



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO EM SERRAGEM  
DE EUCALIPTOS *IN NATURA* E PÓS TRATAMENTO  
POR PLASMA FRIO**

**RODRIGO HENRIQUE SAATKAMP**

Florianópolis  
Julho/2016

**Rodrigo Henrique Saatkamp**

**ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO EM SERRAGEM DE  
EUCALIPTOS *IN NATURA* E PÓS TRATAMENTO POR PLASMA  
FRIO**

Relatório apresentado ao Departamento de Química  
da Universidade Federal de Santa Catarina,  
como requisito parcial da disciplina de  
Estágio Supervisionado II (QMC 5512)

**Orientador: NITO ANGELO DEBACHER  
Coorientador: FELIPE ANTONIO CASSINI**

Florianópolis  
Julho/2016

## Agradecimentos

Afirmo que a 6 anos atrás eu não estaria pensando que um dia estaria escrevendo nesta folha chama Agradecimentos, nem diria ser de um Trabalho de Conclusão de Curso em Bacharelado em Química. Mas sorte que o mundo da voltas e cá estamos. Vamos dar inicio agradecendo com todas as minhas forças meus familiares, em especial meus pais, Nilva e Marcio, minha irmã Joseane e meus avós, Ancelmo, Helga e Célia. De tudo o que existe o que sou agora, tenho certeza absoluta, sem o apoio de vocês, sem os xingamentos, concelhos, horas perdidas com minha teimosia, horas trabalhadas na companhia de vocês. Com certeza nesses meus 21 anos, o que de mais valioso tenho são os senhores e senhoras e sem duvida seus conselhos e exemplos de vida.

Agradeço ao Prof. Dr. Nito Ângelo Debacher, por dispor seu tempo a me orientar e pela oportunidade em trabalhar e ampliar meu conhecimento em adsorção e plasma.

Agradeço a todo o pessoal do Laboratório 214 pelos muitos momentos de convivência, descontrações, discussões e alegrias vivenciadas durante todo este período em que caminhamos juntos fazendo a ciência. Em especial os colegas César e Taís, os quais estiveram mais presentes no decorrer desta jornada de TCC.

Agradeço ao Felipe Cassini pelas horas dispostas a me auxiliar e me explicar diversas “paradinhas”, em especial sobre plasma.

Meu enorme agradecimento a todos os meus colegas que estão ou estiveram ao meu lado, apoiando, nem que seja nas festas ou em bares. Em especial agradeço ao Fábio, Pazini, Call, Magrão, Danilo, Marquinhos, aqueles que sempre estavam presentes tanto nas horas boas como difíceis.

Um agradecimento a todos os professores e funcionários do departamento de química, sem seus esforços, isso não seria possível.

Não menos importante, agradeço a DEUS.

Não podendo esquecer uma frase dita pelo meu pai Marcio Gilberto Saatkamp no ano de 2009, inicio de noite sentado na estrebaria tirando leite. Onde eu me deparava com o inicio e o medo de enfrentar o curso técnico. “Mano, Todo começo é difícil”.

## SUMÁRIO

1.0 Introdução .....	10
2.0 REVISÃO DA LITERATURA .....	12
2.1 Plasma.....	12
2.2 Descarga de barreira dielétrica .....	12
2.3 Adsorção.....	15
2.3.1 Adsorventes alternativos .....	15
2.3.2 Conceito .....	15
2.3.3 Isoterma de Langmuir .....	16
2.3.4 Cinética de adsorção.....	17
2.3.5 Parâmetros termodinâmicos .....	18
2.4 Azul de Metileno .....	19
3.1 Objetivo Geral.....	20
3.2 Objetivos específicos .....	20
4.0 Metodologia.....	21
4.1 Materiais e Reagentes.....	21
4.2 Equipamentos.....	21
4.2.1 Espectroscopia de UV-Vis.....	21
4.2.2 Espectroscopia na região do Infravermelho (IR) .....	21
4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) .....	21
4.2.4 Agitador mecânico de cinco eixos (AM5E).....	22
4.2.5 Determinação da área superficial específica (BET). .....	22
4.2.6 Montagem do reator e da linha de trabalho.....	22
4.3 Preparação da serragem .....	23
4.4 Soluções de Azul de Metileno.....	24
4.5 Processo de Adsorção.....	24
5.0 Resultado e Discussão.....	26
5.1 Caracterização da serragem por microscopia de varredura eletrônica (MEV).....	26
5.2 Espetros de infravermelho .....	27
5.3 Determinação da área superficial específica (BET).....	28
5.4 Alteração da hidrofobicidade da serragem .....	28
5.5 Estudo da Adsorção de AM pela serragem sem tratamento.....	29

5.5.1 Estudos cinéticos .....	29
5.5.2 Efeito da temperatura na adsorção de AM em serragem sem tratamento .....	32
5.6 Isoterma de adsorção em serragem sem tratamento .....	33
5.6.1 Parâmetros termodinâmicos serragem sem tratamento .....	35
5.7 Estudo da adsorção de AM pela serragem tratada por plasma frio .....	36
5.7.1 Estudos cinéticos .....	37
5.7.2 Efeito da temperatura na adsorção de AM serragem tratada.....	39
5.8 Isoterma de adsorção serragem tratada .....	40
5.8.1 Parâmetros termodinâmicos serragem sem tratamento.....	42
6.0 Conclusão .....	44
7.0 Referências Bibliográficas .....	45

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Configuração comum de DBD; planas (a,b,c), cilíndrico (d) <sup>9</sup> (Fridman, 2008).....	13
Figura 2 – (A) Forma do plasma e suas microdescargas (Fridman, 2008) (B) Fotografia de descarga DBD mostrando a luz dispersa entre os eletrodos (Zhang et al, 2010).....	14
Figura 3 - Fórmula estrutural (A) do AM.....	19
Figura 4 - Sistema completo (A), Detalhes do Reator (B). ....	23
Figura 5 - Fluxograma resumido do processo de adsorção. ....	25
Figura 6 – Serragem não tratada. A) Imagens com ampliação de 100 µm e B) com ampliação de 10 µm. ....	26
Figura 7 - Serragem tratada por plasma de oxigênio. A) Imagens com ampliação de 100 µm e B) com ampliação de 10 µm. ....	27
Figura 8 - Gráficos de infravermelho da serragem, tratada com ar atmosférico e sem tratamento (In natura).....	27
Figura 9 - Serragem em contato com água (A) sem tratamento e (B) tratada por plasma frio.....	28
Figura 10 - Quantidade de AM adsorvida versus tempo, a temperatura de 25 <sup>o</sup> C. C <sub>o</sub> : (a) - 0,31 mmol L <sup>-1</sup> ; (b) - 0,63 mmol L <sup>-1</sup> ; (c) - 0,94 mmol L <sup>-1</sup> ; (d) - 1,25 mmol L <sup>-1</sup> e (e) - 1,56 mmol L <sup>-1</sup> .....	30
Figura 11 - Ajuste cinético pela equação de Langergren de pseudo primeira ordem na temperatura de 25 <sup>o</sup> C, nas C <sub>o</sub> : (a) - 0,31 mmol L <sup>-1</sup> ; (b) - 0,63 mmol L <sup>-1</sup> ; (c) - 0,94 mmol L <sup>-1</sup> ; (d) - 1,25 mmol L <sup>-1</sup> e (e) - 1,56 mmol L <sup>-1</sup> .....	31
Figura 12 - Gráfico de Arrhenius para cálculo de energia de ativação.....	33
Figura 13 - Isoterma de adsorção do AM em serragem sem tratamento nas temperaturas de: (a) - 45 <sup>o</sup> C; (b) - 35 <sup>o</sup> C e (c) - 25 <sup>o</sup> C.....	34
Figura 14 - Linearização da equação de Langmuir para a adsorção do AM nas temperaturas de: (a) - 25 <sup>o</sup> C; (b) - 35 <sup>o</sup> C e (c) - 45 <sup>o</sup> C.....	34
Figura 15 - Gráfico de van't Hoff para o cálculo do calor e entropia de adsorção. .....	36
Figura 16 - Quantidade de AM adsorvida versus tempo na temperatura de 25 <sup>o</sup> C nas C <sub>o</sub> : (a) - 0,26 mmol L <sup>-1</sup> ; (b) - 0,47 mmol L <sup>-1</sup> ; (c) - 1,37 mmol L <sup>-1</sup> ; (d) - 1,06 mmol L <sup>-1</sup> e (e) - 1,10 mmol L <sup>-1</sup> . ....	37
Figura 17 - Ajuste dos pontos pela equação de pseudo-segunda ordem na temperatura de 25 <sup>o</sup> C nas C <sub>o</sub> : (a) - 1,06 mmol L <sup>-1</sup> ; (b) - 1,10 mmol L <sup>-1</sup> ; (c) - 1,37 mmol L <sup>-1</sup> ; (d) - 0,47 mmol L <sup>-1</sup> e (e) - 0,26 mmol L <sup>-1</sup> . ....	38
Figura 18 - Gráfico de Arrhenius para cálculo de energia de ativação.....	40
Figura 19 - Isoterma de adsorção do AM em serragem tratada para as temperaturas de (a) - 25 <sup>o</sup> C; (b) - 35 <sup>o</sup> C e (c) - 45 <sup>o</sup> C.....	41
Figura 20 - Linearização da equação de Langmuir para a adsorção do AM nas temperaturas de: (a) - 25 <sup>o</sup> C; (b) - 35 <sup>o</sup> C e (c) - 45 <sup>o</sup> C.....	41
Figura 21 - Gráfico de van't Hoff para o cálculo do calor e entropia de adsorção. .....	43



**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 - Parâmetros cinéticos para adsorção AM em serragem não tratada a 25 <sup>o</sup> C, 35 <sup>o</sup> C e 45 <sup>o</sup> C. ....	32
Tabela 2 - Parâmetros de Langmuir para três temperaturas.....	35
Tabela 3 - Parâmetros cinéticos para adsorção AM em serragem tratada a 25 <sup>o</sup> C, 35 <sup>o</sup> C e 45 <sup>o</sup> C. ....	39
Tabela 4 - Parâmetros de Langmuir para quatro temperaturas.....	42



## Resumo

Na busca de métodos promissores e de baixo custo para a solução de problemas ambientais a adsorção sólido-líquido vem mostrando resultados promissores na remoção de corantes em efluentes derivados da indústria têxtil. Neste contexto, neste trabalho estudou a eficiência de adsorção da serragem do eucalipto, da espécie do gênero *Eucalyptus grandis*, como um adsorvente alternativo para a remoção do corante Azul de Metileno (AM), quanto na forma natural, como modificada por plasma frio. Como forma de avaliar o aumento da adsorção de AM pela serragem utilizou-se um tratamento superficial por plasma frio, procedimento cada vez mais utilizada na modificação superficial de materiais sólidos. Inicialmente realizou-se a construção das curvas de adsorção da serragem sem tratamento, para três diferentes temperaturas 25, 35 e 45°C e cinco concentrações de corante AM, repetindo o mesmo procedimento para a serragem tratada por plasma frio. Em seguida, estudou-se a cinética de adsorção, ajustando os dados de acordo com o modelo de pseudosprimeira ordem de Lagergren para a serragem sem tratamento e pseudo-segunda ordem para a serragem tratada por plasma frio. Para a obtenção das isotermas de adsorção empregou-se a equação de Langmuir. Observou-se que a constante de velocidade de adsorção diminui com o aumento da concentração inicial de corante, indicando aumento do tempo para atingir o equilíbrio adsorção/dessorção. O aumento da temperatura resultou em uma diminuição de quantidade máxima adsorvida, sendo o mesmo comportamento observado para a serragem tratada por plasma frio. Neste estudo a modificação da superfície da serragem por plasma frio de ar atmosférico, mostrou um aumento significativo na hidrofiliabilidade e um leve aumento na área superficial específica da mesma, gerando possibilidades para novos estudos e aplicações.

