilizando a pastilha de PEBDrec/FC<sub>3</sub> considerando as variáveis: composição do compósito, concentração de adsorvato e tempo de adsorção.

Variáveis	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	F <sub>calculado</sub>	p-valor	F <sub>tabelado</sub>
<b>Concentração de adsorvato (mg/g)</b>	98,2088	2	49,1044	4,5856	0,0332	0,2937
<b>Tempo (h)</b>	10,1134	2	5,0567	0,4722	0,6347	1,2505
<b>Composição do material (%)</b>	266,1497	1	266,1497	24,8545	0,0003	0,0872

Para as variáveis: concentração de adsorvato e composição da pastilha de PEBDrec/FC<sub>3</sub>, utilizadas no planejamento (Tabela 17), o F<sub>calculado</sub> é maior que o F<sub>tabelado</sub>, sendo assim rejeita-se a hipótese nula e aceita-se uma hipótese alternativa. O contrário é observado em relação a variável tempo, uma vez que o F<sub>calculado</sub> é menor que o F<sub>tabelado</sub> aceitando-se a hipótese nula para o tempo, ou seja, a variação do tempo não foi significativa para a remoção do cromo (III). Sendo assim, as variáveis: concentração de adsorvato e composição da pastilha de PEBDrec/FC<sub>3</sub> apresentaram uma diferença significativa nesse planejamento.

As análises de superfície de resposta (Figuras 47 - 54) mostram que essas diferenças significativas são melhor visualizadas, uma vez que as superfícies de respostas relativas à composição da pastilha (Figuras 47 e 48) são bem diferentes entre si. O mesmo fato pode ser observado ao comparar as superfícies em relação à concentração de adsorvato (Figuras 49 - 51).

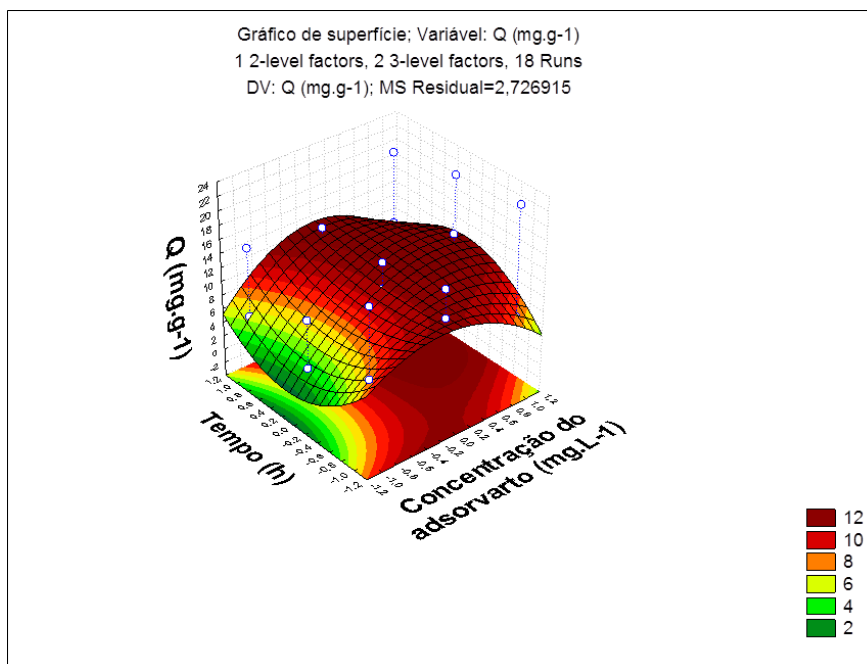


**Figura 47.** Superfície de resposta de remoção de Cr (III) em função do tempo e concentração de adsorvato para composição de 50/50% do PEBDrec/FC<sub>3</sub>.

A análise da superfície de resposta em relação às composições da pastilha de PEBDrec/FC<sub>3</sub>, em função do tempo e da concentração de adsorvato, mostra uma melhor

capacidade de adsorção com a diminuição do tempo de adsorção para a composição 50/50%, em menores concentrações de adsorvato (Figura 47). No entanto, para concentrações mais altas de adsorvato pode ser observado que o tempo não foi um fator tão significativo.

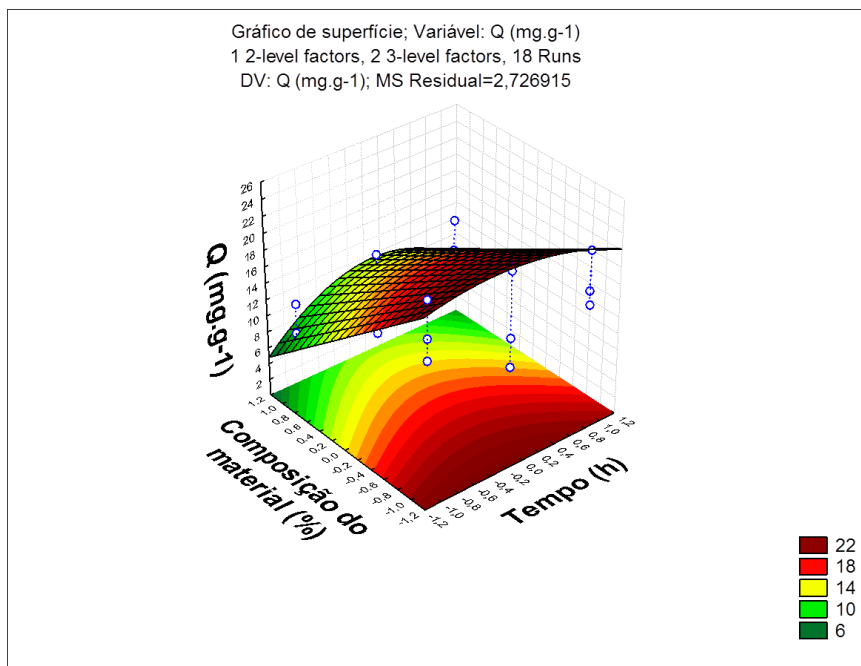
Para a composição de 40/60%, as pastilhas de PEBDrec/FC<sub>3</sub> apresentaram melhores valores de adsorção de cromo (III) em menores tempos e menores concentrações de adsorvato (Figura 48). O aumento na concentração de adsorvato com variação do tempo de adsorção mostra ser pouco significativo na remoção de cromo (III).



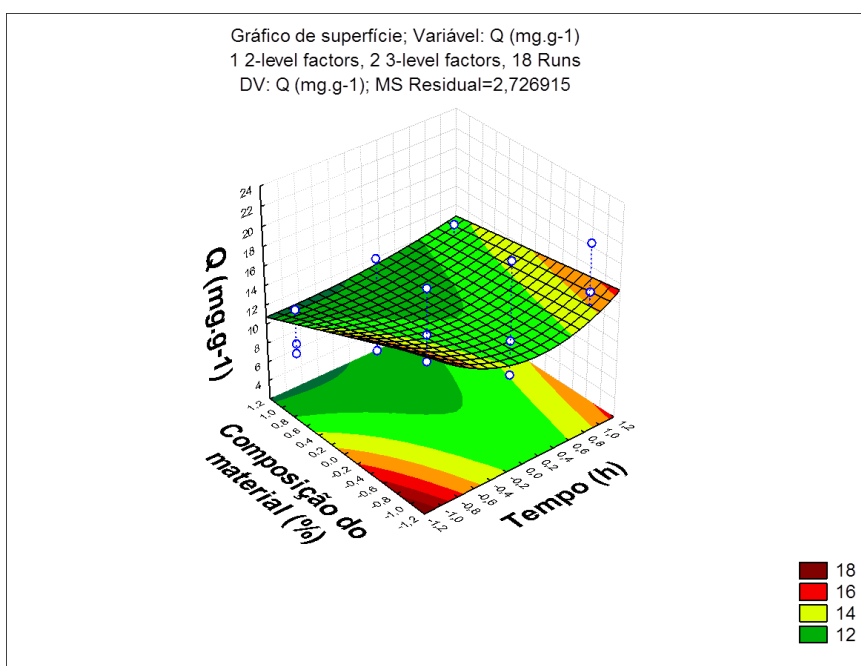
**Figura 48.** Superfície de resposta de remoção de Cr (III) em função do tempo e concentração de adsorvato para composição de 40/60% da pastilha de PEBDrec/FC<sub>3</sub>.

As superfícies de resposta das diferentes concentrações de adsorvato, em função do tempo e da composição da pastilha de PEBDrec/FC<sub>3</sub> (100 mg. L-1 - Figura 49, 150 mg. L-1 - Figura 50 e 200 mg. L-1 - Figura 51), mostraram que a menor composição de PEBDrec/FC<sub>3</sub> (50/50%) apresentou melhores valores de remoção de Cr (III) em tempos mais baixos ou mais elevados.

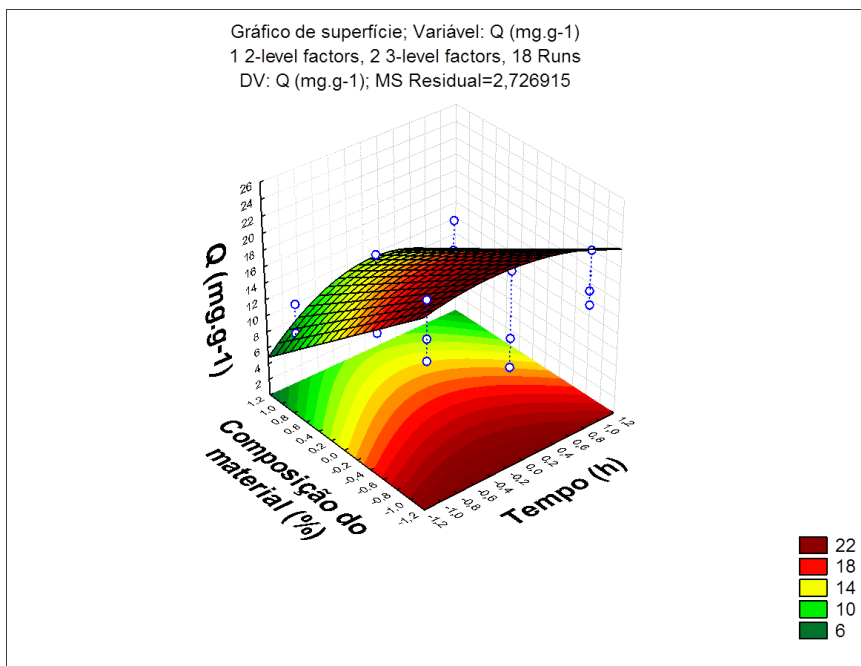
As superfícies de resposta para remoção de cromo (III) dos diferentes tempos de adsorção, em função da composição da pastilha de PEBDrec/FC<sub>3</sub> e da concentração de adsorvato (cromo III) (Figuras 52 - 54) apresentaram uma melhor remoção de cromo (III) na menor composição e em baixas concentrações de adsorvato, mas também apresentou bons resultados em baixas composições e elevadas concentrações de adsorvato, sendo os diferentes tempos não muito significativos.



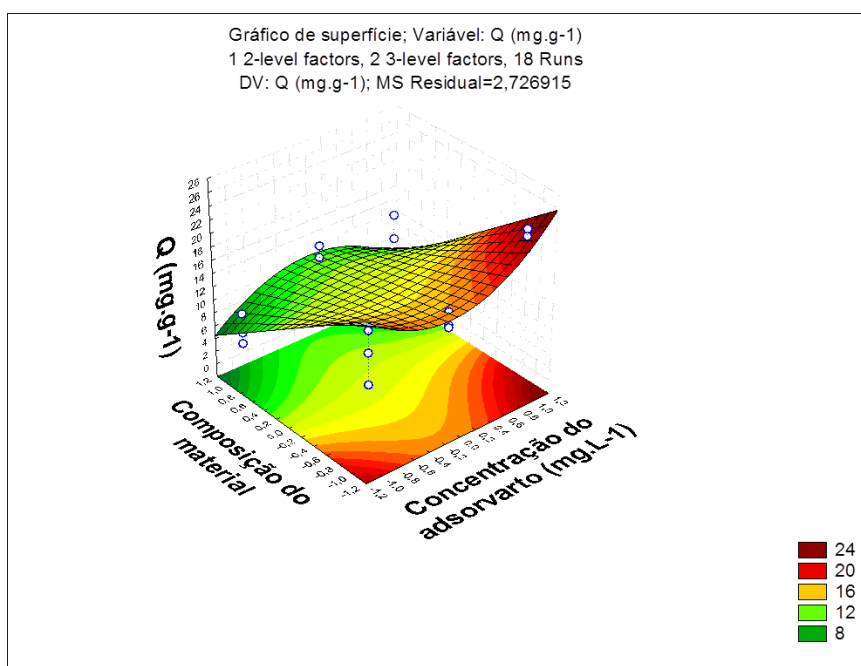
**Figura 49.** Superfície de resposta de remoção de Cr (III) em função de composição da pastilha de PEBDrec/FC<sub>3</sub> e do tempo, na concentração de adsorvato de 100 mg. L<sup>-1</sup>.



