

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Cintia dos Santos Oliveira**

**Estudo cinético e termodinâmico da interação de  
corantes aniônicos com escamas do peixe Piau  
(*Leporinus elongatus*)**

**SÃO CRISTÓVÃO (SE) - BRASIL**

**2009**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**Estudo cinético e termodinâmico da interação de  
corantes aniônicos com escamas do peixe Piau  
(*Leporinus elongatus*)**

**Cintia dos Santos Oliveira**

Dissertação de Mestrado  
apresentada ao Núcleo de  
Pós-Graduação em Química  
da Universidade Federal de  
Sergipe como um dos pré-  
requisitos para a obtenção do  
título de Mestre em Química.

**ORIENTADORA: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Eunice Fragoso da Silva Vieira**

**SÃO CRISTÓVÃO**

**2009**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

O48e Oliveira, Cíntia dos Santos  
Estudo cinético e termodinâmico da interação de corantes aniônicos com escamas do peixe Piau (*Leporinus elongatus*) / Cíntia dos Santos Oliveira. – São Cristóvão, 2009.  
vii, 90 f.; il.

Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Núcleo de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de Sergipe, 2009.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Eunice Fragoso da Silva Vieira

1. Adsorção. 2. Calorimetria isotérmica. 3. Peixe Piau – *Leporinus elongatus* – Escamas. 4. Química inorgânica. I. Título.

CDU 544.723:639.385

### **Orvalho da Vida...**

“Nem a tristeza, nem a desilusão, nem a incerteza, nem a solidão... Nada me impedirá de sorrir ... Nem o medo, nem a depressão, por mais que sofra meu coração ... Nada me impedirá de sonhar ... Nem o desespero nem a descrença, muito menos o ódio ou alguma ofensa ... Nada me impedirá de viver ... Mesmo errando e aprendendo, tudo me será favorável ... Para que eu possa sempre evoluir, preservar, servir, cantar, agradecer, perdoar, recomeçar ... Quero viver o dia de hoje, como se fosse o primeiro ... Como se fosse o último, como se fosse o único... Quero viver o momento de agora, como se ainda fosse cedo, como se nunca fosse tarde ... Quero manter o otimismo, conservar o equilíbrio e fortalecer a minha esperança ... Quero recompor minhas energias para prosperar na minha missão e viver alegremente todos os dias ... Quero caminhar na certeza de chegar ... quero lutar na certeza de vencer ... Quero buscar na certeza de alcançar, quero saber esperar para poder realizar os ideais do meu ser ... ENFIM, quero dar o máximo de mim, para viver intensamente e maravilhosamente TODOS OS DIAS DA MINHA VIDA!!! ”

(Autor desconhecido)

## **Dedico**

A Deus,  
A minha orientadora,  
A minha família,  
E a todos os meus amigos.

## AGRADECIMENTOS

✓ À Deus, o principal autor dessa vitória. Agradeço-Te, Senhor, porque sinto que estás presente em cada detalhe da minha vida. Mesmo não sendo merecedora, tens me abençoado ricamente. Obrigada, por ter colocado ao longo da minha caminhada pessoas maravilhosas que contribuíram imensamente para que esse dia chegasse, as quais eu jamais esquecerei. Obrigada, pela imensa força que me deste para superar todos os obstáculos encontrados, pela vida, saúde, pela esperança que surge a cada manhã, enfim, por dar a certeza de que em Ti podemos encontrar a real felicidade.

✓ Aos meus pais, por tudo que fizeram e continuam fazendo por mim, pelo imenso amor e carinho proporcionados em todos os momentos, pelo apoio, incentivo e esforço que sempre fizeram para que eu pudesse estudar, por terem me ensinado tantas coisas ... Eu tenho a certeza que Deus não poderia ter me dado maior presente do que tê-los como meus pais. Amo vocês.

✓ A minha orientadora, professora Eunice, por ter aceitado, com carinho, me orientar desde a minha graduação. Agradeço, pela oportunidade única oferecida, por ter acreditado que seria capaz de realizar este trabalho. Ao longo desses anos, me orientou com extrema dedicação e competência. Tenho certeza de que aprendi muito e não me arrependo em nenhum momento ter a escolhido como orientadora. Agradeço, especialmente, porque a cada orientação e incentivo percebia a preocupação e o interesse com o meu desenvolvimento profissional. Eu serei eternamente grata, foi um imenso prazer tê-la como orientadora.

✓ Aos demais membros da minha família, em especial aos meus irmãos, Sandro e Márcio, minhas irmãs, Márcia e Silvia, meus cunhados, Lavoisier e Thiago, minhas cunhadas, Loryssa e Adriana, por todos os bons momentos proporcionados. A vocês, que tornam a minha jornada mais feliz, mesmo em meio a tantas dificuldades. Agradeço, pelo amor, carinho, pelo constante apoio, e principalmente, porque estão sempre torcendo pelo meu sucesso em todos os aspectos da minha vida.

- ✓ Aos meus amigos do LSAM, Andrea, Thalita, Genelane, Eduardo, Marcos, Renata, Karine, Rivaldo, Paulo, Gabriela, Iata, pelo companheirismo, amizade, apoio e pelas situações de alegria e descontração (inesquecíveis) que passei durante esses anos. Obrigada, por terem torcido por mim e quero dizer a amizade de vocês foi importantíssima para a conclusão desse trabalho.
- ✓ A todos os meus colegas do mestrado, especialmente a Débora, com quem tive o imenso prazer de conviver desde a minha graduação. A minha companheira e amiga que com sua alegria não me deixava ficar triste em nenhum momento.
- ✓ As minhas amigas, Gracy e Danielle, pela maravilhosa amizade que tem me acompanhado durante muitos anos. Agradeço, pelos incentivos, carinhos, por estarem sempre prontas a me ajudar e especialmente, por terem compartilhado comigo momentos de alegria e tristeza.
- ✓ Aos meus amigos de igreja, que estavam sempre me apoiando e torcendo por mim.
- ✓ Aos professores, Ledjane, Iara, Nivan, Luis Eduardo, Sandro, que contribuíram significativamente para minha formação. Cada um teve um papel fundamental, trazendo lições que levarei para o resto da minha vida.
- ✓ Aos professores, Anne Michele, Euler e Reinaldo, pelas sugestões importantíssimas para a conclusão desse trabalho.
- ✓ Aos técnicos, Ismael, Elisa, Ednalva, Ricardo, Jane e Rivair, pela amizade e atenção oferecida nas inúmeras vezes que necessitei de ajuda.
- ✓ A Marcos, que me auxiliou bastante, na realização das medidas calorimétricas.
- ✓ A Adriana, do Departamento de Física da UFS, pelas medidas de DRX.
- ✓ A Genelane e Gabriela, pelas medidas de TGA.
- ✓ A Eduardo, que pacientemente me auxiliou nas medidas de FTIR.

- ✓ A CAPES pelo apoio financeiro.
- ✓ Enfim, a todos aqueles que não foram citados, mas que contribuíram direta ou indiretamente para a realização dessa conquista.

**MUITO OBRIGADA !!!!**

## CURRICULUM VITAE

### 1. Dados Pessoais:

**Nome:** Cintia dos Santos Oliveira

**Nome em citações bibliográficas:** Oliveira, C.S.

**Sexo:** Feminino

**Filiação:** José Paixão de Oliveira e Neuza Maria dos Santos Oliveira

**Naturalidade:** Aracaju - SE

**e-mail:** [cintiacincin@yahoo.com.br](mailto:cintiacincin@yahoo.com.br)

### 2. Formação Acadêmica/Titulação:

**2007 - 2009** Mestrado em Química.  
Universidade Federal de Sergipe, UFS.  
Orientadora: Eunice Fragoso da Silva Vieira.

**2003 - 2007** Graduação em Química Licenciatura.  
Universidade Federal de Sergipe, UFS.

### 3. Atividades Desenvolvidas

**2008 - 2008** Estágio de Docência, Departamento de Química, UFS .  
Disciplina: Química dos Compostos Inorgânicos II (2008/1).  
Carga Horária: 60 h.

**2005 - 2006** Iniciação Científica, Departamento de Química, UFS.

### 4. Publicações de Artigos em Revista Indexada

VIEIRA, E.F.S.; CESTARI, A. R.; OLIVEIRA, C. S.; LIMA, P. S. ; ALMEIDA, L. E.  
Thermodynamics of Pyrimethamine and Sulfadiazine Binding to a Chitosan  
Derivative. Thermochemica Acta, 459, p. 9–11, 2007.

## **5. Trabalhos Publicados em Anais de Eventos (Resumo)**

CESTARI, A. R., VIEIRA, E. F. S., OLIVEIRA, C. S. The Effect of Counter Ion on the Adsorption of Cu(II) on Chitosan Membrane - Energetic Data from Heat Conduction Calorimetry. In: 2<sup>o</sup> International Symposium on Calorimetry and Chemical Thermodynamics, 2006, Campinas.

OLIVEIRA, C. S., VIEIRA, E. F. S., CESTARI, A. R., ALMEIDA, L.E. Estudo da Interação de Drogas com Polímeros Sintéticos e Naturais - Avaliação por Microcalorimetria Isotérmica. In: XVI Encontro de Iniciação Científica / II Encontro de Pós Graduação, 2006, São Cristóvão.

OLIVEIRA, C. S., VIEIRA, E. F. S., CESTARI, A. R. Uso de Calorimetria Isotérmica na Avaliação da Extração de Metais Pesados. In: VII Congresso de Iniciação Científica/ XV Encontro de Iniciação Científica, 2005, São Cristóvão.

## **6. Apresentação de Trabalhos**

OLIVEIRA, C. S., VIEIRA, E. F. S., CESTARI, A. R. Estudo Cinético e Termodinâmico da Interação de Corantes Aniônicos com Escamas do Peixe Piau (*Leporinus elongatus*). In: II Encontro Sergipano de Química, 2009, São Cristóvão.

OLIVEIRA, C. S., VIEIRA, E. F. S., CESTARI, A. R., ALMEIDA, L. E. Estudo da Interação de Drogas com Polímeros Sintéticos e Naturais - Avaliação por Microcalorimetria Isotérmica. In: XVI Encontro de Iniciação Científica/ II Encontro de Pós Graduação, 2006, São Cristóvão.

OLIVEIRA, C. S., VIEIRA, E. F. S., CESTARI, A. R. Uso de Calorimetria Isotérmica na Avaliação da Extração de Metais Pesados. In: VII Congresso de Iniciação Científica/ XV Encontro de Iniciação Científica, 2005, São Cristóvão.

## SUMÁRIO

<b>Lista de figuras</b> .....	<b>i</b>
<b>Lista de tabelas</b> .....	<b>v</b>
<b>Lista de abreviaturas e símbolos</b> .....	<b>vi</b>
<b>Resumo</b> .....	<b>vii</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>viii</b>
<b>1. Introdução</b> .....	<b>1</b>
1.1. Adsorção e isothermas de adsorção .....	<b>2</b>
1.1.1.Os modelos de Pseudo-primeira-ordem de Lagergren e Pseudo-segunda-ordem de Ho e Mckay .....	<b>3</b>
1.1.2. O modelo de Difusão Intrapartícula .....	<b>5</b>
1.1.3. O modelo de Langmuir .....	<b>5</b>
1.1.4. O modelo de Freundlich .....	<b>6</b>
1.1.5. O modelo de Redlich–Peterson .....	<b>7</b>
1.1.6. O Modelo de Sips .....	<b>8</b>
1.2. A química verde e o desenvolvimento de ecomateriais .....	<b>8</b>
1.3. Escamas de peixes como adsorventes .....	<b>11</b>
1.3.1. Características das escamas de peixe .....	<b>12</b>
1.4. Considerações sobre corantes reativos .....	<b>15</b>
1.5. Calorimetria isotérmica .....	<b>20</b>
<b>2. Objetivos</b> .....	<b>24</b>
<b>3. Metodologia</b> .....	<b>25</b>
3.1. Reagentes .....	<b>25</b>
3.2. Tratamento das escamas de peixes .....	<b>25</b>
3.3. Caracterização dos materiais .....	<b>26</b>
3.3.1. Determinação do ponto de carga zero das escamas.....	<b>26</b>
3.3.2. Análise termogravimétrica (TGA) .....	<b>26</b>
3.3.3. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) .....	<b>26</b>
3.3.4 Difração de raios-X (DRX) .....	<b>27</b>

3.4. Preparação das soluções .....	27
3.4.1. Soluções tampões .....	27
3.4.2. Soluções dos corantes .....	27
3.5. Curvas analíticas de calibração das soluções dos corantes .....	27
3.6. Estudos cinéticos .....	28
3.7. Determinações calorimétricas.....	29
<b>4. Resultados e Discussão .....</b>	<b>33</b>
4.1. Caracterização dos materiais .....	33
4.1.1. Determinação do ponto de carga zero das escamas.....	33
4.1.2. Análise termogravimétrica (TGA) .....	35
4.1.3. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) .....	37
4.1.4. Difração de raios-X (DRX) .....	41
4.2. Curvas analíticas de calibração das soluções dos corantes .....	43
4.3. Estudos cinéticos .....	44
4.3.1. Aplicação dos modelos cinéticos .....	51
4.3.1.1. Os modelos de Pseudo-primeira-ordem de Lagergren e Pseudo-segunda-ordem de Ho e Mckay .....	51
4.4. Determinações calorimétricas .....	61
<b>5. Conclusões .....</b>	<b>77</b>
<b>6. Referências Bibliográficas .....</b>	<b>79</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 01:</b> Estrutura idealizada da hidroxiapatita de cálcio .....	<b>14</b>
<b>Figura 02:</b> Visão da estrutura da hidroxiapatita, mostrando os canais hexagonais (O-preto, Ca-cinza e OH- cinza claro, PO <sub>4</sub> – mostrados como tetraedros) .....	<b>15</b>
<b>Figura 03:</b> Consumo mundial de corantes para tintura de fibras de celulose .....	<b>16</b>
<b>Figura 04:</b> Estruturas dos corantes Remazol Reativos: AMR (A), AZR (B) e VMR(C) .....	<b>18</b>
<b>Figura 05:</b> Foto ilustrando a visão interna do calorímetro C80(SETARAM) .....	<b>30</b>
<b>Figura 06:</b> Esquema geral do vaso calorimétrico do sistema de quebra de membrana do calorímetro C80(SETARAM) .....	<b>31</b>
<b>Figura 07:</b> Gráfico representando a determinação do PCZ da escama pura ...	<b>34</b>
<b>Figura 08:</b> Curvas de TG da escama pura e contendo os corantes adsorvidos	<b>35</b>
<b>Figura 09:</b> Curvas de DTG da escama pura e contendo os corantes adsorvidos .....	<b>36</b>
<b>Figura 10:</b> Espectros de absorção na região do infravermelho da escama pura e contendo os corantes adsorvidos .....	<b>39</b>
<b>Figura 11:</b> Padrão de DRX da escamas pura e contendo os corantes adsorvidos .....	<b>42</b>
<b>Figura 12:</b> Curvas analíticas de calibração para as soluções dos corantes .....	<b>43</b>
<b>Figura 13:</b> Isotermas de adsorção referentes aos processos de interação dos	

corantes catiônico AZM e aniônico VMR com as escamas, em função do tempo de contato e pH, a 30 °C ..... 46

**Figura 14:** Isotermas de adsorção referentes aos processos de interação do corante AMR com as escamas, em função do tempo de contato e temperatura 47

**Figura 15:** Isotermas de adsorção referentes aos processos de interação do corante AZR com as escamas, em função do tempo de contato e temperatura . 48

**Figura 16:** Isotermas de adsorção referentes aos processos de interação do corante VMR com escamas, em função do tempo de contato e temperatura ..... 49

**Figura 17:** Percentual de remoção dos corantes em função da temperatura .... 50

**Figura 18:** Curvas referentes aos processos de adsorção do corante AMR nas escamas, segundo o modelo de pseudo-primeira-ordem de Lagergren, nas temperaturas de 30,40 e 50 °C ..... 52

**Figura 19:** Curvas referentes aos processos de adsorção do corante AZR nas escamas, segundo o modelo de pseudo-primeira-ordem de Lagergren, nas temperaturas de 30,40 e 50 °C ..... 52

**Figura 20:** Curvas referentes aos processos de adsorção do corante VMR nas escamas, segundo o modelo de pseudo-primeira-ordem de Lagergren, nas temperaturas de 30,40 e 50 °C ..... 53

**Figura 21:** Curvas referentes aos processos de adsorção do corante AMR nas escamas, segundo o modelo de pseudo-segunda-ordem de Ho e Mckay, nas temperaturas de 30,40 e 50 °C ..... 53

**Figura 22:** Curvas referentes aos processos de adsorção do corante AZR nas escamas, segundo o modelo de pseudo-segunda-ordem de Ho e Mckay, nas temperaturas de 30,40 e 50 °C ..... 54

<b>Figura 23:</b> Curvas referentes aos processos de adsorção do corante VMR nas escamas, segundo o modelo de pseudo-segunda-ordem de Ho e Mckay, nas temperaturas de 30,40 e 50 °C .....	<b>54</b>
<b>Figura 24:</b> Dados experimentais e teóricos referentes à adsorção do corante AMR nas escamas, em relação aos modelos de Lagergren e Ho e Mckay, a 30°C ...	<b>56</b>
<b>Figura 25:</b> Dados experimentais e teóricos referentes à adsorção do corante AMR nas escamas, em relação aos modelos de Lagergren e Ho e Mckay, a 40°C.....	<b>57</b>
<b>Figura 26:</b> Dados experimentais e teóricos referentes à adsorção do corante AMR nas escamas, em relação aos modelos de Lagergren e Ho e Mckay, a 50°C .....	<b>57</b>
<b>Figura 27:</b> Dados experimentais e teóricos referentes à adsorção do corante AZR nas escamas, em relação aos modelos de Lagergren e Ho e Mckay, a 30°C .....	<b>58</b>
<b>Figura 28:</b> Dados experimentais e teóricos referentes à adsorção do corante AZR nas escamas, em relação aos modelos de Lagergren e Ho e Mckay, a 40°C .....	<b>58</b>
<b>Figura 29:</b> Dados experimentais e teóricos referentes à adsorção do corante AZR nas escamas, em relação aos modelos de Lagergren e Ho e Mckay, a 50 °C .....	<b>59</b>
<b>Figura 30:</b> Dados experimentais e teóricos referentes à adsorção do corante VMR nas escamas, em relação aos modelos de Lagergren e Ho e Mckay, a 30°C.....	<b>59</b>
<b>Figura 31:</b> Dados experimentais e teóricos referentes à adsorção do corante VMR nas escamas, em relação aos modelos de Lagergren e Ho e Mckay, a 40°C .....	<b>60</b>
<b>Figura 32:</b> Dados experimentais e teóricos referentes à adsorção do corante VMR nas escamas, em relação aos modelos de Lagergren e Ho e Mckay, a 50°C.....	<b>60</b>
<b>Figura 33:</b> Curvas calorimétricas referentes aos processos de interação do corante AZR com as escamas .....	<b>62</b>

<b>Figura 34:</b> Curvas calorimétricas referentes aos processos de interação do corante AMR com as escamas .....	<b>63</b>
<b>Figura 35:</b> Curvas calorimétricas referentes ao processo de interação do corante VMR com as escamas .....	<b>64</b>
<b>Figura 36:</b> Energias de interação, $Q_{int}$ , em função da concentração de equilíbrio referentes aos processos de interação dos corantes com as escamas, a 25°C .	<b>65</b>
<b>Figura 37:</b> Quantidades de corantes adsorvidos, $N_f$ , em função da concentração de equilíbrio, referentes aos processos de interação dos corantes com as escamas, a 25°C .....	<b>66</b>
<b>Figura 38:</b> Linearizações da isoterma de Langmuir para os dados de energias de interação, $Q_{int}$ , referentes aos processos de interação dos corantes com as escamas, a 25°C .....	<b>69</b>
<b>Figura 39:</b> Linearizações da isoterma de Langmuir para os dados de quantidades de corantes adsorvidos, $N_f$ , referentes aos processos de interação dos corantes com as escamas, a 25°C .....	<b>70</b>
<b>Figura 40:</b> Dados experimentais e teóricos das energias de interação, referentes à adsorção dos corantes nas escamas, em relação ao modelo de Langmuir, a 25°C .....	<b>72</b>
<b>Figura 41:</b> Dados experimentais e teóricos de quantidades de corantes adsorvidos, referentes à adsorção dos corantes nas escamas, em relação ao modelo de Langmuir, a 25°C .....	<b>73</b>

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 01:** Parâmetros cinéticos referentes aos processos de interação dos corantes com as escamas, a 30, 40 e 50 °C, segundo os modelos de pseudo-primeira-ordem de Lagergren e pseudo-segunda-ordem de Ho e Mckay..... **55**
- Tabela 02:** Dados referentes aos processos de interação corantes/escamas..... **67**
- Tabela 03:** Dados referentes aos processos de interação corantes/escamas, obtidos através dos modelos de Langmuir, a 25 °C..... **71**
- Tabela 04:** Parâmetros termodinâmicos referentes aos processos de interação corantes/escamas, obtidos através dos modelos de Langmuir ..... **75**

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$C_{eq}$  = Concentração do corante no equilíbrio.

$C_i$  = Concentração inicial do corante.

DRX = Difração de raios-X.

DTG = Termogravimetria diferencial.

ESC - AMR = Escamas contendo o corante amarelo de remazol adsorvido.

ESC - AZR = Escamas contendo o corante azul de remazol adsorvido.

ESC - VMR = Escamas contendo o corante vermelho de remazol adsorvido.

FTIR = Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.

$\Delta_{mon}G$  = Variação da energia livre de Gibbs na formação da monocamada.

$\Delta_{mon}H$  = Variação de entalpia na formação da monocamada.

$k_1$  = Constante cinética de pseudo-primeira-ordem.

$k_2$  = Constante cinética de pseudo-segunda-ordem.

$N_f$  = Quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente.

$N_{f(eq)}$  = Quantidade de corante adsorvido no equilíbrio.

$N_{f(t)}$  = Quantidade de corante adsorvido em relação ao tempo de contato.

$N_{f(t,teor)}$  = Quantidade teórica de corante adsorvido.

$N_{mon}$  = Quantidade de soluto adsorvido na formação da monocamada.

PCZ = Ponto de carga zero.

$Q_{int}$  = Energia resultante do processo de interação.

$Q_m$  = Energia de molhação.

$Q_{mon}$  = Energia integral de interação na formação da monocamada.

$Q_r$  = Energia da reação.

$Q_{teor}$  = Energia teórica resultante do processo de interação

$\Delta_{mon}S$  = Variação de entropia na formação da monocamada.

s = desvio padrão

TGA = Análise termogravimétrica.

Å = Angstrom.

°C = Graus Celsius.

kV = Quilovolt.

mA = MiliAmpère.

## RESUMO

Processos de interação dos corantes aniônicos, amarelo de remazol (AMR), azul de remazol (AZR) e vermelho de remazol (VMR) com escamas do peixe Piau (*Leporinus elongatus*) foram avaliados através de estudo cinético e termodinâmico. Escamas puras e contendo os corantes adsorvidos foram caracterizadas por análise termogravimétrica, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e difração de raios-X. Também foram realizadas medidas para determinar o ponto de carga zero (PCZ), cujo valor encontrado de 6,98 indicou que a superfície das escamas está protonada em meio ácido. Estudos cinéticos foram realizados com o intuito de avaliar a influência das estruturas dos corantes, do pH e da temperatura nos processos de interação. Observou-se que as escamas apresentaram maiores afinidades por corantes aniônicos, cujas quantidades adsorvidas diminuíram com o aumento da temperatura, sugerindo processos exotérmicos. Os dados cinéticos obtidos ajustaram-se ao modelo de pseudo-segunda-ordem. A fim de se obter parâmetros termodinâmicos, os processos de interação dos corantes aniônicos AZR, AMR, VMR com as escamas foram avaliados por calorimetria isotérmica, utilizando o sistema de quebra de membrana. Os dados obtidos foram aplicados ao modelo da regressão linear de Langmuir. A partir desse modelo, foram determinados os valores de variação de entalpia na formação da monocamada,  $\Delta_{\text{mon}}H$ , variação da energia livre de Gibbs na formação da monocamada,  $\Delta_{\text{mon}}G$ , e variação de entropia na formação da monocamada,  $\Delta_{\text{mon}}S$ . Os valores de  $\Delta_{\text{mon}}H$ ,  $\Delta_{\text{mon}}G$  e  $\Delta_{\text{mon}}S$  obtidos foram, respectivamente,  $-83,28 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $-17,92 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $-219,22 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ , para o corante AZR,  $-199,68 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $-20,97 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $-599,40 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ , para o corante AMR e  $-120,87 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $-22,48 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $-330,00 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ , para o corante VMR.

**Palavras chaves:** Escamas de peixe, Corantes aniônicos, Adsorção, Calorimetria isotérmica

## ABSTRACT

Interaction processes of the anionic dyes, remazol yellow (AMR), remazol blue (AZR) and remazol red (VMR) with scales of the fish Piau (*Leporinus elongatus*) have been evaluated by kinetic and thermodynamic studies. Raw scales and containing the adsorbed dyes were characterized by thermogravimetric analysis, infrared spectroscopy and X- ray diffraction. The point of zero charge (PCZ) of the scale was determined and the found value of 6,98 indicated that the surface of the scales is protonated in acidic medium. Kinetic studies were carried out in order to evaluate the influence of the structures of the dyes, pH and temperature. It was observed that the material presented a higher affinity for anionic dyes, whose adsorbed amounts decreased with increasing temperature, suggesting exothermic processes. The obtained data fitted to the model of pseudo-second-order. In order to obtain thermodynamic parameters, the processes of interaction of the anionic dyes AZR, AMR, VMR with the scales were evaluated by isothermal calorimetry, using the membrane breaking technique. The data were applied to the linear regression model of Langmuir. From this model, values of enthalpy change in the formation of monolayer,  $\Delta_{\text{mon}}H$ , change of the Gibbs free energy of formation of the monolayer,  $\Delta_{\text{mon}}G$ , and entropy change of the formation of the monolayer,  $\Delta_{\text{mon}}S$ , were determined. The obtained values of  $\Delta_{\text{mon}}H$ ,  $\Delta_{\text{mon}}G$  and  $\Delta_{\text{mon}}S$  were, respectively,  $-83,28 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $-17,92 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $-219,22 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  for the AZR dye,  $-199,68 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $-20,97 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $-599,40 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  for AMR dye and  $-120,87 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $-22,48 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $-330,00 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  for the VMR dye.

**Key-words:** Fish scales, Anionic dyes, Adsorption, Isothermal calorimetry

## 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de tecnologias adequadas e eficientes para a remoção de moléculas de corantes presentes em efluentes tem sido objeto de grande interesse nos últimos anos [1-5]. Muitas indústrias tais como: as de papel, têxteis, de couro, de cosméticos, e as fábricas de corantes lançam no meio ambiente, sem tratamento prévio, um grande volume de efluentes contendo diversos corantes sintéticos. Estes, mesmo em concentrações bastante pequenas, são visíveis, gerando, além de problemas estéticos, diversos danos aos organismos aquáticos e ao homem [6-8].

A indústria têxtil é considerada a principal poluidora, onde as principais fontes de águas residuais geradas são originárias das etapas de tintura, lavagem e branqueamento de fibras naturais [9]. Estima-se que cerca de 50% dos corantes reativos são perdidos durante o processo de tintura de fibras de celulose e, durante a produção de corantes, cerca de 10-15% destes são perdidos [7]. Estima-se ainda que a quantidade de corantes consumida anualmente no mundo por indústrias têxteis excede 10000 toneladas, sendo estas indústrias responsáveis pelo descarte de cerca de 1000 toneladas de corantes em efluentes [10, 11].

A presença de corantes na água causa diversos prejuízos ao meio ambiente, pois são altamente tóxicos, carcinogênicos e mutagênicos para algumas espécies aquáticas, devido à presença de metais e cloretos em suas estruturas [6, 12, 13]. A redução da capacidade de penetração da luz afeta a atividade fotossintética das plantas aquáticas reduzindo, assim, a diversidade aquática. Os corantes podem causar também dermatites alérgicas, irritação cutânea, além de serem tóxicos e carcinogênicos também para o homem [14].

Dada a estrutura complexa dos corantes, os efluentes que os contêm são dificilmente tratados pelos métodos químicos e biológicos convencionais, como coagulação química/floculação, oxidação química, degradação fotoquímica, filtração por membrana, degradação biológica, já que estes são, geralmente, estáveis sob a influência da luz, aquecimento, agentes oxidantes e, no caso de corantes reativos, são especialmente resistentes à digestão aeróbica. Além disso, no caso da oxidação química, a clivagem das ligações gera subprodutos como aminas aromáticas que são tóxicas e carcinogênicas [15, 16].

O fenômeno da adsorção, principalmente envolvendo interfaces sólido/líquido tem se mostrado adequado para a remoção de corantes de efluentes industriais [17]. Trata-se de um método seguro, altamente eficiente, de baixo custo, simples, de fácil operação e que permite a remoção de pequenas concentrações de poluentes, além da possibilidade de reutilização do adsorvente. A principal vantagem dessa técnica é a remoção completa da estrutura do corante, sem a destruição dos grupos cromóforos que leva à formação de resíduos perigosos como o ozônio e radicais livres que ocorrem, por exemplo, durante processos de fotodegradação usando radiação UV [11, 17, 18].

### **1.1. ADSORÇÃO E ISOTERMAS DE ADSORÇÃO**

A adsorção consiste de processos físicos ou químicos que envolvem a transferência da molécula do soluto (adsorvato) presente na solução para uma superfície sólida, chamada de adsorvente [19, 20]. Esse processo é caracterizado pela variação da concentração de uma dada substância na superfície do adsorvente quando comparada com a fase vizinha. Em processos de adsorção em interfaces sólido/líquido, as moléculas do adsorbato migram para a superfície do adsorvente ocasionando a mudança da concentração da solução. Além de sistemas em interfaces sólido/líquido, os processos de adsorção podem ocorrer também em interfaces líquido/gás, líquido/líquido, líquido/sólido e sólido/gás [21].