**Palavras chave:** adsorção, serragem, azul de metileno, plasma frio e modificação da superfície.

## 1.0 Introdução

A pesquisa por soluções para os diversos problemas ambientais causados pela ação humana é constante, sendo que qualquer solução, simples ou complexa, é válida para a minimização dos impactos ambientais. Dentre a gama de problemas, está a elevada poluição dos recursos hídricos. O planeta Terra dispõe de 2,6% de água doce na superfície terrestre, mas apenas 0,6% estão disponíveis para consumo. Do total disponível a indústria utiliza 7% e destes, 15% são consumidas pela indústria têxtil.<sup>1</sup> O estado de Santa Catarina se destaca como sendo o segundo maior polo têxtil brasileiro em volume de produção e conseqüentemente enfrenta diversas dificuldades com o tratamento e descarte das águas residuais geradas nos processos de tingimento.<sup>2</sup>

No contexto da preservação ambiental, a química de adsorção pode utilizar materiais alternativos e de baixo custo, que se mostram promissores na remoção de corantes têxteis gerados em processos industriais.<sup>3</sup> O segmento adsorção na química permite a utilização de materiais sólidos como adsorventes na remoção de resíduos em fase líquida. O conhecimento do equilíbrio de adsorção desses materiais é a etapa inicial na investigação do processo de separação. Neste sentido, a partir da construção de isotermas de adsorção podem ser obtidos parâmetros importantes para a aplicabilidade e eficiência dos métodos e materiais utilizado.<sup>3,4</sup>

Estudos mostram que no processamento de madeira em serrarias, 63,5% do volume pode se transformar em resíduos, sendo que deste, 15,7% correspondem à serragem ou pó de serra. Este rejeito da indústria da madeireira, que possui baixo valor comercial, será estudado como material adsorvente.<sup>5</sup> A serragem se apresenta como um material fibroso, composto principalmente por três polímeros naturais, celulose, lignina e hemicelulose.<sup>6</sup>

O plasma frio têm grande destaque em tratamentos de superfície, promovendo, alterações em propriedades superficiais como a área superficial e a hidrofobicidade de superfícies tratadas, que podem afetar a eficiência de adsorção.<sup>7,8</sup>

Visando a redução da poluição ambiental, este trabalho buscou por meio da química de adsorção e tratamento de superfícies por plasma frio, estudar o comportamento de um material adsorvente alternativo, na remoção do corante AM de solução aquosa, seguido da observação dos efeitos gerados no processo após aplicação de plasma frio sobre a superfície do mesmo.

## 2.0 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Plasma

A mudança de estado físico na matéria ocorre através do incremento da energia interna seguindo a sequência: sólido, líquido, gasoso e por fim plasma. O termo plasma foi primeiramente referenciado, em 1928, como sendo o quarto estado da matéria por Irving Lagmuir.<sup>7</sup> Desta forma, a palavra plasma é utilizada para definir um gás totalmente ou parcialmente ionizado que encontra-se em neutralidade elétrica (equilíbrio entre a densidade de elétrons e densidade de ions carregados positivamente) e possui um numero suficiente de partículas carregadas que interagem fortemente, resultando em um comportamento coletivo devido as forças de longo alcance de Coulomb.<sup>9, 10</sup>

De acordo com Friedman (2008), Três características de grande interesse para aplicações de plasma, tanto no setor industrial quanto em processos químicos podem ser destacadas:

- i) A temperatura de pelo menos um dos componentes do plasma e a densidade de energia excedem os processos químicos convencionais;
- ii) A elevada capacidade de produzir altas concentrações de espécies químicas ativas (elétrons, íons, átomos e radicais em estado excitado);
- iii) Pode fornecer elevada concentração de espécies químicas ativas, mantendo a temperatura da massa gasosa próxima a ambiente, ou seja, em estado de não equilíbrio termodinâmico.

### 2.2 Descarga de barreira dielétrica

Descargas de Barreira Dielétrica (DBD) são conhecidas a mais de um século, sendo inicialmente utilizada por Siemens para geração de ozônio. Atualmente são utilizadas em certos processos industriais pela facilidade em gerar plasma frio e operarem em pressão atmosférica. Estes dispositivos são caracterizados por possuírem uma camada dielétrica entre os eletrodos, que pode ser composta de vidros ou em casos especiais, cerâmicas, camadas de esmalte ou uma fina camada de polímero. O uso da barreira dielétrica permite

uma distribuição homogênea de cargas sobre sua superfície e a migração da descarga diretamente para o arco elétrico, devido a limitação da corrente provocada pelo uso do dielétrico. Seus usos se destacam na geração de ozônio, tratamento de poluentes, lasers de alta potência de CO<sub>2</sub>, lâmpadas fluorescentes, televisores de plasma e tratamento de superfícies. A figura 4 ilustra a disposição dos eletrodos e dielétricos em reatores DBD. Os dielétricos podem recobrir somente uma superfície ou ambas. Geralmente geometrias planas ou cilíndricas são amplamente exploradas juntamente com descargas de corrente alternada, variando de frequências de 60 Hz até 100 kHz.<sup>11</sup>

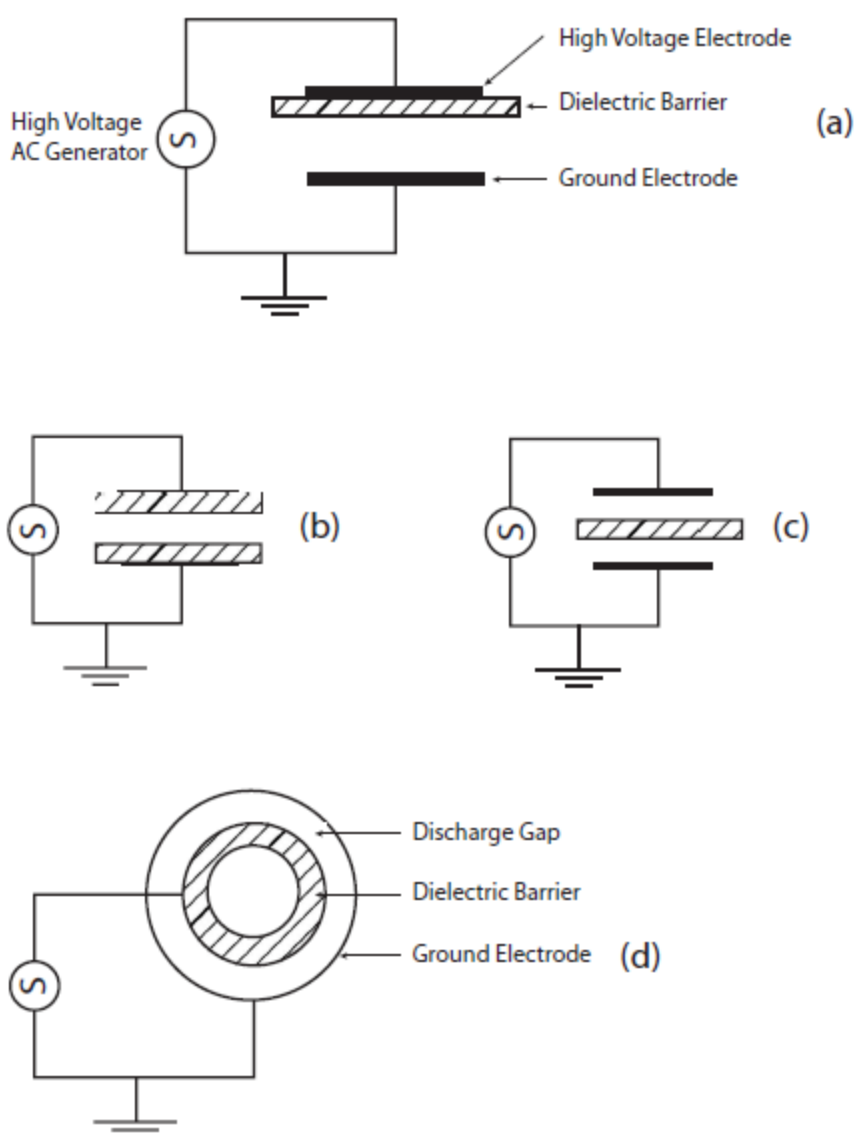


Figura 1 – Configuração comum de DBD; planas (a,b,c), cilíndrico (d) (Fridman, 2008).

Em DBD o plasma pode se apresentar na forma de milhares de microdescargas, originadas devido a presença da barreira dielétrica que impede o fluxo direto dos elétrons até o eletrodo, provocando uma homogeneização e uma distribuição do plasma, como mostrado na figura 5 (A). A elevada densidade de microdescargas pode se manifestar como uma nuvem de plasma, como mostrado na Figura 5 (B). Entretanto, dependendo da pressão e da densidade de espécies energéticas presentes no meio, o caminho percorrido pela descarga elétrica entre os eletrodos pode ser facilitado ou dificultado. Assim, um plasma DBD possui mais microdescargas distinguíveis a olho nú em pressões maiores devido possuir uma densidade de espécies carregadas mais elevadas, o que facilita o percurso da descarga elétrica entre os eletrodos. Já em pressões menores, a densidade de espécies carregadas diminui, o que dificulta a trajetória da descarga, favorecendo assim a formação de uma nuvem de plasma.<sup>7,11,12</sup>

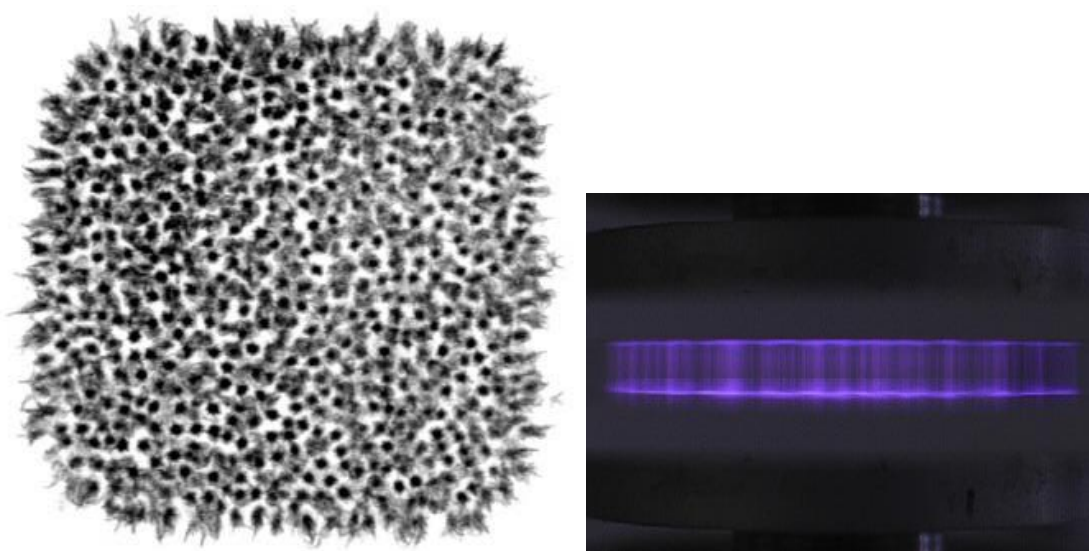


Figura 2 – (A) Forma do plasma e suas microdescargas (Fridman, 2008) (B) Fotografia de descarga DBD mostrando a luz dispersa entre os eletrodos (Zhang et al, 2010).

A modificação superficial de polímeros por plasma frio se dá pela inserção de grupos funcionais em polímeros, através das espécies geradas pelo plasma frio. Neste estudo poderá ocorrer inserção de grupos na superfície da serragem, pois possuímos polímeros naturais, como celulose, lignina e hemicelulose e espécies reacionais geradas a partir do plasma frio, não

possuindo um controle das possíveis espécies e sua inserção, já que uma gama de espécies é gerada a partir de plasma frio gerado por ar atmosférico.<sup>13</sup>

## **2.3 Adsorção**

### **2.3.1 Adsorventes alternativos**

O adsorvente mais empregados na remoção de corantes é o carvão ativado, com uma área superficial que pode chegar a  $1600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . No entanto, em função de seu elevado custo e necessidade de regeneração, outros materiais vêm sendo estudados.<sup>1</sup> Muitos deles são provenientes de resíduos descartados da agricultura e indústrias e existem também aqueles encontrados diretamente na natureza, como exemplo: argila, pirita, sabugo de milho, cinzas leves, cascas de cereais em geral, bagaço de cana-de-açúcar e laranja, serragem,<sup>13</sup> cinza de ossos, argilas, zeólita, alumina, sílica, quitosana, entre outros. Muitos desses materiais são abundantes e facilmente encontrados nas proximidades da região de localização das indústrias têxteis.<sup>2, 3, 15</sup>

### **2.3.2 Conceito**

A adsorção é conhecida como um fenômeno de superfície que ocorre em diversos processos físicos, químicos e biológicos. Este procedimento vem se destacando devido ao abrupto crescimento da atividade industrial e consequente aumento de focos de contaminação química (orgânicos e inorgânicos) em efluentes. Com o intuito de regenerar a integridade original destes sistemas, a adsorção demonstrou-se bastante promissora e dessa forma tornou-se cada vez mais conhecida e utilizada.<sup>3</sup>

O conceito de adsorção envolve a concentração de uma substância na superfície ou interface: líquido-líquido, gás-líquido, gás-sólido ou líquido-sólido. Como oposto observa-se a dessorção, ocorrendo em circunstâncias distintas à adsorção, como mudança de temperatura, pH ou fase fluida do sistema<sup>3, 4</sup>.