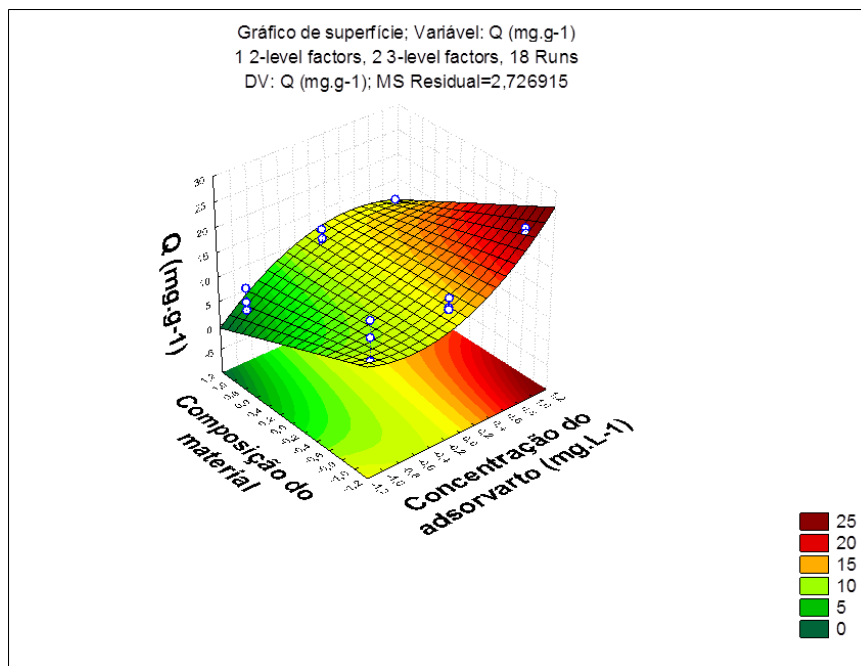
**Figura 50.** Superfície de resposta de remoção de Cr (III) em função de composição da pastilha de PEBDrec/FC<sub>3</sub> e do tempo, na concentração de adsorvato de 150 mg. L<sup>-1</sup>.



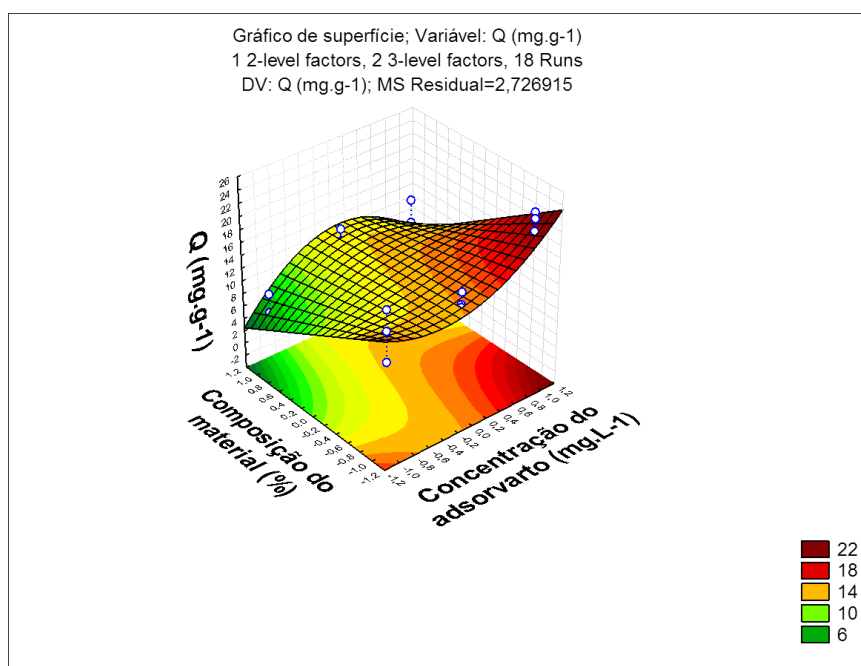
**Figura 51.** Superfície de resposta de remoção de Cr (III) em função da composição da pastilha de PEBDrec/FC<sub>3</sub> e do tempo, na concentração de adsorvato de 200 mg. L<sup>-1</sup>.



**Figura 52.** Superfície de resposta de remoção de Cr (III) em função da composição da pastilha de PEBDrec/FC<sub>3</sub> e da concentração do adsorvato para o tempo de 1h.



**Figura 53.** Superfície de resposta de remoção de Cr (III) em função da composição da pastilha de PEBDrec/FC<sub>3</sub> e da concentração do adsorvato para o tempo de 2h.



**Figura 54.** Superfície de resposta de remoção de Cr (III) em função da composição da pastilha de PEBDrec/FC<sub>3</sub> e da concentração do adsorvato para o tempo de 3h.

### 6.3.3. Resultados do ensaio de adsorção de cromo (III), utilizando as pastilhas de PEBDrec/FC<sub>3</sub> (menor granulometria), PEBDrec/B e PEBDrec/Qui nas composições de 50/50% e 40/60%, com variação do tempo de adsorção

A Tabela 18 e a Figura 55 apresentam os resultados do ensaio de adsorção usando as pastilhas de PEBDrec/FC<sub>3</sub>, PEBDrec/B e PEBDrec/Qui, nas duas composições (50/50%, 40/60%), com o tempo de adsorção.

**Tabela 18.** Resultados do ensaio de adsorção usando as pastilhas PEBDrec/FC<sub>3</sub>, PEBDrec/B e PEBDrec/Qui, nas duas composições, em diferentes tempos de adsorção.

Compósitos	Composição (% massa)	Q (mg. g <sup>-1</sup> )		Eficiência de remoção de Cr (III) (%)	
		1 hora	2 horas	1 hora	2 horas
PEBD/FC <sub>3</sub>	50/50%	24,36	21,76	99,97	98,26
	40/60%	3,08	13,35	73,3	97,3
PEBD/B	50/50%	8,96	26,94	40,35	92,28
	40/60%	15,14	14,29	42,7	95,9
PEBD/Qui	50/50%	14,83	32,04	40,14	64,77
	40/60%	12,72	41,69	30,49	95,34

Rubio e Schneider (2003) mencionaram em seu estudo que a porosidade da estrutura das paredes celulares e os constituintes das células da fibra de coco (FC) podem disponibilizar uma rede de ligantes químicos, que promovem a “captura” de íons de cromo (III). Geralmente, a sorção dos íons metálicos ocorre por adsorção nas paredes do adsorvente e também a partir de reações de troca iônica, por grupos trocadores catiônicos fracos, predominantemente íons carboxila presentes na superfície.

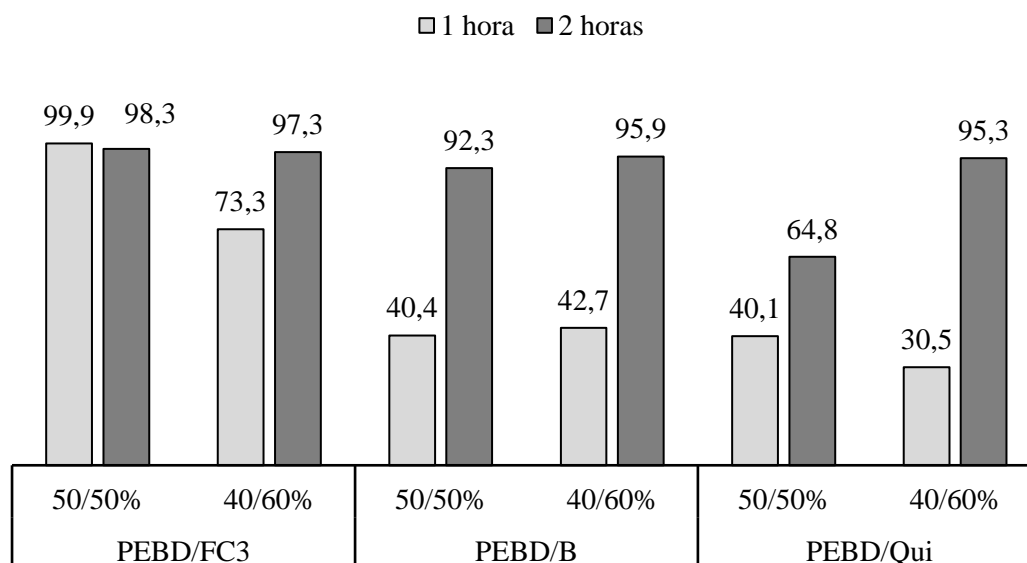
Koyuncu (2012) confirmou com seu estudo que a eficiência da bentonita utilizada como adsorvente na remoção de cromo (VI). Em seu estudo, a variação do tempo de adsorção foi primordial para assegurar eficiência do processo de adsorção, o qual aumentou até 60 minutos de ensaio.

Chen et al. (2012) também utilizaram bentonita para adsorção de cromo (III), com variação do tempo e do pH. A capacidade de adsorção aumentou com o aumento do pH 7,0. Os resultados indicaram que a adsorção de Cr (III) é a consequência de complexação de Cr (III) com grupos funcionais de superfície.

Neste trabalho pode-se verificar, pelos valores apresentados na Tabela 18 e na Figura 55, que as pastilhas contendo a fibra de coco, na menor granulometria, apresentaram maior eficiência de remoção de cromo (III). A pastilha contendo a bentonita também apresentou bons resultados de remoção. No entanto a pastilha com quitosana apresentou menor eficiência de remoção para a menor composição (50/50%). O tipo de material adsorvente e a composição da pastilha são determinantes no aumento da eficiência de remoção.



### Eficiência de remoção de cromo (III) (%)



**Figura 55.** Valores da eficiência de remoção de cromo (III) utilizando as pastilhas PEBDrec/FC<sub>3</sub>, PEBDrec/B e PEBDrec/Qui, nas composições de (50/50% e 40/60%), em diferentes tempos de adsorção.

#### 6.3.3.1. Respostas do planejamento experimental das pastilhas de PEBDrec/FC<sub>3</sub> (menor granulometria), PEBDrec/B e PEBDrec/Qui, nas duas composições, em diferentes tempos de adsorção

Os valores de remoção de Cr (III) com as pastilhas de PEBDrec/FC<sub>3</sub>, PEBDrec/B e PEBDrec/Qui, com variação da composição da pastilha e do tempo de adsorção estão representados na Tabela 19. As respostas finais da adsorção são apresentadas em massa de Cr (III) por massa de pastilhas (adsorvente).

**Tabela 19.** Respostas do planejamento experimental para as pastilhas de PEBDrec/FC<sub>3</sub>, PEBDrec/B, PEBDrec/Qui

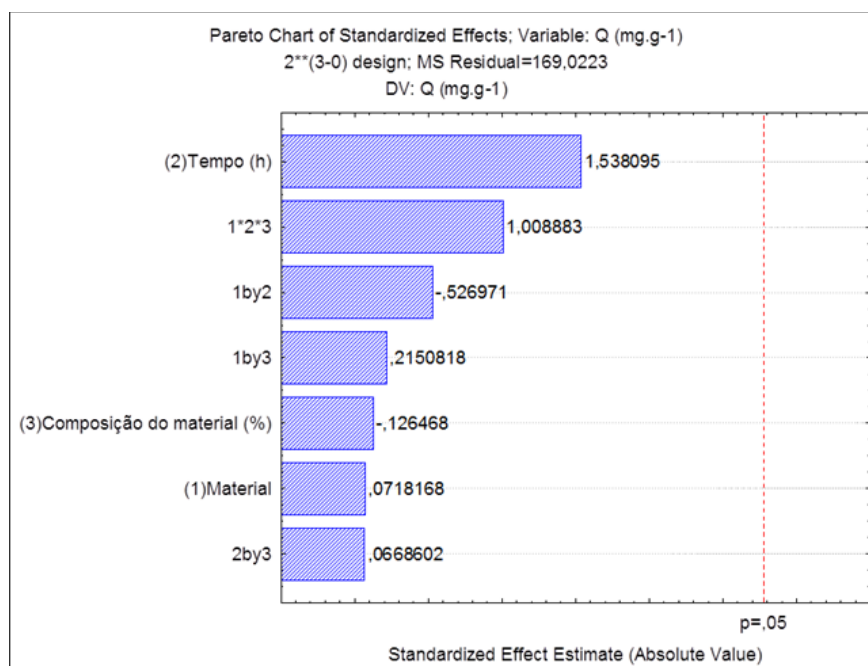
Ensaio	Material		Tempo (h)		Composição do material (%)		Q (mg/g)
1	-1	Bentonita	-1	1 h	-1	50/50%	8,96
2	0	Quitossana	-1	1 h	-1	50/50%	14,83
3	1	FC <sub>3</sub>	-1	1 h	-1	50/50%	21,76
4	-1	Bentonita	1	2 h	-1	50/50%	26,94
5	0	Quitossana	1	2 h	-1	50/50%	40,25
6	1	FC <sub>3</sub>	1	2 h	-1	50/50%	11,50
7	-1	Bentonita	-1	1 h	1	40/60%	15,14
8	0	Quitossana	-1	1 h	1	40/60%	12,72
9	1	FC <sub>3</sub>	-1	1 h	1	40/60%	13,35
10	-1	Bentonita	1	2 h	1	40/60%	14,29
11	0	Quitossana	1	2 h	1	40/60%	41,69
12	1	FC <sub>3</sub>	1	2 h	1	40/60%	21,36

A Tabela 20 apresenta as estimativas dos efeitos das variáveis que são melhor apresentados através do gráfico de Pareto (Figura 56).