A adsorção depende do tipo de interação entre o adsorvente e a espécie adsorvida. As interações podem ocorrer por meio de ligações químicas covalentes, ligações de hidrogênio, ligações hidrofóbicas e forças de van der Waals [19, 20]. Processos envolvendo interações fracas como forças de van der

Waals constituem uma adsorção física ou fisissorção. Contrariamente, a adsorção química ou quimissorção resulta de interações fortes. Quando a adsorção de uma ou mais espécie iônica é acompanhada por simultânea dessorção de uma quantidade igual de espécie iônica, o processo é considerado como uma troca iônica. A quimissorção é caracterizada pela formação de uma monocamada do adsorvato na superfície do adsorvente, ao passo que a adsorção física é comparada a um processo de condensação (SG), sendo reversível e normalmente acompanhado pelo decréscimo da energia livre de Gibbs e entropia do sistema [21].

Em um processo de adsorção, a construção de isotermas é importante na análise da interação entre o adsorvato e o adsorvente. Muitas vezes, a forma das isotermas pode fornecer informações qualitativas da natureza das interações sólido/solução [22]. No entanto, é necessário estabelecer a mais apropriada correlação para as curvas de equilíbrio. Uma adequada descrição (representação) matemática dos dados é fundamental na obtenção de parâmetros termodinâmicos e permite a análise dos processos de adsorção, bem como a comparação de procedimentos de adsorção para diferentes sistemas ou condições [23, 24]. Existem diversos modelos disponíveis para a análise cinética e termodinâmica de dados experimentais de adsorção. Os mais usados são descritos a seguir.

#### **1.1.1. Os Modelos de Pseudo-primeira-ordem de Lagergren e Pseudo-segunda-ordem de Ho e Mckay**

A determinação de parâmetros cinéticos é importante no controle da eficiência dos processos de adsorção. Os modelos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem são tradicionalmente utilizados na avaliação cinética de processos de interações em interfaces sólido/solução [25, 26]. A equação de pseudo-primeira-ordem sugerida inicialmente por Lagergren baseia-se na capacidade de adsorção do sólido e é expressa como segue [26, 27]:

$$dN_{f(t)}/dt = k_1 (N_{f(eq)} - N_{f(t)}) \quad (\text{equação 01})$$

Após integração e aplicando as condições iniciais  $N_{f(t)} = 0$  a  $t = 0$  e  $N_{f(t)} = N_{f(t)}$  a  $t=t$ , para a equação 01, obtêm-se uma equação que pode ser rearranjada para obter a forma linear [28,29]:

$$\ln \left( \frac{N_{f(eq)} - N_{f(t)}}{N_{f(eq)}} \right) = -k_1 t \quad (\text{equação 02})$$

Em muitos casos, o modelo de pseudo-primeira-ordem não se ajusta bem em todo o intervalo do tempo de contato e geralmente é aplicável durante a fase inicial do processo de adsorção. Já o modelo de pseudo-segunda-ordem é útil para predizer o comportamento sobre uma vasta extensão da adsorção e assume que a adsorção química é a etapa dominante do processo, na qual envolvem forças de valência, através do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente [27, 30].

O modelo de pseudo-segunda-ordem pode ser expresso pela equação [28, 29]:

$$\frac{dN_{f(t)}}{dt} = k_2 (N_{f(eq)} - N_{f(t)})^2 \quad (\text{equação 03})$$

Integrando a equação 03 e aplicando as condições iniciais  $N_{f(t)} = 0$  a  $t = 0$  e  $N_{f(t)} = N_{f(t)}$  a  $t=t$ , obtêm-se uma equação que pode ser rearranjada para obter a forma linear [27, 29]:

$$\frac{t}{N_{f(t)}} = \frac{1}{k_2 N_{f(eq)}^2} + \frac{1}{N_{f(eq)}} t \quad (\text{equação 04})$$

Nessas equações,  $N_{f(eq)}$  e  $N_{f(t)}$  representam as quantidades do soluto adsorvidas no adsorvente no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente, e  $k_1$  e  $k_2$  são as constantes de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem. Gráficos de  $\ln (N_{f(eq)} - N_{f(t)}) \times t$  produzem retas, cujos coeficientes angulares são iguais a

–  $k_1$  e os coeficientes lineares iguais a  $\ln(N_{f(eq)})$  e gráficos de  $t/N_{f(t)} \times t$  produzem retas, cujos coeficientes angulares são iguais a  $1/N_{f(eq)}$  e os coeficientes lineares iguais a  $1/(k_2 N_{f(eq)}^2)$  [27, 29].

### 1.1.2. O modelo de Difusão Intrapartícula

Este modelo é utilizado para identificar as etapas envolvidas durante um fenômeno de adsorção. Assume-se que a adsorção ocorre em diversas etapas. A primeira delas é chamada de difusão externa, onde ocorre a migração do adsorbato da solução para a superfície do adsorvente, a etapa posterior é a difusão do adsorbato através dos poros do material (difusão intrapartícula), e a adsorção do adsorbato na camada interna da superfície do adsorvente [26].

A equação deste modelo é dada por:

$$N_f = k_i (t)^{0.5} + I \quad (\text{equação 05})$$

onde  $k_i$  é a constante de difusão intrapartícula e  $I$  é a constante relacionada à resistência a difusão da espécie adsorvida.

O gráfico de  $N_f$  em função de  $t^{0.5}$  produz múltiplas regiões lineares, representando a transferência de massa (difusão externa), seguida pela difusão intrapartícula, indicando que o processo pode ocorrer em dois ou mais estágios [20, 26]. As constantes  $k_i$  e  $I$  são obtidas a partir dos coeficientes angulares e lineares das retas, respectivamente.

### 1.1.3. O modelo de Langmuir

Esse modelo foi inicialmente proposto para explicar a adsorção de moléculas gasosas em sólidos. Atualmente, tem sido bastante utilizado para caracterizar processos de interação que ocorrem nas interfaces sólido/solução. Muitos sistemas envolvendo a adsorção de corantes em diversos materiais podem ser explicados por esse modelo. Segundo Langmuir, o processo de

adsorção é explicado pela formação de uma monocamada do adsorvato na superfície externa do adsorvente [11]. A isoterma de Langmuir é dada pela equação [11, 24, 31]:

$$N_f = \frac{N_{mon} b_L C_{eq}}{1 + b_L C_{eq}} \quad (\text{equação 06})$$

A equação de Langmuir na forma linearizada mais usual é:

$$\frac{C_{eq}}{N_f} = \frac{1}{b_L N_{mon}} + \frac{C_{eq}}{N_{mon}} \quad (\text{equação 07})$$

onde  $C_{eq}$  é a concentração final do sobrenadante em equilíbrio,  $N_{mon}$  é a medida da quantidade máxima de adsorbato necessária para a formação da monocamada e  $b_L$  é um parâmetro de afinidade que inclui a constante de equilíbrio [31]. A relação  $C_{eq}/N_f$  em função de  $C_{eq}$  gera uma reta cujo coeficiente angular corresponde a  $1/N_{mon}$  e o coeficiente linear é dado por  $1/(b_L N_{mon})$ .

#### 1.1.4. O modelo de Freundlich

Este modelo assume que a adsorção ocorre em superfícies heterogêneas e pode ser expresso pela seguinte equação [11, 20]:

$$N_f = K_f (C_{eq})^{1/n} \quad (\text{equação 08})$$

onde  $K_f$  e  $n$  são constantes de Freundlich, as quais relacionam-se com a capacidade e a intensidade da adsorção, respectivamente.

A forma linearizada da equação é dada por [11]:

$$\ln N_f = \ln K_f + (1/n) \ln C_{eq} \quad (\text{equação 09})$$

Os valores de  $K_f$  e  $1/n$  podem ser determinados de uma curva linear de  $\ln N_f$  versus  $\ln C_{eq}$ . O valor do expoente  $1/n$  dá uma indicação da favorabilidade do processo de adsorção, onde valores de  $n > 1$  obtidos representam condições de adsorção favoráveis.

#### 1.1.5. O modelo de Redlich–Peterson

A equação de Redlich–Peterson baseia-se na combinação de elementos das equações de Langmuir e Freundlich, incorporando três parâmetros em uma isoterma empírica. Esse modelo é utilizado para representar o equilíbrio de adsorção sobre um amplo intervalo de concentração, podendo ser aplicado tanto a sistemas homogêneos como heterogêneos. O mecanismo de adsorção é considerado um híbrido dos modelos de Langmuir e Freundlich e não segue a adsorção ideal de monocamada [11, 23]. A equação de Redlich-Peterson pode ser descrita como segue:

$$N_f = \frac{K_R C_{eq}}{1 + a_R (C_{eq})^\beta} \quad (\text{equação 10})$$

onde  $K_R$  e  $a_R$  são constantes da isoterma e  $\beta(0 < \beta < 1)$  é um parâmetro adimensional. A isoterma é simplificada na equação de Henry para  $\beta = 0$ , na isoterma de Freundlich em alta concentração de adsorbato ( $K_R$  e  $a_R \gg 1$ ,  $\beta = 1$ ), e na isoterma de Langmuir quando  $\beta = 1$ .

Essa equação geralmente é reorganizada e convertida na forma linear [11]:

$$\ln\left[\frac{(K_R C_{eq})}{N_f} - 1\right] = \ln(a_R) + \beta \ln(C_{eq}) \quad (\text{equação 11})$$

Os parâmetros das equações de Langmuir e Freundlich podem ser determinados utilizando as equações desses modelos na forma linearizada. No entanto, os parâmetros da isoterma de Redlich-Peterson não podem ser estimados a partir da forma linearizada da equação, uma vez que este modelo engloba três parâmetros desconhecidos [11].

#### 1.1.6. O Modelo de Sips

O modelo de Sips também é uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich, sendo geralmente utilizado para explicar sistemas de adsorção em superfícies heterogêneas [32]. A isoterma de Sips pode ser descrita como segue:

$$N_f = \frac{N_{mon} b_S (C_{eq})^{1/n}}{1 + b_S (C_{eq})^{1/n}} \quad (\text{equação 12})$$

onde  $b_S$  é a constante de Sips que está relacionada com a energia de adsorção e assemelha-se ao parâmetro  $b_L$  do modelo de Langmuir. O parâmetro  $1/n$  é o fator de heterogeneidade, onde valores de  $1/n < 1$  sugerem adsorventes heterogêneos e valores próximos ou iguais a 1, sugerem que o material possui sítios de adsorção homogêneos. Quando  $n$  é igual a 1, a equação se transforma na equação de Langmuir [32].

## 1.2. A QUÍMICA VERDE E O DESENVOLVIMENTO DE ECOMATERIAIS

Dentro da problemática industrial vigente, um dos principais problemas que se destaca é o grande volume de efluentes tóxicos produzidos por vários processos químicos, gerando a contaminação do meio ambiente e do próprio

homem exposto a esses resíduos. A preocupação com estes inconvenientes pode ser claramente observada, pois nos últimos anos, cresce continuamente a pressão sobre as indústrias químicas, tanto através da sociedade civil, como das autoridades governamentais, no sentido de aprimorar o desenvolvimento de processos, que sejam cada vez menos prejudiciais ao meio ambiente [33].

Em vários países, há um consenso da necessidade de preservação do meio ambiente. Em 1991, a agência ambiental norte-americana EPA (“Environmental Protection Agency”), através de seu escritório para prevenção de poluição lançou seu programa “Rotas Sintéticas Alternativas para Prevenção de Poluição”, uma linha de financiamento para projetos de pesquisa que incluíssem a prevenção de poluição em suas rotas sintéticas, caracterizando o nascimento da química verde [34]. Em 1992, houve uma reunião neste sentido no Rio de Janeiro (ECO-92) com a participação de 179 chefes de Estado. Nesta reunião foi elaborado um documento chamado Agenda 21, onde os países se comprometiam em prezar pelo chamado desenvolvimento sustentável. Desta forma, a exploração desmedida e irresponsável dos recursos naturais, bem como outras atividades antropogênicas deviam ser realizadas em direção ao progresso, porém faz parte do progresso a qualidade de vida e um meio ambiente seguro [35].

A partir de então, uma nova tendência em relação a soluções para o tratamento de resíduos químicos começou a ser discutida. Busca-se por alternativas que evitem ou minimizem a produção de resíduos, em detrimento da preocupação exclusiva com o tratamento do resíduo no fim da linha de produção. Este novo direcionamento na questão da redução do impacto da atividade química ao ambiente vem sendo chamado de “green chemistry” ou química verde, química limpa, química ambientalmente benigna, tecnologia limpa, prevenção primária, redução na fonte, ou ainda, química auto-sustentável [34]. “Green chemistry”, o termo mais utilizado atualmente, foi adotado pela IUPAC, talvez por ser o mais forte entre os demais, pois associa o desenvolvimento na química com o objetivo cada vez mais buscado pelo homem moderno: o desenvolvimento auto-sustentável [34].

A química verde tornou-se uma área da química aliada à saúde humana, sem perder o desenvolvimento necessário, por isso sua prática vem sendo incentivada pela academia de pesquisa, indústria e governo [36]. A química verde

está baseada no princípio “A criação, o desenvolvimento e a aplicação de produtos e processos químicos para reduzir ou eliminar o uso e a geração de substâncias tóxicas”. Tal fato requer uma nova conduta química para o aprimoramento dos processos, com o objetivo fundamental da geração cada vez menor de resíduos e efluentes tóxicos, bem como da menor produção de gases indesejáveis ao ambiente [33]. A química verde representa a suposição de que processos químicos que geram problemas ambientais possam ser substituídos por alternativas menos poluentes ou não poluentes [33, 35]. Idealmente, a aplicação dos princípios da química verde conduz à regulamentação, ao controle para não causar uma remediação desnecessária. Além dos benefícios ambientais, tal pensamento apresenta também um impacto econômico graças à diminuição de gastos com o armazenamento e tratamento de resíduos, a descontaminação e o pagamento de indenizações [33].

No Brasil, a comunidade química já começa a reconhecer a filosofia da química verde como uma estratégia importante no que diz respeito ao problema do meio ambiente, não só nas pesquisas, como na inserção deste conceito nos cursos de graduação [35].

Os princípios da prática química guiada pela preocupação com a qualidade de vida e com o meio ambiente formam os doze princípios da química verde. Os produtos [34, 35] ou processos da química verde podem ser divididos em três grandes categorias:

- i) o uso de fontes renováveis ou recicladas de matéria-prima;
- ii) aumento da eficiência de energia, ou a utilização de menos energia para produzir a mesma ou maior quantidade de produto;
- iii) evitar o uso de substâncias persistentes, bioacumulativas e tóxicas [34].

Inserido no contexto da química verde, está à procura por materiais pouco agressivos ao meio ambiente, os chamados ecomateriais. Este conceito foi proposto no início de 1990, assumindo-se três pressupostos: a expansão de atividades humanas visando ao desenvolvimento tecnológico, a minimização de impactos nocivos sobre o ambiente e o aperfeiçoamento para criar uma vida confortável em simbiose com a natureza [37]. Dessa forma, os ecomateriais, além de serem benignos ao meio ambiente, devem ser compatíveis com o avanço tecnológico, mostrando que o desenvolvimento da humanidade pode ser feito de

forma segura e eficiente [38]. Nos últimos anos, a investigação sobre ecomateriais progrediu nas áreas metalúrgicas, na síntese de polímeros, na fabricação de cerâmicas, catalisadores e adsorventes industriais para remoção de poluentes [38, 39].

### **1.3. ESCAMAS DE PEIXES COMO ADSORVENTES**

Um passo importante na realização de um processo de adsorção é a escolha de um bom adsorvente, o qual deve atender às seguintes condições: apresentar alta capacidade de adsorção, ser de baixo custo, facilmente disponível, altamente seletivo e apresentar longo tempo de vida [22, 40]. Entre os adsorventes mais utilizados para a remoção de corantes destaca-se o carbono ativado, devido à sua alta capacidade de adsorção. Entretanto, este material apresenta custo muito alto, além de ser dificilmente regenerado e, portanto, sua aplicação em escala industrial é economicamente inviável [41].

Neste sentido, existe um crescente interesse pela busca de materiais alternativos de baixo custo, que possam ser utilizados, em substituição ao carvão ativado [2]. Dentre os mais investigados, destacam-se a quitosana, quitina, argilas, sílica gel, biomassas, subprodutos da indústria e agricultura, turfas e zeólitas [41, 42].

Estudo recente [43] mostrou que escamas do peixe Piau constituem um eficiente adsorvente de metais pesados. As principais vantagens das escamas são: presença de uma estrutura que permite a interação com diversos solutos e a sua fácil disponibilidade em grande escala, tornando-as, assim, um material de baixo custo [44].

Na literatura existem poucos trabalhos que utilizam escamas de peixe como adsorvente. Os trabalhos encontrados abordam a utilização do material na remoção de astaxina [44, 45], um carotenóide usado como pigmento na indústria pesqueira e na remoção de metais [43, 46-49]. Do nosso conhecimento, não existem trabalhos que utilizem escamas de peixe na remoção de corantes. Assim, a realização desse trabalho é de fundamental importância na abordagem de aspectos ausentes na literatura.

### 1.3.1. Características das escamas de peixe

As escamas do peixe Piau foram devidamente caracterizadas em estudo prévio [43], o qual deixou evidente que o material é um compósito hidroxiapatita-colágeno. A literatura aborda que escamas de outras espécies de peixe são formadas principalmente por hidroxiapatita de cálcio ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) - HAP, e por fibras de colágeno do tipo I [43, 50].

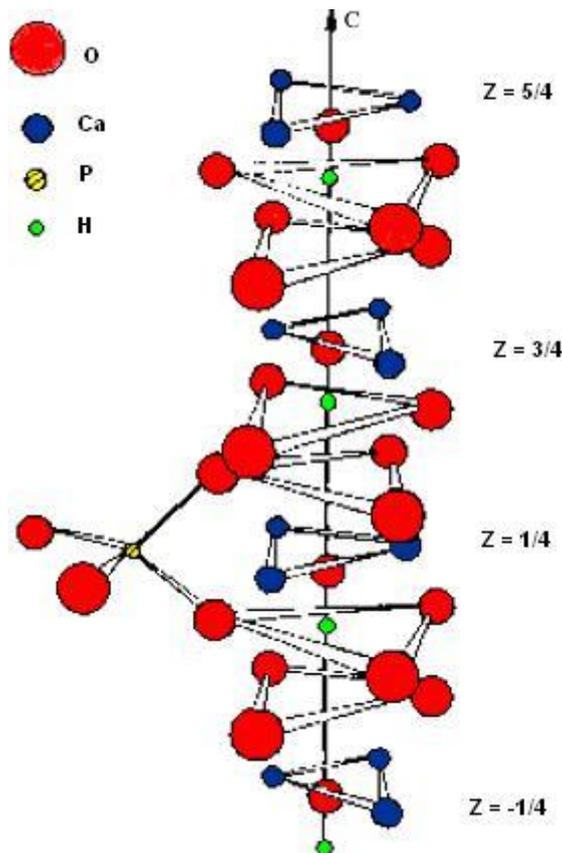
As escamas de peixe podem ser consideradas um material bastante versátil. Por tratar-se de um compósito, com os seus principais componentes individuais biocompatíveis, sugere-se que este seja um biomaterial em potencial. O colágeno promove cicatrização de fraturas e regeneração óssea. Além disso, tanto o colágeno como a hidroxiapatita possuem baixo índice de rejeição, são biodegradáveis, possuem habilidade em promover crescimento celular e são de fácil obtenção. O aspecto mais importante na utilização do colágeno na forma de compósitos com a hidroxiapatita é o fato de esta proteína ser a matriz em que a hidroxiapatita se deposita para dar origem ao tecido ósseo. A hidroxiapatita tem sido amplamente utilizada na preparação de compósitos devido à sua similaridade química, biológica e cristalográfica com a fase mineral do osso humano [51- 53].

A habilidade da hidroxiapatita para adsorver diferentes espécies químicas na sua superfície, possibilita a aplicação desse material em diversas áreas, como carreador de drogas e genes [54], adsorvente para separação cromatográfica de proteínas [54, 55], enzimas, ácidos nucleicos e outras macromoléculas [55], adsorvente para aminoácidos e proteínas [56], na fabricação de biocerâmicas como dentes e ossos artificiais [56], como catalisador em diversas reações [57], reforço no enchimento de compósitos, isolantes [58]. Além disso, a afinidade da hidroxiapatita por moléculas ativas pode ser explorada no campo do desenvolvimento de novas matrizes para liberação de drogas e como catalisador em diversas reações [55].

Nas últimas décadas, a busca por novos materiais para o tratamento de efluentes industriais motivou o crescente interesse no estudo da capacidade da HAp na remoção de poluentes. As propriedades da hidroxiapatita como alto poder de adsorção e forte atividade catalítica, aliadas ao baixo custo do material são propícias para aplicação do material nessa área [59, 60]. Entre as principais

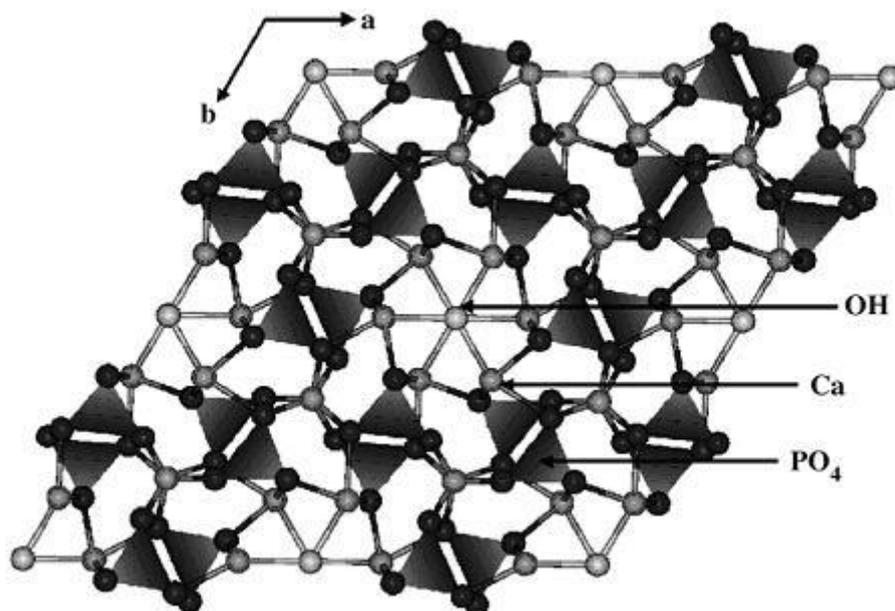
aplicações estudadas, estão a remoção de metais pesados como  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  de solos contaminados, águas residuais, a utilização como catalisador na decomposição de compostos orgânicos clorados poluentes provenientes da indústria metalúrgica e da incineração do lixo industrial. Além disso, a hidroxiapatita é um catalisador efetivo para desidratação e desidrogenação de álcoois primários para aldeídos e cetonas, a altas temperaturas [57, 60, 61].

A estrutura da hidroxiapatita por ser aberta e hospedeira permite a substituição de todos os seus íons,  $Ca^{2+}$ ,  $PO_4^{3-}$  e  $OH^-$ , mantendo a eletroneutralidade. Conforme pode ser observado na figura 01, consiste da união de grupos tetraédricos  $PO_4$  distribuídos ao longo de uma coluna (eixo c). Os tetraedros dos grupos  $PO_4$  estão arranjados de tal forma que formam dois tipos de canais perpendiculares ao plano basal. O primeiro canal tem um diâmetro de 2,5 Å e está delimitado por íons  $Ca^{2+}$  (denominado Ca (I)). Cada célula unitária contém dois destes canais cada contendo dois íons de cálcio, na altura de 0 e 1/2 da célula unitária. O segundo canal tem um diâmetro de 3–3,5 Å e sua parede é delimitada por átomos de oxigênio e por íons Ca(II) localizados a altura de 1/4 e 3/4 da célula unitária, respectivamente, os quais constituem dois triângulos equiláteros perpendiculares ao eixo c, compensados entre si por uma rotação de 60°. A existência de dois diferentes sítios de cálcio é de especial interesse por causa das propriedades do material que podem ser alteradas dependendo do sítio ocupado [62, 63].



**Figura 01:** Estrutura idealizada da hidroxiapatita de cálcio [62].

Na figura 02 verifica-se a projeção dos grupos  $(\text{PO}_4)^{3-}$  no plano basal. O interior da célula unitária do tetraedro  $(\text{PO}_4)^{3-}$  está dividido em duas camadas, na altura de  $1/4$  e  $3/4$  da célula unitária, respectivamente. A forma resultante do segundo tipo de canal é hexagonal e nesse canal estão localizados grupos  $\text{OH}^-$ , ainda que diferentes ânions ( $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) ou impurezas possam ser encontradas neste canal [63].



**Figura 02:** Visão da estrutura da hidroxiapatita, mostrando os canais hexagonais (O - preto, Ca - cinza e OH- cinza claro, PO<sub>4</sub> – mostrados como tetraedros) [63].

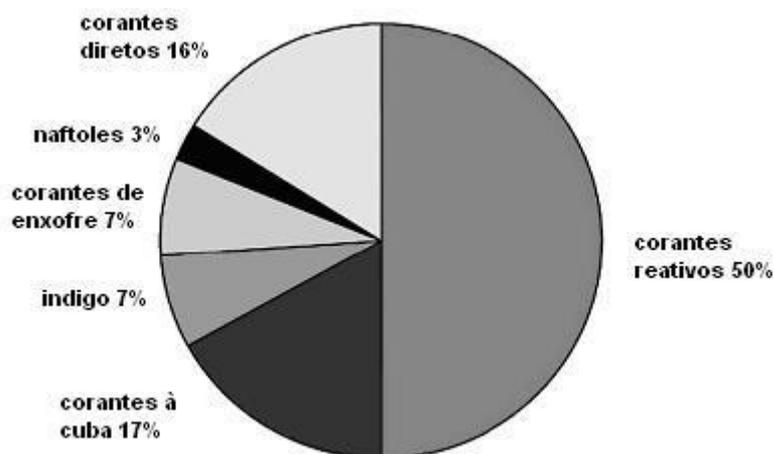
Os íons OH<sup>-</sup> presentes nos canais estão localizados em colunas perpendiculares a face da célula unitária e ao centro do hexágono formado por grupos de íons cálcio coplanares. O oxigênio do grupo hidroxila está localizado 0,4 Å abaixo do plano formado pelo íon cálcio, e o hidrogênio 1 Å mais distante, quase no triângulo plano de cálcio. O ambiente ao redor dos sítios OH<sup>-</sup> é muito atrativo para substituições, porque ele permite um controle não somente da força dos sítios ácidos, mas também da relação entre sítios ácidos Lewis e Bronsted [62, 63].

#### 1.4. CONSIDERAÇÕES SOBRE CORANTES REATIVOS

A produção mundial de corantes corresponde a 750 000 toneladas/ano [41]. Estima-se que existem cerca de 10000 tipos de corantes disponíveis comercialmente [64, 65]. Estes são classificados de acordo com: (1) o tipo de fibra, tais como corantes para nylon, algodão, poliéster etc.; (2) os métodos de aplicação no substrato, ou seja, com a forma que eles são fixados à fibra têxtil (corantes diretos, reativos etc.), e (3) a sua estrutura química, por exemplo, azo, antraquinona, indigóides, etc. [66]. Os corantes são usados de acordo com sua compatibilidade e com o tipo de substrato têxtil processado [64, 65].

Os corantes são compostos químicos orgânicos que possuem a propriedade de absorver luz visível seletivamente, razão pela qual aparecem coloridos, devido à presença de grupos cromóforos tais como nitro, nitroso, azo e carbonila. A cor destes compostos é intensificada e/ou modificada por grupos auxocromos tais como etila, nitro, amino, sulfônico, hidroxila, metóxi, etóxi, cloro e bromo. A estabilidade da molécula do corante é diretamente associada à força de ligação química dos átomos componentes dos grupos cromóforos e auxocromos. Além disso, os grupos auxocromos sulfônicos tornam a molécula do corante solúvel em meio aquoso e aumentam a afinidade pelas fibras no processo de tingimento [67].

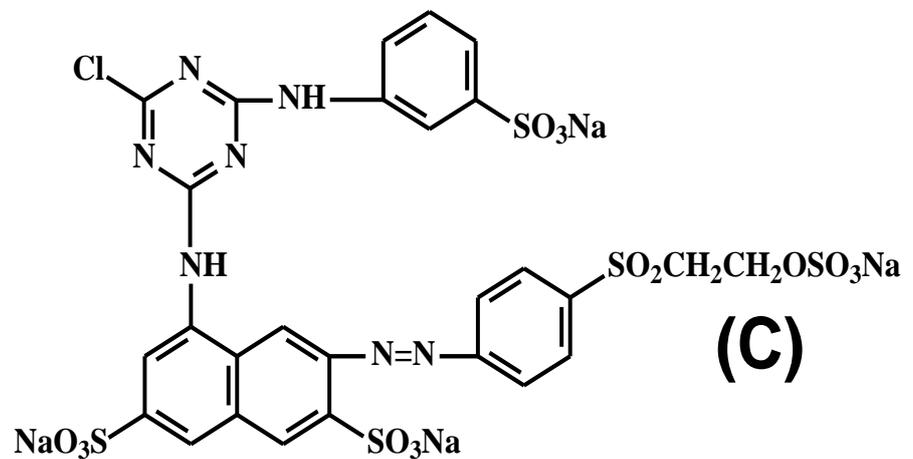
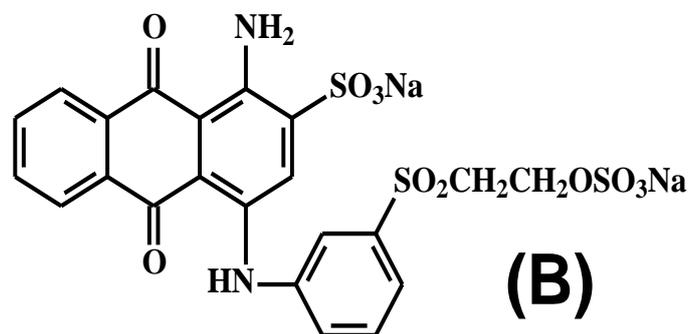
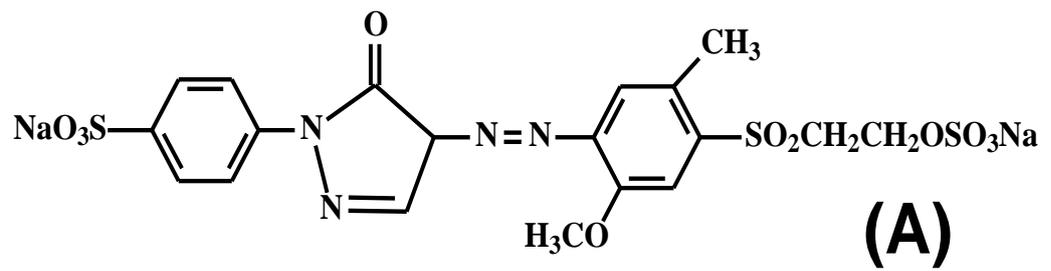
Na figura 03 observa-se um esboço da quantidade de corantes consumidos por indústrias têxteis. Dentre os mais conhecidos, aproximadamente 50% são corantes reativos, fazendo deles um grande grupo vastamente utilizado por indústrias têxteis e, portanto, uma variedade desses corantes pode ser encontrada em efluentes [64, 65]. Corantes reativos são compostos caracterizados por pelo menos um grupamento cromóforo constituído pela ligação azo ( $N=N$ ) ou antraquinona [68]. Os grupos cromóforos estão ligados a um ou mais grupos reativos como vinilsulfona, clorotriazina, e também núcleos de metais. A cor desses corantes está associada às ligações azo e aos grupos cromóforos presentes na molécula do corante, e a quebra dessas ligações gera subprodutos tóxicos, sendo dificilmente removidos por métodos tradicionais [6, 69].