Num sistema sólido-líquido, observa-se o processo de transferência de massa da fase líquida para a superfície interfacial do sólido. A substância que é transferida e adsorvida denomina-se adsorbato, já o material que adsorve chama-se adsorvente ou substrato. No processo de adsorção, as espécies

presentes em fase líquida migram para uma zona interfacial, devido à presença de interações entre a superfície do adsorvente e o adsorbato. Essas interações são classificadas como fisissorção ou quimissorção. Na fisissorção há a predominância de interações fracas do tipo van der Waals, as moléculas mantêm a sua identidade, pois o calor de adsorção é insuficiente para proporcionar a quebra de ligações. Já na quimissorção, tem-se energia suficiente para quebra e formação de novas ligações e conseqüentemente interações mais fortalecidas, resultando em compostos químicos de superfície ou complexos de adsorção<sup>4,16</sup>.

### 2.3.3 Isoterma de Langmuir

Para estudo de adsorção na interface sólido/gás, a teoria de Langmuir é baseada em três suposições: a) Superfície uniforme, onde todos os sítios de adsorção são equivalentes; b) ocorre apenas adsorção de uma monocamada; e c) a adsorção é localizada, ou seja, a molécula se liga a um único sítio. Para sistemas sólido/líquido também emprega-se a teoria de Langmuir, considerando a formação de uma única camada de adsorbato, sobre uma superfície de número finito de sítios idênticos e homogêneos, assumindo-se energias de adsorção uniformes e ausência de transmigração de adsorbato na superfície<sup>4,16</sup>.

Quando um sólido é exposto a uma solução contendo uma substância possível de adsorção, a mesma irá migrar para a superfície do adsorvente, até o ponto onde a concentração de solutos na fase líquida ( $C_e$ (mmol L<sup>-1</sup>)) permanece constante. Nesse momento afirma-se que o estado de equilíbrio é alcançado e a capacidade de adsorção do adsorvente no equilíbrio ( $q_e$ (mmol g<sup>-1</sup>)) pode ser determinada<sup>1</sup>. Neste ponto determina-se matematicamente, através da forma linearizada da equação de Langmuir (Equação 1), para adsorção sólido/líquido a quantidade máxima de adsorção de um adsorvente em condições específicas.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L C_e}{K_L} \quad (1)$$



As constantes de Langmuir  $K_L$  ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) e  $a_L$  ( $\text{mmol mg}^{-1}$ ) estão relacionadas às propriedades físicas do sistema:  $a_L$  relacionado à energia de adsorção e  $K_L$  à adsorvidade do adsorvato e pode ser considerada a constante de equilíbrio do sistema adsorção/dessorção. Determinados graficamente,  $K_L$  e  $a_L$ , que correspondem aos coeficientes angular e linear, respectivamente. A capacidade máxima de adsorção do soluto numa monocamada é definido como  $Q$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ), razão entre  $K_L$  e  $a_L$ .

### 2.3.4 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção envolve a taxa de movimento do adsorbato da solução para a superfície do adsorvente em relação ao tempo, através da transferência de massa. A mesma é governada pelos seguintes fenômenos: a) transferência de massa externa; b) difusão no poro; e c) difusão na superfície. A velocidade de adsorção e quantidade de corante adsorvida depende de um ou mais dos estágios indicados. Para a determinação do mecanismo podemos utilizar vários modelos cinéticos: pseudo primeira ordem e pseudo-segunda ordem.<sup>3</sup> O modelo de pseudo primeira ordem assume que a taxa de variação na concentração da substância a ser adsorvida com o tempo é proporcional à diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio. O desenvolvimento matemático leva à Equação 2 abaixo, conhecida como relação de Lagergren.<sup>16</sup>

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_{ads} t \quad (2)$$

Onde  $k_{ads}$  ( $t^{-1}$ ) é a constante de velocidade de adsorção de pseudo primeira ordem e  $q$  ( $\text{mol g}^{-1}$ ) a quantidade adsorvida no tempo  $t$ . Plotando um gráfico de  $\ln(q_e - q)$  versus  $t$ , se obtém o coeficiente angular e linear, os quais correspondem a valor de  $k_{ads}$  e  $\ln q_e$ , respectivamente. A constante de velocidade é sempre positiva. O tempo de meia vida é calculado a partir de  $t_{1/2} = (\ln 2) / k_{ads}$

Já o modelo de pseudo-segunda ordem se dá pelo ajuste de dados pela equação 3.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

Onde  $k_2$  ( $\text{g mol}^{-1} \text{t}^{-1}$ ) é a constante de velocidade da adsorção de pseudo-segunda ordem.

A linha reta do gráfico  $t/q$  versus  $t$  permite encontrar os valores de  $k_2$  e  $q_e$  através dos coeficientes angular e linear respectivamente.

O tempo de meia vida para pseudo-segunda ordem é  $t_{1/2} = 1/q_0 k_2$ . Onde  $q_0$  é a concentração inicial do soluto.

### 2.3.4.1 Temperatura

Em processos de adsorção, a temperatura pode interferir de maneira significativa. Com o aumento da temperatura, por exemplo, observa-se um acréscimo na velocidade de difusão das moléculas de adsorbato no adsorvente. Estas moléculas são destinadas a ocuparem as camadas periféricas externas e os poros internos das partículas do adsorvente. Dessa forma, alterações na temperatura podem causar variações consideráveis na capacidade de adsorção.<sup>5</sup> Conhecendo os valores das constantes de velocidade de adsorção em diferentes temperaturas é possível, utilizando a forma linearizada da equação de Arrhenius (Equação 4), calcular a energia de ativação do processo, plotando  $\ln k_{ads}$  versus  $(1/T)$ , onde encontra-se o valor de  $-E_a/R$  através da inclinação da reta.<sup>4</sup>

$$\ln k_{ads} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

Onde  $k_{ads}$  ( $\text{t}^{-1}$ ) é a constante de velocidade de adsorção,  $A$  o fator de frequência de Arrhenius,  $E_a$  é a energia de ativação da adsorção,  $R$  a constante dos gases ideais e  $T$  a temperatura.

### 2.3.5 Parâmetros termodinâmicos

Quando conhecidos os valores de  $K_L$  (equação 1) em temperaturas definidas, utilizando a equação 5 de van't Hoff, é possível estimar o calor

envolvido no processo de adsorção ( $\Delta H^\circ$ ). Valores negativos de entalpia indicam a liberação de calor no processo definindo uma adsorção exotérmica, valores positivos indicam a absorção de calor e processo definindo uma adsorção endotérmica.<sup>16</sup>

$$\ln K_L = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \frac{1}{T} \quad (5)$$

A partir das relações termodinâmicas  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$  e  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_L$  e conhecendo o valor de  $\Delta H^\circ$  é possível obter o valor de entropia ( $\Delta S^\circ$ ), e a energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) do processo. O gráfico de  $\ln K_L$  versus  $1/T$  fornece uma reta e os coeficiente angular e linear são respectivamente  $\Delta H^\circ/R$  e  $\Delta S^\circ/R$ .

## 2.4 Azul de Metileno

O azul de metileno (AM) é um corante cujas características são bem definidas, tais como comprimento de onda de absorção no visível (664 nm), corante catiônico (Figura 6), forma monoprotonada entre pH 1 e 11, entre outras, possuindo também inúmeras referências na literatura. Deido a esses motivos, o mesmo será utilizada para simulação como poluente.<sup>17</sup>

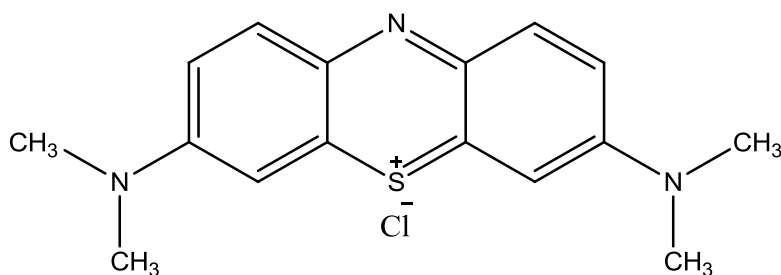


Figura 3 - Fórmula estrutural (A) do AM.

### 3.1 Objetivo Geral

Estudar a adsorção do corante AM em serragem de eucaliptos *in natura* e pós-tratamento com plasma, verificando a aplicabilidade deste material e a viabilidade do método de tratamento por plasma, na remoção do corante AM de solução aquosa.

### 3.2 Objetivos específicos

- Estudar a influência da temperatura na adsorção do corante AM utilizando serragem de *Eucalyptus grandis* como adsorvente;
- Modificar amostras de serragem através do tratamento por plasma frio, utilizando reator tipo DBD. E analisar sua influencia na adsorção;
- Estudar a cinética de adsorção do processo pela equação de pseudo primeira ordem de Lagergren e o efeito da temperatura na velocidade de adsorção pelas equações de Arrhenius;
- Construir as isotermas de adsorção nas diferentes temperaturas e calcular os parâmetros da equação de Langmuir;
- Analisar os parâmetros termodinâmicos de adsorção através da equação de van't Hoff.

## 4.0 Metodologia

### 4.1 Materiais e Reagentes

- Peneiras GRANUTEST, Telastem Peneiras. Abertura em milímetros, 0,84 e 2,00.
- Micropipetas: LabMATE soft (100 - 1000 µL), Discovery comfort (100 - 1000 µL), Digipet (100 – 1000 µL).
- Azul de metileno P.A.- CI 52015 - C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S.XH<sub>2</sub>O. VETEC.
- A serragem a ser utilizada foi coletada após o processamento de torras de *Eucalyptus grandis* em serraria localizada no interior do município de Concórdia, estado de Santa Catarina.

### 4.2 Equipamentos

#### 4.2.1 Espectroscopia de UV-Vis

Os espectros na região do ultravioleta-visível UV-Vis foram obtidos em um espectrofotômetro IL-226, no Laboratório de Química de Plasmas e Superfícies - 214, do Departamento de Química da UFSC. Foram utilizadas cubetas de vidro com capacidade máxima de 4,0 mL e 1,0 cm de caminho óptico.

#### 4.2.2 Espectroscopia na região do Infravermelho (IR)

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro IR prestige – 21 SHIMADZU FTIR, na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, no Laboratório Grupo de Estudos de Materiais Poliméricos (POLIMAT) do Departamento de Química da UFSC.

#### 4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

A análise por microscopia eletrônica de varredura foi realizada Laboratório de Microscopia Eletrônica (LCME) na Universidade Federal de Santa Catarina pelo técnico responsável, utilizando um equipamento marca

JEOL, modelo JSM-6390LV. Esta análise fornece imagens nítidas da superfície do material em estudo.

#### **4.2.4 Agitador mecânico de cinco eixos (AM5E)**

O equipamento consiste de cinco eixos de agitação mecânicos e cinco frascos projetados individualmente para alteração e estabilização da temperatura do sistema, assim como coleta das amostras. No mesmo serão realizadas as curvas de adsorção, no Laboratório de Química de Plasmas e Superfícies - 214, do Departamento de Química da UFSC. Equipamento desenvolvido anteriormente pelo ex-aluno de Doutorado Carlos Alberto Policiano Almeida e construído no Laboratório de Mecânica da UFSC.

#### **4.2.5 Determinação da área superficial específica (BET).**

Esta análise foi realizada utilizando o equipamento QuantaChrome Nova- 2200e, no Laboratório INCT Catálise, do Departamento de Química, da Universidade Federal de Santa Catarina.

#### **4.2.6 Montagem do reator e da linha de trabalho**

De acordo com a necessidade de um tratamento superficial para o material celulósico particulado, confeccionou-se um reator cilíndrico de plasma frio de barreira dielétrica, no intuito de gerar plasma através de ar atmosférico. Composto por um tubo de borosilicato envolto pelo eletrodo externo (folha de papel alumínio comercial) e um eletrodo interno (bastão de aço inox). Suas extremidades foram vedadas com tampas de acril-butyl-estireno; construídas a partir de impressão 3D, modelo Prusa I3. A Figura 7 esboça detalhes do reator e linha de trabalho utilizada.