**Tabela 20.** Estima de efeitos e suas variáveis.

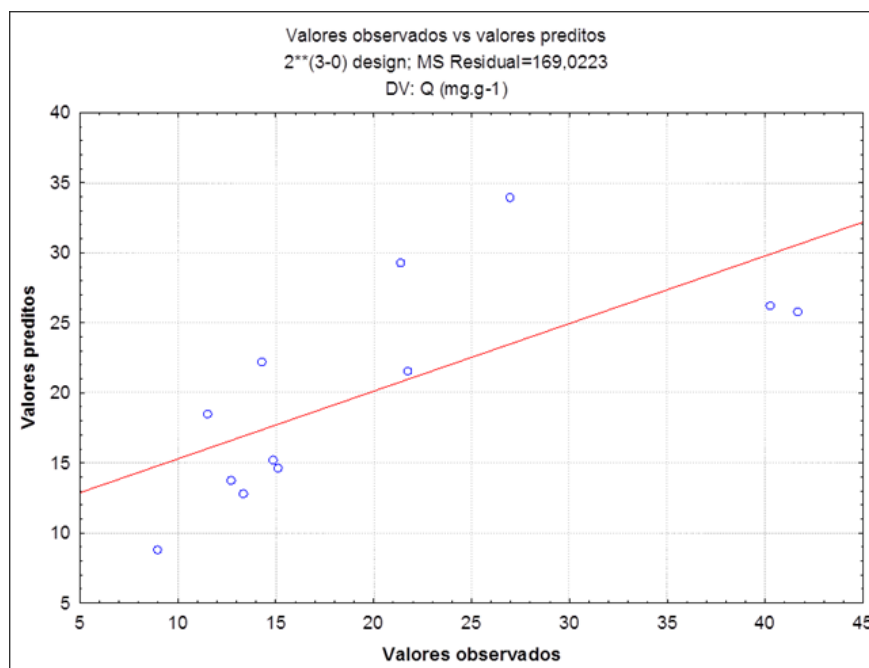
Variáveis	Efeito	Erro padrão	p-valor	Coefficiente de regressão
<b>Média</b>	20,23278	3,753024	0,00573	20,23278
<b>(1) Material</b>	0,66021	9,192994	0,94620	0,33011
<b>(2) Tempo (h)</b>	11,54501	7,506048	0,19885	5,77251
<b>(3) Composição do material (%)</b>	-0,94928	7,506048	0,90546	-0,47464
<b>Interação (1) com (2)</b>	-4,84444	9,192994	0,626086	-2,42222
<b>Interação (1) com (3)</b>	1,977246	9,192994	0,840225	0,98862
<b>Interação (2) com (3)</b>	0,501856	7,506048	0,949901	0,250928016
<b>Interação (1), (2) e (3)</b>	9,274658	9,192994	0,370104	4,637328856

Na Figura 56 são apresentados valores de p-valor menores do que 0,05, para as pastilhas de PEBDrec/FC<sub>3</sub>, PEBDrec/B, PEBDrec/Qui, considerando as variáveis: composição do compósito e tempo de adsorção.



**Figura 56.** Gráfico de Pareto para as pastilhas de PEBDrec/FC<sub>3</sub>, PEBDrec/B, PEBDrec/Qui, considerando as variáveis: composição do compósito e tempo de adsorção.

O gráfico de Pareto (Figura 56) e a tabela de efeito de variáveis (Tabela 20), fornecem informações sobre valores de p-valor superior a 0,05. Nesse caso, as diferenças não são significativas. A Figura 57 apresenta uma relação entre os valores observados e preditos para esse modelo.



**Figura 57.** Relação entre os valores preditos pelos modelos e os observados experimentalmente.

Com os pontos experimentais apresentando bastante dispersos em relação aos valores preditos foi necessário realizar o teste da ANOVA (Tabela 21) (análise de variância) para saber se o planejamento foi válido, a partir da verificação da qualidade do ajuste do modelo.

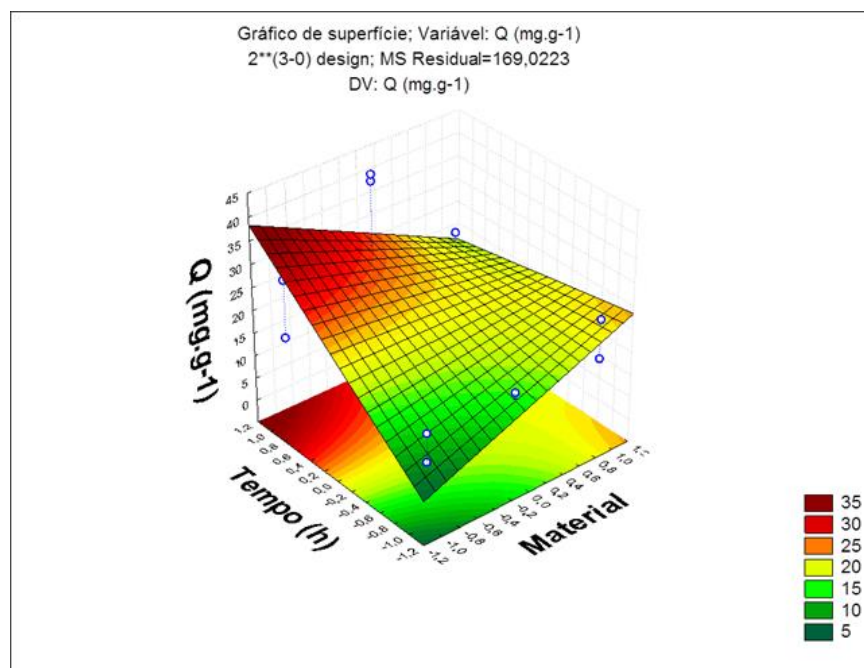
**Tabela 21.** ANOVA para o planejamento utilizando as pastilhas de PEBDrec/FC<sub>3</sub>, PEBDrec/B, PEBDrec/Qui, considerando as variáveis: composição do compósito e tempo de adsorção.

Variáveis	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	F <sub>calculado</sub>	p-valor	F <sub>tabelado</sub>
<b>Material</b>	306,6457	2	153,3229	1,7952	0,2348	0,6244
<b>Tempo (h)</b>	399,8620	1	399,8620	4,6817	0,0672	0,3719
<b>Composição do material (%)</b>	2,7034	1	2,7034	0,0317	0,8638	2,0526

A Tabela 21 apresenta os valores de Fisher calculados e tabelados. Em relação à variável do material adsorvente e do tempo de exposição das pastilhas ao adsorvato. Pode-se observar que o valor de F<sub>calculado</sub> é maior que o F<sub>tabelado</sub>, fato que revela que existem diferenças significativas nessas variáveis em relação a adsorção de cromo (III), uma vez que a hipótese nula (H<sub>0</sub>) é rejeitada e assume-se uma hipótese alternativa. Para a composição do material, o valor de Fisher calculado se apresenta menor que o tabelado, para essa variável assume-se a hipótese nula, não havendo diferenças significativas na resposta quando se trata dessa variável.

As Figuras 58 e 59 apresentam as superfícies de resposta de remoção de Cr (III) em função do tempo e do tipo da pastilha, nas duas composições das pastilhas (50/50% e 40/60%).

Pode-se observar pela superfície de resposta para a composição de 50/50% (Figura 58) que a pastilha PEBDrec/B apresentou maior capacidade de adsorção de cromo (III) para tempos maiores. No entanto, as pastilhas de PEBDrec/FC<sub>3</sub>, PEBDrec/Qui apresentaram maior desempenho na adsorção do cromo (III) em menor tempo. Contudo a capacidade de adsorção das pastilhas contendo fibra de coco e quitosana tende a ser menor do que a pastilha contendo bentonita.



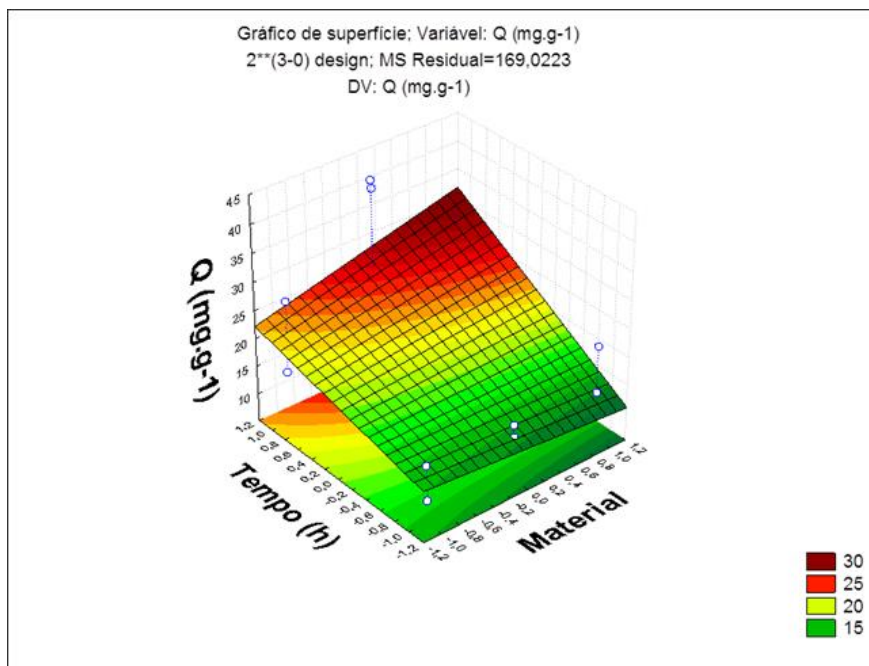
**Figura 58.** Superfície de resposta de remoção de Cr (III) das pastilhas dos diferentes materiais (FC<sub>3</sub>, B e Qui), na composição de 50/50%, em função do tempo.

Na composição de 40/60% (Figura 59) as pastilhas dos diferentes tipos de adsorvente atuaram melhor em maior tempo de adsorção (2 horas), sendo que o material PEBDrec/FC<sub>3</sub> apresenta a maior capacidade de adsorção de cromo (III).

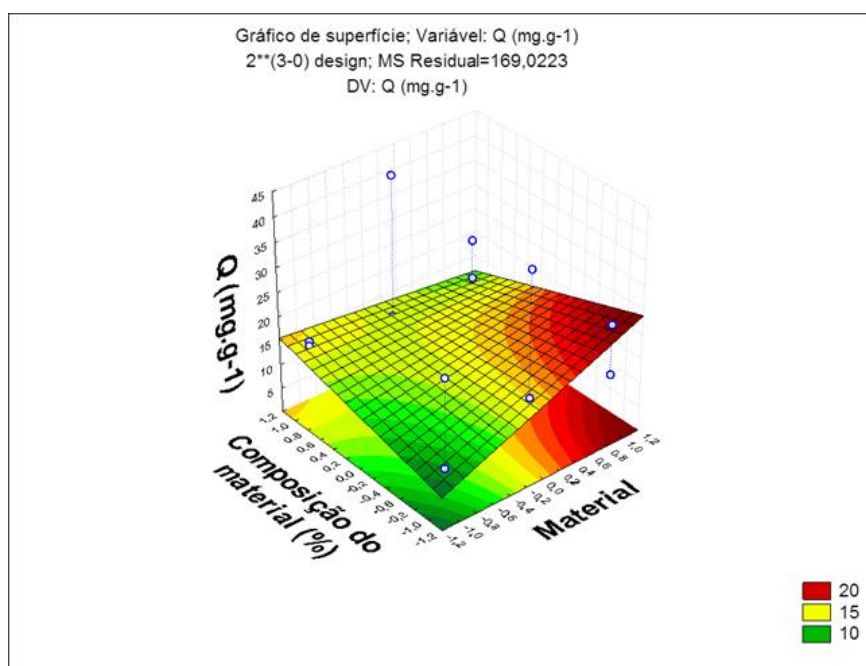
As Figuras 60 e 61 apresentam as superfícies de resposta de remoção de Cr (III) em função da composição do material (50/50% e 40/60%) e do tipo de pastilha (FC<sub>3</sub>, B e Qui) para os tempos de 1 hora e 2 horas, respectivamente.

No tempo de 1 hora (Figura 60) a pastilha de fibra de coco 3 apresentou uma melhor capacidade de adsorção de cromo (III) com a diminuição da composição do material. O aumento na composição mostrou ser ineficiente para os três tipos de pastilha.

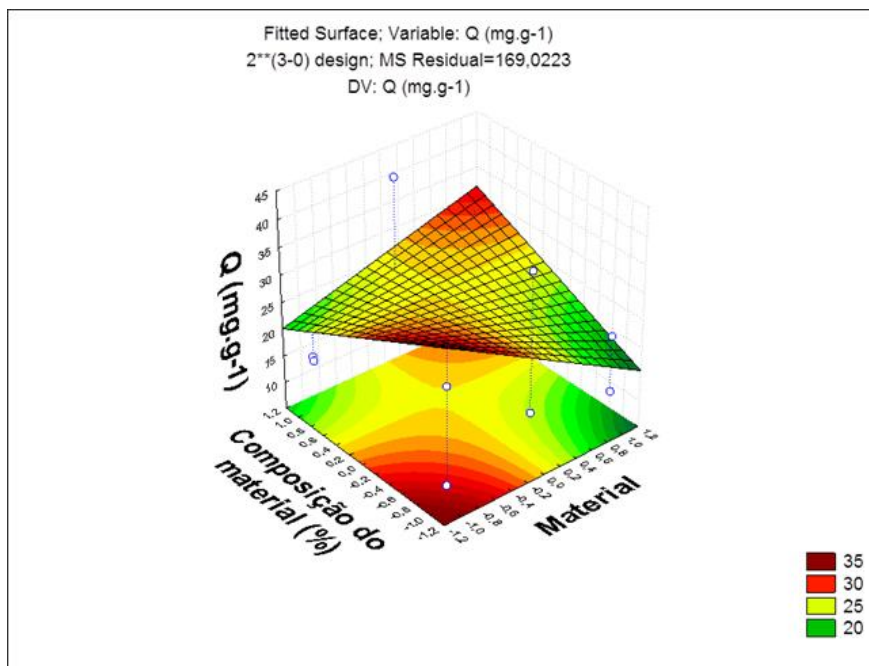
No tempo de 2 horas (Figura 61), a pastilha contendo bentonita apresentou maior eficiência na menor composição (50/50%). A pastilha contendo fibra de coco (PEBDrec/FC<sub>3</sub>) apresentou pior o desempenho quando a composição do material adsorvente aumentou.