**Figura 03:** Consumo mundial de corantes para tintura de fibras de celulose. Adaptado da ref. [70].

Os corantes reativos apresentam como características cor intensa, excelente fixação, facilidade de aplicação, diferindo de todas as classes de corantes pela sua capacidade de ligar-se fortemente às fibras do tecido. Outra característica dessas espécies de corantes é que eles são altamente solúveis na água e a sua produção é caracterizada por uma grande perda de material. Devido à alta solubilidade, esses materiais são dificilmente removidos de soluções aquosas por coagulação. Muitos corantes reativos são tóxicos a alguns organismos e podem causar destruição direta de espécies aquáticas [17, 18].

Na figura 04 estão apresentadas as estruturas dos corantes utilizados nesse trabalho. As moléculas dos corantes reativos são formadas pelos seguintes sistemas estruturais: grupos cromóforos, que são partes responsáveis pelo fenômeno da cor; grupos sulfonatos, responsáveis pela solubilidade e caráter aniônico dos corantes; e grupos reativos, que podem formar ligações covalentes com as fibras de celulose por reações de adição ou substituição nucleofílica. Os grupos reativos mais comuns são clorotriazinila e vinilsulfona [67]. O caráter aniônico conferido a esses corantes, devido à presença de íons sulfonato ( $\text{SO}_3^-$ ) na estrutura, permite a remoção destes por interações com adsorventes que apresentam sítios de adsorção com cargas positivas [71].



**Figura 04:** Estruturas dos corantes Remazol Reativos: AMR (A), AZR (B) e VMR (C) [72].

Os riscos causados à saúde humana, por corantes reativos referem-se ao fato que estes são configurados para reagirem eficientemente com substâncias portadoras de grupos amina e hidroxila, presentes nas fibras naturais, porém presentes em todos os organismos vivos constituídos de proteínas, enzimas, entre outras. A exposição destes corantes à pele e/ou ao sistema respiratório também pode ser uma rota perigosa, pela qual se pode absorver estas substâncias e promover sensibilização da pele ou das vias respiratórias. A manifestação clínica do estado de alergia respiratória ao corante comumente aparece por sintomas de asma e rinites alérgicas [73].

Efeitos carcinogênicos dos corantes podem ser potencializados pela biotransformação, isto é, pela ação de microrganismos produzindo substâncias de maior efeito carcinogênico, tais como aminas, toluidinas, benzidinas, entre outras, reforçando a importância de um tratamento adequado dos efluentes [74]. Deste modo, resíduos destes corantes poderiam ser altamente nocivos quando presentes em qualquer organismo vivo. A inativação destes rejeitos normalmente é realizada através de reações de hidrólise de seus grupos funcionais, que torna o corante quimicamente inerte. Alguns autores têm demonstrado que estes compostos na forma não hidrolisada apresentam alta estabilidade hidrolítica em meio neutro, permitindo um tempo de vida de 50 anos em ambientes aquáticos, causando expressiva preocupação quanto aos aspectos ecológicos [73].

Dentre as técnicas utilizadas na remoção de corantes reativos a adsorção tem despertado especial interesse, devido a sua alta eficiência e baixo custo. Neste trabalho, o processo de adsorção de corantes reativos em escamas de peixe foi estudado através da técnica calorimétrica. Essa pesquisa trata de aspectos ausentes na literatura, uma vez que, do nosso conhecimento, não existem, até o momento, trabalhos que abordam estudos de adsorção de corantes em escamas avaliados por calorimetria isotérmica. Dos trabalhos existentes na literatura sobre escamas, apenas um utiliza a calorimetria para avaliar o processo de adsorção de metais no material. No entanto, nenhum estudo utilizando a técnica para caracterizar o processo de interação de corantes em escamas foi encontrado. Assim, a realização desse trabalho pode trazer grandes contribuições na avaliação da aplicação desse material na remoção de corantes.

## 1.5. CALORIMETRIA ISOTÉRMICA

A calorimetria isotérmica tem sido bastante utilizada na investigação de processos de interação que ocorrem na interface sólido/solução. Através desta técnica, pequenas alterações de calor causadas durante uma reação podem ser determinadas, com alta precisão, segurança e rapidez, permitindo uma quantificação completa da termodinâmica do evento de uma ligação. Essas características somadas à alta sensibilidade da calorimetria no reconhecimento de reações com baixa e alta afinidade tornam esta técnica extremamente versátil, com aplicação em diversas áreas [75, 76].

Os dados obtidos por calorimetria isotérmica oferecem informações termodinâmicas mais precisas e confiáveis do que outras técnicas calorimétricas convencionais [77]. Trata-se de uma técnica de simples execução, não havendo necessidade de utilização de grandes quantidades de material, sendo o único método experimental que permite o acesso direto a parâmetros termodinâmicos. Outras técnicas possibilitam a determinação de forma indireta, porém é necessária a realização de um número maior de experimentos [75, 78].

A partir de experimentos calorimétricos podem ser estimados vários parâmetros, tais como: a estequiometria de uma ligação ( $n$ ), entalpia ( $\Delta H$ ), entropia ( $\Delta S$ ), energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), constante da ligação ( $K_b$ ), e o número efetivo dos sítios de complexação ( $N$ ) em reações biológicas. Além disso, a dependência da temperatura de  $\Delta H$  permite o cálculo da mudança da capacidade calorífica ( $\Delta C_p$ ) associada com o evento da ligação a ser determinada [76, 78, 79]. A análise de parâmetros termodinâmicos, combinada com o estudo das propriedades físicas dos fenômenos, permite uma compreensão de como duas moléculas interagem [76].

Atualmente, a calorimetria tem importante aplicação na química, bioquímica, nanotecnologia e biologia celular. Na literatura existem vários trabalhos que relatam as aplicações desta técnica nos estudos de interações biológicas de bio-reconhecimento molecular, interação de ligantes, atividade enzimática, na descoberta e desenvolvimento de drogas, interações proteína-proteína, proteína-receptor [76], em estudos de processos de adsorção de metais [31, 80, 81] e surfactantes [82], na caracterização da estabilidade física e química

de compostos e materiais sólidos [83, 84] e na análise do comportamento da formação de micelas por surfactantes [77].

Alguns trabalhos mostrando a aplicação da calorimetria na caracterização de processos de adsorção sólido/solução são descritos a seguir. A técnica foi útil na determinação de parâmetros termodinâmicos e na avaliação dos processos de formação de complexos na interface.

A técnica calorimétrica isotérmica com sistema de quebra de membrana foi utilizada por *Vieira e colaboradores* [31] para estudar a natureza da interação entre os íons Ag(I), Hg(II), Cu(II) e a quitosana modificada com 1,2- etanoditiol (QTDT). Foram determinados os efeitos térmicos da interação,  $Q_{int}$ , e a quantidade de cátions que interagiu,  $n_{int}$ . Os dados obtidos foram interpretados em termos da equação de Langmuir para determinar a capacidade máxima de adsorção para formar a monocamada,  $N_{mon}$ , e a energia da interação da monocamada por grama de QTDT,  $Q_{mon}$ . Com estes valores, foram determinados os valores da entalpia molar da interação para a formação da monocamada de cátions por grama de QTDT, da variação de entropia e variação de energia livre de Gibbs para a formação da monocamada. Os valores obtidos indicaram processos exotérmicos e espontâneos. Valores da entalpia de saturação do processo também foram calculados e comparados com os valores obtidos de entalpia da formação de monocamada. Os autores concluíram que a proximidade entre os dados confirma a validade do modelo.

Ainda utilizando o sistema de quebra de membrana, *Vieira e colaboradores* [85] determinaram parâmetros termodinâmicos do processo de interação de pirimetamina e sulfadiazina, drogas antifolato utilizadas no tratamento da toxoplasmose, com esferas de quitosana contendo cobre adsorvido. Os experimentos calorimétricos foram realizados a 25°C, utilizando-se soluções das drogas na faixa de concentração de  $2,5 \times 10^{-3} - 1,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . Além de valores dos efeitos térmicos obtidos, determinaram-se os valores das quantidades de drogas que interagiram. A isoterma de Langmuir foi utilizada para descrever o processo de adsorção. Para a determinação das entalpias molares para a formação de monocamada da droga,  $\Delta_{mon}H$ , empregou-se a regressão não-linear e linear da isoterma de Langmuir. Os valores obtidos indicaram processos exotérmicos.

A influência do pH no processo de adsorção dos corantes aniônico amarelo de remazol e catiônico azul de metileno com um carbono ativado mesoporoso, obtido a partir do pó de coco [86], foi avaliada por calorimetria isotérmica. Os experimentos foram conduzidos a 25°C, utilizando-se soluções dos corantes na concentração de  $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em tampões pH 4,0, 6,0, 7,0 e 8,0. A partir dos resultados os autores concluíram que as forças de interação corante/carbono ativado estão correlacionadas com o pH da solução. O aumento do pH favoreceu a conversão de interações endotérmicas para exotérmicas no processo de adsorção do corante catiônico azul de metileno/carbono ativado e o efeito inverso foi observado no sistema amarelo de remazol/carbono ativado.

*Guerra e colaboradores* [80] realizaram estudos de adsorção do cátion radioativo Th(IV) nas argilas diquita e bentonita modificadas quimicamente com 5-mercapto-1-metiltetrazol. Os experimentos de adsorção foram realizados pelo processo de batelada, variando-se a concentração de Th(IV), o pH, e o tempo de contato. Os dados obtidos ajustaram-se ao modelo de Sips. Os efeitos energéticos causados pela adsorção do tório nas argilas modificadas e na argila in natura foram determinados por titulação calorimétrica. Para as argilas modificadas foram obtidos maiores percentuais de remoção do metal. Os parâmetros termodinâmicos obtidos a partir do modelo de Sips indicaram entalpia exotérmica, energia livre de Gibbs negativa e valores positivos de entropia. Estes dados confirmaram condições energeticamente favoráveis para o processo de interação na interface sólido/solução.

*Airoidi e colaboradores* [81] estudaram a termodinâmica do processo de interação de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  com fibras de crisotila modificadas (CRI1 e CRI2) com dois agentes sililantes. Os efeitos térmicos da interação entre os grupos aminas (incorporados) das crisotilas modificadas e os cátions divalentes foram obtidos por calorimetria na temperatura de 25°C. Os dados foram aplicados ao modelo de Langmuir. Os valores de entalpias de interação, calculados com auxílio de dados cinéticos obtidos nas mesmas condições, indicaram processos exotérmicos para CRI2. Já para o CRI1 foram obtidas entalpias positivas sugerindo processos endotérmicos. As medidas calorimétricas permitiram uma compreensão melhor do processo do ponto de vista termodinâmico. Os autores compararam os dados de energia livre de Gibbs com parâmetros de Pearson da força de ácidos e bases e

concluíram que o processo de adsorção é conduzido por interações ácido-base. A sequência de dureza dos ácidos  $\text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ , correspondeu à mesma ordem dos valores de energia de Gibbs obtidos para os processos investigados. As interações são associadas à formação de complexos na superfície envolvendo grupos aminas e cátions em solução, o que evidencia a existência de reações ácido-base.

Um estudo termodinâmico para avaliar a interação do surfactante DTAB (brometo de dodeciltrimetilamônio) e seu dímero, 12-2-12 (etanodil-1,2-bis(brometo de dodecildimetilamônio) com sílica pura (SiNa) e com sílica tratada com ácido hidrocloreídrico (SiH), foi realizado por *Partyka e colaboradores* [87]. Valores das entalpias da adsorção dos surfactantes nos dois tipos de sílica foram obtidos a partir da técnica calorimétrica. Durante a realização dos experimentos levou-se em conta os efeitos térmicos da diluição de cada surfactante, os quais foram determinados nas mesmas condições experimentais dos estudos de adsorção. As entalpias de adsorção forneceram informações precisas do processo de adsorção e revelaram a influência da estrutura química da sílica na interação.

Minim e colaboradores [88] utilizaram a microcalorimetria isotérmica para investigar a adsorção da proteína glicomacropéptido (GMP) em uma resina trocadora de ânion. Estudos de adsorção da proteína foram realizados nas temperaturas de 25 e 45°C em soluções tampão pH 8,2 contendo cloreto de sódio com concentrações variadas (0–0.08 mol L<sup>-1</sup>). Os dados de equilíbrio foram ajustados ao modelo de Langmuir. Experimentos calorimétricos foram realizados nas mesmas temperaturas e com as mesmas concentrações de NaCl, com o intuito de confirmar detalhes sobre o mecanismo de interação. Os dados calorimétricos obtidos indicaram entalpia de adsorção endotérmica, exceto para os estudos realizados a 45°C na ausência de NaCl. Outros parâmetros termodinâmicos como energia livre de Gibbs e entropia também foram calculados e avaliados. O processo de adsorção foi espontâneo e conduzido entropicamente em todas as condições estudadas.

## 2. OBJETIVOS

### Objetivo geral

- ✓ Avaliar através de estudos cinéticos e termodinâmicos os processos de interações de corantes têxteis com escamas do peixe Piau (*Leporinus elongatus*).

### Objetivos específicos

- ✓ Estudar a potencialidade de escamas de peixe como adsorventes de corantes poluentes;
- ✓ Caracterizar as escamas puras e as escamas contendo corantes adsorvidos;
- ✓ Estudar a capacidade de adsorção de corantes têxteis nas escamas, em função dos parâmetros: tempo de contato, estrutura do corante, temperatura e pH;
- ✓ Caracterizar cineticamente os processos de interação que ocorrem na interface corantes/escamas;
- ✓ Obter, através da calorimetria isotérmica, parâmetros termodinâmicos referentes aos processos de interação dos corantes com as escamas.

### **3. METODOLOGIA**

#### **3.1. Reagentes**

As escamas do peixe Piau da espécie *Leporinus elongatus* foram procedentes de uma feira livre da cidade de Itabaiana-SE. Os corantes reativos: amarelo de remazol (63% de pureza), vermelho de remazol (65% de pureza) e azul de remazol (70% de pureza) foram doados pela Indústria Santista Têxtil-SE. Neste trabalho, os corantes receberam, respectivamente, as seguintes notações: AMR, VMR e AZR. O corante azul de metileno (AZM, 95% de pureza) foi obtido da Synth.

Os reagentes tetraborato de sódio decahidratado (Cromoline), ácido clorídrico e cloreto de sódio (Synth), e hidróxido de sódio (Proquímicos), foram todos de grau analítico e utilizados sem purificação prévia.

#### **3.2. Tratamento das escamas**

As escamas foram tratadas de acordo com metodologia previamente proposta [43]. Uma breve descrição é apresentada a seguir: primeiramente, as escamas foram lavadas em água corrente e, em seguida, colocadas em contato com uma solução de hidróxido de sódio (pH 9,0) durante 4 horas. Após esse tempo, foram imersas em um banho ultra-sônico contendo água destilada, durante uma hora e, finalmente, lavadas com água destilada. Após a lavagem, foram colocadas para secar em estufa a 60 °C durante 6 horas e, posteriormente, armazenadas em dessecador. Uma amostra das escamas foi triturada em um liquidificador industrial Skymesen modelo TA-02, resultando em uma mistura na forma de pó e de fibras. As escamas não trituradas foram retidas com auxílio de

uma pinça. Neste trabalho, utilizaram-se escamas em forma de fibras, que foram separadas do pó com auxílio de uma peneira de 48 mesh.

### **3.3. Caracterização dos materiais**

#### **3.3.1. Determinação do ponto de carga zero (PCZ)**

O valor do pH em que a superfície do material apresenta carga neutra, PCZ, foi determinado usando o método de titulação de massas [89]. A metodologia consistiu em colocar 50 mL de soluções aquosas de NaCl 0,01 mol/L, preparadas sob diferentes valores de pH inicial, em contato com 100 mg das fibras de peixe. As soluções foram preparadas na faixa de pH 2 a 10, as quais foram ajustadas utilizando-se soluções de NaOH e HCl 0,01 mol/L, com o auxílio de um pHmetro Digimed modelo MD-20. Após 24 h de contato das soluções com as fibras, foram medidos os valores do pH de equilíbrio das amostras. Os experimentos foram realizados em triplicata, a temperatura ambiente.

#### **3.3.2. Análise termogravimétrica (TGA)**

As escamas puras, ESC, bem como as escamas contendo os corantes adsorvidos, ESC-VMR, ESC-AZR e ESC-AMR, foram caracterizadas por análise térmica, utilizando-se um aparelho TGA-DTA da TA Instruments, modelo SDT 2960, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo de N<sub>2</sub> (100 mL/min), usando porta amostra de alumina.

#### **3.3.3. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)**

Os espectros de absorção na região do infravermelho da escama pura, ESC, e das escamas contendo os corantes adsorvidos, ESC-VMR, ESC-AZR e ESC-AMR, foram obtidos através da técnica de reflectância difusa na faixa de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>, com uma resolução de 4,0 cm<sup>-1</sup>. Para tanto, utilizou-se um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), modelo Spectrum BX, da marca Perkin Elmer.

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

Os difratogramas de raios-X da escama pura, ESC, e dos materiais ESC-VMR, ESC-AZR e ESC-AMR, foram obtidos em um difratômetro da marca Rigaku, operando no modo de varredura contínua, com radiação Cu-K $\alpha$  (1,5418 Å) e filtro de níquel, com uma voltagem de 40 KV e corrente de 40 mA. A velocidade de varredura utilizada foi de 0,02°/min em 2 $\theta$ , na faixa de 10° a 60°.

## **3.4. Preparação das soluções**

### **3.4.1. Soluções tampões**

Para a preparação de cada solução tampão, foram dissolvidos 4,0244 g de tetraborato de sódio decahidratado (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.10 H<sub>2</sub>O) em aproximadamente 300 mL de água destilada. Após a dissolução, as soluções foram transferidas para balões de 1L e completou-se até a marca de aferição. Ajustou-se o pH das soluções, com auxílio de um pHmetro da Digimed modelo MD-20 e utilizando-se solução de HCl 6,0 mol/L.

### **3.4.2. Soluções dos corantes**

Foram pesadas massas de aproximadamente 40 mg dos corantes aniônicos AMR, VMR e AZR, e dissolvidas em tampões de tetraborato de sódio pH 4,0 e 6,0. Pesaram-se também 50 mg do corante azul de metileno, e dissolveu-se em tampões de tetraborato de sódio pH 6,0, 7,0 e 8,0. Após a dissolução, as soluções foram transferidas para balões de 1L e completou-se até a marca de aferição.

## **3.5. Curvas analíticas de calibração das soluções dos corantes**

Inicialmente, foram feitas medidas das absorvâncias das soluções dos corantes AMR, VMR, AZR, e do AZM na faixa de 400 nm a 700 nm, a fim de determinar o comprimento de onda de máxima absorção para cada corante. Para

isso, utilizou-se um espectrofotômetro de feixe único, modelo 700 Plus, da marca Femto. Foram construídas curvas analíticas nos comprimentos de onda de máxima absorvância em 410, 520, 600 e 663 nm para os corantes AMR, VMR, AZR e AZM, respectivamente. As curvas construídas foram utilizadas posteriormente para calcular os valores das concentrações de equilíbrio.

### 3.6. Estudos cinéticos

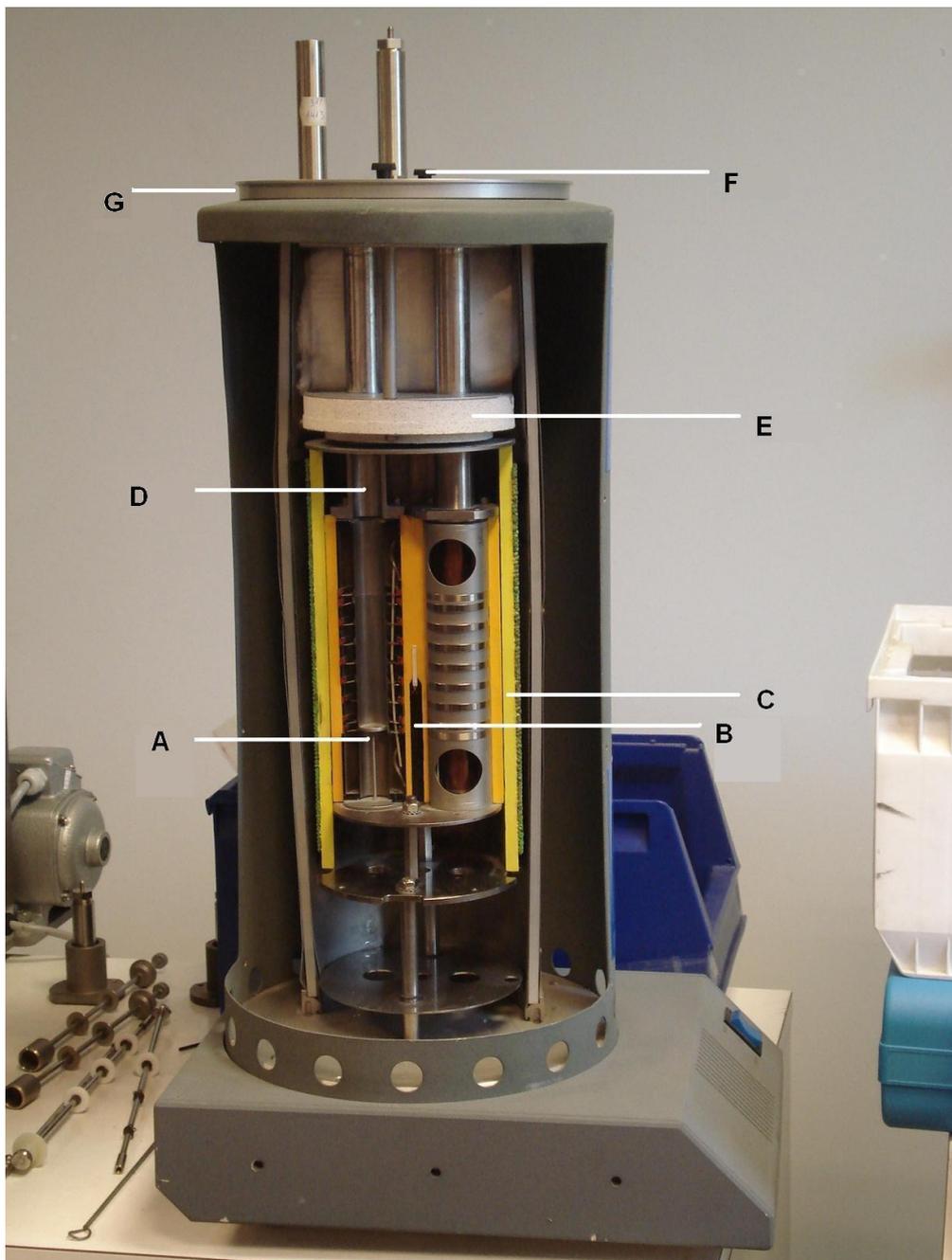
Realizou-se um teste de afinidade das escamas por corantes catiônicos e aniônicos. Para tanto, foram utilizadas soluções do corante catiônico AZM na concentração de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  em pH 6,0, 7,0 e 8,0 e soluções do corante VMR na concentração de  $26 \text{ mg L}^{-1}$  em pH 4,0 e 6,0. Em cada experimento, colocaram-se, com auxílio de uma pipeta volumétrica, 25,0 mL da solução dos corantes em frascos individuais de vidro âmbar, de capacidade de 50mL, os quais foram colocados em banho termostatizado na temperatura de  $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 30 minutos. Após esse tempo, adicionaram-se 100 mg das escamas em cada frasco. Em tempos predeterminados foram retiradas alíquotas de 5 mL a fim de determinar a concentração de equilíbrio,  $C_{\text{eq}}$ , e, desta forma, a quantidade de corante adsorvido nas escamas  $N_f$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ). As leituras das absorvâncias foram feitas nos comprimentos de onda determinados no item 3.5. Os experimentos foram realizados em duplicata.

Verificou-se que as escamas possuem maior afinidade pelo corante aniônico. Desta forma, realizaram-se estudos cinéticos da adsorção dos corantes aniônicos AMR, VMR e AZR nas mesmas. Foram utilizadas, respectivamente, soluções nas concentrações de 25,2; 26 e  $28 \text{ mg L}^{-1}$ , em pH 4,0, nas temperaturas de  $30$ ,  $40$  e  $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , seguindo a mesma metodologia descrita no parágrafo anterior.

### 3.7. Determinações calorimétricas

As medidas calorimétricas foram realizadas em um calorímetro do tipo Calvet, modelo C80, da SETARAM. O equipamento é capaz de manter uma linha-base de aproximadamente  $0,12 \mu\text{W}$ , com uma estabilidade de temperatura de  $\pm 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}$ . O registro do sinal calorimétrico é a potência ( $dq/dt$ ; mW) em função do tempo ( $t$ ; s) e, conseqüentemente, a integração destes dados em relação ao tempo  $t$  é igual à energia ( $Q$ ;J).

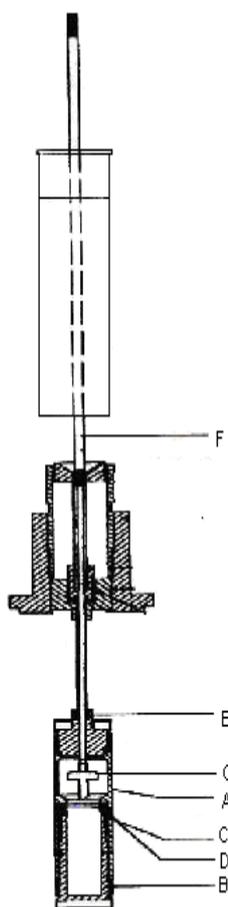
Na figura 05 pode ser visualizada uma foto do calorímetro. A parte central da câmara calorimétrica é composta por dois medidores de fluxo de calor (A): um para a célula de referência e outro para a célula (vaso calorimétrico) que contém a amostra a ser analisada. O aparelho apresenta uma “sonda” de platina (B) para monitorar a temperatura da amostra em estudo e outra “sonda” de platina para controlar a temperatura. As células de referência e da medida estão envolvidas pelo bloco calorimétrico (C) que é termostatizado. Existem dois guias suportes (D) unidos ao bloco por meio de parafusos. Esses guias agem como protetores térmicos e definem a zona de preaquecimento quando as células são colocadas dentro deles. A câmara calorimétrica é fechada por uma rolha cilíndrica (E) responsável pelo isolamento térmico. Essa rolha é presa ao aparelho por meio de quatro parafusos (F) e nela estão presentes duas cavidades, onde são inseridos dois tubos metálicos os quais conectam diretamente a placa superior as guias. Na placa superior (G) da rolha existem dois deslizadores que servem para fixar hastes locais ou tubos ligados a célula calorimétrica.



**Figura 05:** Foto ilustrando a visão interna do calorímetro C80(SETARAM).

Na figura 06 é apresentado o esquema da célula (vaso calorimétrico), o qual é constituído de um corpo (A), contendo um ombro no centro das duas terminações. Este corpo não é simétrico. A parte mais baixa é usada para abrigar um contêiner (B), no qual é colocado um dos reagentes. Este contêiner é fechado com uma membrana circular presa entre dois anéis seladores (C) e (D) de PTFE (Teflon). Estes se encaixam perfeitamente um no outro, apertando a membrana e

fechando o contêiner. A parte superior do corpo tem uma capacidade para 5 cm<sup>3</sup> e é usada para abrigar a segunda amostra que pode ser um solvente calorimétrico adequado. Esta parte é fechada por uma tampa perfurada (E) que apresenta um anel de teflon preso no corpo. Uma vareta móvel (F) cruza a tampa e o protetor térmico, podendo ser manuseada de fora do calorímetro. Uma hélice (G) é presa ao final da vareta e permite que seja empurrada para dentro da célula rompendo a membrana.



**Figura 06:** Esquema geral do vaso calorimétrico do sistema de quebra de membrana do calorímetro C80(SETARAM).

Os experimentos foram realizados em duplicata, a 298,15 K. Amostras de aproximadamente 100 mg das escamas foram colocadas dentro do contêiner (B) e na parte superior do vaso calorimétrico foram adicionados 3,0 mL das soluções aquosas (em tampão tetraborato pH 4,0) dos corantes VMR, AMR e AZR nas concentrações  $1 \times 10^{-4}$ ,  $5 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-2}$  e  $5 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>. Após o sistema atingir uma linha base potência versus tempo estável, a membrana de “Teflon” foi rompida com o auxílio da haste metálica, dando assim início ao processo de interação corantes/escamas. O registro dos dados de potência e tempo durou até que a linha base voltasse à posição original, antes da quebra da membrana. Cada experimento produziu um efeito térmico de reação,  $Q_r$ , o qual foi subtraído do efeito de molhação,  $Q_m$ , correspondente à adição do solvente puro, tampão tetraborato de sódio pH 4,0, nas escamas.

