

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Programa de Pós-Graduação em Química



Dissertação

**Estudos do Uso da Goma Xantana para Adsorção do
Corante Azul de Metileno**

Marta de Oliveira Barbosa

Pelotas, fevereiro de 2014

Marta de Oliveira Barbosa

**Estudos do Uso da Goma Xantana para Adsorção do Corante
Azul de Metileno**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal de Pelotas, como
requisito parcial à obtenção do título de
Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Mariana Antunes Vieira

Co-Orientador: Prof. Dr. Hueder Paulo Moisés de Oliveira

Pelotas, fevereiro de 2014

A banca examinadora, abaixo assinada, APROVA a Dissertação de Mestrado intitulada **“Estudos do Uso da Goma Xantana para Adsorção do Corante Azul de Metileno”**, de autoria de Marta de Oliveira Barbosa.

Banca examinadora:

.....
Profa. Dra. Mariana Antunes Vieira (Orientadora)

.....
Profa. Dra. Daiane Dias (FURG)

.....
Profa. Dra. Daniela Bianchini (UFPel)

Universidade Federal de Pelotas / Sistemas de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

B238e Barbosa, Marta de Oliveira

Estudos do uso da goma xantana para adsorção do corante azul de metileno / Marta de Oliveira Barbosa ; Orientadora Mariana Antunes Vieira; Co-orientador Hueder Paulo Moisés de Oliveira - Pelotas, 2014.

78 f. : il.

Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos. Universidade Federal de Pelotas. Pelotas, 2014.

Elaborada por Gabriela Machado Lopes – CRB-10/1842

*“Tudo é do Pai, Toda a hora e toda a glória
É Dele a vitória alcançada em minha vida...”*

Pe. Fabio de Melo

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela minha vida e por me dar força e poder ter chegado onde cheguei. Por me dar saúde e discernimento.

Agradeço a minha família, minha mãe Rosa por me dar carinho e pelo apoio incondicional ao longo dos anos. E por me mostrar como não se abalar diante das dificuldades da vida, és um exemplo de força e superação. Te amo mãe e obrigada por tudo. Meu pai Delamar que apesar de não acompanhar esse momento da minha vida sempre me proporcionou o estudo.

Aos meus irmãos Marília e Vinícius que sempre estiveram do meu lado me dando apoio e carinho necessário. Amo vocês.

Ao meu namorado e amigo Edson por me acompanhar ao longo dessa caminhada e, mesmo sem entender quase nada do meu trabalho me apoiou, me deu carinho, nos momentos de desespero esteve ao meu lado e sempre me incentivou a não desistir. Te amo muito meu amor.

À minha orientadora prof. Drª Mariana Vieira que meu deu oportunidade e acreditou em mim. Obrigada pelo crescimento profissional e acadêmico obtido.

Ao meu co-orientador, prof. Dr. Hueder Oliveira, pela paciência e dedicação oferecida ao meu trabalho e pelas grandes considerações atribuídas.

Aos amigos Eliézer, Camila Pereira, Alexander e Rodrigo pela amizade conquistada, sei que continuará para além mestrado. Sem vocês não teria conseguido chegar até aqui.

Às amigas de todas as horas, Michele, Camila Santos, Manoela e Aline Kath. Vocês são especiais e obrigada pela amizade. Adoro vocês. Helen Oliveira que entramos juntas no mestrado e superamos as dificuldades com muito estudo e sempre tentando me ajudar de alguma maneira. Obrigada pelo carinho.

Aos colegas do grupo Labmequi, Camila Oliz, Eliete, Marcelo, Caroline, Meibel, Eliane, Ane, Aline Medina, Aline Almeida, Richard e Mariana Antunes pelas trocas de experiências, pela conversas e convivência durante esses dois anos. À Ana Clara que por pouco tempo foi “minha” IC e contribuiu para este trabalho. Meu muito obrigada.

Ao pessoal do laboratório Lasir, Luiza, Lara Montenegro e Sandra pela grande ajuda ao longo do meu trabalho.

Às profas. Daniela Bianchini e Aline Joana dos Santos, pela ajuda concedida e por permitir a utilização dos equipamentos.

Ao prof. Dr. Anderson Ribeiro por permitir a utilização do espaço no laboratório e pelas ajudas prestadas.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida.

À todos de que certa forma contribuíram para este trabalho o meu muito obrigada.