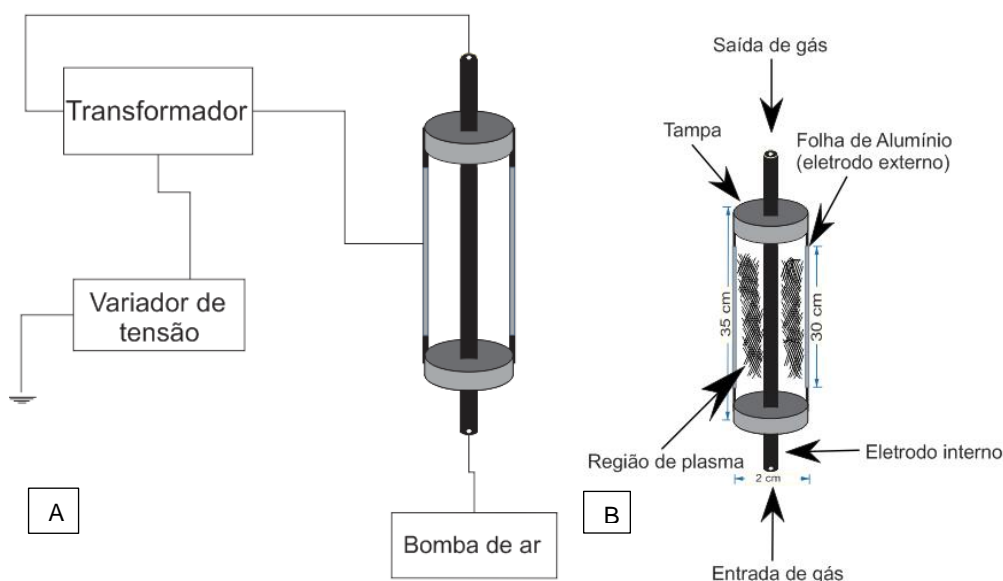


Figura 4 - Sistema completo (A), Detalhes do Reator (B).

A Figura 7 (B) mostra os detalhes do reator de plasma frio utilizado. O tubo de borosilicato atua como dielétrico e uma folha de alumínio comercial envolta na região externa do tubo de vidro é utilizada como eletrodo externo (eletrodo terra). O eletrodo interno (eletrodo de alta tensão) foi construído com um bastão de aço inox com diâmetro igual a 1 cm. Tanto a entrada quanto a saída de gás no reator se dá através do eletrodo interno.

Na figura 7 (A) temos um transformador (modelo 12kV, Neonena) de 12kV acoplado ao variador de tensão primária (adquirido na empresa Sociedade Técnica Paulista, S.A), possibilitando que esta fosse controlada de 0 até 225V. Por fim temos a bomba de ar, modelo Big Air Super Pump A320 com um fluxo de  $2,2 \text{ L min}^{-1}$ .

### 4.3 Preparação da serragem

A serragem sem tratamento foi coletada, peneirada e classificada na faixa granulométrica de 0,84 mm a 2,00 mm, utilizando peneiras de classificação. A fração da mesma foi seca em estufa a  $60^\circ\text{C}$  por um período de 48 horas e acondicionada em frascos fechados. A fração tratada passou por um tratamento de plasma frio de ar atmosférico, com um tempo de exposição ao plasma de 1 hora. A uma tensão de aproximadamente 8 a 9 kV, com um

gap de 0,5 cm e pressão atmosférica, sendo utilizada logo após o processo de tratamento.

#### **4.4 Soluções de Azul de Metileno**

A curva de calibração foi realizada a partir da solução estoque, em triplicata, preparada em água deionizada, com uma concentração de 1000 mg L<sup>-1</sup>. A partir desta também preparou-se as soluções utilizadas na curva de adsorção, nas concentrações de 0,31, 0,63, 0,94, 1,25 e 1,56 mmol L<sup>-1</sup>, para a serragem sem tratamento e 0,26, 0,47, 1,06, 1,10, 1,37 mmol L<sup>-1</sup>, para a serragem tratada por plasma.

#### **4.5 Processo de Adsorção**

O processo de adsorção da serragem sem tratamento foi avaliado em três diferentes temperaturas (25°C, 35°C e 45 °C), com o auxílio de um banho termostaticado, conforme mostra a figura 8. Adicionou-se uma massa de 250 mg de serragem a cada um dos 5 frascos encamisados, juntamente com 50 mL das soluções previamente preparadas, mantendo uma agitação constante de 250 rpm. Em seguida alíquotas de 0,150 µL foram retiradas com o auxílio de uma micropipeta, em tempos fixos. Para análise no UV-Vis no comprimento de onda de 664 nm, foi necessária a diluição das alíquotas para 5 mL de água deionizada e posterior centrifugação por 5 minutos a 2500 rpm.

As amostras tratadas por plasma foram acondicionadas aos mesmos procedimentos da serragem sem tratamento.

Os resíduos de azul de metileno e serragem adsorvida foram tratados e devidamente descartados.



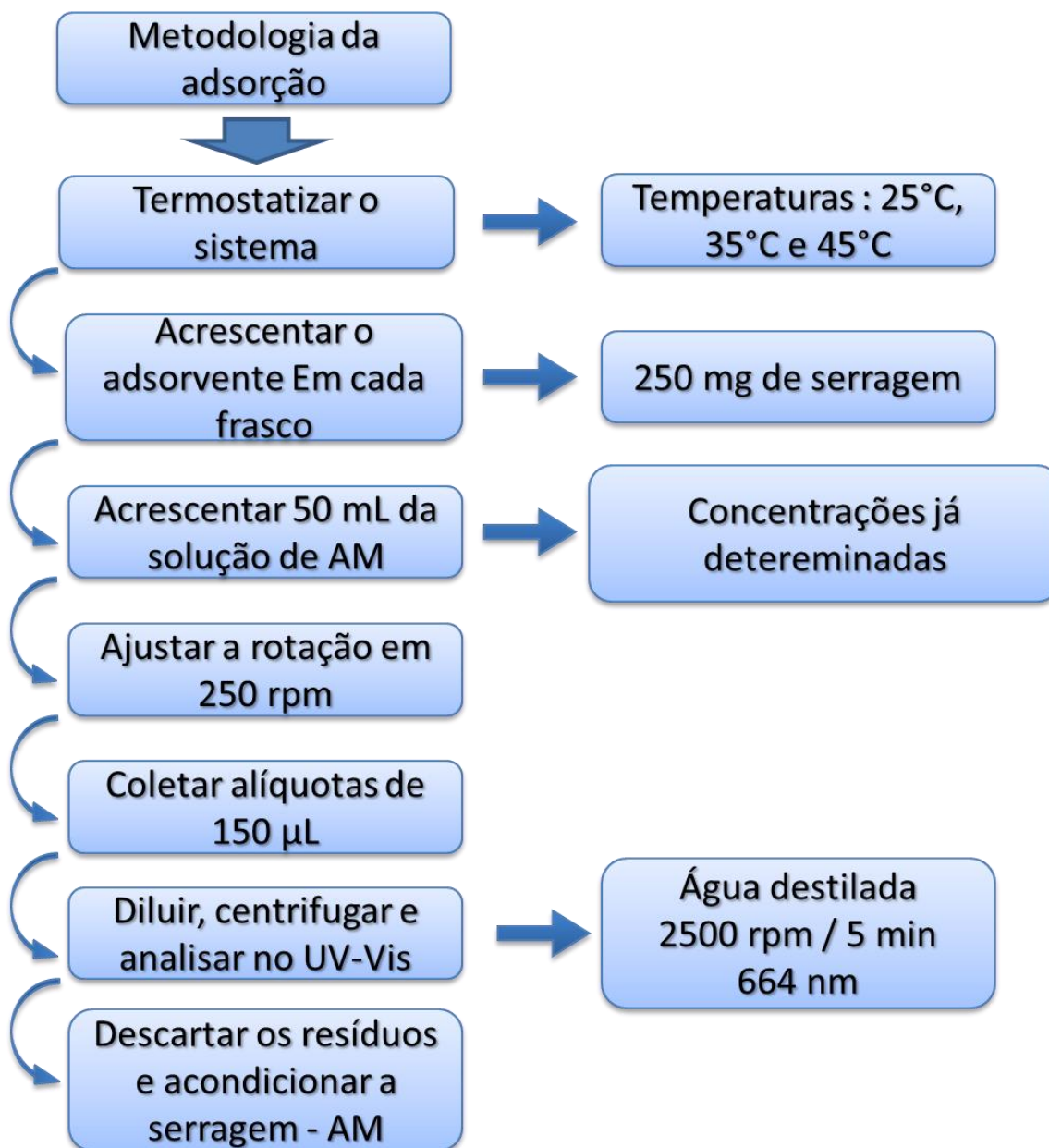


Figura 5 - Fluxograma resumido do processo de adsorção.

## 5.0 Resultado e Discussão

### 5.1 Caracterização da serrame por microscopia de varredura eletrônica (MEV)

A caracterização da serragem por microscopia eletrônica de varredura permitiu analisar de forma qualitativa, mudanças superficiais pós tratamento por plasma frio. As imagens a seguir, proporcionam uma forma de análise qualitativa da superfície tratada, já que o tratamento é de uma natureza não homogênea, dificultando uma conclusão real do processo através de imagens.

Para a serragem não tratada, observa-se na figura 9 a anatomia de folhosas, onde são visíveis as fibras e os vasos, apesar de não haver corte definido. A mesma mostra grande área de adsorção do corante, devido a alta rugosidade, exposição da celulose e descontinuidade da sequencia organizacional natural da madeira, desencadeado pela moagem da mesma.

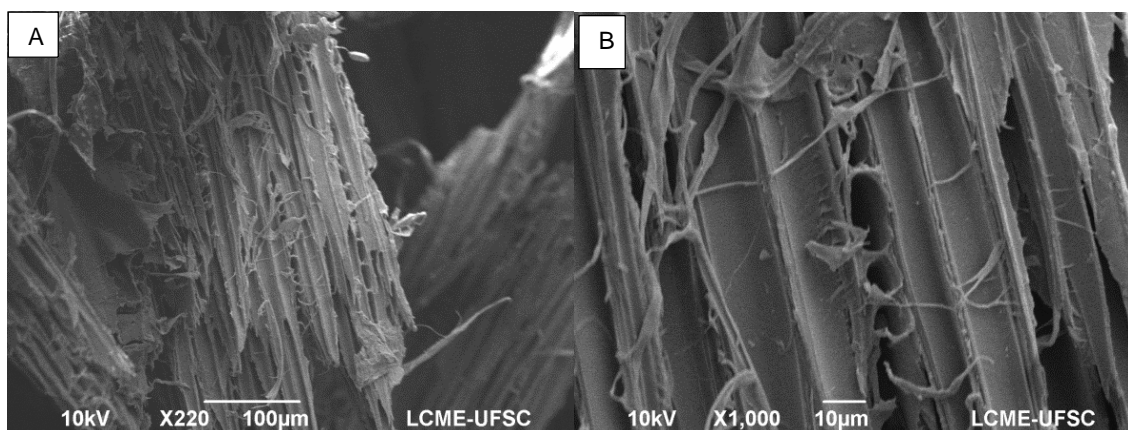


Figura 6 – Serragem não tratada. A) Imagens com ampliação de 100 µm e B) com ampliação de 10 µm.

O tratamento realizado por plasma de ar atmosférico promove alterações físicas na serragem. A Figura 10 (A) revela uma descontinuidade na morfologia natural da superfície do material, que se apresenta em forma de cavidade, onde na figura 10 (B) com maior proximidade, observa-se a degradação ou quebra do material fibroso presente na superfície original. Esta região por sua vez pode alterar significativamente a área superficial e a hidrofobicidade do material.

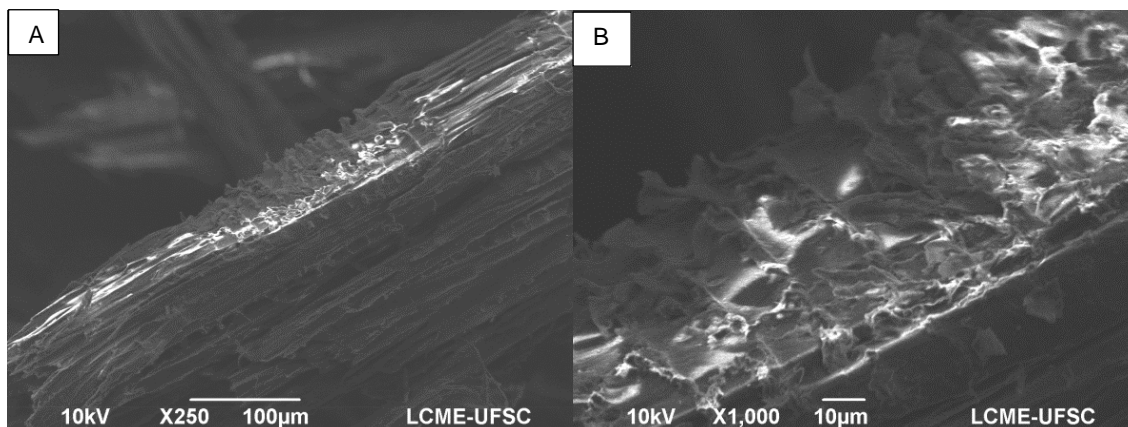


Figura 7 - Serragem tratada por plasma de oxigênio. A) Imagens com ampliação de 100  $\mu\text{m}$  e B) com ampliação de 10  $\mu\text{m}$ .

## 5.2 Espectros de infravermelho

A figura 11 mostra os espectros na região do infravermelho que foram obtidos na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , para a serragem sem e com tratamento.