Com o intuito de determinar as quantidades de corante adsorvido nas escamas,  $N_f$  (mol g<sup>-1</sup>), após cada experimento calorimétrico, foi retirada uma porção da solução sobrenadante e determinou-se a concentração de equilíbrio do corante em solução.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **4.1. Caracterização dos materiais**

#### **4.1.1. Determinação do ponto de carga zero (PCZ)**

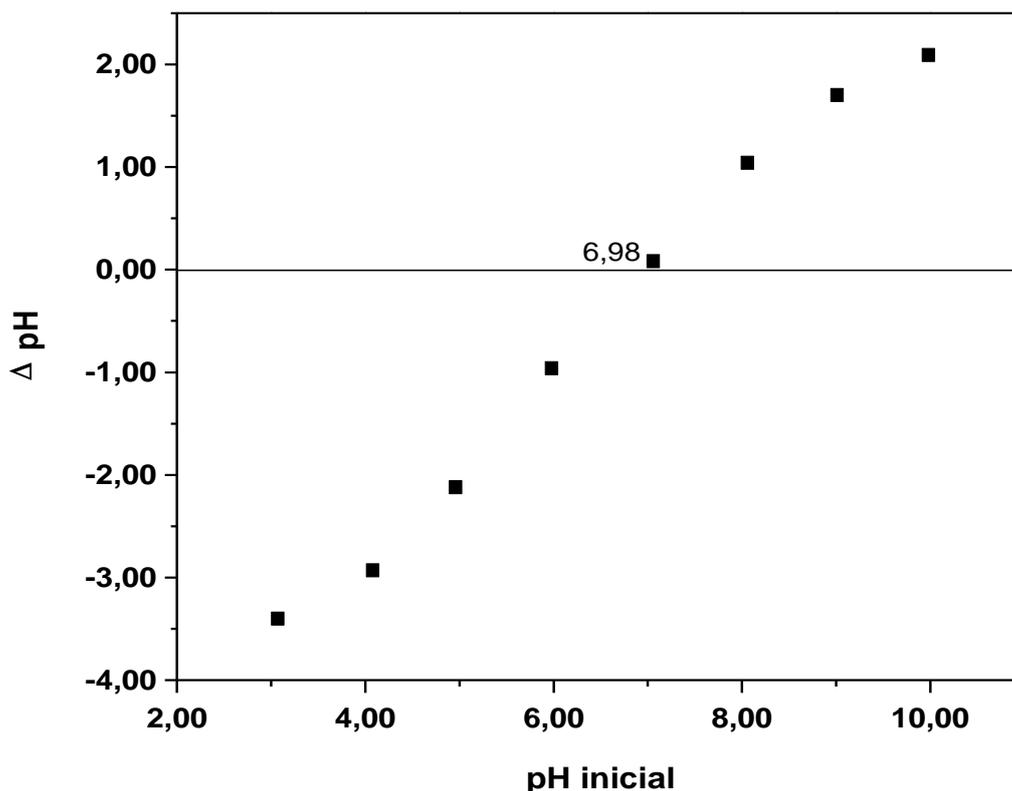
A determinação da densidade de cargas superficiais de um material é um parâmetro de fundamental importância para monitorar fenômenos que ocorrem nas interfaces sólido/solução [90]. Muitos processos tais como interações iônicas, interações entre partículas e a dissolução de um material são resultantes da distribuição e heterogeneidade de sítios superficiais protonados e desprotonados. Assim, o estudo desse parâmetro pode ajudar a entender o efeito do pH em um sistema e diversas propriedades que estejam ligadas ao balanço de cargas elétricas na superfície das partículas que compõem um determinado sistema [90, 91].

Em interfaces sólido/solução, a densidade de cargas superficiais depende essencialmente do pH da solução, e é determinada por um balanço entre os sítios positivos, negativos e neutros existentes na superfície [92]. As cargas positivas decorrem da adsorção de íons  $H^+$ , ao passo que as cargas negativas são devido à dessorção de íons  $H^+$  ou à adsorção de hidroxilas na superfície. O valor do pH no qual a carga superficial líquida é zero é chamado de ponto de carga zero [90, 92, 93].

O ponto de carga zero (PCZ) representa o valor do pH no qual o número de sítios positivos é igual ao número de sítios negativos, resultando em um sólido com uma superfície eletricamente neutra [92]. Em sistemas que apresentam soluções com potenciais hidrogeniônicos abaixo do PCZ ( $pH < pH_{PCZ}$ ), os sítios superficiais do sólido estarão protonados e a superfície carregada positivamente,

enquanto que em sistemas com valores de pH acima do PCZ ( $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$ ), os grupos ionizáveis perdem seus prótons e a superfície torna-se negativamente carregada [93, 94].

Na figura 07 é apresentado um gráfico da variação do pH ( $\text{pH}_{\text{inicial}} - \text{pH}_{\text{final}}$ ),  $\Delta \text{pH}$ , em função do pH inicial:

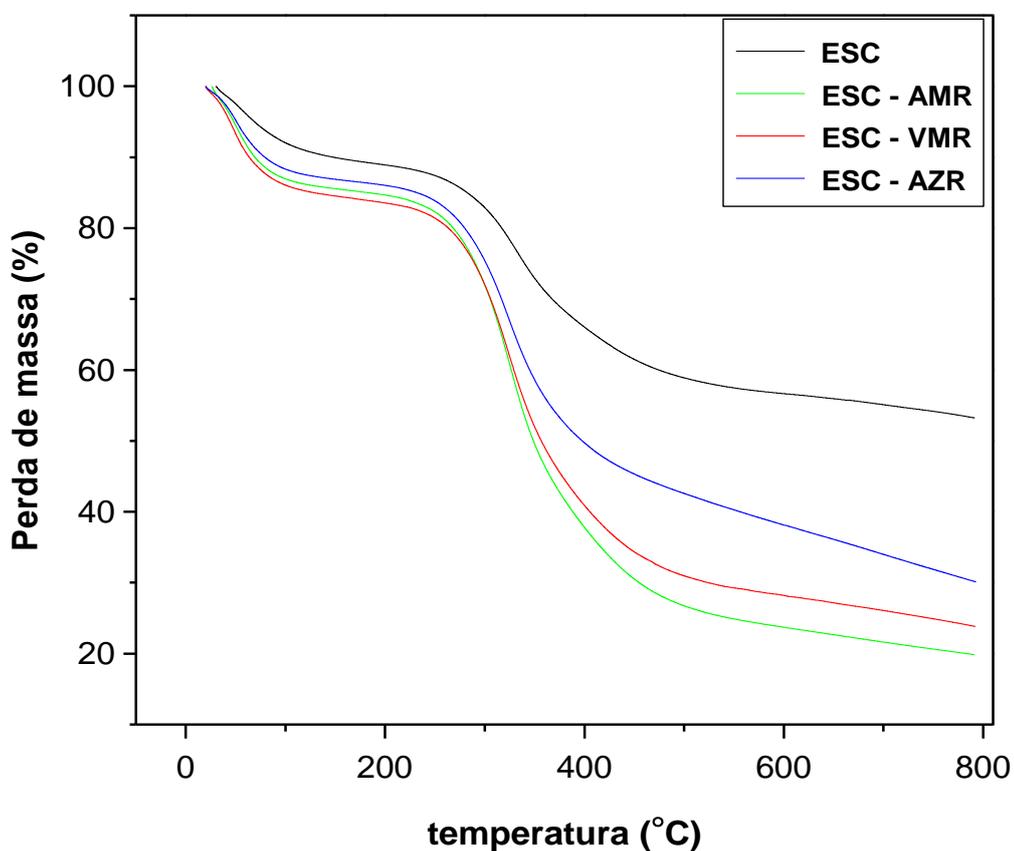


**Figura 07:** Gráfico representando a determinação do PCZ da escama pura.

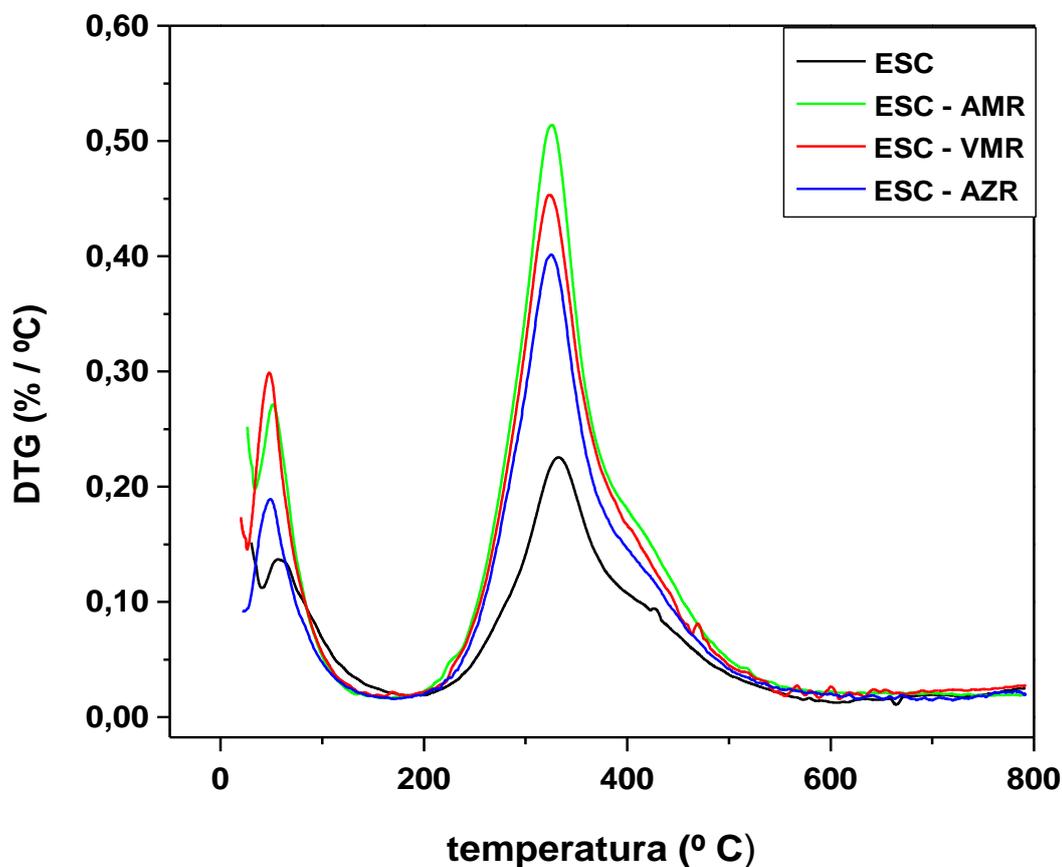
O ponto de carga zero encontrado para as escamas foi de 6,98. Portanto, para um sistema que apresente um valor de pH abaixo do PCZ, o sólido apresenta carga superficial positiva. Esse fato é favorável à adsorção de compostos aniônicos no material, uma vez que ocorre maior facilidade na aproximação deste a superfície do adsorvente através de atração eletrostática [93, 94].

#### 4.1.2. Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas de TG e DTG da escama pura, bem como das escamas contendo os corantes adsorvidos podem ser observadas nas figuras 08 e 09. Os materiais analisados apresentam duas etapas de perda de massa. Para as escamas puras, a primeira etapa, entre 30 e 200 °C, corresponde à perda de água do material (11% em massa). A segunda, de 200 a 590 °C, está relacionada à perda de matéria orgânica [43, 50], ou seja, decomposição das fibras de colágeno (32% em massa).



**Figura 08:** Curvas de TG da escama pura e contendo os corantes adsorvidos.



**Figura 09:** Curvas de DTG da escama pura e contendo os corantes adsorvidos.

Em trabalho publicado recentemente [43], o percentual de matéria orgânica da escama do peixe Piau foi determinado por TG e análise elementar. Através dos resultados obtidos sugeriu-se que a composição das escamas, deve ser realmente a indicada por termogravimetria. Essa aproximação foi feita considerando que na fase orgânica das escamas podem estar presentes, em pequenas quantidades, alguns biopolímeros [50]. O percentual de matéria orgânica encontrado neste trabalho foi semelhante ao determinado anteriormente por termogravimetria. Ainda no mesmo trabalho [43], a análise de EDS das escamas realizadas indicou a presença de carbono, nitrogênio, oxigênio, magnésio, fósforo e cálcio. Os dados foram obtidos de maneira semelhante a um trabalho de caracterização de escamas do peixe *Pagrus major*, os autores

sugeriram que a fase inorgânica é composta de  $P_2O_5$ ,  $Na_2O$ ,  $MgO$  e  $CaO$  e  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  [50]. Apesar das análises terem sido qualitativas concluiu-se que a fase mineral das escamas é composta, predominantemente, por apatita, especificamente na fase hidroxiapatita, pois a relação Ca/P, obtida por EDS, foi de aproximadamente 1,67, o que está de acordo com dados da literatura [50, 61].

Ao comparar as curvas de DTG da escama pura com as curvas dos materiais ESC-AMR, ESC-VMR, ESC-AZR, observa-se que estes apresentam um percentual de perda de massa maior, sendo de 15%, 16%, 12%, para a primeira faixa de temperatura e de 60%, 55%, 48% para a segunda faixa de temperatura, que corresponde à perda de matéria orgânica, em relação à escama pura (11% e 32%). Sugere-se que o aumento correspondente a primeira faixa de temperatura é atribuído à incorporação de água no material. Já a segunda faixa de temperatura, correspondente à perda de matéria orgânica, pode ser atribuída à incorporação dos corantes nas escamas, aumentando assim o conteúdo de matéria orgânica no material e contribuindo para uma maior perda de massa nessa faixa de temperatura.

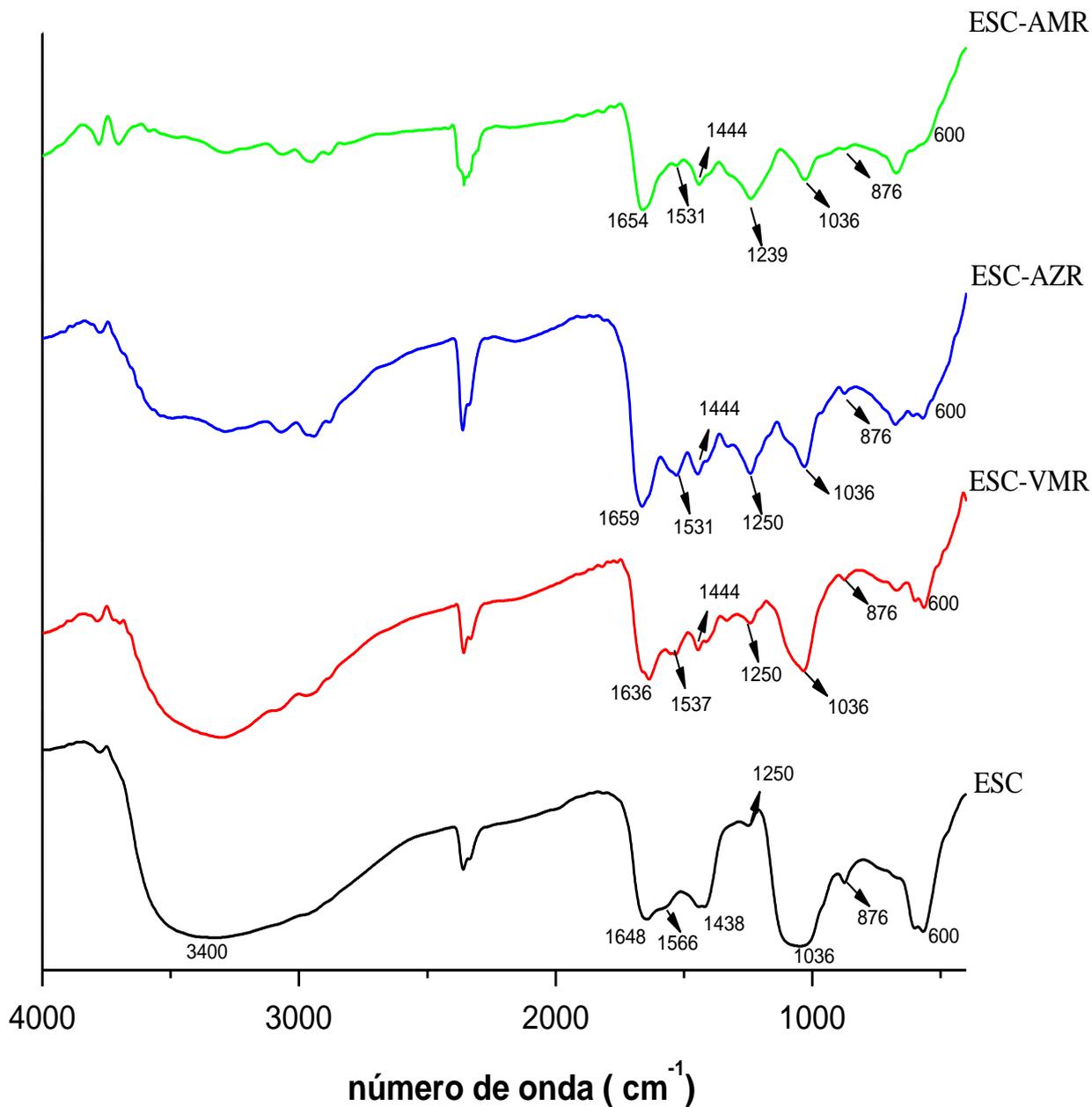
#### **4.1.3. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)**

Na figura 10, são mostrados os espectros de FTIR da escama pura, ESC, e dos materiais ESC-VMR, ESC-AZR, ESC-AMR. No espectro de FTIR da escama pura, observa-se uma banda intensa e larga na região de  $3400\text{ cm}^{-1}$ , correspondente à água estrutural ou fisicamente adsorvida. As bandas em torno de  $3570$  e  $630\text{ cm}^{-1}$  atribuídas às vibrações de estiramento OH das hidroxilas presentes na estrutura da hidroxiapatita não foram observadas no espectro [95]. As fortes bandas de absorção em torno de  $600$  e  $1036\text{ cm}^{-1}$  são correspondentes ao modo vibracional dos íons fosfatos na rede da hidroxiapatita [43, 50]. Bandas características em  $876$ ,  $1438\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas às ligações C-O dos grupos carbonatos incorporados na estrutura da apatita [43, 50].

Bandas de amidas I, II e III do colágeno tipo I são observadas também no espectro [43, 50, 96]. Todas as amidas mostram uma banda de absorção da carbonila, mais conhecida como “banda de amida I”. A posição desta depende do grau de ligação de hidrogênio e do estado físico do composto. Amidas primárias,

em fase sólida, apresentam uma banda de amida I intensa, correspondente às vibrações de deformação axial das carbonilas (C=O), em torno de  $1650\text{ cm}^{-1}$ . Neste trabalho, esta foi observada em  $1648\text{ cm}^{-1}$  [96]. A “banda de amida II” envolve o acoplamento da deformação de N-H com outras vibrações fundamentais existentes na amida. Em amidas secundárias no estado sólido, esta banda aparece em torno de  $1570$  e  $1515\text{ cm}^{-1}$  [96]. Assim, a banda observada em  $1566\text{ cm}^{-1}$  no espectro, foi atribuída como sendo da amida II. Amidas terciárias apresentam uma banda de absorção mais fraca em torno de  $1250\text{ cm}^{-1}$ , resultante da interação entre a deformação angular N-H e da deformação axial C-N, chamada “banda de amida III” [96]. No espectro da escama, esta banda foi observada.

Os resultados obtidos indicam que a escama de peixe é um composto constituído principalmente por hidroxiapatita e fibras de colágeno do tipo I [43]. No colágeno tipo I, estão presentes os aminoácidos: glicina, prolina, 4-hidroxi-prolina, 5-hidroxilisina, ácido aspártico, ácido glutâmico, arginina, serina, entre outros [97].



**Figura 10:** Espectros de absorção na região do infravermelho da escama pura e contendo os corantes adsorvidos.

Comparando-se o espectro da escama pura com os espectros das escamas contendo os corantes, observam-se diferenças entre os perfis dos espectros. Nota-se, nos espectros das escamas contendo os corantes adsorvidos, um decréscimo significativo na intensidade da banda em torno de  $3400\text{ cm}^{-1}$  e na intensidade das bandas em torno de  $600\text{ cm}^{-1}$  e  $1036\text{ cm}^{-1}$ , sugerindo que as hidroxilas e os grupos fosfatos presentes no material são potenciais sítios de adsorção dos corantes. Além disso, observam-se nos espectros alterações nas bandas correspondentes as amidas e aos grupos carbonatos. A “banda de amida I” apresentou um aumento na intensidade e foi deslocada nos espectros para  $1636$ ,  $1659$  e  $1654\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. O mesmo fato ocorreu com a “banda de amida II”, a qual apresentou um deslocamento para  $1537$ ,  $1531$  e  $1531\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. E a “banda de amida III” observada em torno de  $1250\text{ cm}^{-1}$  no espectro da escama pura apresentou um aumento na intensidade, sendo deslocada apenas no espectro da escama contendo o corante amarelo adsorvido para  $1239\text{ cm}^{-1}$ . Já as bandas correspondentes aos grupos carbonatos observadas em torno de  $1438\text{ cm}^{-1}$  e  $876\text{ cm}^{-1}$  no espectro da escama pura foram respectivamente, deslocadas para  $1444\text{ cm}^{-1}$  e apresentaram uma diminuição na intensidade do pico. Esses resultados sugerem que as interações dos corantes com as escamas podem ocorrer em diversos sítios existentes no material como hidroxilas, grupos fosfatos, amidas e grupos carbonatos.

Para os processos de adsorção dos corantes nas escamas são sugeridos diversos mecanismos. Conforme discutido no item 4.1.1, as escamas de peixe encontram-se protonadas no valor do pH utilizado nos experimentos de adsorção dos corantes. Como os corantes utilizados nesse trabalho são de caráter aniônico, sugere-se que estes foram adsorvidos nas escamas por meio de interações eletrostáticas com grupos protonados existentes no material, como, por exemplo, os grupos amida, ou mesmo o íon cálcio [94]. Ao mesmo tempo, sugere-se também que tenha ocorrido um mecanismo de troca iônica não isomórfica entre os grupos sulfonatos do corante e os grupos fosfatos e carbonatos presentes na fase mineral existente nas escamas [98,99]. A diminuição na banda correspondente aos grupos fosfatos e carbonatos pode ser uma evidência de que essas trocas podem ter ocorrido.

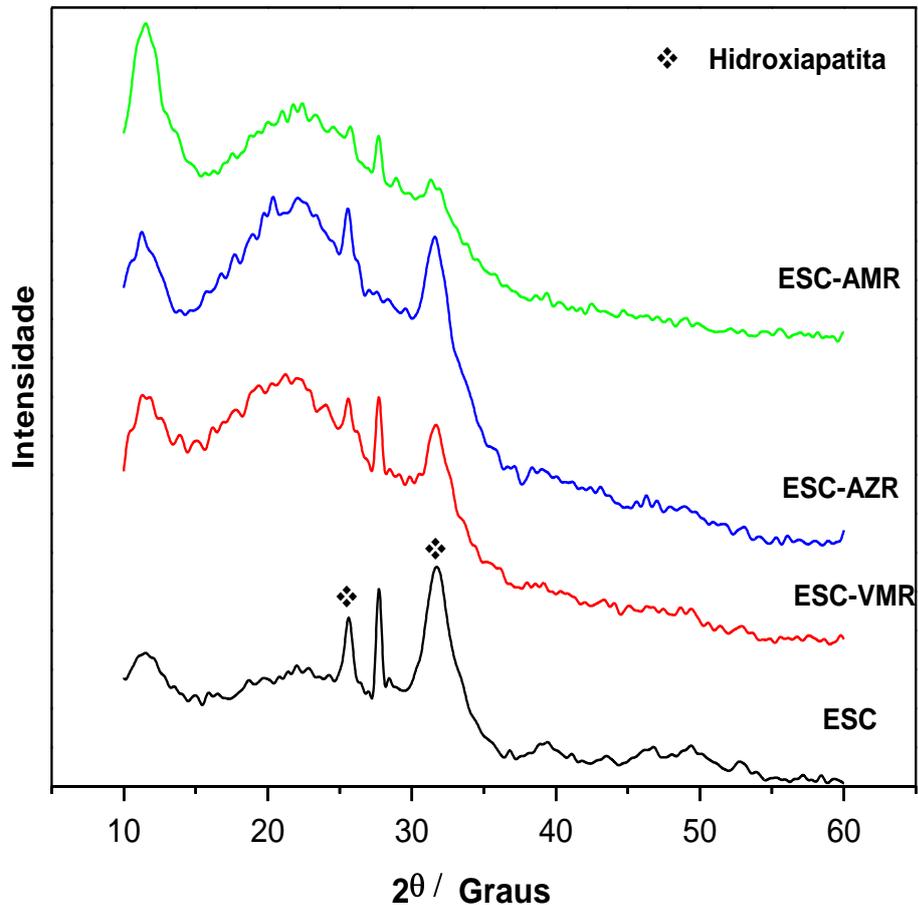
Na literatura são encontrados alguns trabalhos que abordam a adsorção de íons citratos ( $C_6H_8O_7^{3-}$ ) [100] e selenitos ( $SeO_3^{2-}$ ) [101] na hidroxiapatita de cálcio. Os autores concluíram que o mecanismo envolvido no processo de adsorção envolve uma troca iônica entre os grupos fosfatos existentes na hidroxiapatita pelos íons citratos e selenitos. Segundo *Rodrigues et.al* [100], durante o processo de adsorção dos íons citratos há dissolução da superfície da hidroxiapatita. Devido à alta afinidade do cálcio pelos íons citratos, a formação do complexo cálcio-citrato é favorecida e adsorção ocorre pela troca dos íons fosfatos pelos citratos.

#### 4.1.4. Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X dos materiais ESC, ESC-VMR, ESC-AZR, ESC-AMR podem ser visualizados na figura 11. O padrão de DRX da escama pura apresenta reflexões largas, correspondentes aos ângulos na escala  $2\theta$  iguais a  $11,4^\circ$ ,  $25,7^\circ$ ,  $27,7^\circ$ ,  $31,8^\circ$ . Os picos obtidos foram comparados com os padrões de DRX armazenados no banco de dados cristalográficos para compostos cristalinos, as reflexões em torno de  $25,7$  e  $31,8$  são correspondentes à fase cristalina da hidroxiapatita e os picos  $11,4$  e  $27,7$  são possivelmente atribuídos à matéria orgânica, colágeno do tipo I, existente nas escamas [95] Os valores das distâncias interplanares foram calculados utilizando a equação 13, que descreve a lei de Bragg [102]:

$$n\lambda = 2d\text{Sen}\theta \quad (\text{equação 13})$$

onde  $n$  é o número inteiro que representa a ordem da reflexão, neste caso foi 1,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente do  $Cu-K_\alpha$  com valor de  $0,15418$  nm,  $d$  é a distância interplanar (é função dos índices de Miller  $hkl$ ) e  $\theta$  corresponde ao ângulo de difração. Os valores de  $d$  calculados são  $0,776$ ,  $0,346$ ,  $0,322$ ,  $0,281$  nm.



**Figura 11:** Padrão de DRX da escama pura e contendo os corantes adsorvidos.

Com o objetivo de obter informações sobre os principais sítios de adsorção, foram feitas análises de DRX das escamas após adsorção dos corantes. Caso ocorresse adsorção com certa intensidade em determinado centro, mudanças nos perfis dos difratogramas poderiam ser observadas. Os difratogramas das escamas contendo corantes apresentam um aumento na intensidade do pico em  $11,4^\circ$ , e um decréscimo na intensidade dos picos em  $25,7^\circ$ ,  $27,7^\circ$ ,  $31,8^\circ$ . Além disso, observa-se também um surgimento de um halo em torno de  $15,5^\circ$  a  $24,5^\circ$ , atribuído à incorporação dos corantes nas escamas.

Os picos de difração largos observados no padrão de DRX da escama pura sugerem a baixa cristalinidade do material [50]. As amostras contendo os

corantes adsorvidos apresentam picos de difração largos, porém de menor intensidade. Substituições na estrutura da hidroxiapatita podem alterar a cristalinidade, os parâmetros de rede, as dimensões dos cristais [61,103]. Pressupõe-se que a incorporação dos corantes através da troca iônica pode ter ocorrido com muita intensidade causando mudanças significativas na estrutura do mineral, alterando assim os padrões de difração [104]. No entanto, admite-se que além da troca iônica, outros mecanismos como interações eletrostáticas entre o corante e as escamas podem ter ocorrido.