RESUMO

BARBOSA, Marta de O. Estudos do Uso da Goma Xantana para Adsorção do Corante Azul de Metileno. 2014. 62f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

O processo de adsorção é uma das técnicas mais eficazes para a remoção de corantes de águas residuais de indústrias e os biopolímeros têm sido utilizados para este fim. Neste trabalho, a goma xantana (*Xanthomonas campestris*) um importante polissacarídeo muito utilizado na indústria de alimentos, foi avaliada como um potencial adsorvente para a remoção do corante azul de metileno em solução aquosa. A goma xantana foi caracterizada pelas técnicas de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e por análise termogravimétrica (TGA). Parâmetros como efeito do pH, concentração de adsorvente e de corante azul de metileno e propriedades termodinâmicas foram estudados. O estudo foi realizado em batelada e os dados experimentais foram ajustados nas isotermas de Langmuir, Freundlich e de Dubinin e Radushkevich. O modelo matemático que melhor se ajustou aos resultados obtidos foi a da isoterma de Dubinin e Radushkevich, que apresentou valores de coeficiente de correlação linear (R^2) variando de 0,89984 e 0,92842 e permitiu concluir que o perfil de adsorção ocorre entre um adsorvato forte (azul de metileno) e um adsorvente fraco (goma xantana). O percentual de remoção (R%) foi de 90,41% para o corante azul de metileno, quando soluções ajustadas em pH 10,0 foram utilizadas, confirmando desta forma que essa é a melhor condição para o processo de adsorção. O estudo termodinâmico revelou que o processo é espontâneo devido a valores negativos de energia livre (ΔG) e exotérmico, devido aos valores negativos encontrados para a entalpia (ΔH). Através de análises das micrografias obtidas com o microscópio óptico foi possível visualizar o estado de cristal líquido da goma xantana, devido as suas propriedades reológicas, como a elevada viscosidade. Os resultados obtidos mostram que a goma xantana pode ser usada como um adsorvente promissor para remoção do corante azul metileno em meio aquoso.

Palavras-chaves: Adsorção; Azul de Metileno; Goma Xantana; Isoterma.

ABSTRACT

BARBOSA, Marta de O. STUDIES OF THE USE OF XANTHAN GUM AS ADSORBENT TO REMOVE THE METHYLENE BLUE DYE FROM AQUEOUS SOLUTIONS. 2014. 62f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

The adsorption process is one of the most effective techniques for removing dyes from waste water from industries and the biopolymers have been used in order to be used for this purpose. In this study, the xanthan gum (*Xanthomonas campestris*), an important polysaccharide widely used in the food industry, was evaluated as a potential adsorbent for removal of methylene blue dye in aqueous solution. The xanthan gum was characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and thermogravimetric analysis (TGA). Parameters such as the effect of pH, the concentration of adsorbent and methylene blue dye and the thermodynamic properties were studied. The study was conducted in batch mode and the experimental data were fitted in Langmuir, Freundlich and Dubinin and Radushkevich isotherms. The mathematical model that best fitted the best results was the Dubinin and Radushkevich isotherm, which showed values of linear correlation coefficient (R^2) ranging from 0.89984 and 0.92842 and concluded that the profile of adsorption occurs between a strong adsorbate (methylene blue) and a weak adsorbent (xanthan gum). The removal percentage (R%) was 90.41% for the dye methylene blue, when adjusted in pH 10.0 solutions were used, thus confirming that this is the best condition for the adsorption process. The thermodynamic study revealed that the process is spontaneous due to negative values of free energy (ΔG) and the process is exothermic due to negative values for the enthalpy (ΔH). Through analysis of micrographs obtained with the optical microscope was possible to visualize the state of the liquid crystal xanthan gum, due to its rheological properties, such as high viscosity. The results show that xanthan gum can be used as a promising adsorbent for removal of methylene blue in aqueous medium.

Keywords: Adsorption, Methylene Blue, Xanthan Gum; isotherms.