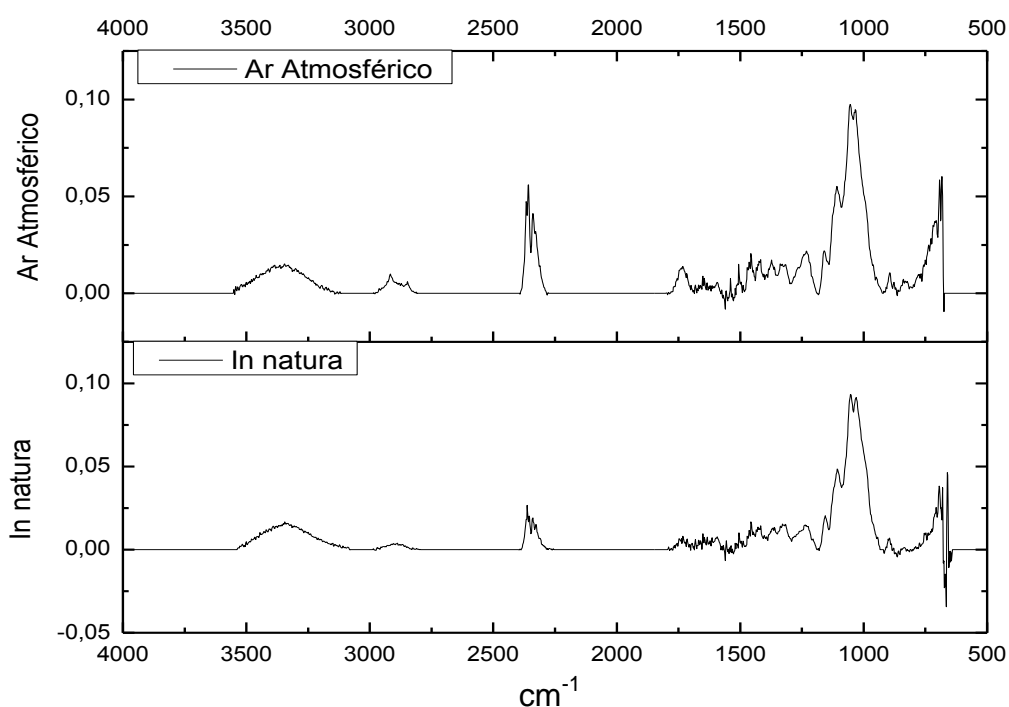


Figura 8 - Gráficos de infravermelho da serragem, tratada com ar atmosférico e sem tratamento (In natura).

A madeira é formada principalmente de celulose, lignina e hemicelulose, sendo que os mesmos estão presentes ou sobrepostos nos espectros acima. Mas devemos focar em alguns pontos fundamentais. Alguns

picos necessitam de avaliação mais detalhada, como em:  $3550$  a  $3050\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{OH})$ ] e um pico em  $2900\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{C-H})$  e  $\nu(\text{CH}_2)$ ] referentes a celulose. Outro pico importante localiza-se em  $1730\text{ cm}^{-1}$  onde mostra que à presença de ligações carbonílicas não conjugadas da lignina e em  $1506\text{ cm}^{-1}$  referente aos anéis aromáticos da lignina.

### 5.3 Determinação da área superficial específica (BET)

A análise de área superficial específica realizada para a serragem sem tratamento e com tratamento mostrou que a área superficial teve um pequeno aumento pós tratamento por plasma, partindo de uma área de  $0,665\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ , para  $1,095\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ , pós tratamento por plasma. Devido à serragem não ser um material muito poroso e estar com granulometria elevada, apresentou um baixo valor de área superficial. Após o tratamento por plasma é visualizado um aumento de aproximadamente 60 %, na área superficial, vindo de uma possível elevação na rugosidade da serragem. Como comparação temos a bucha, um material celulósico que apresenta uma área superficial específica de  $2,21\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ , sendo que a mesma também apresenta um baixo valor de área. <sup>18</sup>

### 5.4 Alteração da hidrofobicidade da serragem



Figura 9 - Serragem em contato com água (A) sem tratamento e (B) tratada por plasma frio.

A figura 24 representa o contato de massas iguais de serragem com água, onde nota-se visualmente que em A, a qual a serragem não tratada apresenta uma elevada hidrofobicidade, pois a mesma não é molhada pela água. Já no caso B, temos serragem tratada, observando que a molhabilidade aumenta drasticamente em relação à serragem não tratada. Este fenômeno é visto devido ao tratamento por plasma frio proporcionar um aumento na energia superficial do material. Na figura 10, a microscopia eletrônica de varredura mostra que o tratamento também aumentou a rugosidade do material, dessa forma aumentando a interação da água com a serragem. Os espectros de infravermelho mostram que após o tratamento com plasma ocorreu uma possível limpeza da superfície do material, aumentando a disponibilidade da celulose e lignina na superfície da serragem, o que de certa forma leva a uma maior interação com a água através de pontes de hidrogênio com os grupos OH presentes na celulose e lignina.

### **5.5 Estudo da Adsorção de AM pela serragem sem tratamento**

A seguir serão apresentados os dados das cinéticas, isoterma de Langmuir e os parâmetros termodinâmicos para a adsorção do azul de metileno em serragem sem tratamento em diferentes temperaturas, 25°C, 35°C e 45°C.

#### **5.5.1 Estudos cinéticos**

A figura 10 mostra a variação da concentração ( $q$ ) com o tempo a 25 °C para 5 diferentes concentrações de AM. As curvas apresentam um comportamento semelhante para todas as concentrações e o equilíbrio adsorção/dessorção acontece em diferentes tempos dependendo da concentração, sendo mais rápido em concentrações menores, seguindo o mesmo padrão para as temperaturas de 35 °C e 45 °C.

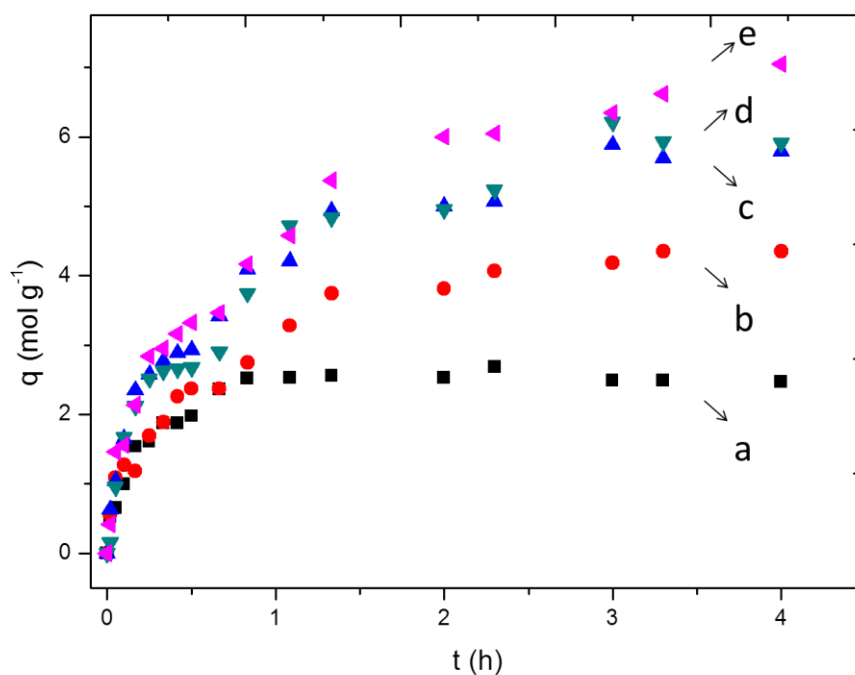


Figura 10 - Quantidade de AM adsorvida versus tempo, a temperatura de 25<sup>o</sup>C. C<sub>0</sub>: (a) - 0,31 mmol L<sup>-1</sup>; (b) - 0,63 mmol L<sup>-1</sup>; (c) - 0,94 mmol L<sup>-1</sup>; (d) - 1,25 mmol L<sup>-1</sup> e (e) - 1,56 mmol L<sup>-1</sup>.

A figura 11 mostra os ajustes cinéticos dos pontos da figura 10, utilizando a equação 2 de pseudoprimeira ordem de Lagergren. Podemos observar que a inclinação da reta diminuiu com o aumento da concentração, com as mesmas tendendo a uma inclinação semelhante nas maiores concentrações. Como podemos ver na figura 11 os pontos se ajustam bem ao modelo de pseudo primeira ordem, havendo apenas um pequeno desvio nos pontos iniciais, em torno de 10 minutos, sendo os mesmos desconsiderados no ajuste da reta. Pontos onde foi visualizada um erro experimental, foram excluídos da linearização, pois os mesmos não afetam a tendência das retas.

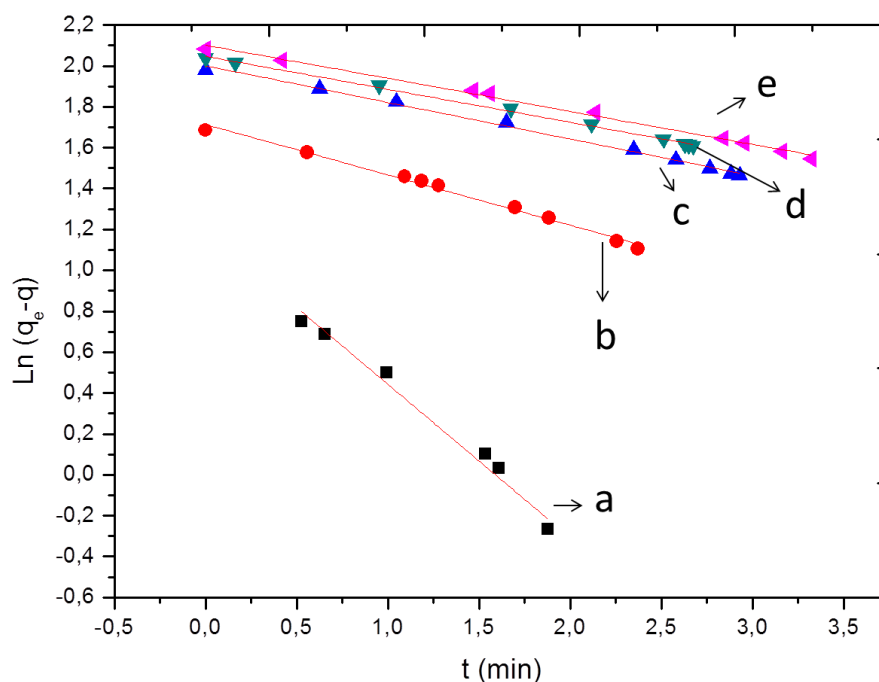


Figura 11 - Ajuste cinético pela equação de Langergren de pseudo primeira ordem na temperatura de 25<sup>o</sup>C, nas C<sub>0</sub>: (a) - 0,31 mmol L<sup>-1</sup>; (b) - 0,63 mmol L<sup>-1</sup>; (c) - 0,94 mmol L<sup>-1</sup>; (d) - 1,25 mmol L<sup>-1</sup> e (e) - 1,56 mmol L<sup>-1</sup>.

O comportamento apresentado pelos gráficos na temperatura de 25<sup>o</sup>C é o mesmo para as temperaturas de 35<sup>o</sup>C e 45<sup>o</sup>C. A partir do ajuste pela equação de Langergren é possível obter os valores da velocidade de adsorção  $k_{ads}$  e o tempo de meia vida do processo  $t_{1/2}$ , que são representados na Tabela 1. Observamos que  $k_{ads}$  e  $t_{1/2}$ , ambos diminuem com o aumento da concentração, o que é esperado, pois quanto maior a concentração, maior é o tempo para o sistema atingir o equilíbrio. Os valores de  $R^2$  estão próximos de 1, o que indica um excelente ajuste dos postos para as temperaturas.

Tabela 1 - Parâmetros cinéticos para adsorção AM em serragem não tratada a 25<sup>o</sup>C, 35<sup>o</sup>C e 45<sup>o</sup>C.