#### 4.2. Curvas analíticas de calibração das soluções dos corantes

As curvas analíticas construídas nos comprimentos de onda de máxima absorção dos corantes estão ilustradas na figura 12:

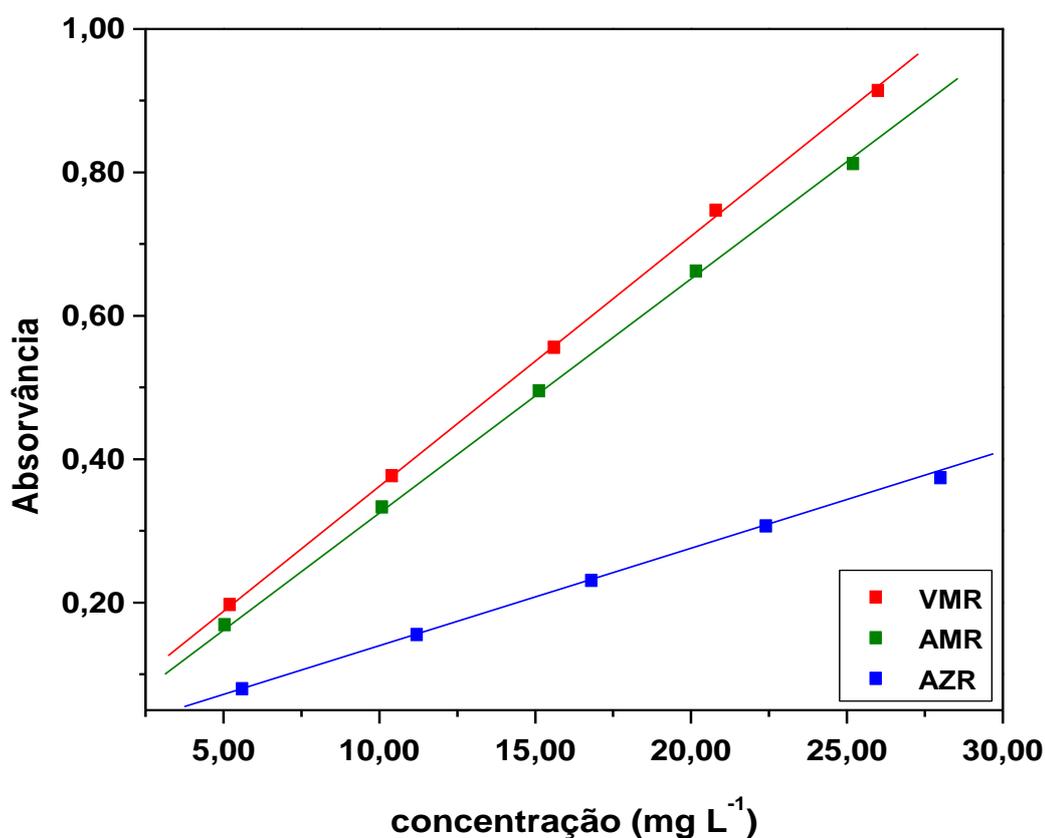


Figura 12: Curvas analíticas de calibração para as soluções dos corantes.

As equações das retas obtidas a partir das curvas analíticas para os corantes VMR, AMR e AZR, respectivamente, são apresentadas nas equações 14, 15 e 16:

$$Y = 0,017 + 0,03469 X \quad (\text{equação 14})$$

$$Y = 0,0097 + 0,03204 X \quad (\text{equação 15})$$

$$Y = 0,0074 + 0,01321 X \quad (\text{equação 16})$$

onde Y corresponde a absorvância da solução, X a concentração da solução. O coeficiente angular das equações fornece o coeficiente de absorvidade molar ( $\epsilon$ ) no comprimento de onda de máxima absorvância dos corantes [102].

Utilizando-se estas equações foi possível calcular os valores de concentrações das soluções sobrenadantes dos corantes a partir de valores de absorvância determinados espectrofotometricamente.

### 4.3. Estudos cinéticos

Os principais parâmetros que influenciam um processo de adsorção de corantes, pelo método de batelada, são: pH, concentração, temperatura, tempo, propriedades e estruturas do corante e do adsorvente [20, 105]. Neste trabalho, avaliou-se a influência do pH, temperatura e estrutura do corante no processo de interação com escamas de peixe.

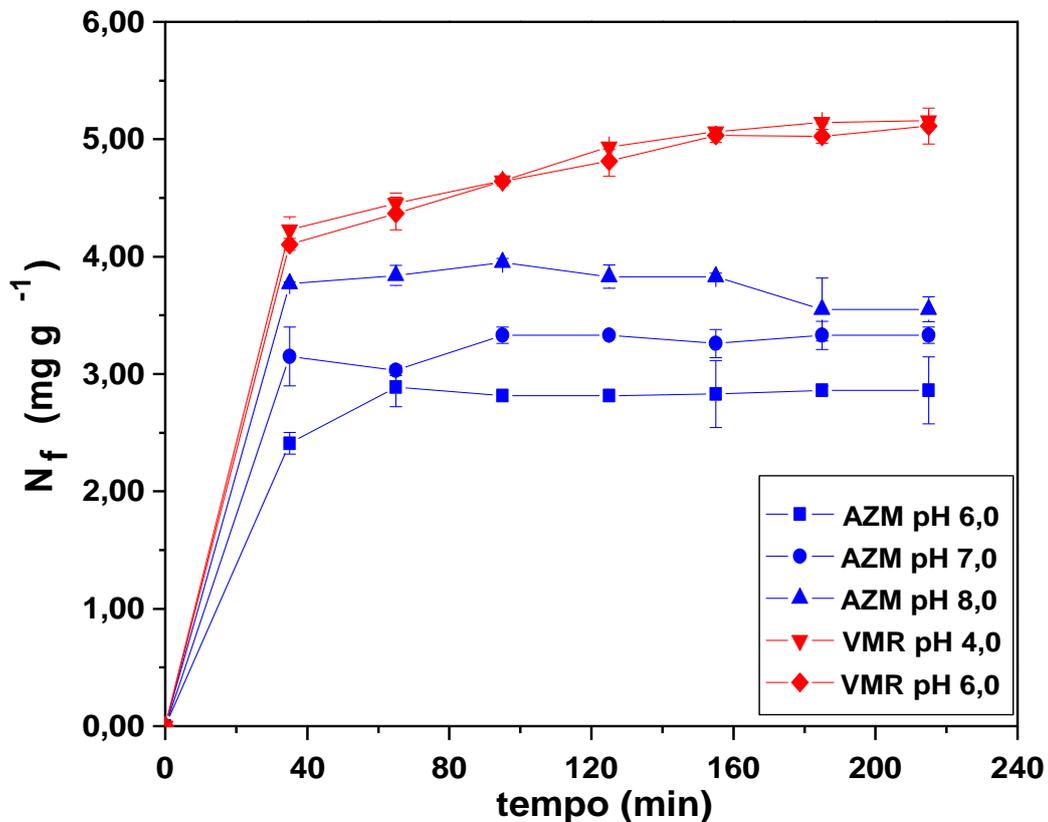
As quantidades de corantes adsorvidos nas escamas,  $N_f$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ), foram calculadas através da expressão [18, 23, 106]:

$$N_f = \frac{(C_i - C_{eq})V}{m} \quad (\text{equação 17})$$

Onde,  $C_i$  é a concentração inicial da solução dos corantes, em  $\text{mg L}^{-1}$ ,  $C_{eq}$  é a concentração de equilíbrio das soluções dos corantes, em  $\text{mg L}^{-1}$ , V

corresponde ao volume utilizado, em litros, da solução dos corantes e  $m$  é a massa, em gramas, das escamas utilizadas nos experimentos.

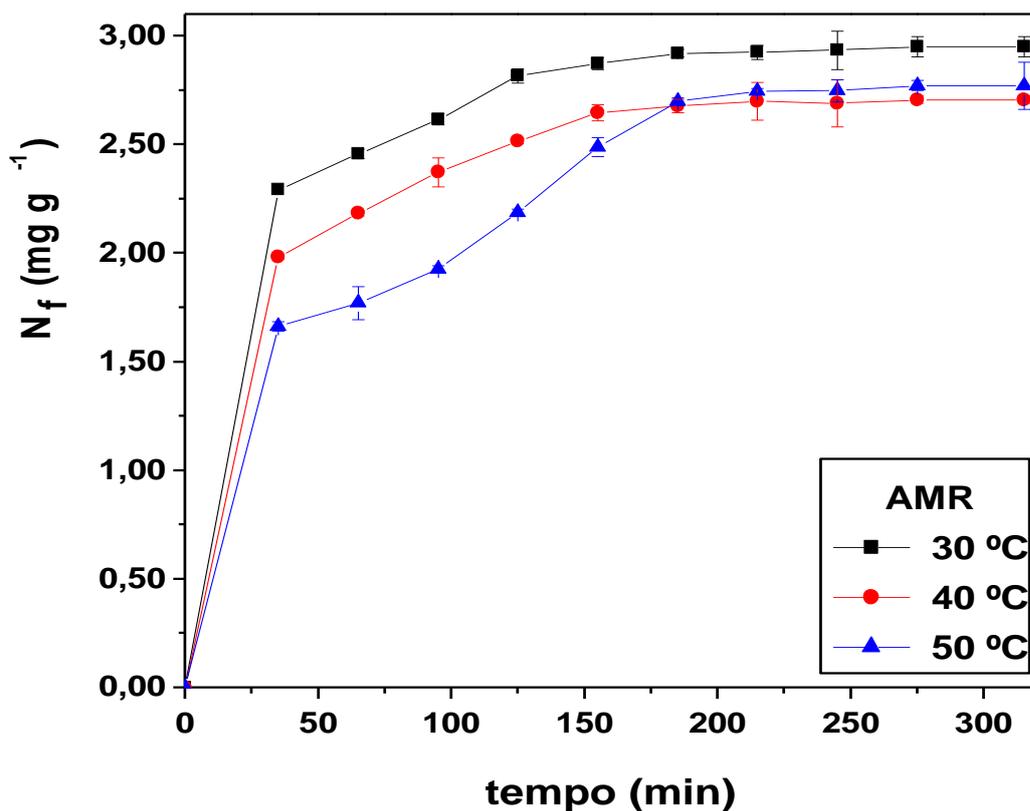
Conforme descrito no item 3.6, as escamas apresentam maior afinidade por corantes aniônicos. Na figura 13, são apresentados os valores de  $N_f$  em função do tempo de contato, para o corante azul de metileno (AZM) e vermelho de remazol (VMR). Nota-se que a escama adsorveu uma quantidade significativa do corante catiônico AZM, cuja capacidade de adsorção foi favorecida com o aumento do pH. No entanto, percebe-se que os valores permanecem praticamente constantes ao longo do tempo de contato, sugerindo que o processo de adsorção envolvendo o corante catiônico não foi favorável para a realização de um estudo cinético. Já para o corante aniônico VMR, observa-se que a capacidade de adsorção foi maior e os valores de  $N_f$  aumentam com o tempo até atingirem o início do equilíbrio, indicando uma maior afinidade das escamas pelo corante aniônico. Com base nestes dados, no presente trabalho optou-se por utilizar os corantes aniônicos AMR, VMR e AZR, a fim de avaliar os processos de interação com as escamas.



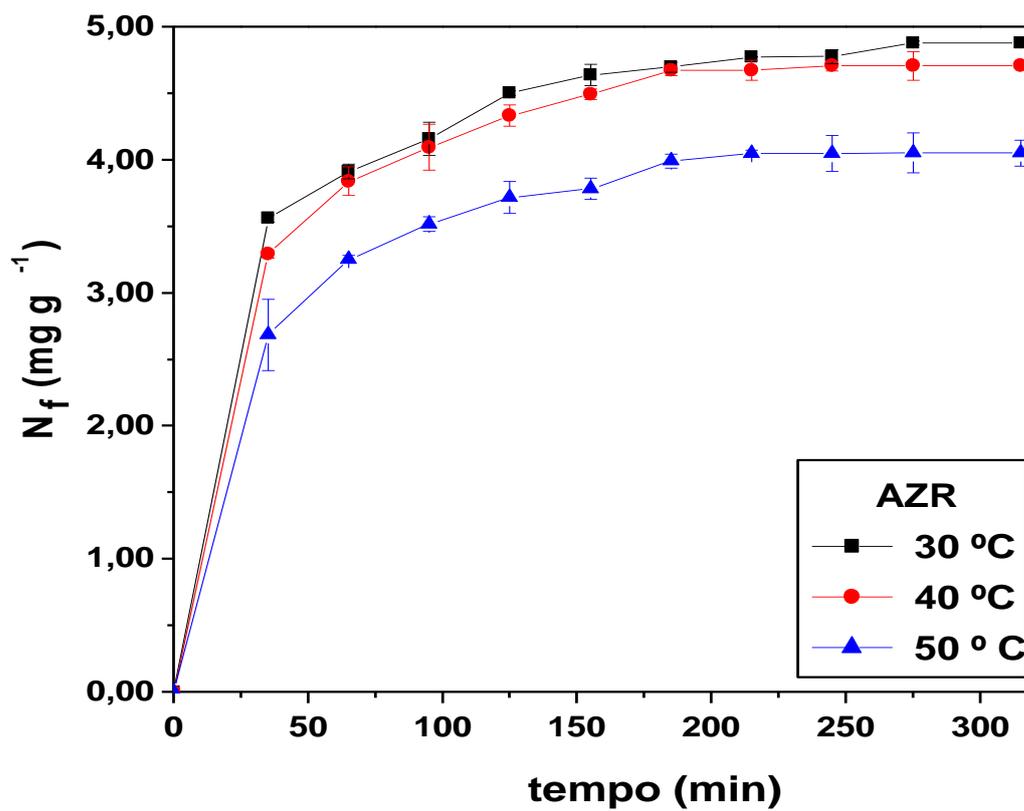
**Figura 13:** Isotermas de adsorção referentes aos processos de interação dos corantes catiônico AZM e aniônico VMR com as escamas, em função do tempo de contato e pH, a 30 °C.

Como o pH afeta a carga superficial do adsorvente, interferindo significativamente no processo de adsorção [4], avaliou-se a influência do pH no processo de interação dos corantes com as escamas. Observando-se os perfis das curvas de adsorção dos corantes em função do pH apresentados na figura 13, nota-se que o aumento do pH favorece o aumento da adsorção do corante catiônico. Já para o corante aniônico, é possível observar que o pH não influencia no processo de adsorção. Em baixos valores de pH, a neutralização de cargas negativas, bem como a protonação da superfície do material favorece a adsorção de corantes aniônicos e é desfavorável à adsorção de corantes catiônicos [4,107,108]. A partir da determinação do ponto de carga zero, confirmou-se que meios ácidos são favoráveis a adsorção dos corantes aniônicos, uma vez que a

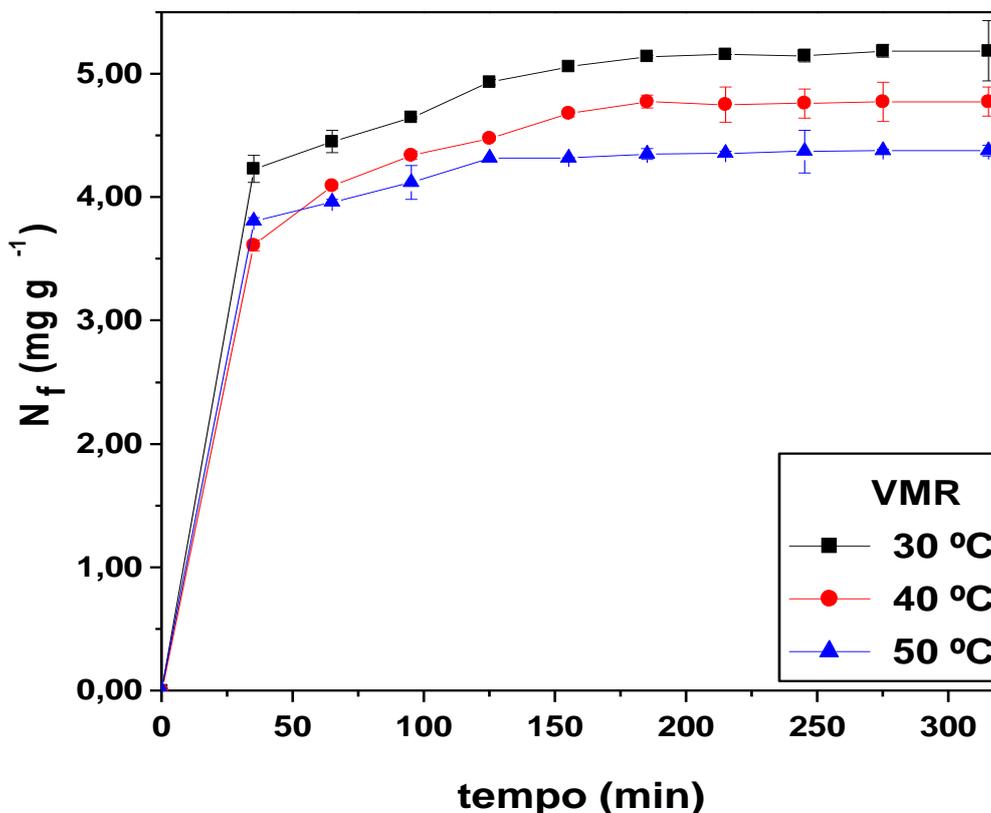
escama de peixe se encontra protonada nessa faixa de pH. Assim, foram realizados estudos de adsorção dos corantes aniônicos em pH 4,0, nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C. Os perfis da adsorção dos três corantes nessas temperaturas são ilustrados nas figuras 14 a16.



**Figura 14:** Isotermas de adsorção referentes aos processos de interação do corante AMR com as escamas, em função do tempo de contato e temperatura.



**Figura 15:** Isotermas de adsorção referentes aos processos de interação do corante AZR com as escamas, em função do tempo de contato e temperatura.

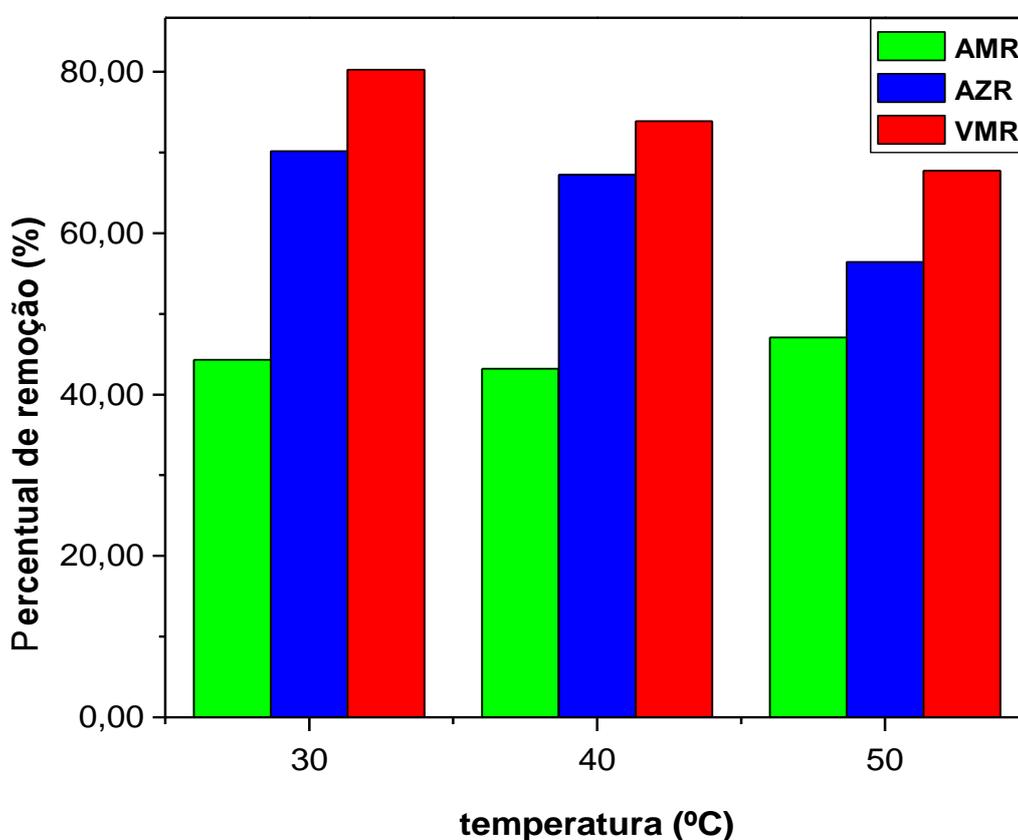


**Figura 16:** Isotermas de adsorção referentes aos processos de interação do corante VMR com as escamas, em função do tempo de contato e temperatura.

Analisando os perfis apresentados acima, nota-se que nos processos de adsorção dos corantes nas escamas, os valores de  $N_f$  diminuem com o aumento da temperatura, sugerindo que os processos envolvidos são de naturezas exotérmicas [109]. A afinidade das escamas pelos corantes segue a ordem  $AMR < AZR < VMR$ , o que dá fortes indícios de que fatores como a dimensão das cadeias orgânicas dos corantes, quantidade e posições dos grupos sulfonatos influenciam nos processos de adsorção dos corantes aniônicos. O corante AMR apresenta uma cadeia relativamente linear e pequena, enquanto o VMR apresenta uma cadeia ramificada com um número maior de grupos sulfonatos. Assim, acredita-se que a afinidade da escama pelo corante VMR foi maior devido

à maior quantidade de grupos sulfonatos do corante disponíveis para interagir com as escamas [72].

Com base no último valor de  $N_f$  em cada curva apresentada nos gráficos das figuras 14 -16 foram calculados os percentuais de remoção dos corantes das soluções aquosas em função da temperatura, conforme pode ser observado na figura 17.



**Figura 17:** Percentual de remoção dos corantes em função da temperatura.

Para o corante AMR, os percentuais de remoção obtidos foram de 44 a 47%. Nota-se uma maior afinidade da escama pelo corante VMR com percentuais de remoção entre 67 e 80%.

### 4.3.1. Aplicação dos modelos cinéticos

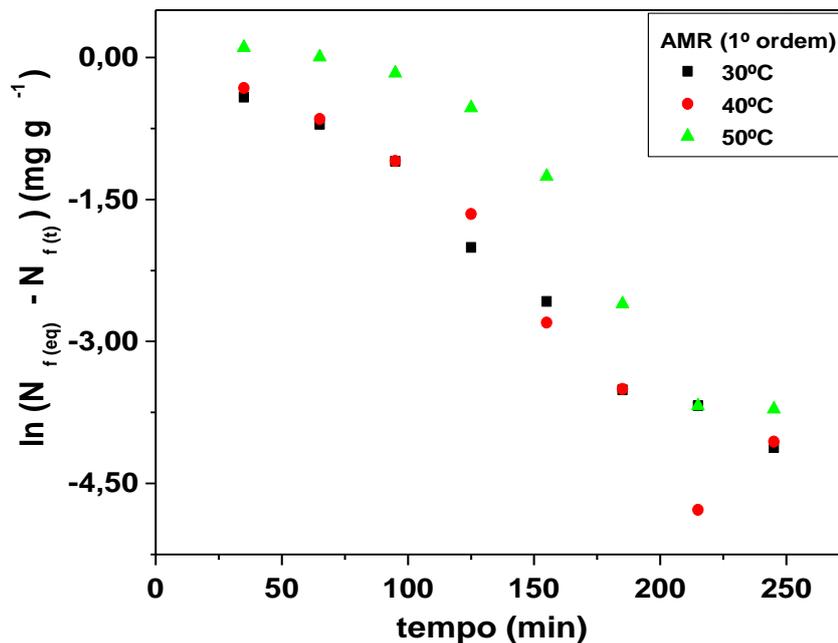
#### 4.3.1.1. Modelos de Pseudo-primeira-ordem de Lagergren e Pseudo-segunda-ordem de Ho e Mckay

Os modelos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem têm sido bastante utilizados para descrever a cinética de adsorção de reações químicas na interface sólido/solução [25, 26]. De acordo com estes modelos o processo de interação adsorvente/adsorvato pode ser descrito pelas equações linearizadas de pseudo-primeira-ordem (18) e pseudo-segunda-ordem (19) [28, 29]:

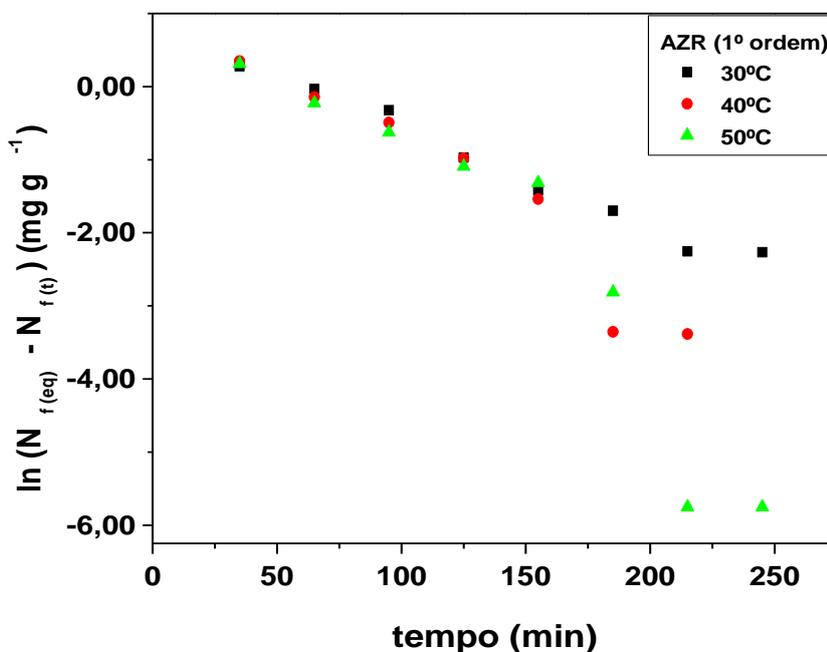
$$\ln \left( N_{f(eq)} - N_{f(t)} \right) = \ln \left( N_{f(eq)} \right) - k_1 t \quad (\text{equação 18})$$

$$\frac{t}{N_{f(t)}} = \frac{1}{k_2 N_{f(eq)}^2} + \frac{1}{N_{f(eq)}} t \quad (\text{equação 19})$$

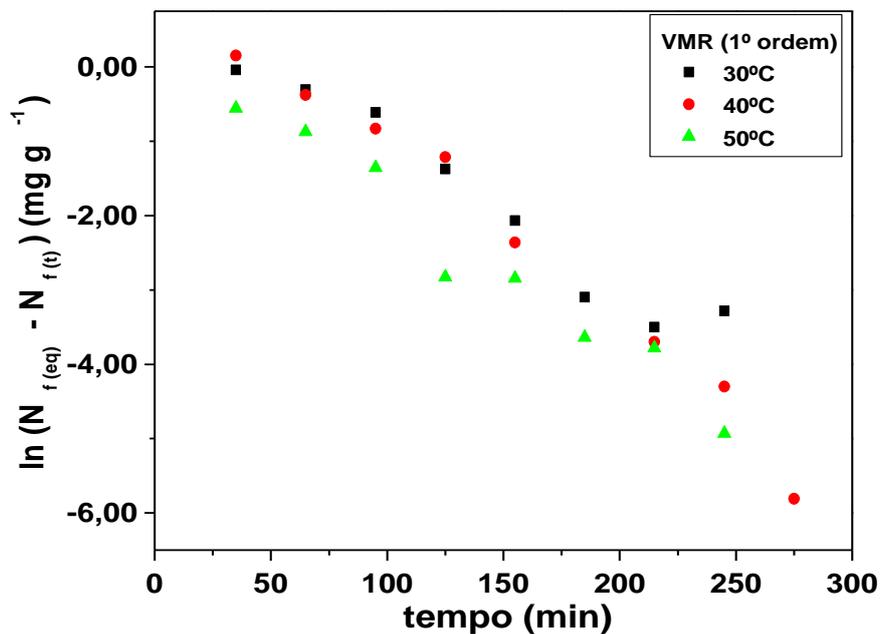
Onde  $k_1$  e  $k_2$  são as constantes de adsorção de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente,  $N_{f(eq)}$ , em  $\text{mg g}^{-1}$ , é a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio e  $N_{f(t)}$  é a quantidade de corante adsorvido em um determinado tempo. A validade desses modelos é tradicionalmente avaliada pela linearidade obtida ao traçar gráficos de  $\ln(N_{f(eq)} - N_{f(t)})$  x de  $t$  e  $t/N_{f(t)}$  x de  $t$  [27, 29]. A partir dos coeficientes lineares e angulares dos gráficos traçados, são obtidos, respectivamente, os valores das constantes de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem [27-29]. As representações gráficas estão ilustradas nas figuras 18 a 23 e os valores das constantes cinéticas, quantidade de corante adsorvido no equilíbrio ( $N_{f(eq)}$ ) e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) para os dois modelos são apresentados na tabela 01:



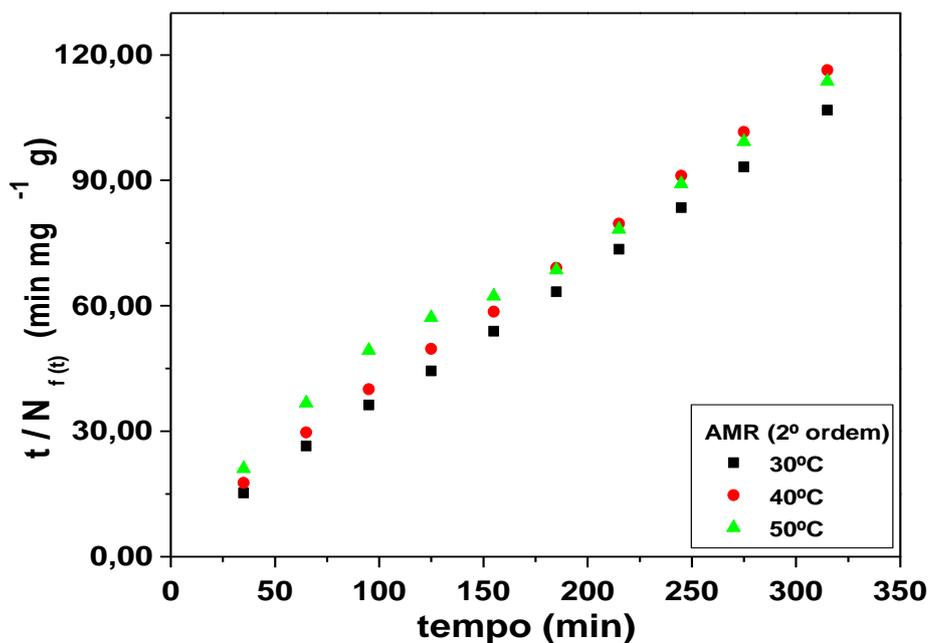
**Figura 18:** Curvas referentes aos processos de adsorção do corante AMR nas escamas, segundo o modelo de pseudo-primeira-ordem de Lagergren, nas temperaturas de 30,40 e 50 °C.