Lista de Figuras

Figura 1 – Fórmula estrutural do corante Azul de Metileno	6
Figura 2 - Estrutura da goma xantana	7
Figura 3 – Isotermas de adsorção conforme a IUPAC	12
Figura 4 – Nova classificação das isoterma.....	13
Figura 5- Atenuação de um feixe de radiação por uma solução absorvente.....	16
Figura 6 – Sistema utilizado para o processo de adsorção.....	22
Figura 7 – Razão monômero/dímero em função da concentração de goma xantana com ajuste a pH 2,0.....	26
Figura 8 – Espectros de absorção no UV-Vis para o corante AM nas concentrações de (A): 6 mg L ⁻¹ ; (B): 12 mg L ⁻¹ ; (C): 20 mg L ⁻¹ e (D): 25 mg L ⁻¹ para o pH 2,0 na presença de goma xantana.	27
Figura 9 – Razão monômero/dímero em função da concentração de goma xantana com ajuste a pH 7,0.....	28
Figura 10 – Espectros de absorção no UV-Vis para o corante AM nas concentrações de (A): 6 mg L ⁻¹ ; (B): 12 mg L ⁻¹ ; (C): 20 mg L ⁻¹ e (D): 25 mg L ⁻¹ para o pH 7,0 na presença de goma xantana.	29
Figura 11 – Razão monômero/dímero em função da concentração de goma xantana com ajuste a pH 10,0.....	30
Figura 12 – Espectros de absorção no UV-Vis para o corante AM nas concentrações de (A): 6 mg L ⁻¹ ; (B): 12 mg L ⁻¹ ; (C): 20 mg L ⁻¹ e (D): 25 mg L ⁻¹ para o pH 10,0 na presença de goma xantana.	31
Figura 14 – Isotermas de adsorção obtidas pelo modelo de Langmuir. Concentrações de AM (A): 6 mg L ⁻¹ ; (B): 12 mg L ⁻¹ ; (C): 20 mg L ⁻¹ ; (D): 25 mg L ⁻¹ para o pH 2,0.....	36
Figura 15 – Isotermas de adsorção obtidas pelo modelo de Freundlich. Concentrações de AM (A): 6 mg L ⁻¹ ; (B): 12 mg L ⁻¹ ; (C): 20 mg L ⁻¹ ; (D): 25 mg L ⁻¹ para o pH 2,0.....	37
Figura 16 – Isotermas de adsorção obtidas pelo modelo de Dubinin e Radushkevic. Concentrações de AM (A): 6 mg L ⁻¹ ; (B): 12 mg L ⁻¹ ; (C): 20 mg L ⁻¹ ; (D): 25 mg L ⁻¹ para o pH 2,0.....	38

Figura 17 – Isotermas de adsorção obtidas pelo modelo de Langmuir. Concentrações de AM (A): 6 mg L ⁻¹ ; (B): 12 mg L ⁻¹ ; (C): 20 mg L ⁻¹ ; (D): 25 mg L ⁻¹ para o pH 7,0.....	39
Figura 18 – Isotermas de adsorção obtidas pelo modelo de Freundlich Concentrações de AM (A): 6 mg L ⁻¹ ; (B): 12 mg L ⁻¹ ; (C): 20 mg L ⁻¹ ; (D): 25 mg L ⁻¹ para o pH 7,0.....	40
Figura 19 – Isotermas de adsorção obtidas pelo modelo de Dubinin e Radushkevich. Concentrações de AM (A): 6 mg L ⁻¹ ; (B): 12 mg L ⁻¹ ; (C): 20 mg L ⁻¹ ; (D): 25 mg L ⁻¹ para o pH 7,0.....	41
Figura 20 – Isotermas de adsorção obtidas pelo modelo de Langmuir Concentrações de AM (A): 6 mg L ⁻¹ ; (B): 12 mg L ⁻¹ ; (C): 20 mg L ⁻¹ ; (D): 25 mg L ⁻¹ para o pH 10,0.....	42
Figura 21 – Isotermas de adsorção obtidas pelo modelo de Freundlich Concentrações de AM (A): 6 mg L ⁻¹ ; (B): 12 mg L ⁻¹ ; (C): 20 mg L ⁻¹ ; (D): 25 mg L ⁻¹ para o pH 10,0.....	43
Figura 22 – Isotermas de adsorção obtidas pelo modelo de Dubinin e Radushkevich. Concentrações de AM (A): 6 mg L ⁻¹ ; (B): 12 mg L ⁻¹ ; (C): 20 mg L ⁻¹ ; (D): 25 mg L ⁻¹ para o pH 10,0.....	44
Figura 13 - Curva de TGA da goma xantana sólida e da goma xantana + AM seco.....	45
Figura 23 - Espectro de FT-IR da goma xantana na forma sólida.....	47
Figura 24 - Espectro de FT-IR do corante AM sólido.	47
Figura 25 - Espectros de ATR do corante AM em solução.....	48
Figura 26 - Espectros de ATR da goma xantana e da goma xantana + AM.....	49
Figura 27 – Gráfico $\ln C$ versus $1/K$, (A): para o pH 2,0; (B): para o pH 7,0; (C) para o pH 10,0.....	51
Figura 28 – Imagem do sistema goma xantana/água (A) com e (B) sem luz polarizada.....	54