<b>C<sub>0</sub></b> <b>(mmol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>25<sup>o</sup>C</b>			<b>35<sup>o</sup>C</b>			<b>45<sup>o</sup>C</b>		
	<b>k<sub>ads</sub></b> <b>(h<sup>-1</sup>)</b>	<b>t<sub>1/2</sub></b> <b>(h)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>k<sub>ads</sub></b> <b>(h<sup>-1</sup>)</b>	<b>t<sub>1/2</sub></b> <b>(h)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>k<sub>ads</sub></b> <b>(h<sup>-1</sup>)</b>	<b>t<sub>1/2</sub></b> <b>(h)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>0,31</b>	0,84	0,814	0,98	1,01	0,68	0,98	0,74	0,93	0,94
<b>0,63</b>	0,58	1,18	0,99	0,62	1,13	0,98	0,69	0,99	0,98
<b>0,94</b>	0,49	1,39	0,99	0,52	1,35	0,99	0,42	1,66	0,96
<b>1,25</b>	0,48	1,42	0,99	0,50	1,38	0,99	0,34	2,04	0,98
<b>1,56</b>	0,47	1,46	0,99	0,49	1,39	0,99	0,42	1,67	0,98

Os cálculos e equações utilizadas para obtenção da tabela 1, à temperatura de 25<sup>o</sup>C, foram os mesmos utilizados para as temperaturas de 35<sup>o</sup>C e 45<sup>o</sup>C, os quais os dados foram expressos apenas na forma de tabela.

### 5.5.2 Efeito da temperatura na adsorção de AM em serragem sem tratamento

De acordo com a equação de Arrhenius (Eq. 4) é possível obter os valores da energia de ativação para um processo a partir das constantes de velocidade observadas em diferentes temperaturas. A figura 12 apresenta os valores de  $\ln(k_{ads})$  pelo inverso da temperatura para as três diferentes temperaturas estudadas 25<sup>o</sup>C, 35 °C e 45 °C. Como podemos observar a linearidade do gráfico é pobre, mas mesmo assim a energia de ativação foi determinada e o valor encontrado foi de 6,09 kJ mol. O valor baixo de energia de ativação caracteriza um processo de adsorção física.



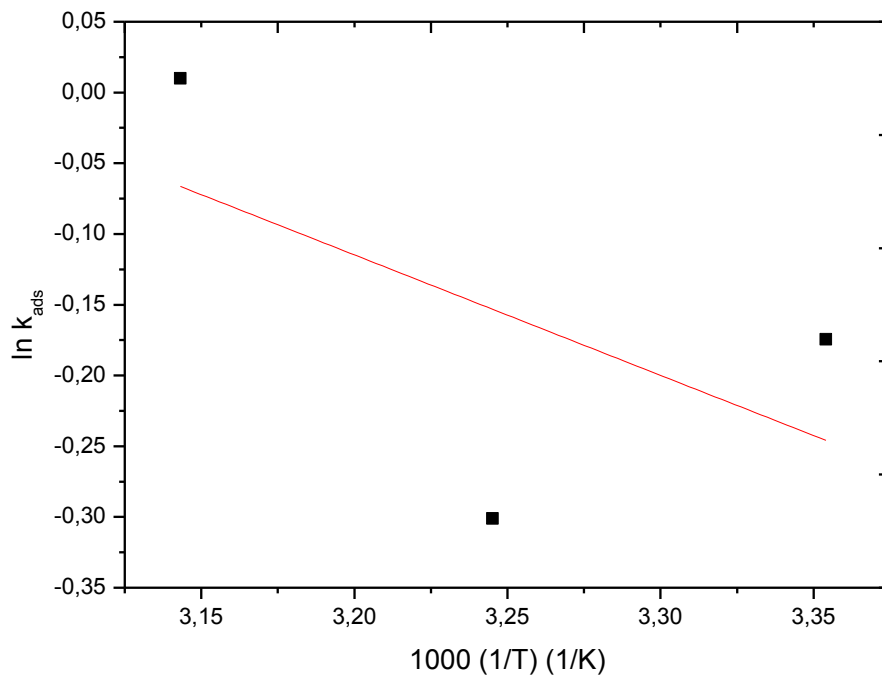


Figura 12 - Gráfico de Arrhenius para cálculo de energia de ativação.

### 5.6 Isoterma de adsorção em serragem sem tratamento

A figura 13 mostra os dados experimentais ajustados de acordo com a isoterma de adsorção, da concentração por grama de adsorvente no equilíbrio ( $q_e$ ) pela concentração de equilíbrio ( $C_e$ ) nas temperaturas de 25<sup>o</sup>C, 35<sup>o</sup>C e 45<sup>o</sup>C, respectivamente. Observa-se nas isotermas, que com o aumento da temperatura ocorre a diminuição da quantidade máxima adsorvida.

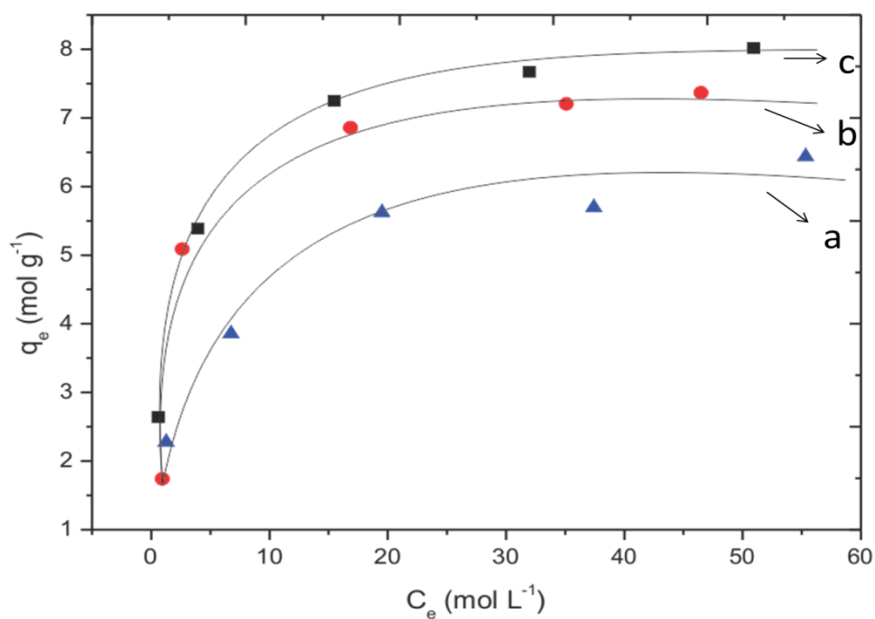


Figura 13 - Isotherma de adsorção do AM em serragem sem tratamento nas temperaturas de: (a) - 45<sup>o</sup>C; (b) - 35<sup>o</sup>C e (c) - 25<sup>o</sup>C.

A figura 14 mostra o gráfico de  $C_e/q_e$  versus  $C_e$  segundo a linearização pela equação de Langmuir (Eq. 1) nas mesmas temperaturas.

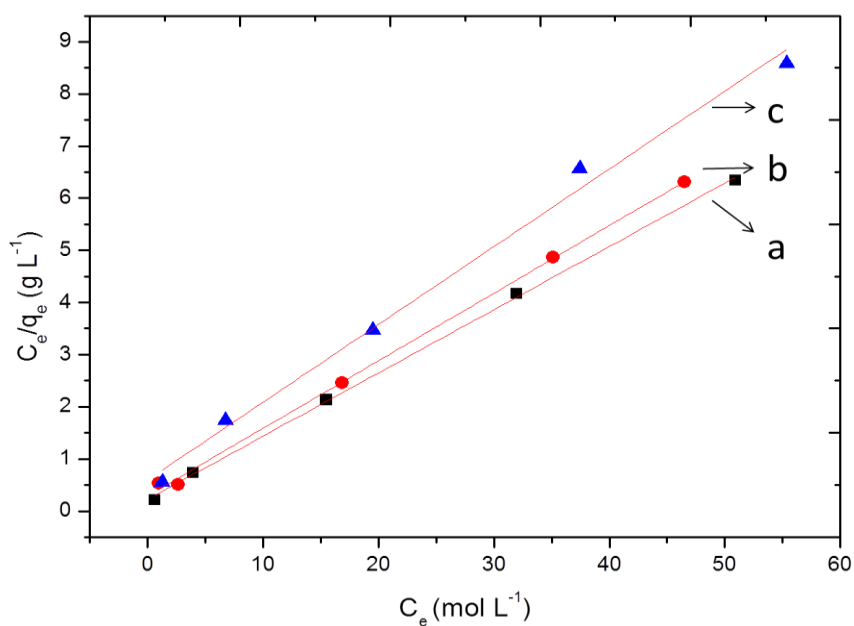


Figura 14 - Linearização da equação de Langmuir para a adsorção do AM nas temperaturas de: (a) - 25<sup>o</sup>C; (b) - 35<sup>o</sup>C e (c) - 45<sup>o</sup>C.

A partir da linearização da equação de Langmuir (Figura 14) podemos encontrar os parâmetros de Langmuir, apresentados na tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros de Langmuir para três temperaturas.

Parâmetros	25°C	35°C	45°C
$a_L$ (mol mg <sup>-1</sup> )	0,54	0,44	0,26
$K_L$ (molg <sup>-1</sup> )	4,45	3,43	1,67
$Q$ (mg g <sup>-1</sup> )	8,2	7,79	6,42
$R^2$	0,99	0,99	0,99

A tabela 2 mostra que os dados se ajustaram pela linearização de Langmuir apresentando  $R^2$  0,99. Observa-se que os valores de  $a_L$  e  $K_L$  descessem com o aumento da temperatura. Como  $a_L$  esta relacionado a energia de adsorção, significa que temperaturas superior a 25°C a interação entre a serragem e o AM decresce. Da mesma forma os valores de  $K_L$  mostram que o aumento da temperatura, desfavorável ao processo de adsorção deslocando o equilíbrio para a esquerda. Os valores de  $Q$  mostram que a quantidade máxima adsorvida também diminui com o aumento da temperatura.

### 5.6.1 Parâmetros termodinâmicos serragem sem tratamento

A figura 15 mostra o gráfico para a obtenção dos parâmetros termodinâmicos a partir da equação 5 de van't hoff, plotando  $\ln k_L$  versus  $1/T$ , utilizado para calcular a energia livre, a entalpia, a entropia de adsorção envolvidos no processo. Os valores encontrados são:  $\Delta H_{ads}^0 = -38,43$  kJ mol<sup>-1</sup>,  $\Delta G_{ads}^0 = -72,97$  kJ mol<sup>-1</sup> e  $\Delta S_{ads}^0 = 115,84$  J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>.

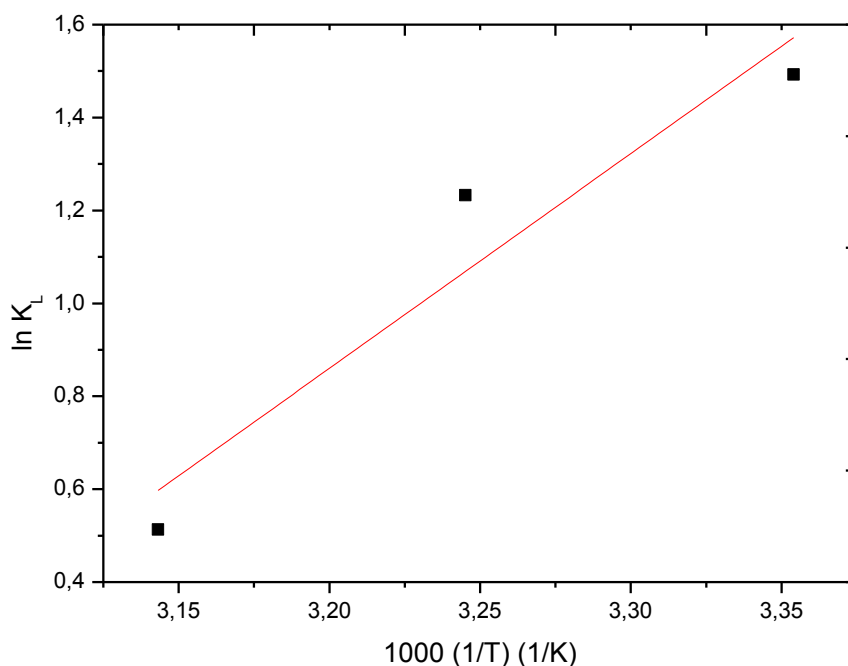


Figura 15 - Gráfico de van't Hoff para o cálculo do calor e entropia de adsorção.

Observa-se que o gráfico possui inclinação positiva o que indica um processo não favorecido pelo aumento da temperatura. Porém valores negativos de  $\Delta G^0_{ads}$  indicam que a interação entre o AM e a serragem é um processo espontâneo. Os valores negativos de  $\Delta H^0_{ads}$  indicam que o processo é exotérmico e o valor de  $\Delta S^0_{ads}$  é positivo o que indica aumento da entropia do sistema, porém como é um valor relativamente baixo, podendo assumir que não houve variações entrópicas importantes no processo de adsorção.

### 5.7 Estudo da adsorção de AM pela serragem tratada por plasma frio

A seguir serão apresentados os dados das cinéticas, isoterma de Langmuir e os parâmetros termodinâmicos para a adsorção do azul de metileno em serragem tratada em diferentes temperaturas, 25°C, 35°C e 45°C.