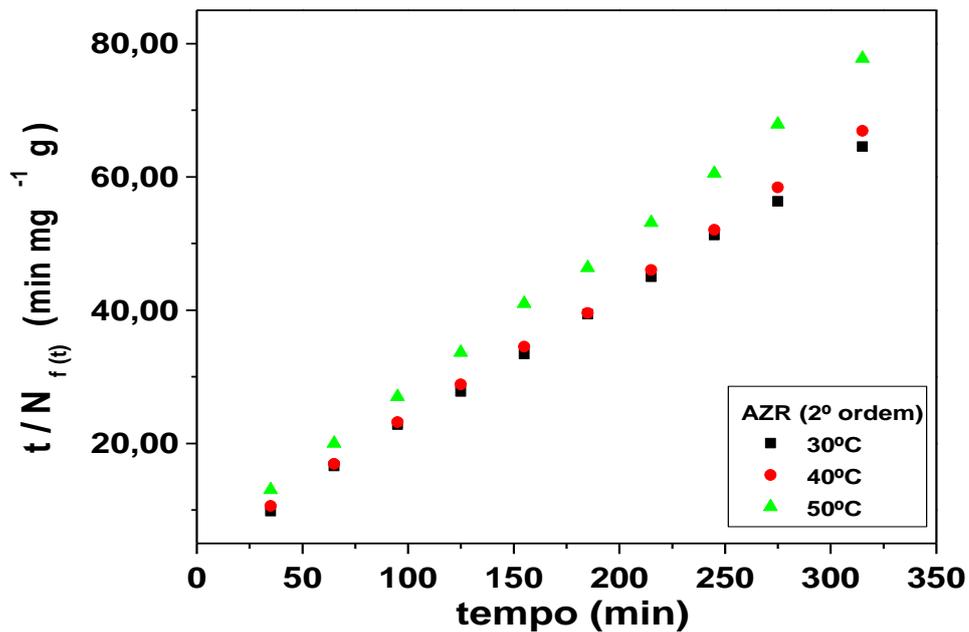
**Figura 19:** Curvas referentes aos processos de adsorção do corante AZR nas escamas, segundo o modelo de pseudo-primeira-ordem de Lagergren, nas temperaturas de 30,40 e 50 °C.



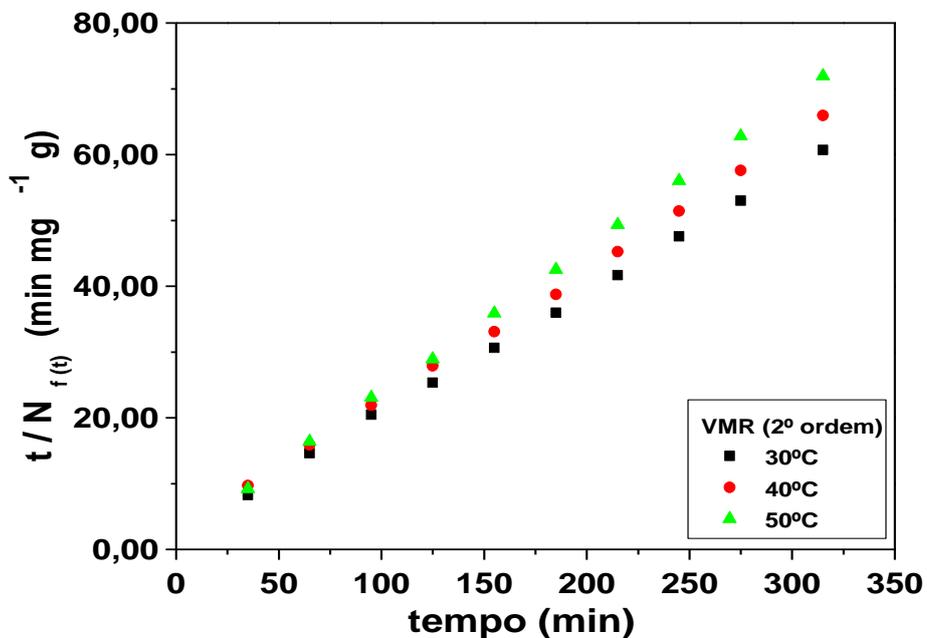
**Figura 20:** Curvas referentes aos processos de adsorção do corante VMR nas escamas, segundo o modelo de pseudo-primeira-ordem de Lagergren, nas temperaturas de 30,40 e 50 °C.



**Figura 21:** Curvas referentes aos processos de adsorção do corante AMR nas escamas, segundo o modelo de pseudo-segunda-ordem de Ho e Mckay, nas temperaturas de 30,40 e 50 °C.



**Figura 22:** Curvas referentes aos processos de adsorção do corante AZR nas escamas, segundo o modelo de pseudo-segunda-ordem de Ho e Mckay, nas temperaturas de 30,40 e 50 °C.



**Figura 23:** Curvas referentes aos processos de adsorção do corante VMR nas escamas, segundo o modelo de pseudo-segunda-ordem de Ho e Mckay, nas temperaturas de 30,40 e 50 °C.

**Tabela 01:** Parâmetros cinéticos referentes aos processos de interação dos corantes com as escamas a 30, 40 e 50 °C, segundo os modelos de pseudo-primeira-ordem de Lagergren e pseudo-segunda-ordem de Ho e Mckay.

Corante	T (°C)	$k_1 / 10^{-2}$ (min <sup>-1</sup> )	$N_{f(eq)}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$	$k_2 / 10^{-2}$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$N_{f(eq)}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$
AMR	30	1,93	1,54	0,978	2,27	3,10	0,999
	40	2,19	2,03	0,933	1,99	2,88	0,999
	50	2,11	4,36	0,911	0,61	3,27	0,988
AZR	30	1,33	2,17	0,980	0,98	5,19	0,999
	40	2,22	4,12	0,928	1,02	5,05	0,999
	50	3,05	8,26	0,873	1,04	4,38	0,999
VMR	30	1,86	2,26	0,948	1,53	5,41	0,999
	40	2,40	3,78	0,977	1,48	5,02	0,999
	50	2,06	1,33	0,964	3,25	4,49	0,999

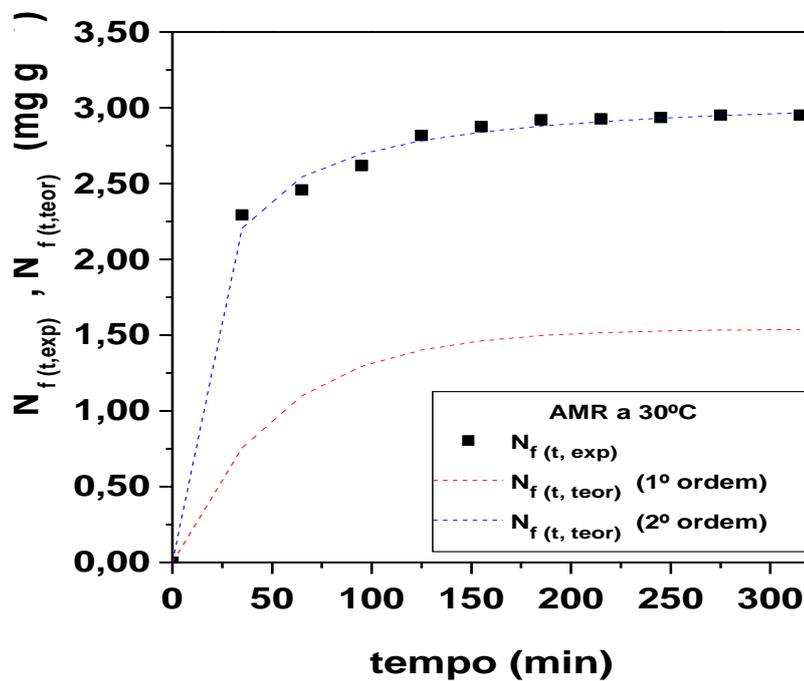
A partir da análise dos gráficos e da tabela acima, percebe-se que os dados ajustaram-se ao modelo de pseudo-segunda-ordem. Os valores dos coeficientes de correlação, em geral, acima de 0,99 dão um forte indício do ajuste dos dados ao modelo. De um modo geral, os valores das constantes cinéticas obtidas para esse modelo, diminuíram com o aumento da temperatura, exceto para os processos de interação do corante AZR com as escamas e do corante VMR com as escamas na temperatura de 50°C. Esses resultados indicam que a maior parte dos processos de interação dos corantes com as escamas ocorrem mais rapidamente em baixas temperaturas, sugerindo que a diminuição da temperatura é favorável ao processo de adsorção.

Como o  $R^2$  não deve ser o único parâmetro avaliado para afirmar se os dados ajustam-se ao modelo [27], foram calculados os valores teóricos das quantidades de corante adsorvido,  $N_{f(t, teor)}$  em cada tempo, para ambos os modelos. Os valores de  $N_{f(t, teor)}$  foram obtidos substituindo-se os valores das constantes cinéticas e de  $N_{f(eq)}$  calculados, nas equações 20 e 21 [27]:

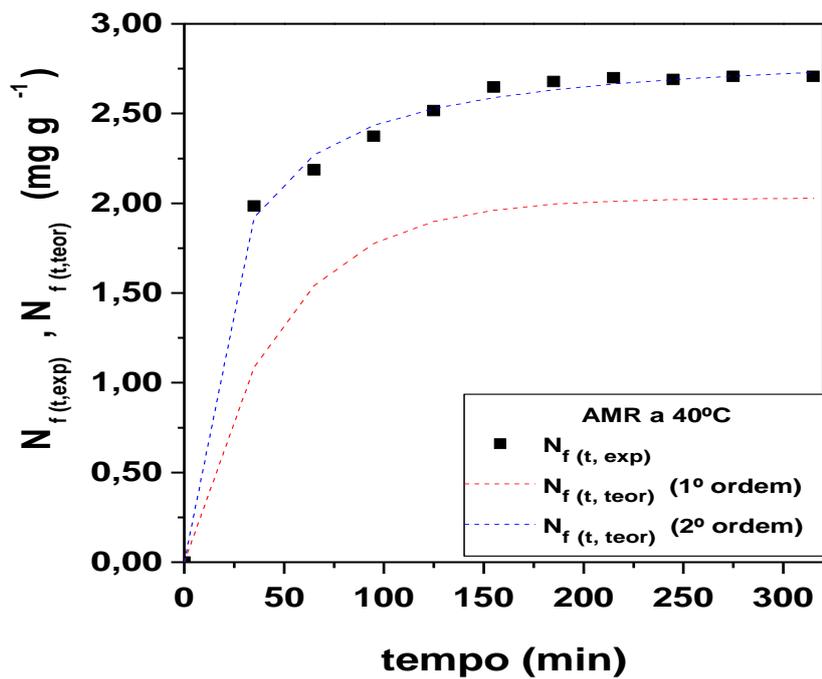
$$N_{f(t,teor)} = N_{f(eq)} ( 1 - e^{-k_1 t} ) \quad (\text{equação 20})$$

$$N_{f(t,teor)} = (k_2 N_{f(eq)}^2 t) / (1 + k_2 N_{f(eq)} t) \quad (\text{equação 21})$$

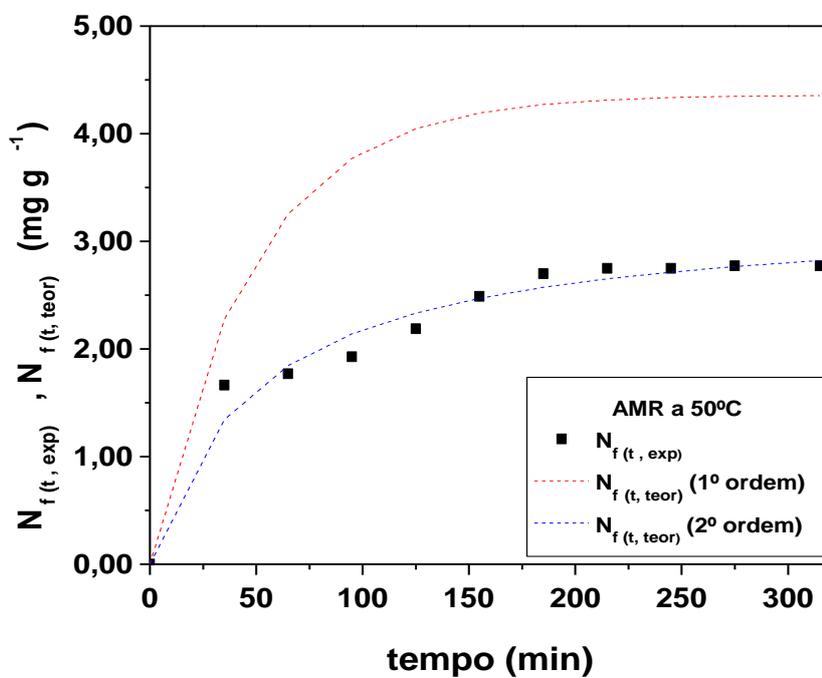
A confrontação dos dados experimentais,  $N_{f(t,exp)}$ , e teóricos,  $N_{f(t,teor)}$ , referentes à adsorção dos corantes é ilustrada nas figuras 24 a 32:



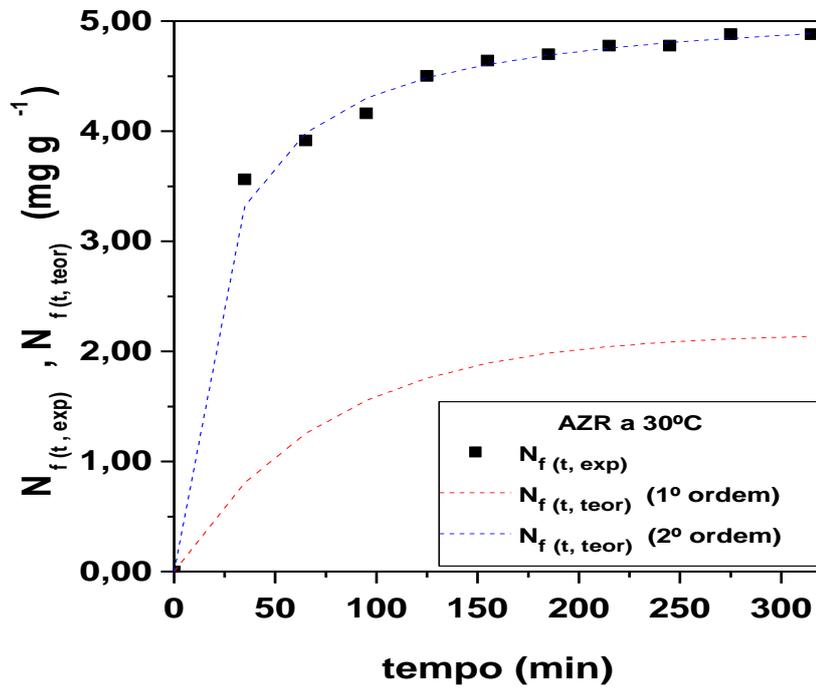
**Figura 24:** Dados experimentais e teóricos referentes à adsorção do corante AMR nas escamas, em relação aos modelos de Lagergren e Ho e Mckay, a 30°C.



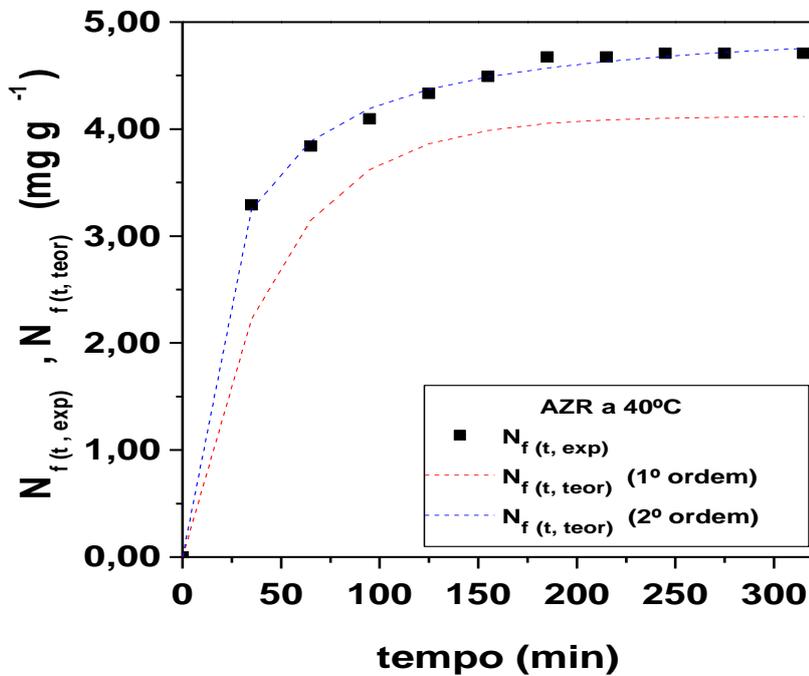
**Figura 25:** Dados experimentais e teóricos referentes à adsorção do corante AMR nas escamas, em relação aos modelos de Lagergren e Ho e Mckay, a 40°C.



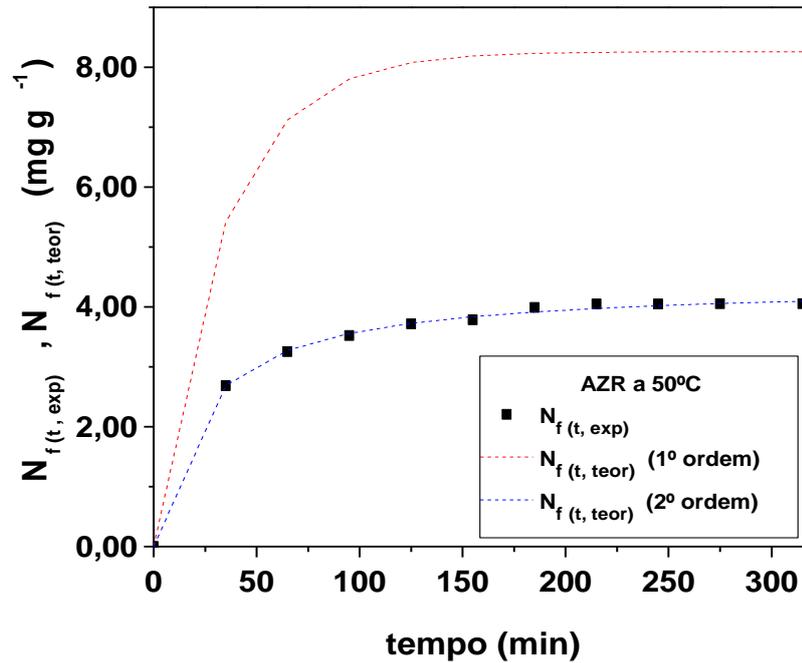
**Figura 26:** Dados experimentais e teóricos referentes à adsorção do corante AMR nas escamas, em relação aos modelos de Lagergren e Ho e Mckay, a 50°C.



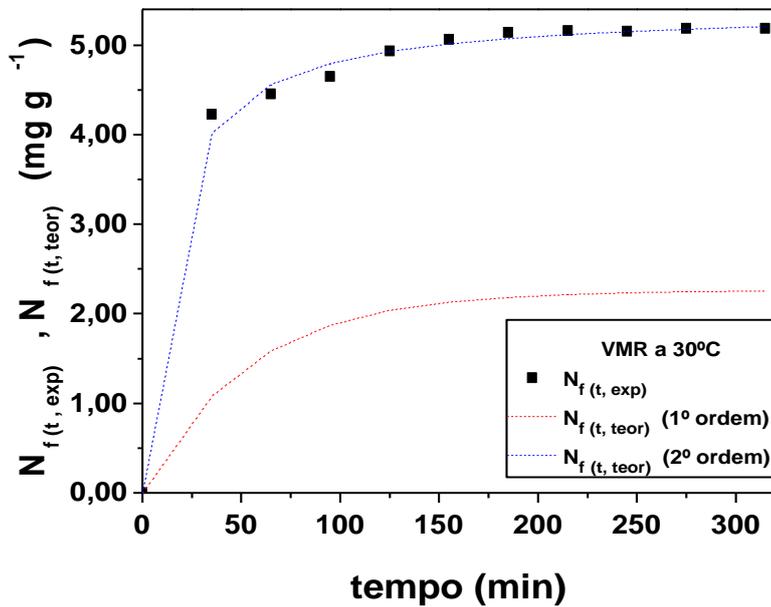
**Figura 27:** Dados experimentais e teóricos referentes à adsorção do corante AZR nas escamas, em relação aos modelos de Lagergren e Ho e Mckay, a 30°C.



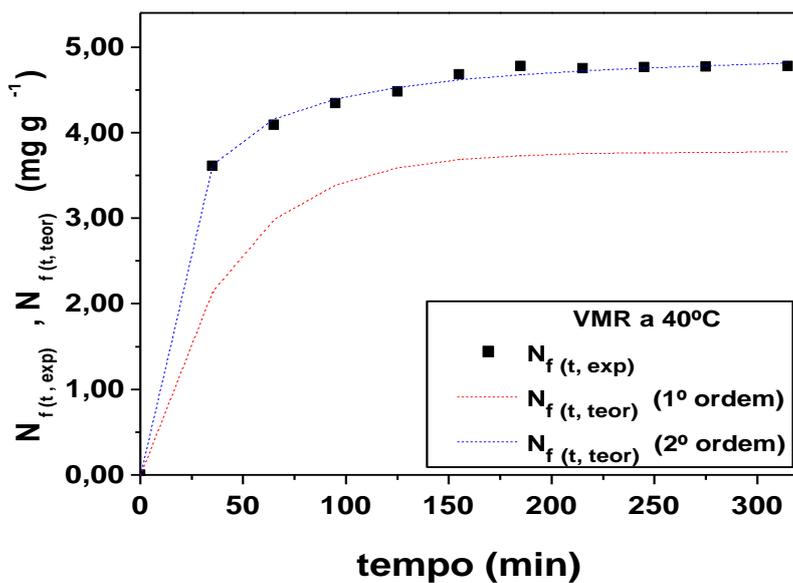
**Figura 28:** Dados experimentais e teóricos referentes à adsorção do corante AZR nas escamas, em relação aos modelos de Lagergren e Ho e Mckay, a 40°C.



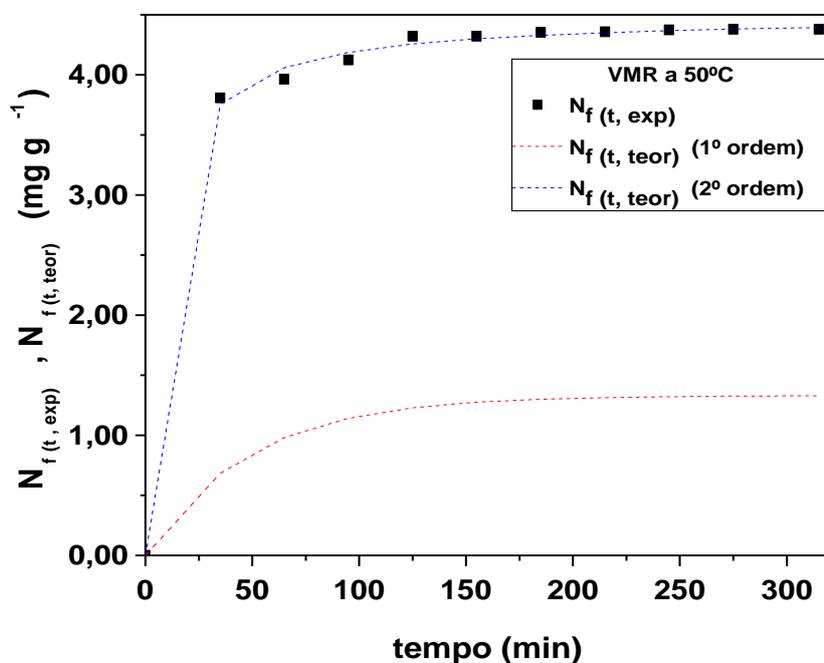
**Figura 29:** Dados experimentais e teóricos referentes à adsorção do corante AZR nas escamas, em relação aos modelos de Lagergren Ho e Mckay, a 50 °C.



**Figura 30:** Dados experimentais e teóricos referentes à adsorção do corante VMR nas escamas, em relação aos modelos de Lagergren Ho e Mckay, a 30°C.



**Figura 31:** Dados experimentais e teóricos referentes à adsorção do corante VMR nas escamas, em relação aos modelos de Lagergren e Ho e Mckay, a 40°C.

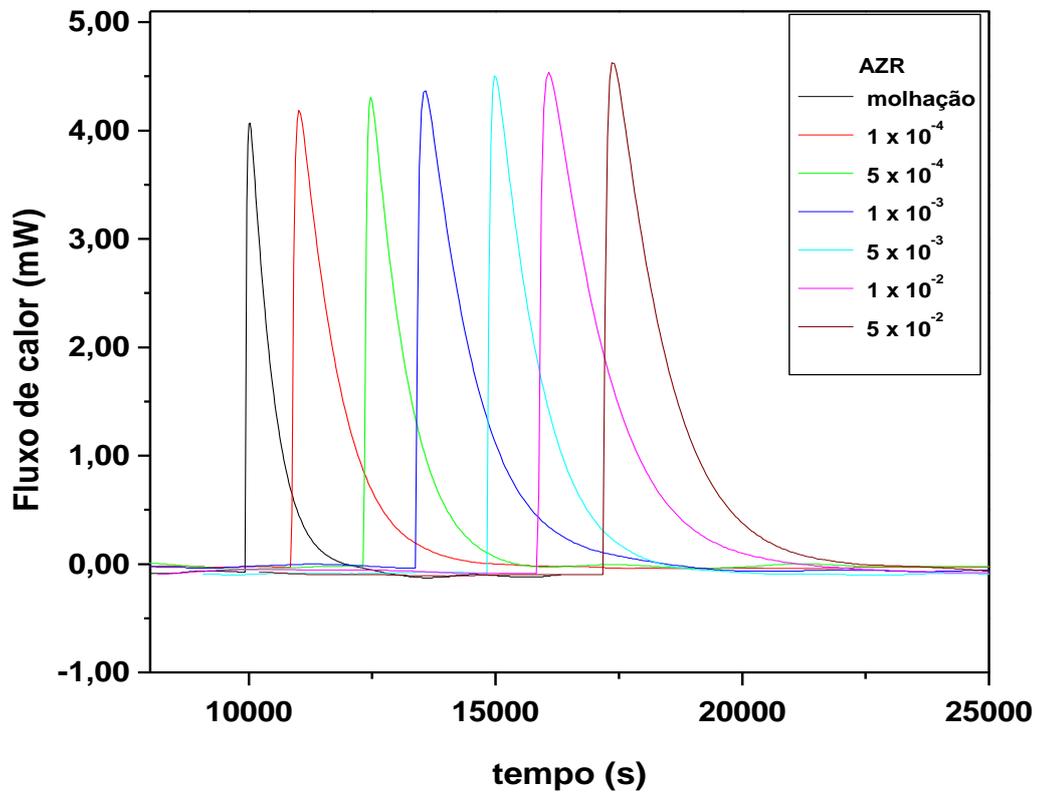


**Figura 32:** Dados experimentais e teóricos referentes à adsorção do corante VMR nas escamas, em relação aos modelos de Lagergren e Ho e Mckay, a 50°C.

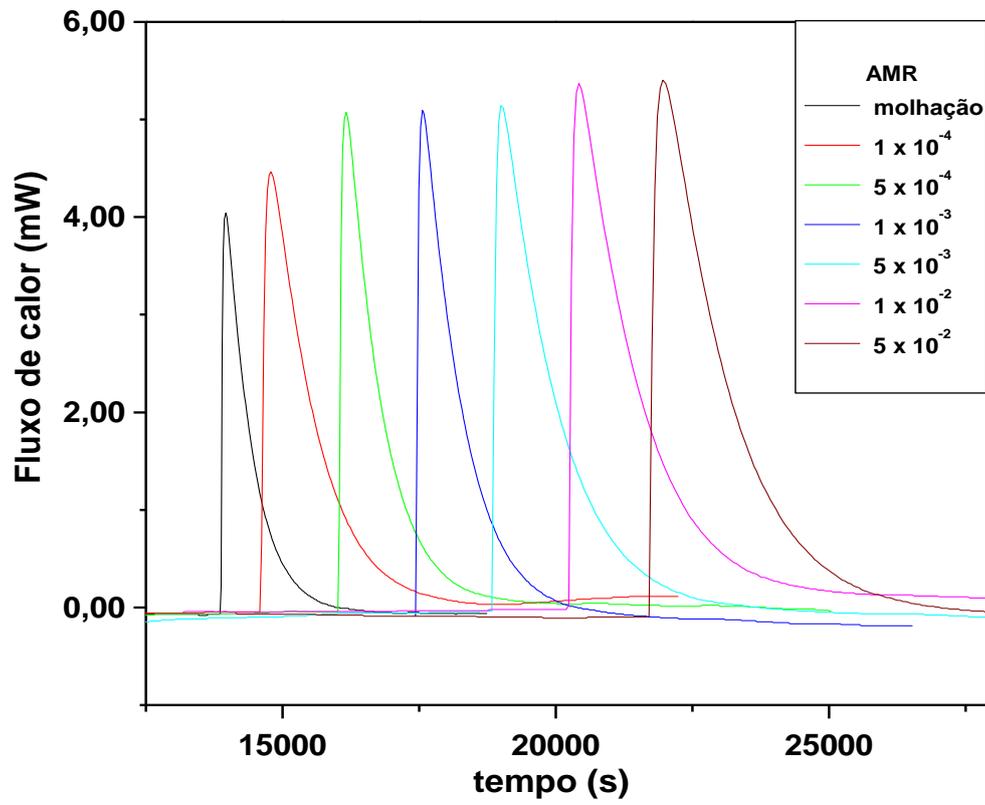
Analisando-se as figuras 24 a 32 é possível verificar que os dados experimentais obtidos ajustam-se ao modelo de pseudo-segunda-ordem, o que foi confirmado pela proximidade observada entre as curvas experimentais e as curvas teóricas obtidas para o modelo. Isto sugere que as etapas limitantes dos processos de adsorção são controladas pela quimissorção ou adsorção química, nas quais a adsorção ocorre na superfície do material com pouca ou nenhuma difusão [110].