**Figura 59.** Superfície de resposta de remoção de Cr (III) das pastilhas dos diferentes materiais (FC<sub>3</sub>, B e Qui), na composição de 50/50%, em função do tempo.

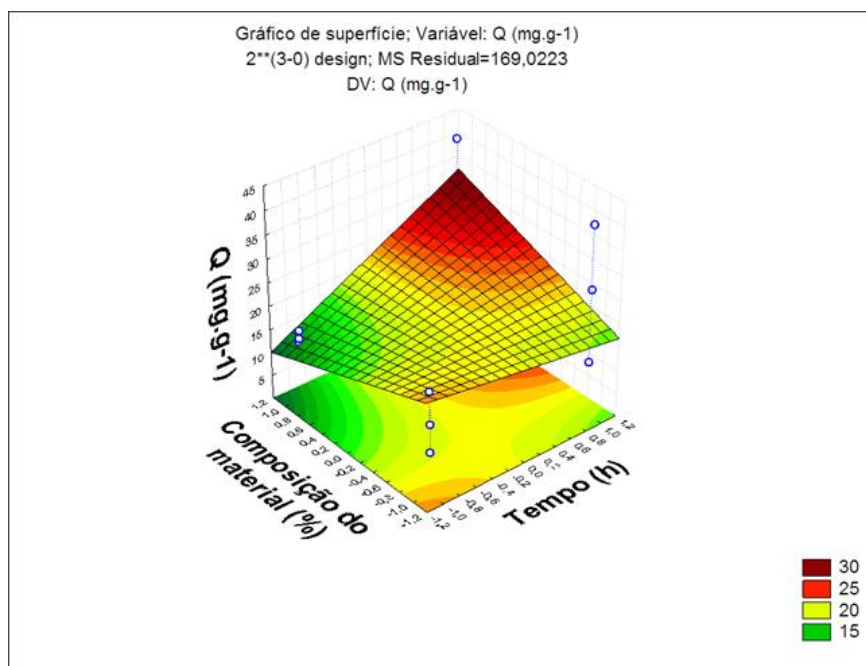


**Figura 60.** Superfície de resposta de remoção de Cr (III) em função das composições das pastilhas e do tipo de adsorvente (FC<sub>3</sub>, B e Qui) para um tempo de 1 hora.



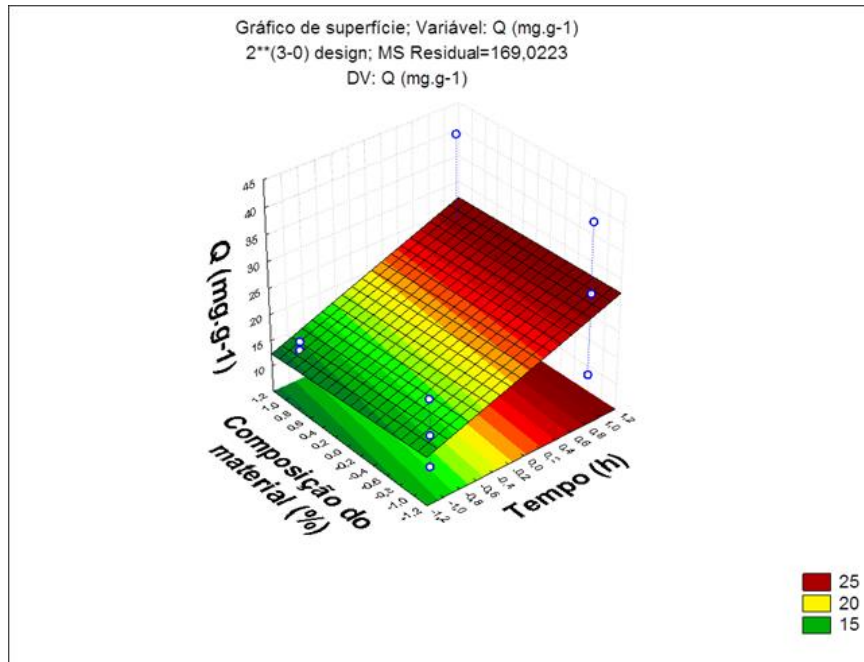
**Figura 61.** Superfície de resposta de remoção de Cr (III) em função das composições das pastilhas e do tipo de adsorvente (FC<sub>3</sub>, B e Qui), para um tempo de 2 horas.

As Figuras 62 a 64 apresentam as superfícies de resposta de remoção de Cr (III) em função das composições da pastilha e do tempo de adsorção, para PEBDrec/B (Figura 62), PEBDrec/Qui (Figura 63) e PEBDrec/FC<sub>3</sub> (Figura 64). Para a pastilha de PEBDrec/B o aumento na capacidade de adsorção de cromo (III) ocorreu para a maior composição e em maior tempo de adsorção.



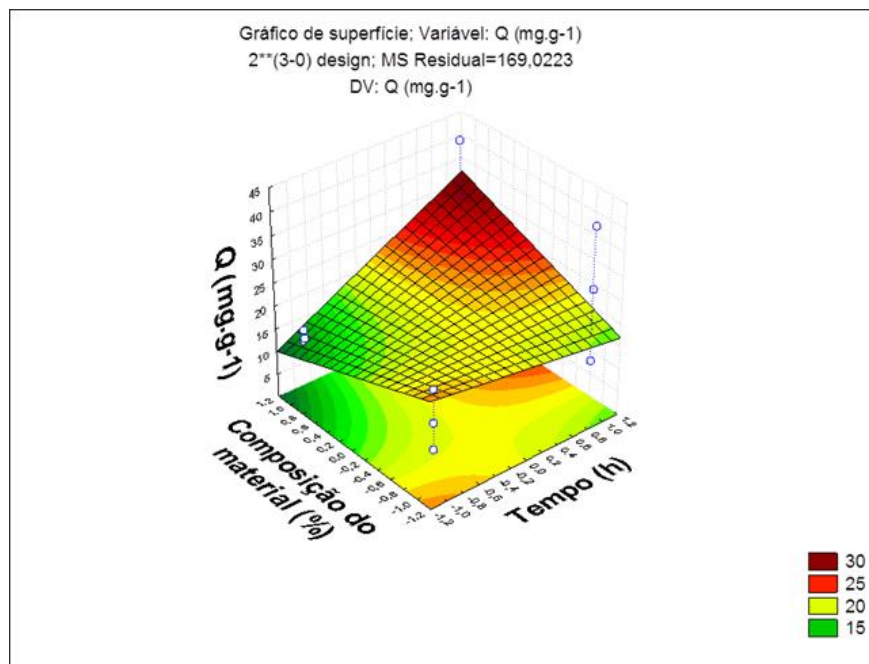
**Figura 62.** Superfície de resposta de remoção de Cr (III) em função da composição da pastilha e do tempo de adsorção, para PEBDrec/B.

Na pastilha de PEBDrec/Qui (Figura 63) a composição do material não influencia na capacidade de adsorção do cromo (III). A variável importante é o tempo de adsorção. A capacidade de adsorção de cromo (III), por esse material, aumentou com o aumento do tempo.



**Figura 63.** Superfície de resposta de remoção de Cr (III) em função da composição da pastilha e do tempo de adsorção, para PEBDrec/Qui.

A pastilha de PEBDrec/FC<sub>3</sub> apresentou o mesmo comportamento da pastilha de PEBDrec/B, com o aumento na capacidade de adsorção de cromo (III) na maior composição (40/60%) e em maior tempo de adsorção.



**Figura 64.** Superfície de resposta de remoção de Cr (III) em função da composição da pastilha e do tempo de adsorção, para PEBDrec/FC<sub>3</sub>.

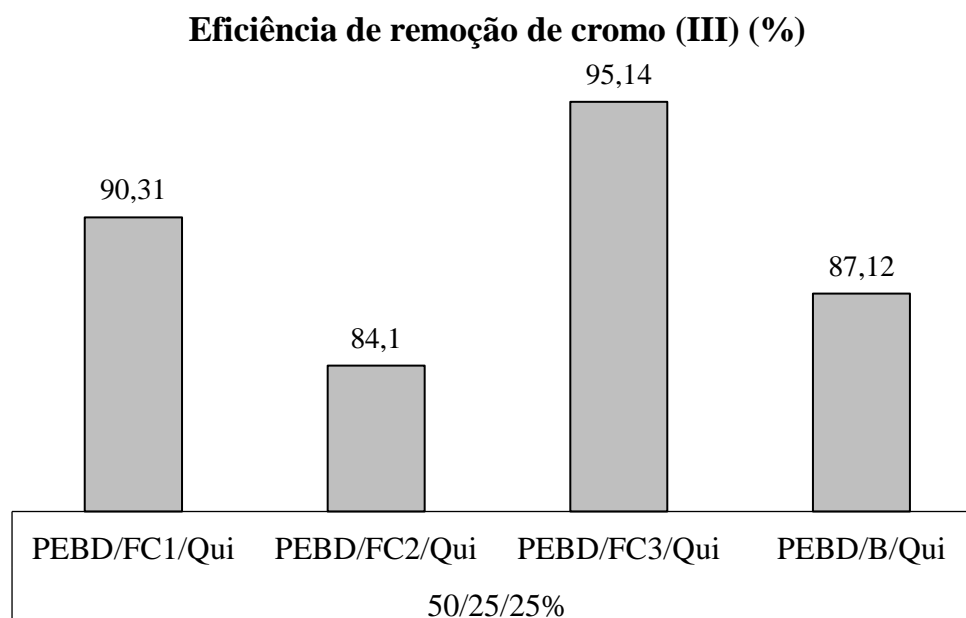
### 6.3.4. Resultados do ensaio de adsorção de cromo (III), utilizando as pastilhas de PEBDrec/FC<sub>1</sub>/Qui, PEBDrec/FC<sub>2</sub>/Qui, PEBDrec/FC<sub>3</sub>/Qui e PEBDrec/B/Qui

A Tabela 22 e a Figura 65 apresentam os resultados do ensaio de adsorção usando as pastilhas de PEBDrec/FC<sub>1</sub>/Qui, PEBDrec/FC<sub>2</sub>/Qui, PEBDrec/FC<sub>3</sub>/Qui e PEBDrec/B/Qui, na concentração de adsorvato de 200 mg. L<sup>-1</sup> e no tempo de adsorção de 2 horas.

**Tabela 22.** Resultados do ensaio de adsorção usando as pastilhas PEBDrec/FC<sub>1</sub>/Qui, PEBDrec/FC<sub>2</sub>/Qui, PEBDrec/FC<sub>3</sub>/Qui e PEBDrec/B/Qui  
Concentração de adsorvato de 200 mg. L<sup>-1</sup> e tempo de adsorção de 2 horas

Compósitos	Composição (% massa)	Q (mg. g <sup>-1</sup> )	Eficiência de remoção de Cr (III) (%)
<b>PEBD/FC1/Qui</b>	50/25/25%	38,54	90,31
<b>PEBD/FC2/Qui</b>	50/25/25%	17,72	84,1
<b>PEBD/FC3/Qui</b>	50/25/25%	13,45	95,14
<b>PEBD/B/Qui</b>	50/25/25%	23,91	87,12

Pode-se observar que a adição de quitosana às pastilhas contendo fibras de coco de maior granulometria e bentonita promovem uma melhora na capacidade de adsorção (Q, mg. g<sup>-1</sup>). Também se observa que a mistura da quitosana com a fibra de coco ou com a bentonita praticamente mantém a eficiência de remoção (%) de cromo (III), em comparação às pastilhas de diferentes materiais adsorventes (FC, B e Qui), em duas horas de remoção, porém com menores quantidades dos adsorventes, individualmente.



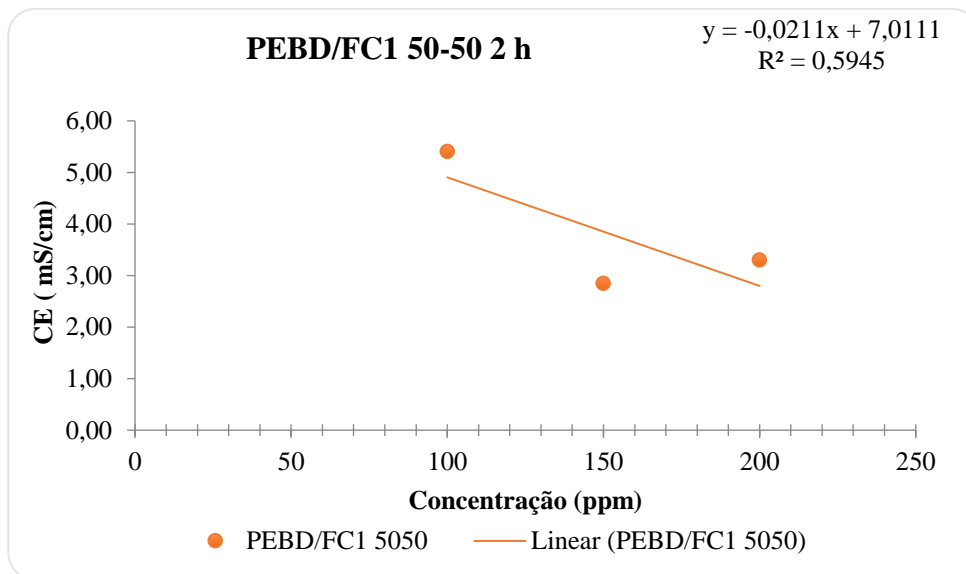
**Figura 65.** Valores da eficiência de remoção de cromo (III) utilizando as pastilhas PEBDrec/FC/Qui e PEBDrec/B/Qui, na composição de (50/25/25%), em 2 horas de adsorção.