### 5.7.1 Estudos cinéticos

O tratamento de dados para o processo de adsorção com serragem tratada por plasma frio seguiu a mesma dinâmica utilizada para a serragem sem tratamento.

A figura 16 mostra a variação da concentração ( $q$ ) com o tempo a 25 °C para 5 diferentes concentrações de AM. As curvas apresentam um comportamento semelhante para todas as concentrações e o equilíbrio adsorção/dessorção acontece em diferentes tempos dependendo da concentração, tendo maior velocidade em concentrações menores.

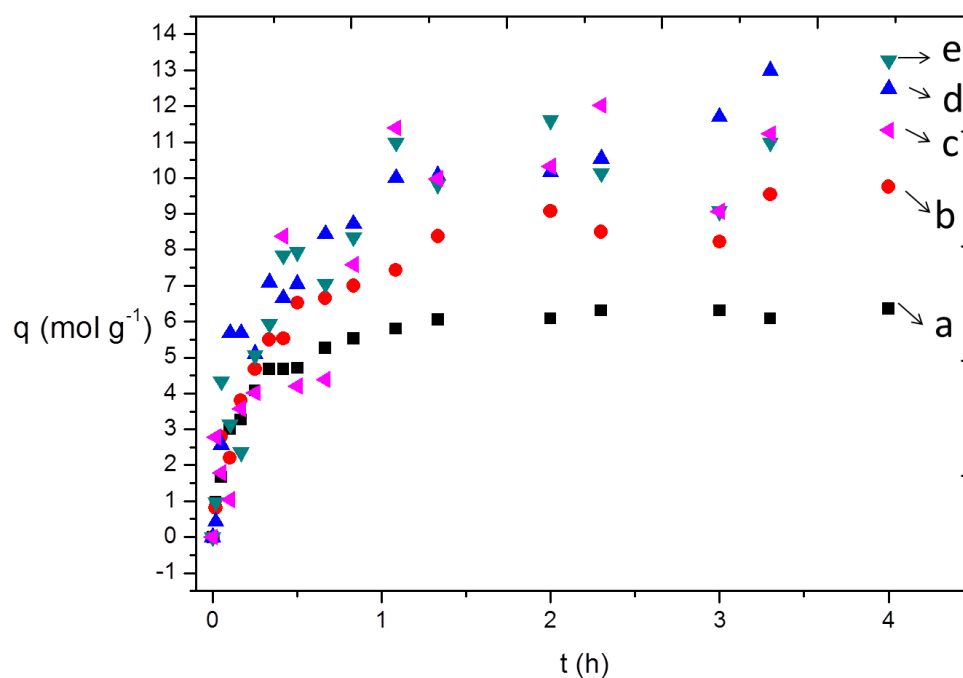


Figura 16 - Quantidade de AM adsorvida versus tempo na temperatura de 25°C nas  $C_0$ : (a) - 0,26 mmol L<sup>-1</sup>; (b) - 0,47 mmol L<sup>-1</sup>; (c) - 1,37 mmol L<sup>-1</sup>; (d) - 1,06 mmol L<sup>-1</sup> e (e) - 1,10 mmol L<sup>-1</sup>.

A figura 17 mostra os ajustes dos pontos da figura 16 usando a equação 3 de pseudo-segunda ordem. Como podemos ver na figura 17 os pontos se ajustam bem ao modelo de pseudo-segunda ordem, sendo os pontos plotados de aproximadamente três vidas médias.

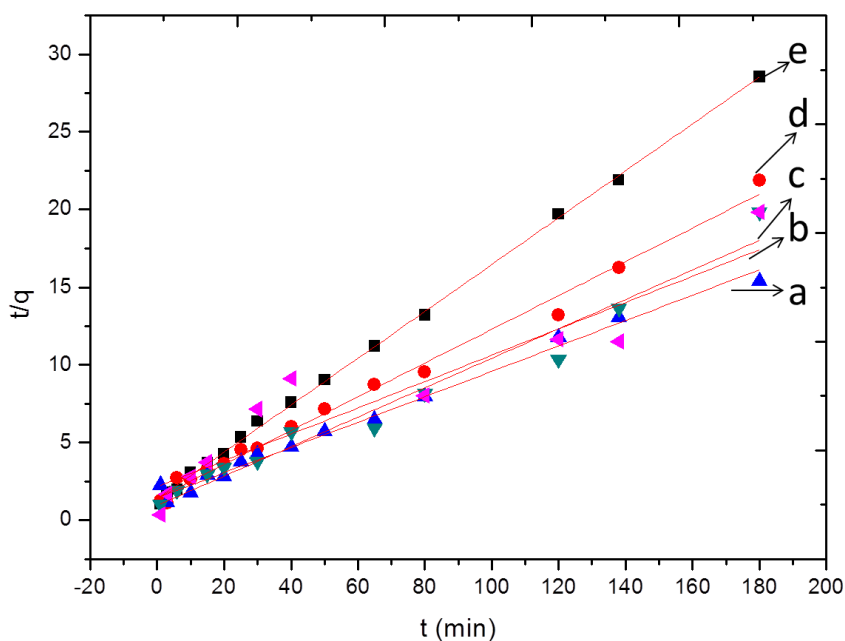


Figura 17 - Ajuste dos pontos pela equação de pseudo-segunda ordem na temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$  nas  $C_0$ : (a) –  $1,06 \text{ mmol L}^{-1}$ ; (b) –  $1,10 \text{ mmol L}^{-1}$ ; (c) –  $1,37 \text{ mmol L}^{-1}$ ; (d) –  $0,47 \text{ mmol L}^{-1}$  e (e) –  $0,26 \text{ mmol L}^{-1}$ .

A partir do ajuste pela equação de pseudo-segunda ordem é possível obter os valores das constantes de velocidade observadas  $k_2$  e tempo de meia vida  $t_{1/2}$ , que são representados na Tabela 3, onde observamos que  $k_2$  apresenta diminuição nos valores com o aumento da concentração, exceto para a concentração de  $1,10 \text{ (mmol L}^{-1})$ . Para o tempo de meia vida observa-se o aumento no tempo com o aumento da concentração o que é esperado já que quanto maior a concentração maior é o tempo necessário para atingir o equilíbrio. Os valores de  $R^2$  na sua maior parte estão próximos de 1, o que indica um bom ajuste dos pontos para as temperaturas.

Tabela 3 - Parâmetros cinéticos para adsorção AM em serragem tratada a 25°C, 35°C e 45°C.

<b>C<sub>0</sub></b> <b>(mmol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>25°C</b>			<b>35°C</b>			<b>45°C</b>		
	<b>k<sub>2</sub></b> <b>(g mol<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>t<sub>1/2</sub></b> <b>(h)</b>	<b>k<sub>2</sub></b> <b>(g mol<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>t<sub>1/2</sub></b> <b>(h)</b>	<b>k<sub>2</sub></b> <b>(g mol<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>t<sub>1/2</sub></b> <b>(h)</b>
<b>0,26</b>	1,66	0,99	1,37	0,51	0,98	2,75	1,86	0,99	1,33
<b>0,47</b>	0,83	0,99	1,43	0,97	0,99	1,49	1,01	0,99	1,48
<b>1,06</b>	0,47	0,98	1,42	1,61	0,99	1,46	1,07	0,99	0,99
<b>1,10</b>	0,94	0,97	0,94	0,62	0,98	1,42	1,58	0,99	0,94
<b>1,37</b>	0,34	0,84	2,14	0,68	0,95	1,22	0,67	0,96	1,71

Para a temperatura de 35°C observa-se o mesmo perfil referentes ao  $k_2$ ,  $t_{1/2}$  e  $R^2$ , onde os valores de  $k_2$  diminuem com o aumento da concentração, tendo um desvio da concentração de 1,10 (mmol L<sup>-1</sup>) e o tempo de meia vida ocorre a diminuição do tempo, com um desvio na mesma concentração. Já a temperatura de 45°C observamos o mesmo perfil da temperatura anterior, mas diferindo no desvio que se localiza na concentração de 1,10 (mmol L<sup>-1</sup>) mol L<sup>-1</sup>, para  $k_2$ . No tempo de meia vida não apresenta um perfil definido. Os valores de  $R^2$  ajustaram-se bem para as duas temperaturas.

### 5.7.2 Efeito da temperatura na adsorção de AM serragem tratada

Como citado anteriormente de acordo com a equação de Arrhenius (Eq. 4) é possível obter os valores da energia de ativação para um processo a partir das constantes de velocidade observadas em diferentes temperaturas. A figura 18 apresenta os valores de  $\ln(k_{ads})$  pelo inverso da temperatura para as três diferentes temperaturas estudadas 25°C, 35 °C e 45 °C. Assim como para a serragem não tratada observa-se que a linearidade do gráfico é pobre e o valor encontrado para a energia de ativação foi de 7,79 kJ mol L<sup>-1</sup>, caracterizando novamente um processo de adsorção física.

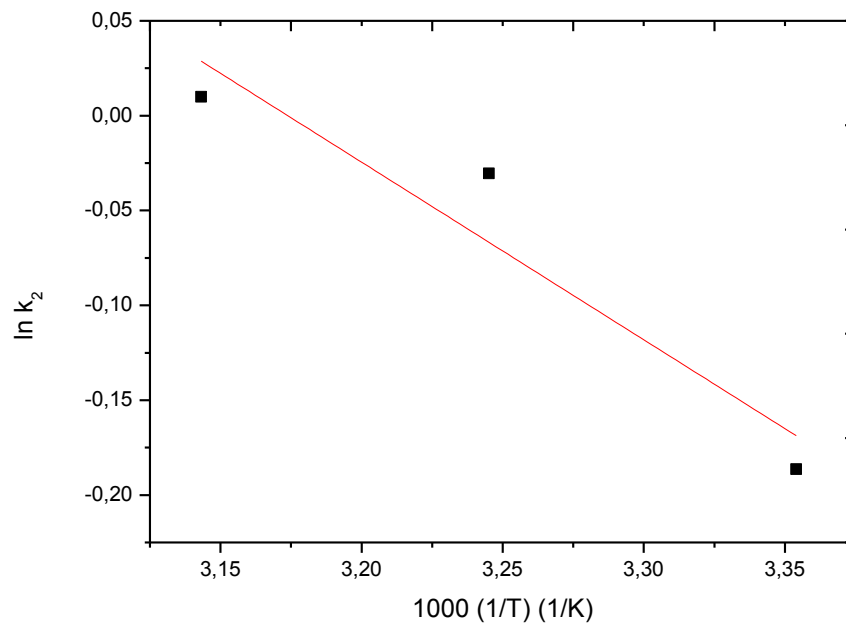


Figura 18 - Gráfico de Arrhenius para cálculo de energia de ativação.

### 5.8 Isoterma de adsorção serragem tratada

A figura 19 mostra os dados experimentais ajustados para a serragem tratada, de acordo com a isoterma de adsorção da concentração por grama de adsorvente no equilíbrio ( $q_e$ ) pela Concentração de equilíbrio nas temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C, respectivamente. Observa-se nas isotermas o mesmo perfil apresentado para a serragem sem tratamento, onde que com o aumento da temperatura ocorre a diminuição da quantidade máxima adsorvida.



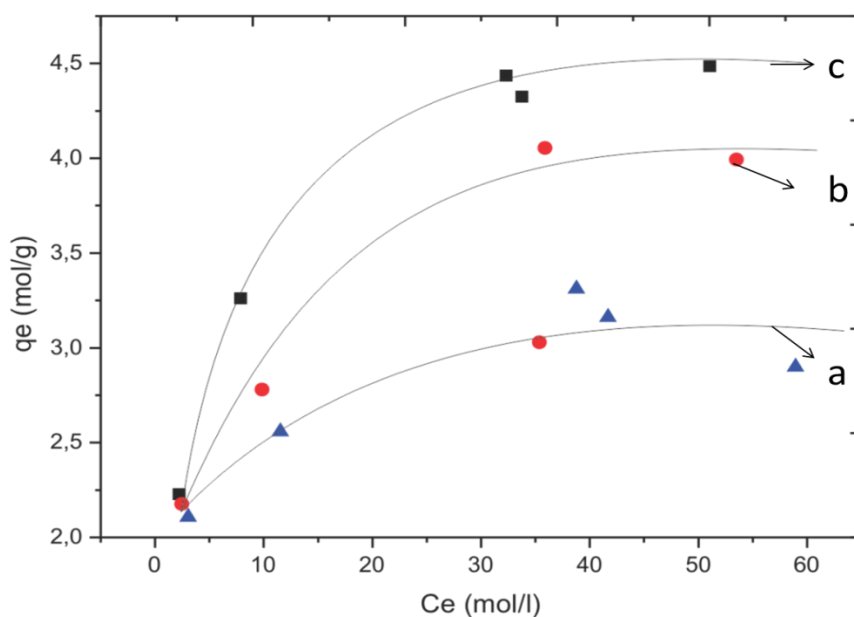


Figura 19 - Isoterma de adsorção do AM em serragem tratada para as temperaturas de (a) - 25°C; (b) - 35°C e (c) - 45°C.