#### **4.4. Determinações calorimétricas**

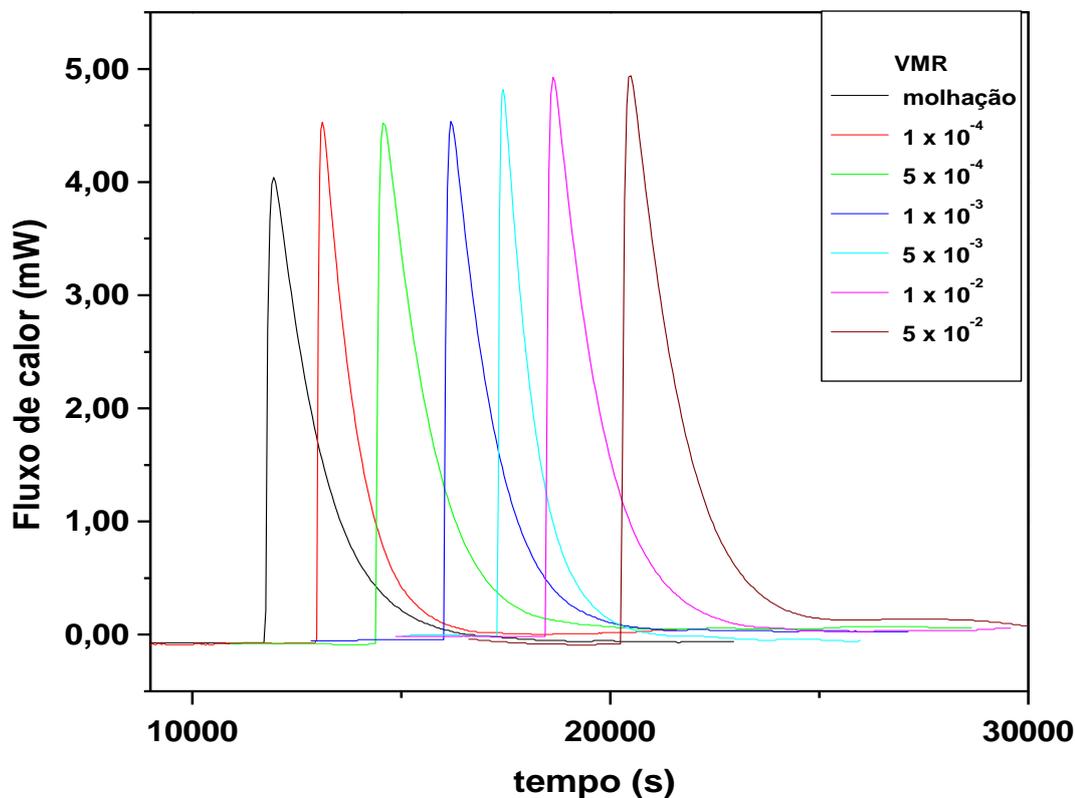
Os processos de interação corantes/escamas foram estudados através da calorimetria isotérmica, utilizando o sistema de quebra de membrana, conforme descrito no item 3.7. Os experimentos foram realizados em duplicata, as curvas calorimétricas médias obtidas são apresentadas nas figuras 33 a 35:



**Figura 33:** Curvas calorimétricas referentes aos processos de interação do corante AZR com as escamas.



**Figura 34:** Curvas calorimétricas referentes aos processos de interação do corante AMR com as escamas.

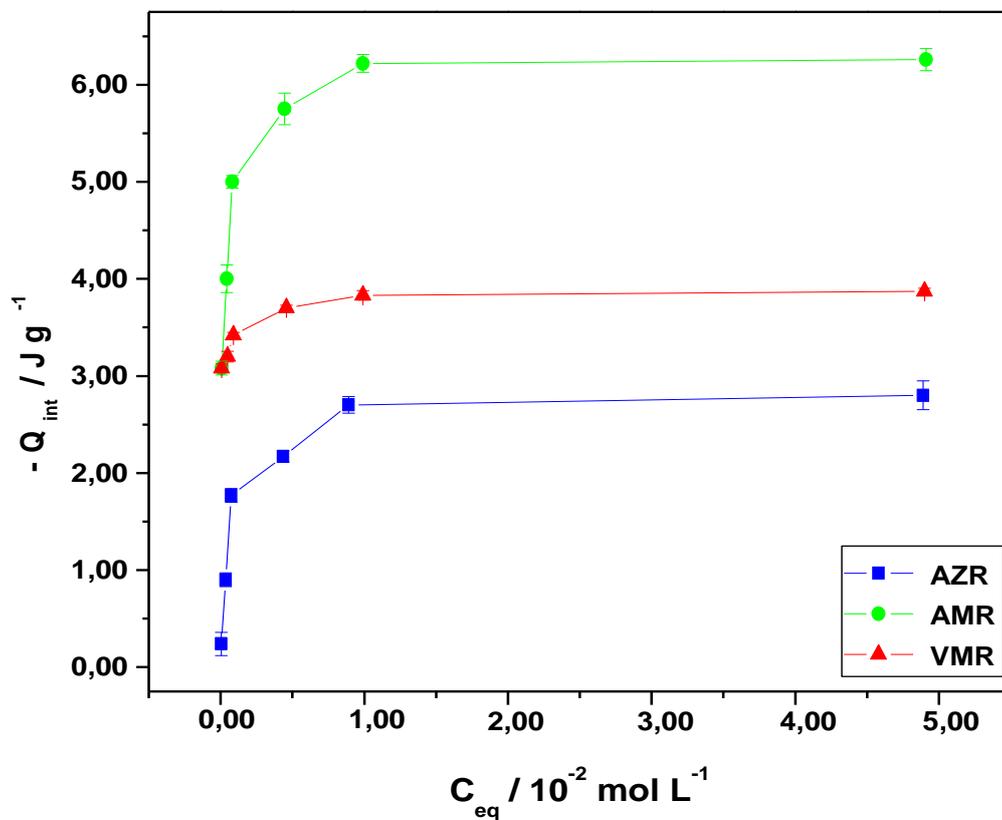


**Figura 35:** Curvas calorimétricas referentes aos processos de interação do corante VMR com as escamas.

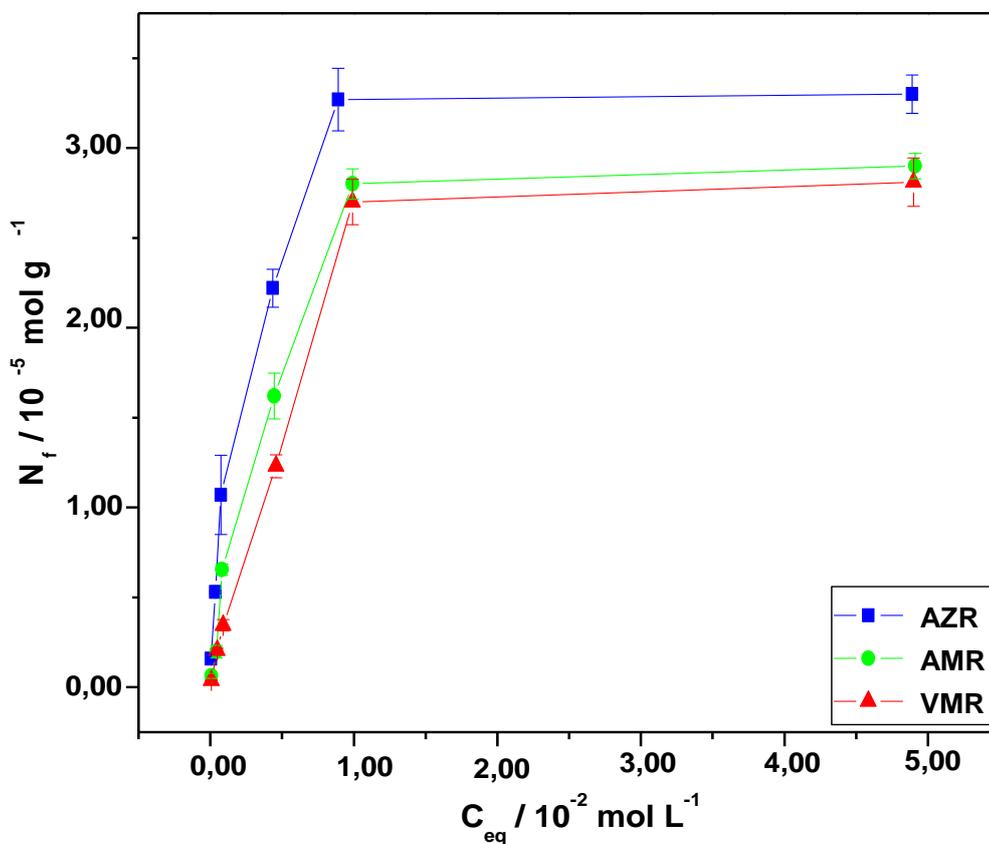
As áreas abaixo dos picos referentes aos registros gráficos produzidos foram integradas utilizando-se um programa software SETSOFT, da SETARAM. As energias de interação resultantes dos processos,  $Q_{int}$  ( $J g^{-1}$ ), foram obtidas através da expressão [31, 86]:

$$Q_{int} = Q_r - Q_m \quad (\text{equação 22})$$

As quantidades de corantes adsorvidos por grama de escamas,  $N_f$ , foram calculadas através da equação 17, porém em  $mol g^{-1}$ . Gráficos dos valores de  $Q_{int}$  e  $N_f$  em função da concentração de equilíbrio,  $C_{eq}$ , são apresentados nas figuras 36 e 37, e na tabela 02 estão apresentados seus respectivos valores.



**Figura 36:** Energias de interação,  $Q_{int}$ , em função da concentração de equilíbrio referentes aos processos de interação dos corantes com as escamas, a 25°C.



**Figura 37:** Quantidades de corantes adsorvidos,  $N_f$ , em função da concentração de equilíbrio, referentes aos processos de interação dos corantes com as escamas, a 25°C.

**Tabela 02:** Dados referentes aos processos de interação corantes/escamas.

Processos de interação	$C_{eq}$ (mol L <sup>-1</sup> )	$N_f$ (mol g <sup>-1</sup> )	s	$-Q_{int}$ (J g <sup>-1</sup> )	s
	$5,50 \cdot 10^{-5}$	$1,59 \cdot 10^{-6}$	$2,83 \cdot 10^{-8}$	0,24	0,12
	$3,60 \cdot 10^{-4}$	$5,30 \cdot 10^{-6}$	$6,36 \cdot 10^{-8}$	0,90	0,07
	$7,34 \cdot 10^{-4}$	$1,07 \cdot 10^{-5}$	$2,20 \cdot 10^{-6}$	1,77	0,07
ESC/AZR	$4,35 \cdot 10^{-3}$	$2,22 \cdot 10^{-5}$	$1,06 \cdot 10^{-6}$	2,17	0,06
	$8,90 \cdot 10^{-3}$	$3,27 \cdot 10^{-5}$	$1,74 \cdot 10^{-6}$	2,70	0,08
	$4,89 \cdot 10^{-2}$	$3,30 \cdot 10^{-5}$	$1,06 \cdot 10^{-6}$	2,80	0,15
	$7,06 \cdot 10^{-5}$	$6,27 \cdot 10^{-7}$	$1,34 \cdot 10^{-7}$	3,08	0,07
	$4,34 \cdot 10^{-4}$	$1,98 \cdot 10^{-6}$	$3,54 \cdot 10^{-7}$	4,00	0,14
	$8,22 \cdot 10^{-4}$	$6,54 \cdot 10^{-6}$	$3,18 \cdot 10^{-7}$	5,00	0,06
ESC/AMR	$4,46 \cdot 10^{-3}$	$1,62 \cdot 10^{-5}$	$1,27 \cdot 10^{-6}$	5,75	0,16
	$9,90 \cdot 10^{-3}$	$2,80 \cdot 10^{-5}$	$8,48 \cdot 10^{-7}$	6,22	0,09
	$4,91 \cdot 10^{-2}$	$2,90 \cdot 10^{-5}$	$7,07 \cdot 10^{-7}$	6,26	0,11
	$8,37 \cdot 10^{-5}$	$8,37 \cdot 10^{-5}$	$2,12 \cdot 10^{-8}$	3,08	0,04
	$4,75 \cdot 10^{-4}$	$4,75 \cdot 10^{-4}$	$1,27 \cdot 10^{-7}$	3,20	0,05
	$8,85 \cdot 10^{-4}$	$8,85 \cdot 10^{-4}$	$3,18 \cdot 10^{-7}$	3,42	0,03
ESC/VMR	$4,59 \cdot 10^{-3}$	$4,59 \cdot 10^{-3}$	$6,36 \cdot 10^{-7}$	3,70	0,03
	$9,90 \cdot 10^{-3}$	$9,90 \cdot 10^{-3}$	$1,27 \cdot 10^{-7}$	3,83	0,05
	$4,90 \cdot 10^{-2}$	$4,90 \cdot 10^{-2}$	$1,34 \cdot 10^{-6}$	3,87	0,03

Os dados experimentais apresentados na tabela 02 foram ajustados ao modelo de Langmuir. De acordo com esse modelo a adsorção é explicada pela formação de uma monocamada do adsorvato na superfície externa do adsorvente [11]. Assume-se ainda que este processo ocorra em adsorventes com sítios

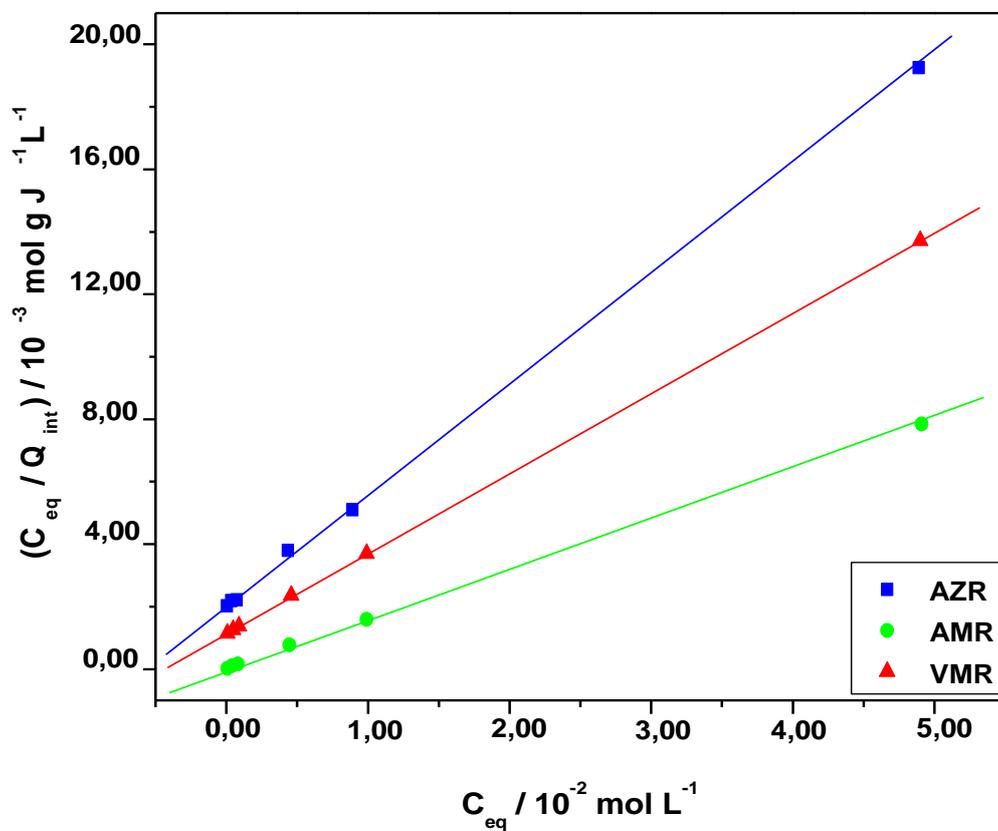
energicamente idênticos. Assim, durante o processo cada molécula do adsorvato ocupa um determinado sítio e, portanto, nenhuma outra interação pode ocorrer no mesmo sítio. Além disso, a capacidade de uma molécula ser adsorvida em um determinado sítio é independente da ocupação de sítios vizinhos, ou seja, não existem interações entre moléculas adsorvidas [11, 31].

Os valores de capacidade máxima de adsorção para a formação da monocamada,  $N_{mon}$ , bem como os de energia de interação para a formação da monocamada,  $Q_{mon}$ , foram obtidos, respectivamente, através das equações 23 e 24, que estão na forma linearizada [31]:

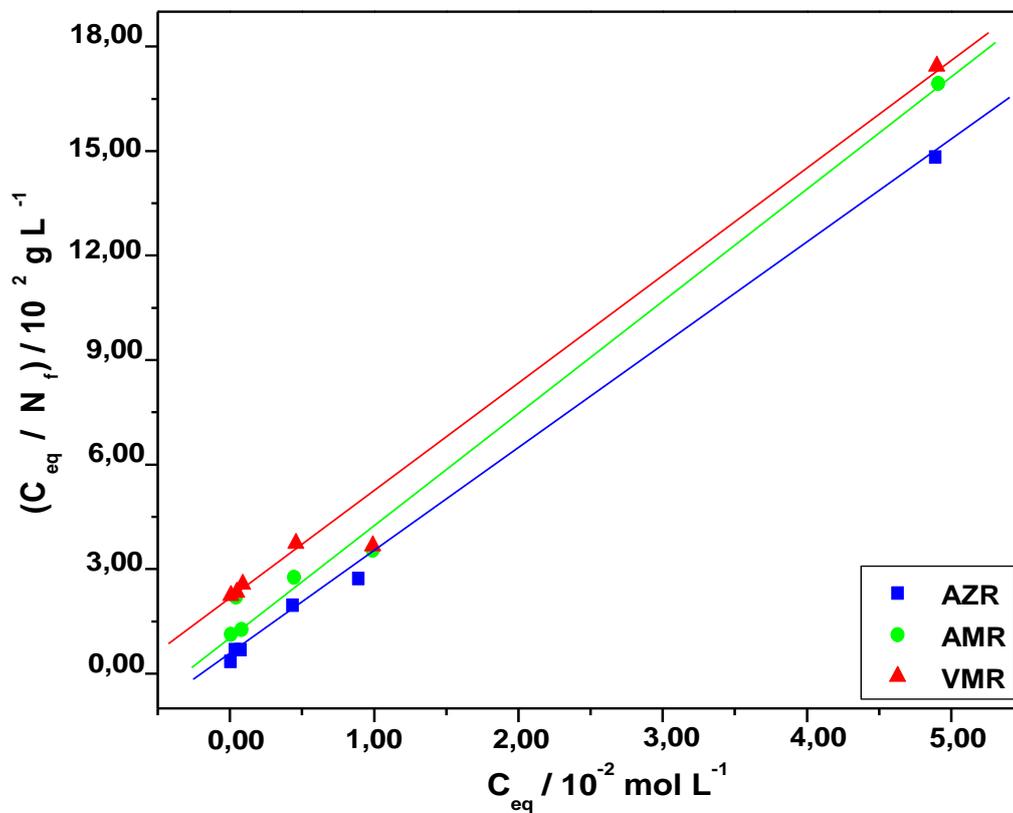
$$\frac{C_{eq}}{N_f} = \frac{1}{b_L N_{mon}} + \frac{C_{eq}}{N_{mon}} \quad \text{(equação 23)}$$

$$\frac{C_{eq}}{Q_{int}} = \frac{1}{K Q_{mon}} + \frac{C_{eq}}{Q_{mon}} \quad \text{(equação 24)}$$

As constantes  $b_L$  e  $K$ , das equações 23 e 24, respectivamente, são parâmetros de afinidade que incluem a constante de equilíbrio. A relação  $C_{eq}/N_f$  em função de  $C_{eq}$  e  $C_{eq}/Q_{int}$  em função de  $C_{eq}$  gera retas cujos coeficientes angulares correspondem a  $1/N_{mon}$  e  $1/Q_{mon}$  e os coeficientes lineares são iguais a  $1/(b_L N_{mon})$  e  $1/(K Q_{mon})$ , respectivamente [31]. Este procedimento é ilustrado nas figuras 38 e 39:



**Figura 38:** Linearizações da isoterma de Langmuir para os dados de energias de interação,  $Q_{int}$ , referentes aos processos de interação dos corantes com as escamas, a 25°C.



**Figura 39:** Linearizações da isoterma de Langmuir para os dados de quantidades de corantes adsorvidos,  $N_f$ , referentes aos processos de interação dos corantes com as escamas, a 25°C.

Os coeficientes de correlação obtidos em todos os experimentos foram acima de 0,99, sugerindo o ajuste dos dados ao modelo. Os valores de  $Q_{mon}$  e  $N_{mon}$  calculados são apresentados na tabela 03.

**Tabela 03:** Dados referentes aos processos de interação corantes/escamas, obtidos através dos modelos de Langmuir, a 25 °C.

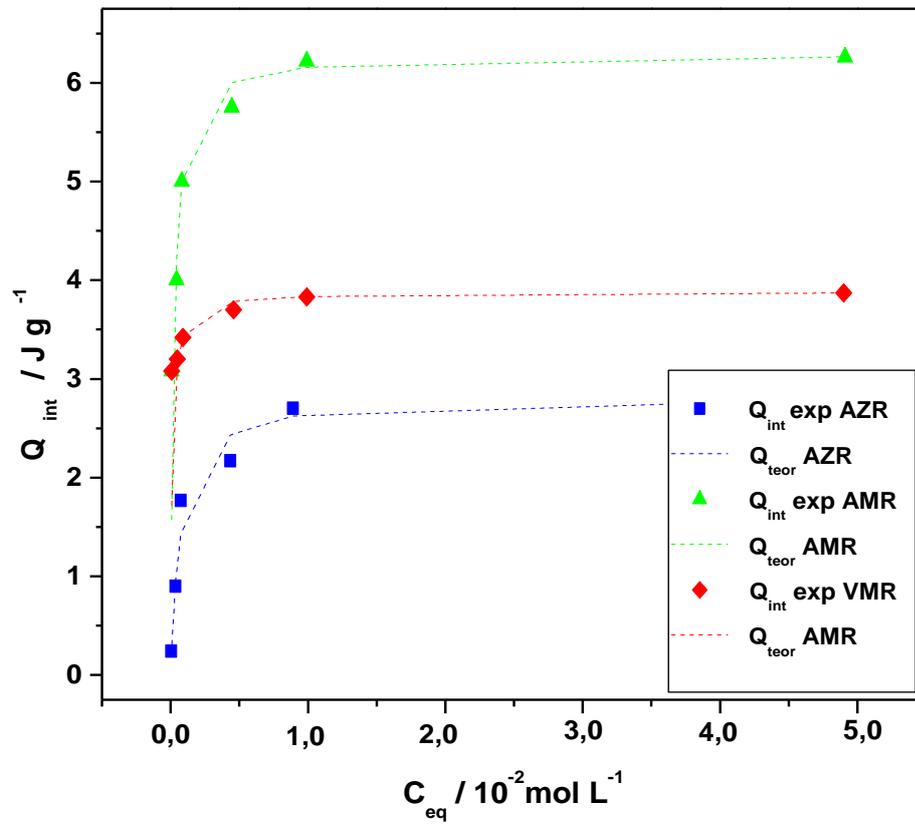
Processos de interação	$- Q_{mon} / J g^{-1}$	$N_{mon} / mol g^{-1}$
AZR/ESC	2,84	$3,41 \times 10^{-5}$
AMR/ESC	6,29	$3,15 \times 10^{-5}$
VMR/ESC	3,88	$3,21 \times 10^{-5}$

Com o objetivo de verificar se os dados obtidos realmente ajustam-se ao modelo de Langmuir, foram calculados os valores teóricos de quantidades de corantes adsorvidos,  $N_{f(t, teor)}$ , e energias de interação,  $Q_{teor}$ . Os valores foram obtidos, respectivamente, substituindo-se os valores de  $b_L$  e  $N_{mon}$  e  $K$  e  $Q_{mon}$  calculados, nas equações 25 e 26 [20,111,112]:

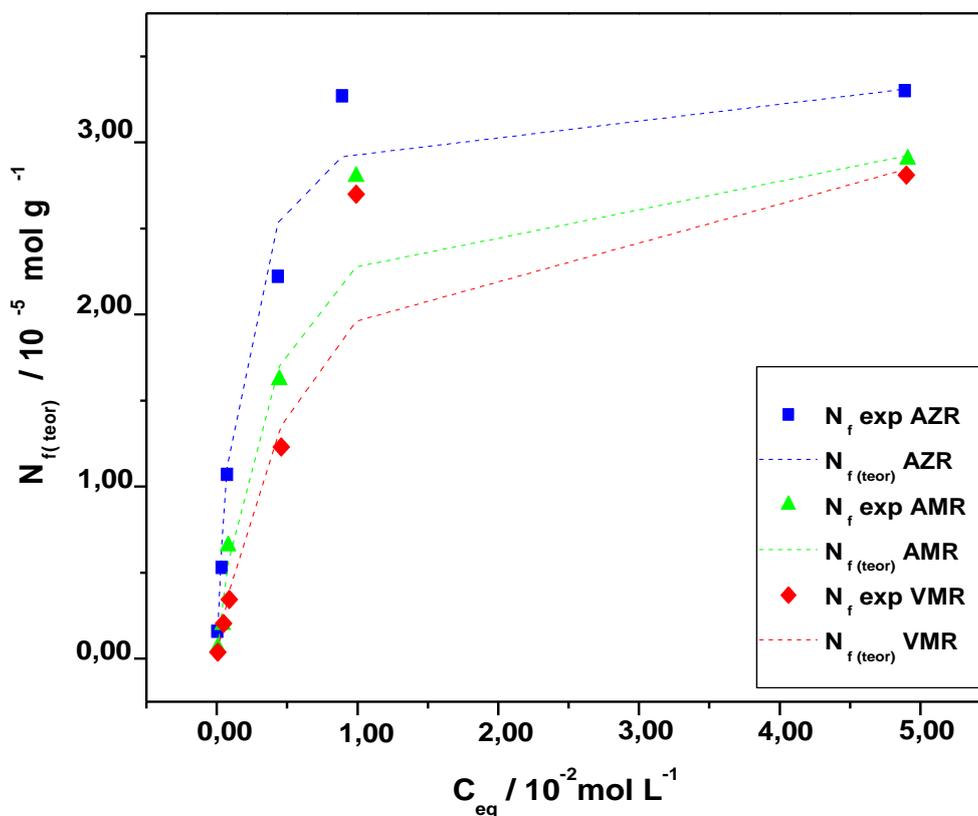
$$N_{f(teor)} = \frac{N_{mon} b_L C_{eq}}{1 + b_L C_{eq}} \quad (\text{equação 25})$$

$$Q_{teor} = \frac{Q_{mon} K C_{eq}}{1 + K C_{eq}} \quad (\text{equação 26})$$

A representação gráfica das confrontações dos valores teóricos e experimentais é ilustrada nas figuras 40 e 41:



**Figura 40:** Dados experimentais e teóricos das energias de interação, referentes à adsorção dos corantes nas escamas, em relação ao modelo de Langmuir, a 25°C.



**Figura 41:** Dados experimentais e teóricos de quantidades de corantes adsorvidos, referentes à adsorção dos corantes nas escamas, em relação ao modelo de Langmuir, a 25°C.

Ao examinar as figuras 40 e 41, observa-se a proximidade entre as curvas dos dados experimentais e teóricos, indicando que os processos de adsorção dos corantes seguem o modelo de Langmuir. Assim, os processos de interação dos corantes com as escamas são explicados pela formação de uma monocamada dos corantes na superfície das escamas.

Com os valores de  $Q_{\text{mon}}$  e  $N_{\text{mon}}$  apresentados na tabela 03 foram calculadas as variações de entalpia na formação da monocamada das interações corantes/escamas, utilizando-se a equação 27 [31]:

$$\Delta_{mon}H = \frac{Q_{mon}}{N_{mon}} \quad \text{(equação 27)}$$

Os valores de  $\Delta_{mon}H$  encontrados para os processos de interação dos corantes AZR, AMR e VMR com as escamas foram, respectivamente, -83,28, -199,68 e -120,87 kJ mol<sup>-1</sup>. Esses dados evidenciam que as interações dos corantes com as escamas são processos exotérmicos. Os resultados são concordantes com os dados obtidos cineticamente, que indicam diminuição da capacidade de adsorção com o aumento da temperatura.

A interpretação de dados termodinâmicos é complexa uma vez que vários processos químicos e físicos contribuem para a energia de interação na interface sólido/solução [113]. Scott afirma que se interações iônicas são dominantes em um sistema, o processo deve ser exotérmico. Se valores positivos de entalpia são observados, implica que interações iônicas não têm a maior contribuição e que possíveis efeitos hidrofóbicos e de hidratação são importantes durante as interações [114]. Os valores exotérmicos encontrados para as interações corantes/escamas sugerem que a troca iônica é o mecanismo predominante no processo.

O adsorvato pode se ligar à superfície do adsorvente de duas maneiras. Na adsorção física ocorrem interações fracas, como de van der Waals, e a energia liberada quando uma partícula é adsorvida fisicamente é da mesma ordem de grandeza que a entalpia de condensação. Valores típicos estão na faixa de 20 kJ mol<sup>-1</sup>. Já na adsorção química o adsorvato une-se à superfície do adsorvente por meio de ligações químicas (geralmente covalentes). Neste processo ocorrem efetivas trocas de elétrons entre o sólido e a espécie adsorvida (molécula, átomo, ou íon), ocasionando as seguintes características: formação de uma única camada sobre a superfície sólida, irreversibilidade e liberação de uma quantidade de energia considerável. Esse processo é exotérmico, favorecido pela diminuição de temperatura, espontâneo e de variação de entropia negativa [115]. Embora não exista um critério certo que relate que os valores de entalpia são quem definem o tipo de adsorção, um processo de adsorção é geralmente considerado físico, quando o valor absoluto de  $\Delta H < 25$  kJ mol<sup>-1</sup> e químico quando  $\Delta H > 40$  kJ

mol<sup>-1</sup> [116]. Os valores encontrados de variações de entalpia indicam que os processos de interação dos corantes com as escamas envolvem processos de adsorção química, podendo estar ocorrendo ao mesmo tempo reações de troca iônica.

Levando-se em consideração os valores de K obtidos através da equação 24, determinou-se a variação de energia livre de Gibbs na formação de uma monocamada,  $\Delta_{mon}G$  [31,117]:

$$\Delta_{mon}G = -RT \ln(K) \quad \text{(equação 28)}$$

Conhecendo-se os valores de  $\Delta_{mon}G$ , determinou-se a variação de entropia na formação da monocamada,  $\Delta_{mon}S$ , através da equação 29 [31,117]. Os valores de  $\Delta_{mon}G$  e  $\Delta_{mon}S$  são apresentados na tabela 04.

$$\Delta_{mon}G = \Delta_{mon}H - T\Delta_{mon}S \quad \text{(equação 29)}$$

Onde R (8,314 J/mol K) é a constante dos gases e T é a temperatura termodinâmica (298,15 K).