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Resultados de capacidade de adsorção (q_e) e percentual de remoção (%R) para uma solução contendo 6 mg L⁻¹ de azul de metileno em pH 2,0.....	33
Tabela 2 – Resultados de capacidade de adsorção (q_e) e percentual de remoção (%R) obtidos para uma solução contendo 6 mg L⁻¹ de azul de metileno em pH 7,0	34
Tabela 3 – Resultados de capacidade de adsorção (q_e) e percentual de remoção (%R) obtidos para uma solução contendo 6 mg L⁻¹ de azul de metileno em pH 10,0.....	35
Tabela 4 - Resultados para os valores de entalpia (ΔH), energia livre (ΔG) e para a entropia (ΔS) para o pH 2,0. K= 2,496	52
Tabela 5 - Resultados para os valores de entalpia (ΔH), energia livre (ΔG) e para a entropia (ΔS) para o pH 7,0. K= 4,132	52
Tabela 6 - Resultados para os valores de entalpia (ΔH), energia livre (ΔG) e para a entropia (ΔS) para o pH 10,0. K= 4,156	53

Lista de Abreviaturas e Siglas

AM - Azul de metileno

UV-Vis – Ultravioleta e região do visível

C_0 – Concentração inicial de corante (mg L⁻¹)

C_e – Concentração de adsorvato no equilíbrio (mg L⁻¹)

q_e – Capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g⁻¹)

q_m – Máxima capacidade de adsorção na monocamada (mg g⁻¹)

K_L – Constante de Langmuir (L mg⁻¹)

K_F – Constante de Freundlich ((mg g⁻¹) (Lmg⁻¹)^{1/n})

$1/n$ – Fator de heterogeneidade

q_s – Constante de Dubinin e Radushkevich (mg g⁻¹)

B – Função de energia livre média (mol² KL⁻²)

R – Constante universal dos gases (8,314 J K⁻¹ mol⁻¹)

T – Temperatura (K)

ppm – Parte por milhão (mg L⁻¹)

m – Massa de adsorvente (g)

V – Volume da solução (L)

%R – Percentual de remoção do corante

λ – Comprimento de onda (nm)

R^2 – Coeficiente de correlação linear

ln – Logaritmo Neperiano

FT-IR – Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier

TGA – Análise termogravimétrica

ν - Estiramento

δ – Deformação

ATR – Refletância Total Atenuada

ΔH – Entalpia

ΔS – Entropia

ΔG – Energia livre

Sumário

Agradecimentos.....	i
Resumo.....	ii
Abstract.....	iii
Lista de Figura	iv
Lista de Tabelas.....	v
Lista de Abreviaturas e Siglas.....	vi
Introdução	1
Justificativa	3
1. Revisão Bibliográfica	4
1.1 Corantes e o meio ambiente	4
1.2 Corante Azul de Metileno (AM)	5
1.3 Goma Xantana.....	6
1.4 Processo de Adsorção e Adsorventes	9
1.4.1 Tipos de adsorção	9
1.4.2 Isotermas de Adsorção	11
1.4.2.1 Isoterma de Langmuir.....	13
1.4.2.2 Isoterma de Freundlich.....	14
1.4.2.3 Isoterma de Dubinin e Radushkevich.....	14
1.5 Espectroscopia de absorção molecular UV/Visível.....	15
1.6 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)	17
1.7 Análise termogravimétrica (TGA)	18
2. Objetivos	19
2.1 Objetivo geral.....	19
2.2 Objetivos Específicos.....	19
3. Parte Experimental	20
3.1 Instrumentação	20
3.1.1 Espectroscopia de absorção molecular ultravioleta visível (UV-Vis).....	20