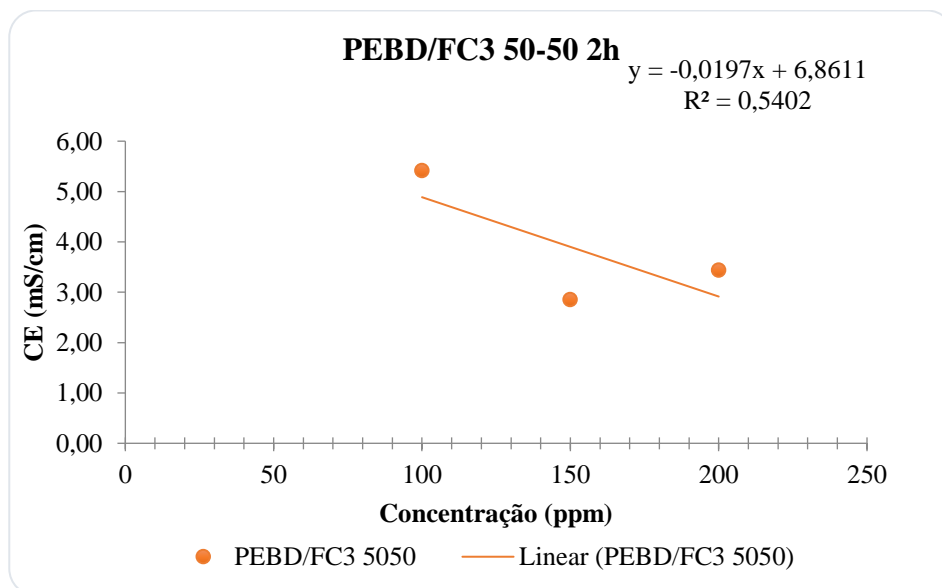
#### 6.4. Avaliação da remoção de Cr (III) por condutividade

Através da linearização de gráficos de condutividade elétrica em função de concentração de adsorvato tentou-se prever um modelo de ajuste para a remoção de Cr (III) e prever qual seria o tempo ótimo de sorção de cromo (III) para todos os compósitos. Esse processo foi realizado para todas as pastilhas desse trabalho para nas concentrações de adsorvato de 100 mg. L<sup>-1</sup>, 150 mg. L<sup>-1</sup> e 200 mg. L<sup>-1</sup>, nos tempos de 1 hora, 2 horas e 3 horas. As Figuras 66 a 72, contendo os diferentes materiais adsorventes, representam essa análise.

Para representar o primeiro planejamento (seção 5.9.1) foram escolhidas as curvas de condutividade das pastilhas de PEBDrec/FC<sub>1</sub> e PEBDrec/FC<sub>3</sub> no tempo de 2 horas (Figuras 66 e 67).

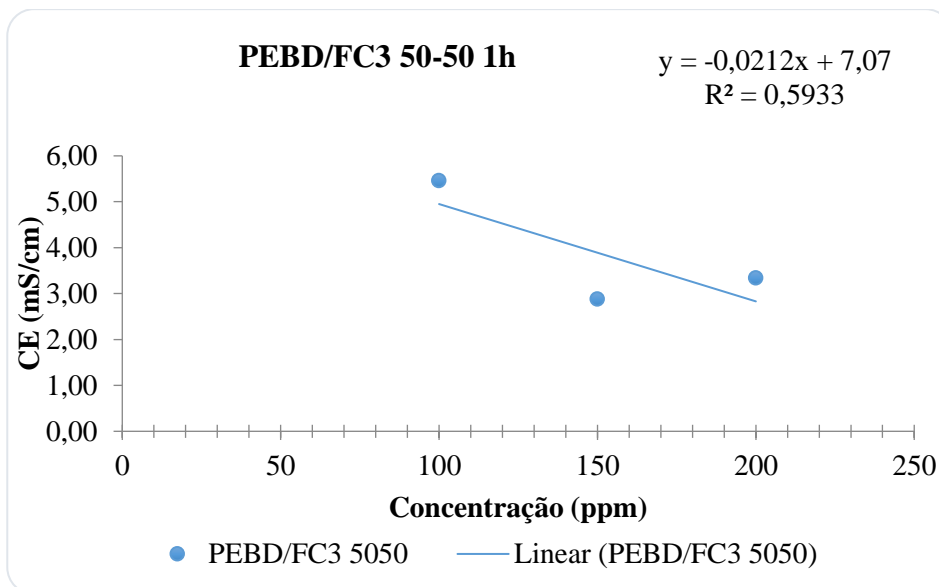


**Figura 66.** Curva linearizada da Concentração de adsorvato vs condutividade da solução utilizada com a pastilha de PEBDrec/FC<sub>1</sub> no tempo de 2 horas.

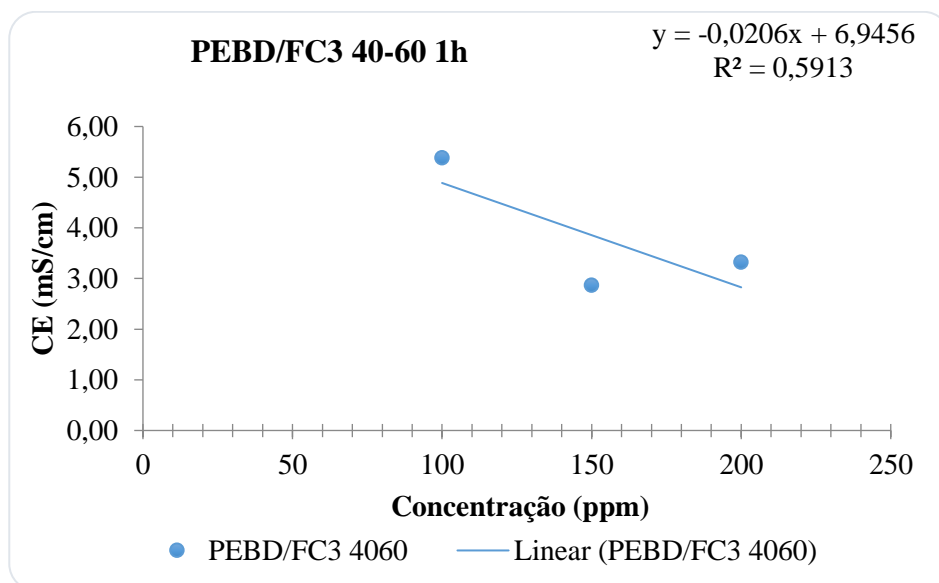


**Figura 67.** Curva linearizada da Concentração de adsorvato vs condutividade da solução utilizada com a pastilha de PEBDrec/FC<sub>3</sub> no tempo de 2 horas.

Para representar o segundo planejamento (seção 5.9.2) foram escolhidas as curvas de condutividade da pastilha de PEBDrec/FC<sub>3</sub>, nas composições de 50/50% e 40/60%, no tempo de 1 hora (Figuras 68 e 69).

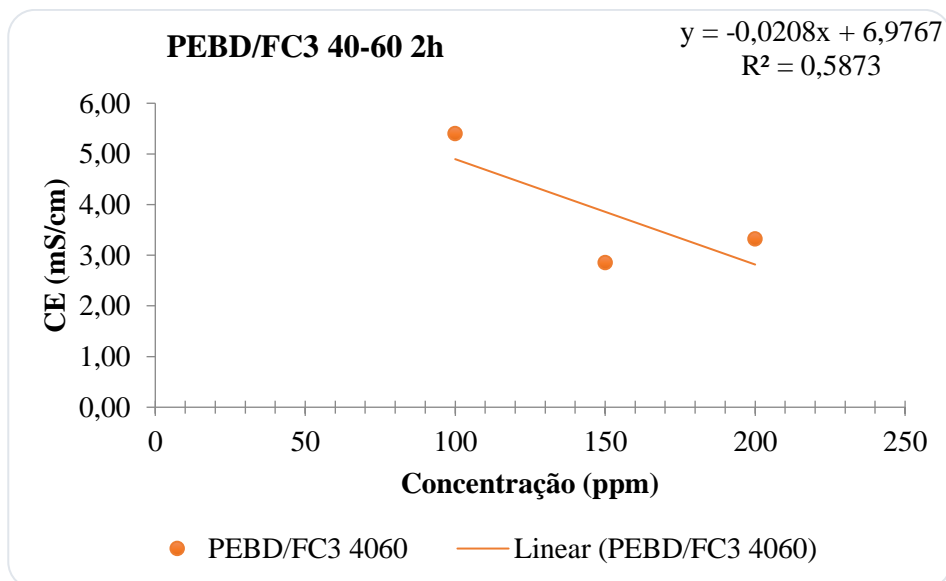


**Figura 68.** Curva linearizada da Concentração de adsorvato vs condutividade da solução utilizada com a pastilha de PEBDrec/FC<sub>3</sub> na composição de 50/50%, no tempo de 1 hora.

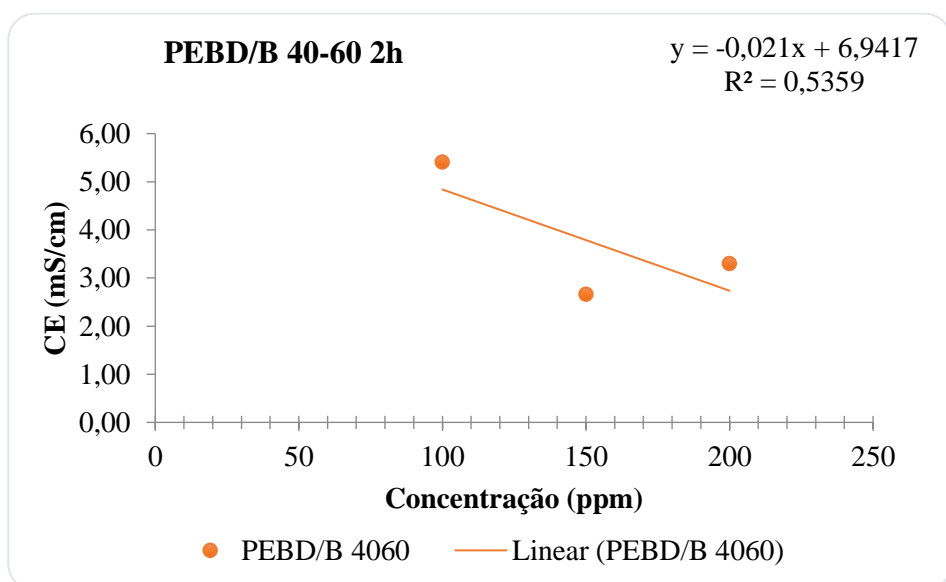


**Figura 69.** Curva linearizada da Concentração de adsorvato vs condutividade da solução utilizada com a pastilha de PEBDrec/FC<sub>3</sub> na composição de 40/60%, no tempo de 1 hora.

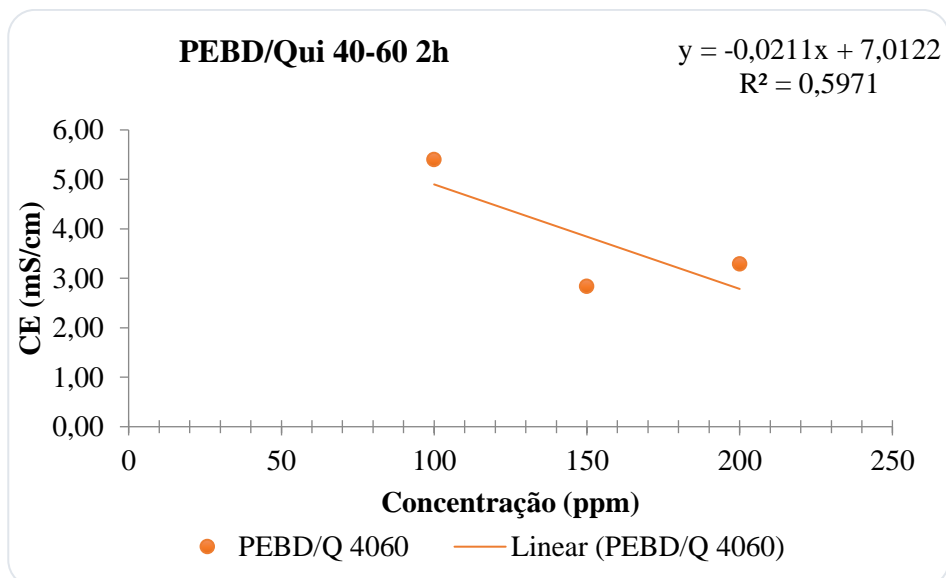
Para representar o terceiro planejamento (seção 5.9.3) foram escolhidas as curvas de condutividade das pastilhas de PEBDrec/FC<sub>3</sub>, PEBDrec/B e PEBDrec/Qui, na composição de 40/60%, no tempo de 1 hora (Figuras 70, 71 e 72).