**Tabela 04:** Parâmetros termodinâmicos referentes aos processos de interação corantes/escamas, obtidos através dos modelos de Langmuir .

<b>Processos de interação</b>	<b><math>-\Delta_{mon}H</math> (kJ mol<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>-\Delta_{mon}G</math> (kJ mol<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>-\Delta_{mon}S</math> (J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>)</b>
AZR/ESC	83,28	17,92	219,22
AMR/ESC	199,68	20,97	599,40
VMR/ESC	120,87	22,48	330,00

A variação da energia livre de Gibbs representa a composição de dois fatores que contribuem para a espontaneidade de uma reação,  $\Delta H$  e  $\Delta S$ . Os valores negativos de  $\Delta_{\text{mon}}G$  obtidos indicam a natureza espontânea dos processos. Os valores  $\Delta_{\text{mon}}S$  mostram que as interações são acompanhadas pela diminuição da entropia. Na adsorção química a liberdade de movimento do adsorvato é reduzida, e, portanto a variação de entropia é negativa. Assim, com valores negativos de  $\Delta_{\text{mon}}S$ , para que a relação  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  seja negativa é necessário que a entalpia seja negativa, tendo uma contribuição maior nos processos em relação a entropia [115].

## 5. CONCLUSÕES

As escamas do peixe Piau (*Leporinus elongatus*) foram utilizadas na remoção dos corantes VMR, AZR e AMR. A caracterização das escamas puras e contendo os corantes adsorvidos foi realizada por análise termogravimétrica, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e difração de raios-X. Os espectros de absorção na região do infravermelho dos materiais sugeriram que as interações dos corantes com as escamas podem ocorrer em diversos sítios existentes nas escamas como grupos fosfatos, amidas e grupos carbonatos. As medidas de DRX indicaram a alteração dos padrões de difração de raios-X após a interação com os corantes. A partir da determinação do ponto de carga zero verificou-se que as escamas encontram-se protonadas na faixa de pH utilizada.

Os resultados encontrados sugeriram que a adsorção dos corantes nas escamas envolve diversos mecanismos como a troca iônica não isomórfica entre os grupos sulfonatos do corante e os grupos fosfatos e carbonatos presentes na fase mineral existente nas escamas, além da ocorrência de interações eletrostáticas.

O estudo cinético da interação dos corantes com as escamas foi realizado pelo método de batelada. Os dados cinéticos obtidos sugeriram que o material apresenta maior afinidade por corantes aniônicos, cujos valores de  $N_f$  diminuíram com o aumento da temperatura e seguiram a ordem  $AMR < AZR < VMR$ . Os percentuais de corante removidos a 30°C foram 44%, 70% e 80%, respectivamente.

Com o propósito de avaliar a cinética dos processos de interação dos corantes com escamas foram aplicados os modelos cinéticos de pseudo-primeira-ordem de Lagergren e pseudo-segunda-ordem de Ho e Mckay. Ao compararem-se os dados houve um melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda-ordem.

Os valores de energia referentes aos processos de interação dos corantes aniônicos AMR, VMR e AZR com as escamas, obtidos por calorimetria isotérmica, e os valores da quantidade de corante adsorvidos referentes a cada processo, determinados por espectrofotometria UV-VIS, foram aplicados ao modelo da regressão linear de Langmuir. O ajuste ao modelo indica que possivelmente os sítios de adsorção presentes no material são homogêneos.

Os parâmetros  $\Delta_{\text{mon}}H$ ,  $\Delta_{\text{mon}}G$  e  $\Delta_{\text{mon}}S$  foram calculados através do modelo de Langmuir. Os valores de  $\Delta_{\text{mon}}H$  para AZR, AMR e VMR foram -83,28 , -199,68 e -120,87 kJ mol<sup>-1</sup>, respectivamente, confirmando a natureza exotérmica dos processos de interação. Os valores negativos de  $\Delta_{\text{mon}}G$  mostraram a espontaneidade dos processos.

Os resultados encontrados dão forte evidência de que as escamas de peixe podem ser classificadas como um material adsorvente de baixo custo e de alto valor agregado, com propriedades específicas. Esta pesquisa é de grande relevância, pois, até o presente, não são encontrados trabalhos na literatura que utilizam escamas de peixes na remoção de corantes de efluentes.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] JAIN, R.; MATHUR, M.; SIKARWAR, S.; MITTAL, ALOK. Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments. *Journal of Environmental Management*, 85, p.956–964, 2007.
- [2] DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. *Química Nova*, 28, p. 433-437, 2005.
- [3] SOUZA, K. V.; ZAMORA, P. P.; ZAWADZKI, S. F. Imobilização de ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processos Fenton. *Química Nova*, 31, p. 1145-1149, 2008.
- [4] YUE, Q Y.; LI, Q.; GAO, B Y.; WANG, Y. Kinetics of adsorption of disperse dyes by polyepichlorohydrin-dimethylamine cationic polymer/bentonite. *Separation and Purification Technology*, 54, p.279–290, 2007.
- [5] FORGACSA, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment International*, 30, p.953– 971, 2004.
- [6] AKSU, Z.; DÖNMEZ, G. A comparative study on the biosorption characteristics of some yeasts for Remazol Blue reactive dye. *Chemosphere*, 50, p. 1075–1083, 2003.
- [7] CHAO, L.; ZHAOYANG, L.; AIMIN, L.; WEI, L.; ZHENMAO, J.; JINLONG, C.; QUANXING, Z. Adsorption of reactive dyes onto polymeric adsorbents: effect of pore structure and surface chemistry group of adsorbent on adsorptive properties. *Separation and Purification Technology*, 44, p. 115–120, 2005.
- [8] MESSINA, P. V.; SCHULZ, P.C. Adsorption of reactive dyes on titania–silica mesoporous materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 299, p. 305–320, 2006.

- [9] TAN, A. W.; AHMAD, A. L.; HAMEED, B. H. Enhancement of basic dye adsorption uptake from aqueous solutions using chemically modified oil palm shell activated carbon. *Colloids and Surfaces A*, 318, p. 88–961, 2008.
- [10] MORAIS, W. A.; FERNANDES, A. L. P.; DANTAS, T. N. C.; PEREIRA, M. R.; FONSECA, J. L. C. Sorption studies of a model anionic dye on crosslinked chitosan. *Colloids and Surfaces A*, 310, p.20–31, 2007.
- [11] WONG, Y. C.; SZETO, Y. S.; CHEUNG, W. H.; MCKAY, G. Adsorption of acid dyes on chitosan-equilibrium isotherm analyses. *Process Biochemistry*, 39, p. 693–702, 2004.
- [12] ROSA, S.; LARANJEIRA, M. C. M.; RIELA, H. G.; FÁVERE, V. T. Cross-linked quaternary chitosan as an adsorbent for the removal of the reactive dye from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 155, p.253–260, 2008.
- [13] AL-DEGS, Y. S.; EL-BARGHOUTHY, M. I.; EL-SHEIKH A. H.; WALKER, G.M. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and Pigments*, 77, p.16-23, 2008.
- [14] WANG, L.; WANG, A. Adsorption properties of congo red from aqueous solution onto N,O-carboxymethyl-chitosan. *Bioresource Technology*, 99, p.1403–1408, 2008.
- [15] WON, S. W.; WU, G.; MA, H.; LIU, Q., YAN, Y.; CUI, L.; CHENGFU, L.; YUN, YS. Adsorption performance and mechanism in binding of Reactive Red 4 by coke waste. *Journal of Hazardous Materials B*, 138, p.370–377, 2006.
- [16] DIZGE, N.; AYDINER, C.; DEMIRBAS, E.; KOBYA, M.; KARA, S. Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 150, p.737–746, 2008.
- [17] WU, C. H. Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials*, 144, p.93–100, 2007.
- [18] ALKAN, M.; DEMIRBAS, O.; DOGAN, M. Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 101, p.388–396, 2007.
- [19] PARIDA, S. K.; DASH, S.; PATEL, S.; MISHRA, B.K. Adsorption of organic molecules on silica surface. *Bioresource Technology*, 99, p.1503–1508, 2008.

- [20] ANNADURAI, G.; LING, L. Y.; LEE, J F. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 152, p.337–346, 2008.
- [21] DABROWSKI, A. Adsorption - from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93, p.135-224, 2001.
- [22] CRINI, G.; BADOT, P M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*, 33, p.399–447, 2008.
- [23] GIMBERT, F.; MORIN-CRINI, N.; RENAULT, F.; BADOT, P-M.; CRINI, G. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 157, p. 34–46, 2008.
- [24] ALLEN, S.J.; MCKAY, G.; PORTER, J.F. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280, p.322–333, 2004.
- [25] NGAH, W. S. W.; ENDUD, C. S.; MAYANAR, R. Removal of copper(II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads. *Reactive & Functional Polymers*, 50, p.181-190, 2002.
- [26] PONNUSAMI, V.; VIKRAM, S.; SRIVASTAVA, S.N. Guava (*Psidium guajava*) leaf powder: Novel adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 152, p.276–286, 2008.
- [27] HASAN, M.; AHMAD, A. L.; HAMEED, B. H. Adsorption of reactive dye onto cross-linked chitosan/oil palm ash composite beads. *Chemical Engineering Journal*, 136, p.164–172, 2008.
- [28] AROGUZ, A. Z.; GULEN, J.; EVERS, R.H. Adsorption of methylene blue from aqueous solution on pyrolyzed petrified sediment. *Bioresource Technology*, 99, p.1503–1508, 2008.
- [29] LOPES, E.C.N.; ANJOS, F.S.C.; VIEIRA, E.F.S.; CESTARI, A.R.; An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 263, p.542-547, 2003.

- [30] CHIOU, M.S.; LI, H.Y. Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads. *Chemosphere*, 50, p.1095–1105, 2003.
- [31] VIEIRA, E. F.; CESTARI, A. R.; SANTOS, E. B.; DIAS, F. S. Interaction of Ag(I), Hg(II) and Cu(II) with 1,2-ethanedithiol immobilized on chitosan: Thermochemical data from isothermal calorimetry. *Journal of Colloid and Interface Science*, 289, p. 42-47, 2005.
- [32] PAPAGEORGIOU, S. K. ; KATSAROS, F. K.; KOUVELOS, E. P.; NOLAN, J. W.; DEIT, H. L.; KANELLOPOULOS, N. K. Heavy metal sorption by calcium alginate beads from *Laminaria digitata*. *Journal of Hazardous Materials B*,137, p.1765–1772, 2006.
- [33] PRADO, A. G. S. Química verde, os desafios da química do novo milênio. *Química Nova*, 26, p. 738-744, 2003.
- [34] LENARDÃO, E. J. ; FREITAG, R. A.; DABDOUB, M. J.; BATISTA, A. C. F.; SILVEIRA, C. C. “Green chemistry” – os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. *Química Nova*, 26, p.123-129, 2003.
- [35] SILVA, F. M.; LACERDA, P. S. B.; JUNIOR, J. J. Desenvolvimento sustentável e química verde. *Química Nova*, 28, p.103-110, 2005.
- [36] NAVARRO, M.; SENA, V.L. M.; SRIVASTAVA, R. M.; NAVARRO, D. M. A. F. Atualizando a Química Orgânica Experimental da Licenciatura. *Química Nova*, 28, p. 1111-1115, 2005
- [37] HALADA, K. Progress of ecomaterials toward a sustainable society. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 7, p.209–216, 2003.
- [38] FERREIRA, O. P.; ALVES, O. L.; MACEDO, J. S.; GIMENEZ, I. F.; BARRETO, L. S. Ecomateriais: desenvolvimento e aplicação de materiais porosos funcionais para proteção ambiental. *Química Nova*, 30, p. 464-467, 2007.
- [39] NIE, Z.; ZUO, T. Ecomaterials research and development activities in China. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 7, p.217–223, 2003.
- [40] ANJOS, F. S. C.; VIEIRA, E. F. S.; CESTARI, A. R. Interaction of Indigo Carmine Dye with Chitosan Evaluated – by Adsorption and Thermochemical Data. *Journal of Colloid and Interface Science*, 253, p.243–246, 2002.
- [41] CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review *Bioresource Technology*, 97, p.1061–1085, 2006.

- [42] CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress Polymer Science*, 30, p. 38–70, 2005.
- [43] CESTARI, A. R.; BARRETO, L. S.; SANTOS, E. B.; VIEIRA, E. F. S. Caracterização de escamas do peixe Piau (*Leporinus elongatus*) e sua aplicação na remoção de Cu (II) de meio aquoso. *Química Nova*, 32, p.134-138, 2009.
- [44] STEPNOWSKI, P.; ÓLAFSSON, G.; HELGASON, H.; JASTORFF, B. Recovery of astaxanthin from seafood wastewater utilizing fish scales waste. *Chemosphere*, 54, p.413–417, 2004.
- [45] STEPNOWSKI, P.; OLAFSSON, G.; HELGASON, H.; JASTORFF, B. Preliminary study on chemical and physical principles of astaxanthin sorption to fish scales towards applicability in fisheries waste management. *Aquaculture*, 232, p.293-303, 2004.
- [46] ESPINOSA, J. F. V.; ESPARZA, M. H.; TREVIÑO, F. A .R. Adsorptive properties of fish scales of *Oreochromis Niloticus* (Mojarra Tilapia) for metallic ion removal from waste water. *Industry Engineering Chemical Research*, 40, p.3563-3569, 2001.
- [47] BASU, A.; RAHAMAN, M. S.; MUSTAFIZ, S.; ISLAM, M. R. Batch studies of lead adsorption from a multicomponent aqueous solution onto Atlantic cod fish scale (*Gadus morhua*) substrate. *Journal Environmental Engineering*, 6, p.455-462, 2007.
- [48] NADEEMA, R.; ANSARI, T. M.; KHALID, A. M. Fourier Transform Infrared Spectroscopic characterization and optimization of Pb(II) biosorption by fish(*Labeo rohita*) scales. *Journal of Hazardous Materials*, 156, p.64–73, 2008.
- [49] RAHAMAN, M.S.; BASU, A.; ISLAM, M.R. The removal of As(III) and As(V) from aqueous solutions by waste materials. *Bioresource Technology*, 99, p.2815–2823, 2008.
- [50] IKOMA, T.; KOBAYASHI, H.; TANAKA, J.; WALSH, D.; MANN, S. Microstruture, mechanical and biomimetic properties of fish scales from *Pagrus major*. *Journal of Structural Biology*, 142, p.327-333, 2003.
- [51] WANG, F.; LI, MS.; LU, YP.; QI, YX.; LIU, YX. Synthesis and microstructure of hydroxyapatite nanofibers synthesized at 37 °C. *Materials Chemistry and Physics*, 95, p.145–149, 2006.

- [52] FILHO, E. A.; ASSIS, C. M.; VERCIK, L. O.; GUASTALDI, A. C. Biomateriais: deposição de hidroxiapatita sobre superfície de Ti-CP modificada por aspensão térmica. *Química Nova*, 30, p.1229-1232, 2007.
- [53] SANTOS, M. L.; FLORENTINO, A. O.; SAEKI, M. J.; APARECIDA, A. H.; FOOK M. V. L.; GUASTALDI, A. Síntese de hidroxiapatita pelo método sol-gel utilizando precursores alternativos: nitrato de cálcio e ácido fosfórico. *Eclética Química*, 30, 2005.
- [54] LIN, K.; PAN, J.; CHEN, Y.; CHENG, R.; X. Study the adsorption of phenol from aqueous solution on hydroxyapatite nanopowders. *Journal of Hazardous Materials*, 161, p.231–240, 2009.
- [55] GINEBRA, M.P.; TRAYKOVA, T.; PLANELL, J.A. Calcium phosphate cements as bone drug delivery systems: A review. *Journal of Controlled Release*, 113, p.102–110, 2006.
- [56] VEGA, E. D.; NARDA, G. E.; FERRETTI F.H. Adsorption of citric acid from dilute aqueous solutions by hydroxyapatite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 268, p.37– 42, 2003.
- [57] RESENDE, N. S.; NELE, M.; SALIM, V. M. M. Effects of anion substitution on the acid properties of hydroxyapatite. *Thermochimica Acta*, 451, p.16–21, 2006.
- [58] ZHANG, F.; ZHOU, Z H.; YANGT, S P.; MAO, L H; CHEN, H M.; YU, X B. Hydrothermal synthesis of hydroxyapatite nanorods in the presence of anionic starburst dendrimer. *Materials Letters*, 59, p.1422– 1425, 2005.
- [59] MHAMMEDI, M.A.; ACHAK, M.; BAKASSE, M.; CHTAINI, A. Physico-chemical characterization of electrochemical deposit of  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  on copper surfaces. *Applied Surface Science*, 253, p.5925–5930, 2007.
- [60] FREITAS, J. S.; SALOMÃO, G. C.; GOMES, M. F. T. Remoção de íons metálicos de soluções aquosas, por apatitas sintéticas, usando o método de troca iônica em coluna. *Eclética Química*, 25, 2000.
- [61] MAVROPOULOS, E. A hidroxiapatita como removedora de chumbo. Dissertação de Mestrado, Fundação Oswaldo Cruz – Escola Nacional de Saúde Pública e Toxicológica, Rio de Janeiro, 1999.
- [62] RESENDE, N. S.; NELE, M.; SALIM, V.M.M. Effects of anion substitution on the acid properties of hydroxyapatite. *Thermochimica Acta*, 451, p.16–21 2006.

- [63] FILGUEIRAS, M.R.T.; MKHONTO, D.; LEEUW, N.H. Computer simulations of the adsorption of citric acid at hydroxyapatite surfaces. *Journal of Crystal Growth*, 294, p.60–68, 2006.
- [64] PEREIRA, M. F. R.; SOARES, S. F.; ÓRFÃO, J. J. M.; FIGUEIREDO, J. L. Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups. *Carbon*, 41, p. 811–821, 2003.
- [65] BINUPRIYA, A. R.; SATHISHKUMAR, M.; SWAMINATHAN, K.; KU, C. S.; YUN, S. E. Comparative studies on removal of Congo red by native and modified mycelial pellets of *Trametes versicolor* in various reactor modes. *Bioresource Technology*, 99, p.1080–1088, 2008.
- [66] CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. *Química Nova*, 29, p.983-989, 2006.
- [67] KIMURA, I. Y. ; J., A. C. G.; STOLBERG, J.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, p.51-57, 1999.
- [68] ARAUJO, F. V. F.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. *Química Nova*, 29, p.11-14, 2006.
- [69] AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N.; WALKER, G. M. Competitive adsorption of reactive dyes from solution: Equilibrium isotherm studies in single and multisolute systems. *Chemical Engineering Journal*, 128, p.163–167, 2007.
- [70] BOZIC, M.; KOKOL, V. Ecological alternatives to the reduction and oxidation processes in dyeing with vat and sulphur dyes. *Dyes and Pigments*, 76, p. 299-309, 2008.
- [71] NETPRADIT, S.; THIRAVETYAN, P.; TOWPRAYOON, S. Adsorption of three azo reactive dyes by metal hydroxide sludge: effect of temperature, pH, and electrolytes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 270, p.255–261, 2004.
- [72] CESTARI, A. R.; VIEIRA, E. F. S.; SANTOS, A. G. P.; MOTA, J. A.; ALMEIDA, V. P. Adsorption of anionic dyes on chitosan beads. The influence of

the chemical structures of dyes and temperature on the adsorption kinetics. *Colloids and Interface Science*, 280, p.380-386, 2004.

[73] GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V.B. Corantes têxteis. *Química Nova*, 23, p.71-78, 2000.

[74] FILHO, E. B. S.; ALVES, M. C. M.; MOTTA, M.; OLIVEIRA, E. H. C.; JUNIOR, W. B. Estudo sobre a utilização da lama vermelha para a remoção de corantes em efluentes têxteis. *Química Nova*, 31, p. 985-989, 2008

[75] ZOGG, A.; STOESSEL, F.; FISCHER, U.; HUNGERBÜHLER, K. Isothermal reaction calorimetry as a tool for kinetic analysis. *Thermochimica Acta*, 419, p.1–17, 2004.

[76] BOUCHEMAL, K. New challenges for pharmaceutical formulations and drug delivery systems characterization using isothermal titration calorimetry. *Drug Discovery Today*, 13, p.960-972, 2008.

[77] DAI, S.; TAM, K. C. Isothermal titration calorimetric studies of alkyl phenol ethoxylate surfactants in aqueous solutions. *Colloids and Surfaces A*, 229, p.157–168, 2003.

[78] FREIRE, E. Isothermal titration calorimetry: controlling binding forces in lead optimization. *Drug Discovery Today: Technologies*, 1, p.295-299, 2004.

[79] WILCOX, D. E. Isothermal titration calorimetry of metal ions binding to proteins: An overview of recent studies. *Inorganica Chimica Acta*, 361, p. 857–867, 2008.

[80] GUERRA, D. L.; VIANA, R. R.; AIROLDI, C. Adsorption of thorium cation on modified clays MTTZ derivative. *Journal of Hazardous Materials*, 168, p.1504–1511, 2009.

[81] FONSECA, M. G.; SIMONI, J. A.; AIROLDI, C. Some thermodynamic data about amino chrysotile derivatives with nickel and cobalt cation interactions in aqueous solution. *Thermochimica Acta*, 369, p. 17-24, 2001.

[82] DENOYEL, R. Microcalorimetry and ellipsometry in surfactant adsorption studies. *Colloids and Surfaces A*, 205, p.61–71, 2002.

[83] WADSO, I. Needs for standards in isothermal microcalorimetry *Thermochimica Acta*, 347, p.73-77, 2000.

[84] WADSO, I. Isothermal microcalorimetry for the characterization of interactions between drugs and biological materials. *Thermochimica Acta*, 267, p.45-59, 1995.

- [85] VIEIRA, E.F.S.; CESTARI, A. R.; OLIVEIRA, C. S.; LIMA, P. S. ; ALMEIDA, L. E. Thermodynamics of pyrimethamine and sulfadiazine binding to a chitosan derivative. *Thermochimica Acta*, 459, p. 9–11, 2007.
- [86] MACEDO, J. S.; JÚNIOR, N. B. C.; ALMEIDA, L. E.; VIEIRA, E. F. S.; CESTARI, A. R.; GIMENEZ, I. F.; CARREÑO, N. L. V.; BARRETO, L. S. Kinetic and calorimetric study of the adsorption of dyes on mesoporous activated carbon prepared from coconut coir dust. *Journal of Colloid and Interface Science*, 298, p.515–522, 2006.
- [87] GROSMARE, L.; CHORRO, M.; CHORRO, C.; PARTYKA, S. Influence of the Chemical Surface State of Silica on Adsorption Process of Conventional Cationic and Gemini Surfactants: Thermodynamic Investigations. *Journal of Colloid and Interface Science*, 242, p.395–403, 2001.
- [88] LIRA, R. A.; MINIM, L. A.; BONOMO, R. C.F.; MINIM, V. P.R. ; SILVA, L. H.M.; SILVA, M. C.H. Microcalorimetric study of adsorption of glycomacropptide on anion-exchange chromatography adsorbent. *Journal of Chromatography A*, 1216, p.4440–4444, 2009.
- [89] SANTOS, S.C.R.; VILAR, V.J.P.; BOAVENTURA, R.A.R. Waste metal hydroxide sludge as adsorbent for a reactive dye. *Journal of Hazardous Materials*, 153, p.999–1008, 2008.
- [90] TORRES, J. D. Nanosílica modificada com ácido carboxílico para liberação controlada de herbicidas. Dissertação de mestrado, Instituto de Química, Universidade de Brasília, 2007.
- [91] PERTUSATTI, J. Aspectos físico-químicos da protonação e desprotonação da superfície do ácido húmico. Dissertação de mestrado, Instituto de Química, Universidade de Brasília, 2007.
- [92] ORTEGA, F. S.; PANDOLFELLI, V. C.; RODRIGUES, J. A.; SOUZA, D. P. F. Aspectos da reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas. Parte III: mecanismo de estabilização eletroestérica de suspensões com alumina. *Cerâmica*, 43, p. 112-118, 1997.
- [93] GUEDES, C. D.; PEREIRA, J. G.; LENA, J.C.; PAIVA, J. F.; LIMA, R.M.F. Coagulação/floculação de suspensões ricas em óxidos de ferro por sulfato de alumínio. *Química Nova*, 27, p.715-719, 2004.

- [94] GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, ALVES, L. C.; GUERREIRO, M. C. Nióbia magnética como adsorvente de contaminantes orgânicos em meio aquoso: efeito da temperatura e do pH. *Química Nova*, 31, p.518-522, 2008.
- [95] E'GUES, M. A. M.; PAULA, M.; GOISSIS, G. Compósito de colágeno com silicato e hidroxiapatita como material para endodontia: preparação e caracterização. *Revista Odonto Ciência*, 23, p.134-140, 2008.
- [96] SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, Rio de Janeiro, LTC, 6ª edição, 2000, p. 68-94.
- [97] BIGI, A.; BURGHAMMER, M.; FALCONI, R.; KOCK, M. H. J.; PANZAVOLTA, S.; RIEKEL, C. Twisted plywood pattern of collagen fibrils in teleost scales: an X-ray diffraction investigation. *Journal of Structural Biology*, 136, p.137-143, 2001.
- [98] SABURO, S.; YUKARI, K.; TOMOAKI, H. Adsorption mechanism of organic sulfonated compound, Ponceau R, to hydroxyapatite in an aqueous phase - effect of sodium chloride on the adsorption amount. *Phosphorus Research Bulletin*, 17, p.113-118, 2004.
- [99] SABURO, S.; YUKARI, K.; MAKIKO, F.; MASASHI, H.; TOMOAKI, H. Mechanisms of the adsorption of organic sulfonated compounds by hydroxyapatite in an aqueous phase - Effects of number of sulfonate groups, lateral interaction and complex formation between the adsorbates on the surface. *Phosphorus Research Bulletin*, 16, p.55-64, 2003.
- [100] LÓPEZ-MACIPE, A.; GÓMEZ-MORALES, J.; RODRIGUEZ-CLEMENTE, R. The role of pH in the adsorption of citrate ions on hydroxyapatite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 200, p.114–120, 1998.
- [101] MONTEIL-RIVERA, F.; FEDOROFF, M.; JEANJEAN, J.; MINEL, L.; BARTHES, M. G.; DUMONCEAU, J. Sorption of Selenite ( $\text{SeO}_3^{-2}$ ) on Hydroxyapatite: An Exchange Process. *Journal of Colloid and Interface Science*, 221, p.291–300, 2000.
- [102] SKOOG, D. A; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. Princípios de Análise Instrumental. Porto Alegre, Bookman, 5º edição, p.257-258, 2002.
- [103] KANNAN, S.; REBELO, A.; FERREIRA, J.M.F. Novel synthesis and structural characterization of fluorine and chlorine co-substituted hydroxyapatites. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 100, p.1692–1697, 2006.

- [104] CHEUNG, C. W.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Removal of Cu(II) and Zn(II) ions by sorption onto bone char using batch agitation. *Langmuir*, 18, p.655, 2002.
- [105] SANTOS, S. C. R.; BOAVENTURA, R. A. R. Adsorption modelling of textile dyes by sepiolite. *Applied Clay Science*, 42, p.137–145, 2008.
- [106] FERRERO, F. Dye removal by low cost adsorbents: Hazelnut shells in comparison with wood sawdust. *Journal of Hazardous Materials*, 142, p.144–152, 2007.
- [107] ÇIÇEK, F.; ÖZER, D.; ÖZER, A.; ÖZER, A. Low cost removal of reactive dyes using wheat bran. *Journal of Hazardous Materials*, 146, p. 408–416, 2007.
- [108] MITTAL, A.; GUPTA, V. K.; MALVIYA, A.; MITTAL, J. Process development for the batch and bulk removal and recovery of a hazardous, water-soluble azo dye (Metanil Yellow) by adsorption over waste materials (Bottom Ash and De-Oiled Soya). *Journal of Hazardous Materials*, 151, p.821–832, 2008.
- [109] TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L.; HAMEED, B. H. Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies. *Desalination*, 225, p.13–28, 2008.
- [110] FUJIWARA, K.; RAMESH, A.; MAKI, T.; HASEGAWA, H.; UEDA, K. Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto L-lysine modified crosslinked chitosan resin. *Journal of Hazardous Materials*, 146, p. 39–50, 2007.
- [111] CESTARI, A. R.; VIEIRA, E. F.S.; VIEIRA, G. S.; ALMEIDA, L.E. Aggregation and adsorption of reactive dyes in the presence of an anionic surfactant on mesoporous aminopropyl silica. *Journal of Colloid and Interface Science*, 309, p.402–411, 2007.
- [112] SEPTHUM, C.; RATTANAPHANI, S.; BREMNER, J.B.; RATTANAPHANI, V. An adsorption study of Al(III) ions onto chitosan. *Journal of Hazardous Materials*, 148, p.185–191, 2007.
- [113] SANTOS, E. A.; PAGANO, R. L.; SIMONI, J. A.; AIROLDI, C.; CESTARI, A. R.; VIEIRA, E. F.S. The influence of the counter ion competition and nature of solvent on the adsorption of mercury halides on SH-modified silica gel. *Colloids and Surfaces*, 201, p.275–282, 2002.

- [114] SCOTT, M. J.; JONES, M. N. The interaction of phospholipid liposomes with zinc citrate particles: a microcalorimetric investigation. *Colloids and Surfaces A*, 182, p.247–256, 2001.
- [115] ATKINS, P. W. Físico-Química, Rio de Janeiro, LTC, 6ª edição, v. 3, 1999, p. 176-177.
- [116] DEMIR, H.; TOP, A.; BALKÖSE, D.; ÜLKÜ, S. Dye adsorption behavior of *Luffa cylindrica* fibers. *Journal of Hazardous Materials*, 153, p.389–394, 2008.
- [117] LAZARIN, A. M.; AIROLDI, C. Thermochemistry of intercalation of n-alkylmonoamines into lamellar hydrated barium phenylarsonate. *Thermochimica Acta*, v. 454, p.43-49, 2007.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)