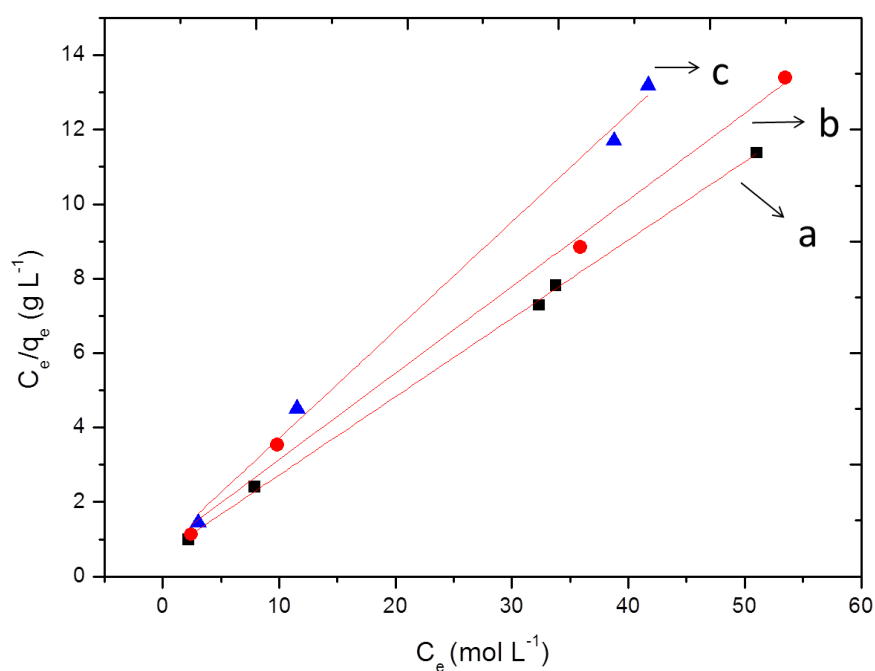


Figura 20 - Linearização da equação de Langmuir para a adsorção do AM nas temperaturas de: (a) - 25°C; (b) - 35°C e (c) - 45°C.

A partir da linearização de Langmuir (Figura 20) podemos encontrar os parâmetros de Langmuir, que estão citados na tabela 4 a seguir.

Tabela 4 - Parâmetros de Langmuir para quatro temperaturas.

Parâmetros	25°C	35°C	45°C
$a_L$ (mol mg <sup>-1</sup> )	0,34	0,28	0,36
$K_L$ (molg <sup>-1</sup> )	1,61	1,22	1,24
$Q$ (mg g <sup>-1</sup> )	4,72	4,61	3,86
$R^2$	0,99	0,99	0,99

A tabela 4 mostra que os dados se ajustaram pela linearização de Langmuir, com um  $R^2$  próximo a 1. Sendo que a temperatura de 25°C obteve o maior valor de quantidade máxima adsorvida ( $Q$ ). Observa-se que os valores de  $a_L$  não mostram uma variação significativa, como ocorreu para a serragem sem tratamento, já os valores de  $K_L$  apresentam novamente uma diminuição com o aumento da temperatura. Como  $a_L$  está relacionado a energia de adsorção, significa que a variação desta energia foi pequena, não apresentando uma linearidade com o aumento da temperatura como ocorrido anteriormente. Já os valores de  $K_L$  mostram que o aumento da temperatura, desfavorecem o processo de adsorção.

### 5.8.1 Parâmetros termodinâmicos serragem sem tratamento

A figura 23 mostra o gráfico para a obtenção dos parâmetros termodinâmicos obtidos a partir da equação 5 de van't Hoff, plotando  $\ln K_L$  versus  $1/T$ , utilizado para calcular a energia livre, a entalpia e a entropia de adsorção envolvidos no processo. Os valores encontrados são:  $\Delta H^0_{ads} = -10,72$  kJ mol<sup>-1</sup>,  $\Delta S^0_{ads} = -32,41$  J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> e  $\Delta G^0_{ads} = -1,06$  kJ mol<sup>-1</sup>.

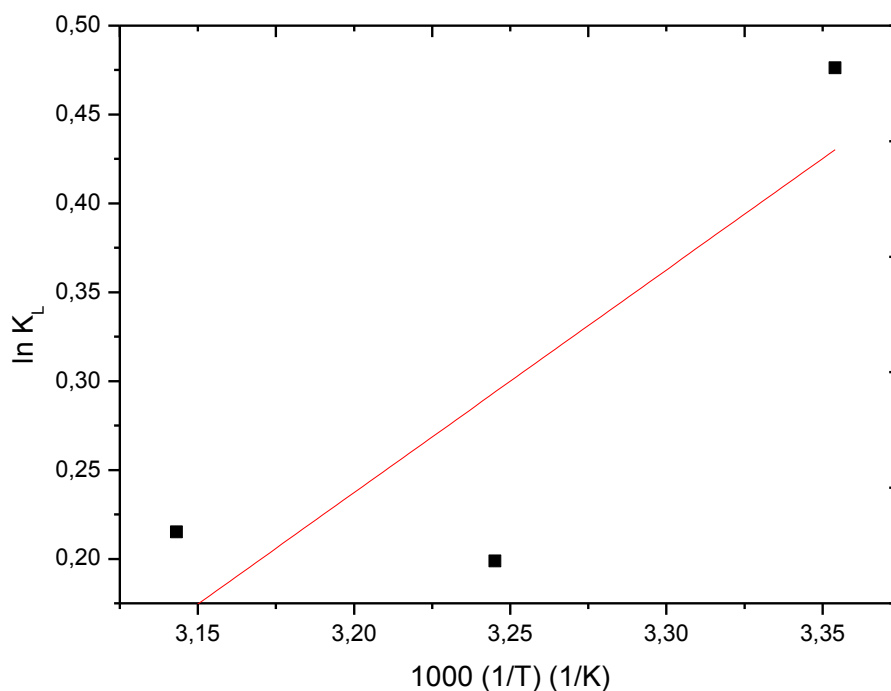


Figura 21 - Gráfico de van't Hoff para o cálculo do calor e entropia de adsorção.

Observa-se que o gráfico novamente apresenta inclinação positiva, indicando processo não favorecido pelo aumento da temperatura. Porém valores negativos de  $\Delta G^0_{ads}$  indicam que a interação entre o AM e a serragem é um processo espontâneo. Os valores negativos de  $\Delta H^0_{ads}$  indicam que o processo é exotérmico, assim como o valor negativo de  $\Delta S^0_{ads}$  indica uma diminuição da entropia do sistema, porém novamente o mesmo apresenta um valor relativamente baixo podendo assumir que não houve variações entrópicas importantes no processo de adsorção.

## 6.0 Conclusão

A serragem de eucalipto mostrou-se eficiente na adsorção de AM em meio aquoso, sendo que a quantidade máxima de corante adsorvida foi maior a 25<sup>o</sup>C. Os dados mostram um bom ajustaram a isoterma de Langmuir, em todos os casos estudados. O tratamento cinético dos dados mostraram duas interpretações, em que a adsorção na serragem não tratada se ajusta a equação de pseudoprimeira ordem e a adsorção na serragem tratada se ajusta a equação de pseudo-segunda ordem. A energia de ativação para os dois adsorventes mostraram valores semelhante, indicando que o processo de adsorção é de ordem física. Os parâmetros termodinâmicos mostraram para os dois adsorventes valores de energia livre e calor de adsorção negativos indicando processo espontâneo. Os valores da entropia foram pequenos indicando que a entropia de adsorção não interfere no processo de maneira significativa. O tratamento da serragem por plasma aumentou a área superficial em quase 60%, aumentando sua hidrofiliicidade e consequentemente aumentando a energia superficial. O aumento da hidrofiliicidade ou polaridade do adsorvente reduziu a interação com o adsorvato, já que o mesmo apresenta um caráter apolar reduzindo a quantidade máxima adsorvida. Os resultados abrem muitas perspectivas para trabalhos futuros na área de adsorção explorando as modificações superficiais causadas por plasma no processo de adsorção.

## 7.0 Referências Bibliográficas

<sup>1</sup>ALMEIDA, C. A. P. **Caracterização do Lutito Barro Branco e Avaliação de sua Capacidade como Adsorvente de Corantes Usando o Azul de Metileno como Modelo.** 2005. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, SC.

<sup>2</sup>SILVA, A. T., **Influência da temperatura na adsorção do corante azul de metileno utilizando serragem de Pinus elliottii como um adsorvente alternativo: um modelo para o tratamento de efluentes têxteis.** 2005. Trabalho de conclusão de curso - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

<sup>3</sup>NASCIMENTO. R. F.; LIMA. A. C. A. L.; VIDAL. C. B.; MELO. D. Q. M.; RAULINO. G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p. : il. ; 21 cm. (Estudos da Pós - Graduação).

<sup>4</sup>SHAW. D. J. **Introdução à química dos colóides e de superfícies.** Tradução: Juergen Heinrich Maar. São Paulo, Edgard Blücher, Ed. Da Universidade de São Paulo, 1975.

<sup>5</sup>REINALDO, I. J. P.D.; NASCIMENTO, S.M.; NUMAZAWA. S. **Resíduos de indústria madeireira: caracterização, consequências sobre o meio ambiente e opções de uso.** Revista científica eletrônica de engenharia florestal periodicidade semestral – edição número 5– janeiro de 2005.

<sup>6</sup>GONZAGA. A. L. **Madeira: Uso e Conservação** / Armando Luiz Gonzaga. Brasília, DF: IPHAN/MONUMENTA. (Cadernos técnicos;6), 2006.

<sup>7</sup>FRIDMAN, A. **Plasma Chemistry.** Cambridge University Press, UK (2008).

<sup>8</sup>BITTENCOURT, J. A. **Fundamentals of Plasma Physics.** 3rd. New York: Springer-Verlag, 2004. ISBN 0-387-20975-1.

<sup>9</sup>CASSINI, A, F.; **Desenvolvimento de Reator de Plasma AC Aplicado à Conversão de Hidrocarbonetos.**2014. Dissertação de Mestrado (Doutorado

em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, SC.

<sup>10</sup>KOGELSCHATZ, U. **Dielectric-barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications**. Invited Review. Received April 5, 2002; revised May 7, 2002.

<sup>11</sup>ZHANG, C., SHAO, T.; YU, Y.; NIU, Z.; YAN, P.; ZHOU, Y. Comparison of experiment and simulation on dielectric barrier discharge driven by 50 Hz AC power in atmospheric air. **Journal of Electrostatics**, 2010.

<sup>12</sup>FRIEDRICH, J. **The Plasma Chemistry of Polymer Surfaces: advanced techniques for surface design**. (2012).

<sup>13</sup>TUMLOS, R.; TING, J.; OSORIO, E.; ROSARIO, L.; RAMOS, H.; ULANO, A.; LEE, H.; REGALADO, G. Results of the study of chemical-, vacuum drying- and plasma-pretreatment of coconut (*Cocosnucifera*) lumber sawdust for the adsorption of methyl red in water solution. **Surface&Coatings Technology** 205. 2011.

<sup>14</sup>ABD EL-LATIF. M. M.; IBRAHIM. A. M.; EL-KADY. M.F. EL-KADY. Adsorption Equilibrium, kinetics and thermodynamics of methylene blue from aqueous solutions using biopolymer oak sawdust composite. **Journal of American Science**, 2010.

<sup>15</sup>MATOS, T. T. S.; DE JESUS, A. M. D.; ARAÚJO, B. R.; ROMÃO L. P. C; SANTOS L. O.; SANTOS J. M. Aplicação de Subprodutos Industriais na Remoção de Corantes Reativos Têxteis. **Rev. Virtual Quim**, 2013.

<sup>16</sup>Humeres, E.; Debacher, N. A.; González, G. **Química dos Colóides; princípios básicos & aplicações**. Florianópolis: Departamento de Química - UFSC, 1998.

<sup>17</sup>BENETOLI, L. O. B. **Desenvolvimento e aplicação de reator de plasma frio na degradação do corante azul de metileno em meio aquoso**. 2011. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, SC.

<sup>18</sup>ANTUNES, A.; ARPINI, C. A. A.; PIASSON, J.; FICANHA, A. M. M.; VENQUIARUTO, L. D.; DALLAGO, R. M. **Avaliação da potencialidade de adsorção da bucha vegetal (*Iuffa cylindrica*) para remoção de corante de meios aquosos.** TECNO-LÓGICA, Santa Cruz do Sul, v. 20, n. 2, p. 72-79, Jul/Dez. 2016