**Figura 70.** Curva linearizada da Concentração de adsorvato vs condutividade da solução utilizada com a pastilha de PEBDrec/FC<sub>3</sub> na composição de 40/60%, no tempo de 2 horas.



**Figura 71.** Curva linearizada da Concentração de adsorvato vs condutividade da solução utilizada com a pastilha de PEBDrec/B na composição de 40/60%, no tempo de 2 horas.



**Figura 72.** Curva linearizada da Concentração de adsorvato vs condutividade da solução utilizada com a pastilha de PEBDrec/Qui na composição de 40/60%, no tempo de 2 horas.

A Tabela 23 apresenta os índices de correlação linear apresentados pelas curvas linearizadas mostrados nas Figuras 66 a 72.

**Tabela 23.**Linearização dos modelos de condutividade para sorção de Cr (III).

	<b>Composição em massa (%)</b>	<b>Tempo de exposição</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
PEBDrec/FC1	50/50	1h	0,5753
		2h	0,5945
		3h	0,5777
	40/60	1h	0,5896
		2h	0,5499
		3h	0,5426
PEBDrec/FC2	50/50	1h	0,5871
		2h	0,592
		3h	0,6005
	40/60	1h	0,5823
		2h	0,5873
		3h	0,5682
PEBDrec/FC3	50/50	1h	0,5933
		2h	0,5402
		3h	0,5267
	40/60	1h	0,5913
		2h	0,5873
		3h	0,5682
PEBDrec/B	50/50	1h	0,5927
		2h	0,5419
		3h	0,6033
	40/60	1h	0,5956
		2h	0,5359
		3h	0,604
PEBDrec/Qui	50/50	1h	0,5653
		2h	0,5881
		3h	0,5875
	40/60	1h	0,5828
		2h	0,5971
		3h	0,6006
PEBDrec/FC1/Qui	50/25/25	1h	0,583
		2h	0,5456
		3h	0,5617
PEBDrec/FC2/Qui	50/25/25	1h	0,583
		2h	0,5878
		3h	0,6057
PEBDrec/FC3/Qui	50/25/25	1h	0,5908
		2h	0,5505
		3h	0,5645
PEBD/B/Qui	50/25/25	1h	0,5776
		2h	0,495
		3h	0,5977

A análise da Tabela 23 demonstra que os índices de correlação linear para todas as pastilhas, em todos os tempos propostos, foram muito baixos, mostrando que nessas condições

a análise da condutividade da solução residual, após o ensaio de adsorção, não é um bom parâmetro para prever modelos envolvendo sorção de Cr (III).

## 7. CONCLUSÕES

Nesse trabalho foi avaliado o uso de pastilhas de compósitos poliméricos de PEBDrec/FC, PEBDrec/B, PEBDrec/Qui, PEBDrec/FC/Qui e PEBDrec/B/Qui na remoção de cromo (III). Na matriz do compósito foi utilizado o polietileno de baixa densidade e como matérias adsorventes a fibra de coco, quitosana e bentonita. As conclusões foram:

1. As curvas de torque das misturas de PEBDrec com fibra de coco (FC<sub>1</sub>, FC<sub>2</sub> e FC<sub>3</sub>) mostraram que o aumento da proporção da fibra de coco (60% em peso) não alterou os valores do torque das misturas, para as diferentes granulometrias, levando-se a conclusão que o aumento da composição do material compósito é mais significativo do que a granulometria da fibra;

2. As curvas de torque das misturas de PEBDrec com bentonita ou quitosana apresentaram uma diminuição nos valores de torque com o aumento da proporção de da argila ou do biopolímero, levando a conclusão que há um limite para que esses materiais atuem como carga de reforço;

3. A adição de quitosana aos compósitos de PEBDrec/FC/Qui e PEBDrec/B/Qui proporcionou a uniformização dos valores de torque, independentemente da granulometria da fibra de coco ou do tipo de adsorvente (bentonita);

4. A pastilha de PEBDrec/FC<sub>3</sub> composição de 40/60% apresentou uma eficiência de remoção superior a 95% em todas as concentrações de adsorvato e variações de tempo de contato da pastilha com a solução;

5. A composição de 40/60% para todas as pastilhas demonstrou ser mais eficiente na remoção de cromo (III), do que a composição de 50/50%, como demonstrado pela eficiência de remoção de cromo (III) pelas pastilhas de PEBDrec/FC<sub>3</sub>, PEBDrec/B, PEBDrec/Qui e PEBDrec/FC<sub>3</sub>/Qui, no tempo de 2 horas na concentração de 200 mg. L<sup>-1</sup> de adsorvato as quais apresentaram uma remoção superior a 95%;

6. A condutividade demonstrou não ser um bom parâmetro para prever modelos envolvendo sorção de Cr (III) em solução para essas pastilhas nas condições estudadas;

7. As pastilhas contendo os materiais adsorventes (FC, B ou Qui) apresentaram um valor de pHzpc médio de 6, respaldando o valor de pH > pHzpc (6,9) utilizado nesta pesquisa. O pH utilizado nesse trabalho mostrou ser adequado para todos os compósitos;

8. O ligeiro aumento do grau de cristalinidade das pastilhas de PEBDrec/FC<sub>1</sub> e PEBDrec/FC<sub>3</sub>, nas duas composições e PEBDrec/B na composição de 40/60%, em relação ao grau de cristalinidade do PEBDrec, pode ter influenciado positivamente no processo de adsorção do cromo (III). As pastilhas de PEBDrec/FC<sub>2</sub> e PEBDrec/Qui apresentaram menor grau de cristalinidade, o que acarretou em baixo desempenho de remoção de cromo (III);

9. As pastilhas contendo dois materiais adsorventes (PEBDrec/FC/Qui ou PEBDrec/B/Qui) proporcionaram um aumento ainda maior do grau de cristalinidade, quando comparado ao PEBDrec puro. Esse aumento significativo acarretou em uma maior eficiência de remoção de cromo (III) por essas pastilhas, embora não tenha sido realizado um planejamento experimental com esses resultados;

10. Na absorção de água verificou-se que as pastilhas de composição 50/50% apresentaram uma absorção de água maior do que as pastilhas com composição 40/60%, tendo como justificativa a influência da composição do material, que atua como reforço (FC ou B), na absorção de água. Nos compósitos de composição 50/25/25% de PEBDrec/FC/Qui nas diferentes granulometrias notou-se a influência da diminuição da granulometria numa maior adsorção de água.

Assim, todas as pastilhas produzidas removeram Cr (III) em solução, sendo uma eficiência maior foi observada nas pastilhas de PEBDrec/FC<sub>3</sub> (menor granulometria) na composição de mistura de 40/60%, nas condições de 200 mg. L<sup>-1</sup>, tempo de 1 hora ou 2 horas.

## **8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

1. Construir isotermas de adsorção para as pastilhas;
2. Realizar um estudo de cinética de adsorção desses materiais compósitos adsorventes;
3. Viabilizar o sistema de adsorção para a utilização prática promovendo um estudo de custos e utilizando soluções contendo cromo (III) provenientes da indústria;
4. Aumentar a composição dos adsorventes na mistura com o intuito de promover uma melhor sorção em um menor tempo;
5. Realizar um estudo contendo o processo de dessorção do cromo (III) e recuperação das pastilhas.



## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIAR, F. P. **Modificação da sílica propiltilenodiamina com formaldeído, estudo do equilíbrio e da cinética de adsorção dos íons cádmio, chumbo e cromato**. 2009. 97 p. Dissertação de Mestrado em Química. Universidade Federal da Paraíba, UFPB, João Pessoa, PB.
- 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.
- ALBANEZ, N. E. F. K. **Preparação e caracterização de nanocompósitos preparados com argilas esmectitas (bentonita), amido e sacarose**. 2008. 112 p. Tese de Doutorado em Engenharia. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, São Paulo, SP.
- ALBARELLI, J. Q. **Produção e caracterização de quitosana imobilizada em substratos visando adsorção de íons metálicos**. 2009. 111 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, SP.
- ALBINANTE, S. R.; PACHECO, E. B. A. V.; VISCONTE, L. L. Y. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. **Química Nova**, vol. 36, n<sup>o</sup>. 1, p. 114-122, 2013.
- ALVES, R. B. **Desenvolvimento de nanocompósitos de polietileno de baixa densidade pós-consumo reciclado, Bentonita**. 2008, 78f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2008.
- ANDOLFATTO, S.; OLIVIERA, S. C.; MASSAROTI, F.; ROCHA, R. D. C.; FERREIRA, E. S. **Adsorção de íons de cromo (VI) e zinco (II) utilizando pinha de *Pinus taeda***. In: Seminário de Iniciação Científica e Tecnológica da UTFPR, XVII SICITE, 07 e 08 de novembro, Apucarana, Paraná, 2012.
- ANDRADE, S. M. B.; LADCHUMANANANDASIVAM, R.; ROCHA, B. G.; BELERMINO, D. D.; GALVÃO, A. O. Preparação e caracterização de membranas de quitosana de camarões (*Litopenaeus vannamei*) e caranguejos (*Ucides cordatus*). **Revista de Biologia e Farmácia**. vol. 7, n<sup>o</sup>. 2, p. 102-111, 2012.
- ANJOS, A. **Curso Planejamento de Experimentos I** (Notas de Aula). 98 p. 2005. Universidade Federal do Paraná, PR. Disponível em: <https://docs.ufpr.br/~aanjos/CE213/apostila.pdf>.
- ARAÚJO, A. L. P.; NOGUEIRA, I. L.; SILVA, M. G. C.; GIMENES, M. L.; BARROS, M. A. S. D. Adsorção de Ni<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> em argila calcinada: estudo de equilíbrio em coluna de leito fixo. **Cerâmica**. vol.59, p. 382-388, 2013.
- ARAÚJO, A. L. P.; BERTAGNOLLI, C.; SILVA, M. G. C.; GIMENES, M. L.; BARROS, M. A. S. D. Zinc adsorption in bentonite clay: influence of pH and initial concentration. **Acta Scientiarum**. Technology, Maringá, v. 35, n. 2, p. 325-332, abril-junho, 2013.

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.; SILVA, V. L. Caracterização estrutural da capacidade de absorção de água em filmes finos de quitosana processados em diversas concentrações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia.** vol. 13, nº. 4, p. 223-228, 2003.

ASSIS, O. B. G.; BRITTO, D. Processo básico de extração de quitinas e produção de quitosana a partir de resíduos da carcinicultura. **R. Bras. Agrobiologia,** Pelotas, vol. 14, nº. 1, Jan/Mar, p. 91-100, 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, A. G. F.; SOBRAL, L. G. S.; REICHWAL, D.; WALCHAN, G. M. **Utilização da fibra da casca de coco verde como suporte para a formação de biofilme visando o tratamento de efluentes,** Rio de Janeiro, CETEM/MCT, 2008. 140 p. (Série Tecnologia Ambiental, 51).

BAKIYA LAKSHMI K; SUDHA P N. Adsorption of copper (II) ion onto chitosan/sisal/banana fiber hybrid composite. **International Journal of Environmental Sciences.** vol. 3, nº. 1, p. 453-470, 2012.

BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A.; ITO, E. N. Preparação de argilas organofílicas e desenvolvimento de nanocompósitos de polietileno. Parte 2: comportamento de inflamabilidade. **Polímeros: Ciência e Tecnologia.** vol. 17, nº. 2, p. 104-112, 2007.

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>>. Acessado em: 22/03/2015.

BARCELLOS, I. O.; ANDREAUS, J.; BATTISTI, A. M.; BORGES, J. Blenda de náilon-6,6/quitosana como adsorvente de corantes ácidos para reutilização das soluções de corantes tratadas em tingimentos de poliamida. **Polímeros: Ciência e Tecnologia,** vol. 18, nº. 3, p. 215-221, 2008.

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.; SOUZA-AGUIAR, E. F. **Capítulo I. O elemento cromo e suas características.** 2001. Disponível em: <http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/MonografiasTeneria/capituloI.pdf>>. Acessado em: 05/01/2015.

BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A. **Capítulo V: Métodos de remoção de cromo de águas residuais – V.2: Métodos de adsorção.** Departamento de Engenharia Química Maringá, Maringá-PR, v. 2, 2004.

BARROS, F. C. F.; CAVALCANTE, R. M.; CARVALHO, T. V.; DIAS, F. S.; QUEIROZ, D. C.; VASCONCELLOS, L. C. G.; NASCIMENTO, R. F. Produção e caracterização de esfera de quitosana modificada quimicamente. **Revista Iberoamericana de Polímero.** vol.7, nº.4, dez., p. 232-246, 2006.

BARROS, W. R. P. **Mesocarpo do coco babaçu (*Orbignya speciosa*) modificado com aminas como removedores de íons de cobre em meio aquoso e em aguardentes de cana-de-açúcar.** 2010. 108f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís. 2010.

BASTOS, C. A. **Obtenção de nanocompósitos a base de bentonita, amido e quitosana.** 2012. 89 p. Dissertação de mestrado em Engenharia. Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, SP.

BEDIN, M. G. **Compósito com polietileno de baixa densidade e fibra de coco *in natura* e modificada.** 2014. 99 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, UENF, Campos dos Goytacazes, RJ.

BEZERRA, T. P. **Adsorção de cromo III utilizando materiais poliméricos naturais-aplicação de compósitos poliméricos compostos de fibra de coco e quitosana como adsorventes.** 2015. 50f. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2015.

BONI, H. T. **Aplicação de Biomassa na Redução do Teor de Óleos e Graxas Presentes em Efluentes Aquosos.** 2012. 121f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

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.

BRANDÃO, S. L.; LIMA, S. do C. pH e condutividade elétrica em solução do solo em áreas de pinus e cerrado na chapada, em Uberlândia (MG). **Caminhos de Geografia,** vol. 3, n. 6, p. 46-56, junho, 2002.

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.

BRITO, G. F.; OLIVEIRA, A. D.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A.; BARBOSA, R.; ITO, E. N. Nanocompósitos de polietileno/argila bentonita nacional: influência da argila e do agente compatibilizante PE-g-MA nas propriedades mecânicas e de Inflamabilidade. **Polímeros: Ciência e Tecnologia.** vol. 18, nº. 2, p. 170-177, 2008.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. **Planejamento de experimentos usando o Statistica**. Rio de Janeiro, E-Papers Serviços Editoriais, 2003.

CALDEIRA, V. P. S. **Síntese e caracterização de zeólita beta hierarquizada e materiais híbridos micro-mesoporosos aplicados no craqueamento de PEAD**. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

CANTÃO, F. O.; MELO, W. C.; CARDOSO, M. G.; ANJOS, J. P.; OLIVEIRA, L. C. A. Avaliação e remoção de cobre em aguardentes de cana pela utilização dos aluminossilicatos: zeólita e bentonita. **Ciênc. Agrotec.**, Lavras, vol. 34, n.º. 5, set. /out., p. 1109-1115, 2010.

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

CARDOSO, M. M.; CANTÃO, L. A. P.; MANCINI, S. D.; PITONDO, L. L. Materiais Recicláveis. 48p. 2013. **Campus Experimental de Sorocaba**. Disponível em: <http://www.sorocaba.unesp.br/Home/Extensao/residuossolidos/catalogoebook.pdf>

CARPINÉ, D. **Recuperação do aroma álcool feniletílico por adsorção em batelada e em coluna**. Dissertação (Mestre em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

CARVALHO, W.; CANILHA, L.; FERRAZ, A.; MILAGRES, A. M. F. Uma visão sobre a estrutura, composição e biodegradação da madeira. **Quim. Nova**. vol. 32, n.º. 8, p. 2191-2195, 2009.

CHAVES, J. A. P. **Adsorção de corantes têxteis sobre quitosana: condições, modelagem e otimização**. 2009. 120 p. Tese de Doutorado em Química. Universidade Federal da Paraíba, UFPB, João Pessoa, PB.

CHAVES, L. H. G.; BRITO, M. E. B.; CARVALHO, A. P.; DANIEL, R.; RIBEIRO, S.; SANTOS, R. T. Adsorção de cobre em amostras de Plintossolo do Estado do Piauí, com diferentes características. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.13, n.3, p.226–232, 2009.

CHEN, Y.; HE, Y.; YE, W.; LIN, C.; ZHANG, X.; YE, B. Removal of chromium(III) from aqueous solutions by adsorption on bentonite from Gaomiaozi, China. **Environmental Earth Sciences**, v. 67, p. 1261-1268, 2012.

CICLOSOFT. **Pesquisa Anual sobre Coleta Seletiva**. CEMPRE – Compromisso Empresarial para Reciclagem. 2012. Disponível em: <http://cempre.org.br/ciclossoft/id/3>

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE-CONAMA, **Resolução No 430, de 13 de maio de 2011**, 9 p. Ministério do Meio Ambiente. Disponível em: [http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/propresol\\_lanceflue\\_30e31mar11.pdf](http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/propresol_lanceflue_30e31mar11.pdf)

CORRADINI, E.; ROSA M. F.; MACEDO, B. P.; PALADINS, P. D. Composição química, propriedade mecânicas e térmicas da fibra de frutos de cultivares de coco verde. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, SP, vol. 31, n.º. 3, setembro, p. 837-846, 2009.

COSTA, C. A.; SCHNEIDER, I. A. H.; RUBIO, J. Plantas aquáticas secas: uma alternativa moderna para remoção de metais pesados de efluentes industriais. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*. vol. 5, nº. 1, p. 19–24, 2000.

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/lm/attachments/164\\_SBC-Saneamento.pdf](http://www.ufrgs.br/lm/attachments/164_SBC-Saneamento.pdf)>. Acessado em 13/05/2015.

COSTA JR., E. S., MANSUR, H.S. Preparação e Caracterização de Blendas de Quitosana/Poli(Álcool Vinílico) Reticulados Quimicamente com Glutaraldeído para Aplicação em Engenharia de Tecido. *Química Nova*, v.31, n.6, p.1460-1466, 2008.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; MARIA, L. C. S. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. vol. 13, nº. 1, p. 1-13, 2003.

CUNICO, M. W. M.; CUNICO, M. M.; MIGUEL, O. G.; ZAWADZKI, S. F.; PERALTA-ZAMORA, P.; VOLPATO, N. Planejamento fatorial: uma ferramenta estatística valiosa para a definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica. *Visão Acadêmica*, Curitiba, v.9, n.1, p. 23-32, jan. - jun., 2008.

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*. Vol. 9, p. 1757-1770, 2012.

DAL PIVA, J. A. L.; SANTOS, O.; ANDRADE, C. M. G. Determinação e análise de isotermas de adsorção do corante azul 5G em leito fixo de carvão ativado. *Acta Scientiarum Technology*, Maringá, v. 33, n. 4, p. 435-438, 2011.

DAMIAN, C.; BEIRÃO, L. H.; FRANCISCO, A.; SANTO, M. L. P. E.; TEIXEIRA, E. Quitosana: um amido polissacarídeo com características funcionais. *Alim. Nutr.*, Araraquara, vol.16, Abri. /Jun., p.195-205, 2005.

DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. *Journal of Hazardous Materials*, n. 157, p. 220–229, 2008.

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, vol. 1, nº. 15, jan., p. 111-130, 2012.

EISENLOHR, P. V. **Material de Apoio para Análises Estatísticas**. 51 p. 2009, Goiânia, GO. Disponível em: [http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:qa99TNZ6t28J:files.pedroisenlohr.webnode.com.br/20000048402ad303a6e/Apostila\\_curso\\_estat%25C3%25ADstica\\_29\\_09.pdf+&cd=5&hl=pt-BR&ct=clnk&gl=br](http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:qa99TNZ6t28J:files.pedroisenlohr.webnode.com.br/20000048402ad303a6e/Apostila_curso_estat%25C3%25ADstica_29_09.pdf+&cd=5&hl=pt-BR&ct=clnk&gl=br).

ESMERALDO, M. L. **Preparação de novos compósitos suportados em matriz de fibra vegetal/natural**. 2006. 119 p. Dissertação de Mestrado em Química Inorgânica. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE.

FERMINO, D. M. **Estudo das propriedades mecânicas, reológicas e térmicas de nanocompósitos de HMSPP (polipropileno com alta resistência do fundido) com uma**

**bentonita brasileira**. 2011. 119 p. Dissertação de Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais. Universidade de São Paulo, IPEN, São Paulo, SP.

FERREIRA, A.; LEBRÃO, G. W.; NAGASHI, L.; SU, M. T.; HANNA, R. K.; VICENTINI, T. **Avaliação de compósitos de poliéster e fibra de cana de açúcar**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 17º CBECIMAT, 15 a 19 de novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR. p. 4001-4012.

FERREIRA, F. G. D. **Fotodegradação e efeito combinado da radiação gama/biodegradação em blendas polietileno/amido**. 2007. 129 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE.

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, p. 2715-2725.

GIOVANNINI, J. G.; TAVARES, G. A.; BENASSOLLI, J. A.; SECCO, V. 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**, nº. 8, p. 10-15, dez, 2007.

GOUVEIA, J. P. G.; MOURA, R. S. F.; ALMEIDA, F. A. C.; OLIVEIRA, A. M. de V.; SILVA, M. M. Avaliação da cinética de secagem de caju mediante um planejamento experimental. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.6, n.3, p.471-474, 2002.

HANNA, R. A.; SANTOS, P. S.; COELHO, A. C. V.; VIEIRA, A. L. O uso das argilas esmetíticas da região de Franca, SP como adsorventes de compostos petroquímicos. **Ciência & Engenharia (Science & Engineering Journal)**. vol.15, nº. 2, p. 59-66, 2005.

JUSTI, K. C. **Imobilização de agentes complexantes no biopolímero quitosana – equilíbrio de adsorção de íons metálicos em solução aquosa**. 2006. 151 p. Tese de Doutorado em Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.

KANWAL, F.; REHMAN, R.; MAHMUD, T.; ANWAR, J.; ILYAS, R. Isothermal and thermodynamically modeling of chromium (III) adsorption by composites of polyaniline with rice husk and saw dust. **J. Chil. Chem. Soc.** vol. 57, nº 1, 1058-1063, 2012.

KYZAS, G. Z. & KOSTOGLU, M. Green Adsorbents for Wastewaters: A Critical Review. **Materials**, n. 7, p. 333-364, 2014.

KOYUNCU, M. Adsorption of Cr(VI) from textile waste water by using natural bentonita. **Koyuncu. HOABJ**, vol. 3; no. 3; p. 1–4, 2012.

LEITE, I. F.; RAPOSO, C. M. O.; SILVA, S. M. L. Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas. **Cerâmica**, vol. 54, p. 303-308, 2008.

LEITE, M. C. A. M.; FURTADO, C. R. G. F.; COUTO, L. O.; OLIVEIRA, F. L. B. O.; CORREIA, T. R. Avaliação da biodegradação de compósitos de poli ( $\epsilon$ -caprolactona) /fibra de coco verde. **Polímeros**. vol. 20, n°. especial, p. 339-344, 2010.

LEON, A. T.; NUNES, D. G.; RUBIO, J. **Remoção de íons de metais pesados com bentonitas modificadas**. In: VI SHMMT/XVIII ENTMME, p. 464-470, Rio de Janeiro, 2001.

LÍBANO, E. V. D. G.; PACHECO, E. B. A. V. Propriedades térmicas de compósitos de polipropileno e bentonita organofílica. **Polímeros**, vol. 22, n°. 5, p. 430-435, 2012.

LIGOWSKI, E.; SANTOS, B. C.; FUJIWARA, S. T. Materiais compósitos a base de fibras da cana-de-açúcar e polímeros reciclados obtidos através da técnica de extrusão. **Polímeros**. vol. 25, n°.1, p. 70-75, 2015.

LIMA, A. C., **Avaliação da remoção de Cr (III) empregando o pseudocaule da bananeira (*Musa parasidiaca*) como biossorvente**. 70 p. 2013. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, UFRRJ, Seropédica, RJ

LISBOA FILHO, W.; CARLINI JUNIOR, R. J.; LUCENA, H. A., SILVA, F. S. C. M. **A carcinicultura como uma viável e promissora alternativa econômica para a região Nordeste**. 2005. Disponível em: < <http://www.sober.org.br/palestra/2/1096.pdf>>. Acessado em: 04/01/2015.

LOPES, F. F. M.; ARAÚJO, G. T.; NASCIMENTO, J. W. B.; GADELHA, T. S. Efeitos dos tratamentos superficiais na redução da absorção de água nas fibras de sisal. **Revista Educação Agrícola Superior**, vol. 23, n°.1, p. 80-85, 2008.

LUCENA, G. L.; SILVA, A. G.; HONÓRIO, L. M. C.; SANTOS, V. D. Avaliação da capacidade de adsorção da quitosana quaternizada na remoção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ . **Rev. Virtual Quim.**, vol. 7, no. 6, p. 2166-2179, 2015.

MACEDO, J. S. **Aproveitamento dos resíduos do beneficiamento de fibras de coco na obtenção de um eco-material: carbono ativado mesoporoso**. 2005. 106 p. Dissertação de Mestrado em Química. Universidade Federal de Sergipe, UFS, São Cristóvão, SE.

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 de cromo (VI) em soluções aquosas. **Perspectivas da Ciência e Tecnologia**, vol. 3, n°. 1/2, p. 10-16, 2011.

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. 74 p. Dissertação de Mestrado em Química Analítica. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.

MARENGO, V. A.; VERCELHEZE, A. E. S.; MALI, S. Compósitos biodegradáveis de mandioca e resíduos agroindustriais. **Química Nova**, vol. XY, n. 00, p. 1-6, 2013.

MARINELLI, A. L.; MONTEIRO, M. R.; AMBRÓSIO, J. D.; BRANCIFORTI, M. C.; KOBAYASHI, M. NOBRE, A. D. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para sustentabilidade amazônica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. vol. 18, n°. 2, p. 92-99, 2008.

MARINHO, M. R. M.; CASTRO, W. B. **Planejamento fatorial: uma ferramenta poderosa para os pesquisadores**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENSINO DE ENGENHARIA, 33, 2005. Campina Grande, 2005, p.9.

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](http://www.cpatc.embrapa.br/publicacoes_2011/doc_164.pdf)>. Acesso em: 05 ago. 2015.

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](http://www.ceinfo.cnpat.embrapa.br/arquivos/artigo_3830.pdf)>. Acesso em: 11/2015

MEDEIROS, K. A. BENTONITA. **Sumário Mineral 2015**, Brasília, v. 35, p. 30-31, 2015.

MELO, J. C. P. **Síntese e caracterização de derivados da celulose modificada com anidridos orgânicos – Adsorção e termodinâmica de interação com cátions metálicos**. Dissertação de Mestrado em Química. 95 p., 2007. Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, SP.

MENEZES, R. R.; JÚNIOR, M. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Comportamento de expansão de argilas bentoníticas organofílicas do estado da Paraíba. **Cerâmica**, vol. 54, p. 152-159, 2008.

MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização física-mineralógica. **Cerâmica**. vol. 55, p. 163-169, 2009.

MIMURA, A. M. S.; VIEIRA, T. V. A.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . **Quím. Nova**, vol. 33, n.º. 6, p. 1279-1284, 2010.

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. XY, n. 00, p. 1-5, 2013.

MIRANDA, V. A. R. **Blendas de polietileno e amido termoplástico modificado**. 2011. 103 p. Dissertação de Mestrado em Ciências dos Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 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. 82f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís. 2010.

MORALES, A. R.; CRUZ, C. V. M.; PERES, L. Nanocompósitos de PEAD/PEBDL - avaliação da esfoliação da argila organofílica pela aplicação do modelo de Nielsen e das propriedades mecânicas, ópticas e permeabilidade. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 20, n.º. 1, p. 39-45, 2010.



MOTA, P. R. A.; BOAS, R. L. V.; SOUZA, V. F. de. Concentração de sais da solução avaliada pela condutividade na zona radicular do crisântemo sob irrigação por gotejamento. **Irriga**, Botucatu, vol. 11, n. 4, p. 532-542, outubro-dezembro, 2006.

MOURA, C.; MUSZINSKI, P.; SCHMIDT, C.; ALMEIDA, J.; PINTO, L. Quitina e quitosana produzidas a partir de resíduos de camarão e siri: avaliação do processo em escala piloto. **Vetor**, Rio Grande. vol. 16, n.º.1/2, p. 37-45, 2006.

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.

NAGATA, N.; BUENO, M. I. M. S.; PERALTA-ZAMORA, P. G. Métodos matemáticos para correção de interferências espectrais e efeitos interelementos na análise quantitativa por fluorescência de raios-x. **Química Nova**, vol. 24, n. 4, 531-539, 2001.

NETO, J. A. M. **Desempenho mecânico de compósitos híbridos de fibras naturais e poliéster não saturado**. 2010. 89 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN.

NGAH, W. S. W.; TEONG, L. C.; HANAFIAH, M. A. K. M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. **Carbohydrate Polymers**. vol. 83 p. 1446–1456, 2011.

NOMANBHAY, S. M.; PALANISAMY, K. Removal of heavy metal from industrial wastewater using chitosan coated oil palm shell charcoal. **Electronic Journal of Biotechnology**. vol. 8, n.º. 1, Apr., p. 43-53, 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. **Cadernos UniFOA**, Volta Redonda, Ano V, n.º. 14, dezembro 2010. Disponível em: <<http://www.unifoa.edu.br/cadernos/edicao/14/11.pdf>>. Acessado em 12/05/2015.

OLIVEIRA, M. C. B. R. **Gestão de resíduos plásticos pós-consumo: Perspectivas para a reciclagem no Brasil**. 2012. 104p. Dissertação de Mestrado em Planejamento Energético, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ.

OLIVERIA NETO, J. C.; HOLANDA, C. A.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S. Adsorção do corante turquesa remazol por casca de mandioca. **Cadernos de Pesquisa**, vol. 20, n. especial, p. 44- 52, julho 2013.

PAIVA, L. B. **Estudo do potencial de bentonitas nacionais e argentinas na obtenção de bentonitas organofílicas em dispersão aquosa e meio semi-sólido visando à aplicação em nanocompósitos poliméricos**. 2009. 262 p. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, SP.

PATRICIO, J. S.; HOTZA, D.; NONI JÚNIOR, A. Argilas adsorventes aplicadas à clarificação de óleos vegetais. **Cerâmica**, vol. 60, p. 171-178, 2014.

PAZ, S. P. A.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F.; NEUMANN, R.; COSTA, G. M. Ocorrência de uma nova bentonita brasileira da formação Mosquito, bacia do Parnaíba, sul do Maranhão. **Cerâmica**, vol. 57, p. 44-452, 2011.

PINO, G. A. H. **Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (*Cocos nucifera*)**. 2005. 113 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC, Rio de Janeiro, RJ.

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.

PINTO, M. R.; JÚNIOR, M. M. A.; SILVA, S. M. I.; CARVALHO, L. H. Influência da adição e da modificação química de uma carga mineral nanoparticulada nas propriedades mecânicas e no envelhecimento térmico de compósitos poliuretano/sisal. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. vol. 15, n.º. 4, p. 313-319, 2005.

PISTOR, V.; CHIESA, A.; ZATTERA, A. J. Estudo do reprocessamento de polietileno de baixa densidade (PEBD) reciclado do processamento. **Polímeros**. vol. 20, n.º. 4, p. 269-274, 2010.

PLASTIVIDA, 2010. **Monitoramento dos Índices de Reciclagem Mecânica de Plástico no Brasil (IRmP)**. – Instituto Sócio-Ambiental de Plásticos. Disponível: [http://www.plastivida.org.br/images/temas/Apresentacao\\_IRMP2010.pdf](http://www.plastivida.org.br/images/temas/Apresentacao_IRMP2010.pdf)

RAMÍREZ, M. G. L. **Desenvolvimento de biocompósitos de amido termoplástico reforçados por fibra de coco verde**. 2011. 168 p. Tese de 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. 84 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, UFRRJ, Seropédica, RJ.

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. **Química Nova**, v.35, n.7, p. 1369-1374, 2012.

RODRIGUES, M. G. F.; SILVA, M. L. P.; SILVA, M. G. C. Caracterização da argila bentonítica para utilização na remoção de chumbo de efluentes sintéticos. **Cerâmica**, vol. 50, p. 190-196, 2004.

ROJAS, G.; SILVA, J.; FLORES, J. A.; RODRIGUEZ, A.; LY, M.; MALDONADO, H. Adsorption of chromium onto cross-linked chitosan. **Separation and Purification Technology**, vol. 44, p. 31–36, 2005.

RUBIO, J & SCHNEIDER, I. A. H. **Plantas aquáticas: adsorventes naturais para a melhoria da qualidade das águas**. XIX Prêmio Jovem Cientista – Água: Fonte de Vida. 2003.

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.

SANDEEP B. N.; SURESHA. S. NPP-modified bentonite for adsorption of Ni (II) from aqueous solution and electroplating wastewater. **International Journal of Environmental Sciences**. vol. 4, no 1, p. 113-122, 2013.

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

SANTOS, C. P. F.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; SOBRINHO, E. V. Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução. **Cerâmica**, vol.48, out. /nov. /dez., p. 178-182, 2002.

SANTOS, C. P. F.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; SOBRINHO, E. V. Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução. **Cerâmica**, vol.48, Out/Nov/Dez, p. 178-182, 2002.

SANTOS, C. A. N. S. **Propriedades de filmes de quitosano – influência do grau de acetilação e da massa molecular do biopolímero**. 2006. 133 p. Dissertação de Mestrado em Química e Qualidade dos Alimentos. Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal.

SANTOS, A. C. C. **Avaliação das propriedades e aplicações do polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM)**. 34 p. 2011. Monografia para a obtenção do grau de Especialista em Engenharia Econômica, Estratégia e Prevenção de Perdas na Indústria – CEPI, Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA.

SAQUETO, K. C.; SALVADOR, N. N. B.; BATTISTI, M. V.; MACHADO, A. M. R. Estudo da remoção de  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  e  $Pb^{2+}$  de soluções aquosas empregando a zeólita natural escolécita: uma abordagem cinética e termodinâmica. **Augmdomus**, vol. 2, n. 1, p. 49-59, 2010. Disponível em: <<http://revistas.unlp.edu.ar/domus/article/view/123>>. Acessado em: 21 de dezembro de 2015.

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

SIGNINI, R.; ARRUDA, A. F. O uso de quitosana e derivados como adsorvente de cromo. **Revista Processos Químicos**, jul. /dez., p. 29-37, 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>>. Acessado em: 10/03/2015.

SILVA, A. P. O.; MELO, J. V.; MELO, J. L. S.; PEDROZA, M. M. Remoção de íons chumbo ( $Pb^{2+}$ ) de efluentes sintéticos através de adsorção em vermiculita revestida com quitosana. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, vol. 12, nº. 17, jan./jun., p. 01-106, 2011.

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**, vol. 15, n<sup>o</sup>. 1, Abril, p. 43-50, 2013.

SILVA, A. C. Reaproveitamento da casca de coco verde. **Revista Monografias Ambientais – REMOA**. vol. 13, n<sup>o</sup>. 5, dez., p. 4077-4086, 2014.

SILVA, L. T. X. e; ROCHA, L. P. G.; ANJOS, F. S. C. **Estudo termodinâmico e cinético da quitosana como adsorvente de cromo**. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 37, 2014. Natal, 2014, p1.

SILVA, N. C. da. **Adsorção de antibióticos em meio aquoso utilizando diferentes adsorventes**. 2015. 169f. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) – Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2015.

SOUSA, F. W.; MOREIRA, S. A.; OLIVEIRA, A. G.; CAVALCANTE, R. M.; NASCIMENTO, R. F.; ROSA, M. F. Uso da casca de coco verde como adsorvente na remoção de metais tóxicos. **Quim. Nova**. vol. 30, n<sup>o</sup>. 5, p. 1153-1157, 2007.

SOUZA, J. L. **Mesocarpo de coco verde (*Cocos nucifera*) como adsorvente para os corantes: turquesa remazol e azul remazol**. 2009. 134f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís. 2009.

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**, vol. 101, p. 138–143, 2010.

SOUZA, A. A. J; FREITAS, S. S. **Avaliação da casca de coco como adsorvente para remoção de corante orgânico de meio aquoso**. In: Reunião Anual da SBPC, 63<sup>a</sup> Reunião Anual da SBPC, 2011, Goiânia, GO.

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, vol. 33, n<sup>o</sup>. 1, p. 03-16, 2012.

SPINELLI, V. A.; LARANJEIRA, M. C. C.; FÁVERE, V.; KIMURA, I. Y. Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxianions Cr (VI), MO (VI) e Se (VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 3, p. 218-223, 2005.

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

TAKESHITA, E. V. **Inchamento de borrachas vulcanizadas sob a ação de solventes orgânicos**. 2010. 276f. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

TAVARIA, F. K.; COSTA, E. M.; PINA-VAZ, I.; CARVALHO, M. F.; PINTADO, M. M. A quitosana como biomaterial odontológico: Estado da arte. **Rev. Bras. Eng. Biom.**, vol. 29, nº. 1, Mar., p. 110-120, 2013.

TEIXEIRA NETO, E. & TEIXEIRA NETO, A. A. M. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, vol. 32, n. 3, p. 809-817, 2009.

TITO, G. A.; CHAVES, L. H. G. Adsorção de cromo (III) em bentonita natural. **Engenharia Ambiental - Espírito Santo do Pinhal**. vol. 6, nº. 3, Set /Dez., p. 291-305, 2009.

TITO, G. A.; CHAVES, L. H. G.; GUERRA, H. O. C.; SOARES, F. A. L. Uso de bentonita na remediação de solos contaminados com zinco: efeito na produção de feijão. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. vol. 15, nº. 9, p. 917-923, 2011.

TOALDO, L. T.; CRESPO, J. S.; GIOVANELA, M.; CARLI, L. N. **Preparação de microesferas magnéticas de quitosana para remoção do corante violeta de metila 2B em meio aquoso**. In: 4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente, 23 a 25 de abril de 2014, Bento Gonçalves, RS.

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**. Vol. 36, nº3, 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.

VASCONCELOS, H. L.; NEVES, A.; FÁVERE, V. T. **Utilização de quitosana modificada com um agente complexante-reticulante na adsorção dos íons metálicos de Cu (II) e Cd (II)**. In: Congresso Brasileiro de Química, 49º CBQ, 04 a 08 de outubro de 2009, Porto Alegre, RS.

VAGHETTI, J. C. P. **Utilização de Biossorbentes para Remediação de Efluentes Aquosos Contaminados com Íons Metálicos**. 84f. 2009. Tese de Doutorado em Química, Universidade Federal do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre, RS.

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](http://ic.ufabc.edu.br/II_SIC_UFABC/resumos/paper_5_43.pdf)>. Acesso em: 10 set. 2015.

VIEIRA, R. S. **Adsorção competitiva dos íons de cobre e mercúrio em membranas de quitosana natural e reticulada**. 2008. 148f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Campinas. 2008.

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**, vol. 52, nº. 4, p. 760-767, 2012.

WASILKOSKI, C. M. **Caracterização do polietileno de baixa intensidade através da técnica de análise dinâmico-mecânica e comparação com a análise por impedância dielétrica**. 2002. 116 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia. Universidade Federal do Paraná, UFPR, Curitiba, PR.

WYSARD Jr., M. M. **Desenvolvimento de materiais compósitos porosos de PE-g-MA/fibra de coco/quitosana e aplicação como materiais adsorvente na remoção de cromo (III)**. 87 p. 2013. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, UFRRJ, Seropédica, RJ.

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