3.1.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)	20
3.1.2.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) com refletância total atenuada (ATR)	20
3.1.3 Análise termogravimétrica (TGA)	21
3.2 Materiais e Reagentes	21
3.3 Metodologia.....	22
3.3.1 Estudos de Adsorção	22
3.3.2 Análise termodinâmica de interação entre o corante AM e a goma xantana	23
4. Resultados e Discussão.....	25
4.1 Propriedades físicas da goma xantana	25
4.2 Estudos de adsorção do corante AM na goma xantana	32
4.3 Caracterização da goma xantana através da análise termogravimétrica (TGA)	45
4.4 Caracterização da goma xantana através da análise de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)	46
4.5 Propriedades Termodinâmicas	50
4.6 Caracterização da goma xantana por imagens do microscópio óptico	53
Conclusões	Erro! Indicador não definido.
Perspectivas Futuras.....	56
Referências	57

Introdução

Sabe-se que nos dias atuais a água é fonte de vida e energia e que milhões de pessoas, em todo o mundo, sofrem com a sua escassez. Dentro deste contexto, a expansão populacional, o ritmo acelerado de industrialização e a urbanização não planejada, contribuem para a poluição dos recursos hídricos e dos solos. Cabe salientar que a principal fonte de poluição das águas doces é a descarga de resíduos industriais e residenciais sem tratamento. Diante deste cenário, a escassez de água doce no mundo é algo que acarretará prejuízos às futuras gerações.

A atividade industrial contamina as águas através do despejo de seus efluentes que não são adequadamente tratados nos rios e lagos. Dentre os potenciais contaminantes presentes estão os metais tóxicos, os detergentes, desinfetantes, derivados de petróleos e os corantes. A presença de corantes é indesejável, pois mesmo em baixas concentrações são visivelmente notados devido a sua cor.

O azul de metileno (AM) é um corante orgânico fenotiazínico descoberto por Heinrich Caro em 1876, que inicialmente ganhou prestígio como corante citológico e como indicador de óxido-redução (Scotti et al, 2006). É bastante empregado na produção de papel e no tingimento de tecidos, devido ao seu baixo custo e disponibilidade.

Diversos tipos de tratamentos de efluentes podem ser utilizados para remoção de corantes em efluentes, como por exemplo, coagulação, floculação, degradação eletroquímica, filtração por membranas e processo de adsorção. Dentre estes, a adsorção é considerada o processo mais eficiente e mais simples. Durante o processo de adsorção, os corantes são transferidos do efluente aquoso para uma fase sólida, o adsorvente, que provoca uma diminuição do corante no efluente a uma quantidade mínima retida num sólido. Subsequentemente, o adsorvente pode ser regenerado ou ainda mantido em um lugar sem contato com o meio ambiente (Dermibas, 2009).

Vários adsorventes têm sido utilizados na adsorção de poluentes em águas. Dentre estes se destacam os materiais celulósicos, óxidos inorgânicos, silicatos, carvão ativado e adsorventes verdes como casca de romanzeiro, semente de mamão formosa e casca de pinhão carbonizada, entre outros.

Neste estudo, foi proposto o uso de um biopolímero, a goma xantana, como adsorvente do corante AM em solução aquosa. O processo de adsorção foi realizado a temperatura ambiente e em batelada.

A goma xantana é um polissacarídeo aniónico de alta massa molecular, produzido por espécies de bactérias do gênero *Xanthomonas* e sua produção, comercialização e utilização como espessante e estabilizante tornou-se crescente com o passar dos anos (Borges e Vendruscolo, 2008). Do volume total de xantana produzida no mundo, 65% é utilizado na indústria de alimentos, 15% na indústria de petróleo e em torno de 20% em aplicações diversas. A demanda vem aumentando e estima-se um crescimento anual de 5-10%. Ela encontra-se entre o seletivo grupo de biopolímeros produzidos comercialmente em grande escala (Rosalam e England, 2006).

Justificativa

Sabendo dos malefícios causados pela presença de corantes em águas torna-se de grande importância a remoção desses compostos dos efluentes líquidos antes de atingirem o seu destino final, ou seja, os mananciais hídricos que muitas vezes são usados para o abastecimento de uma grande população. Faz-se então necessário a utilização de tratamentos de efluentes eficientes e com baixo custo operacional, para que possam garantir um meio ambiente adequado e sustentável.

Os estudos envolvendo o processo de adsorção se tornaram uma operação de uso crescente pela indústria, por este ser considerado adequado para separação de substâncias poluentes como os corantes nos efluentes. O material que apresenta maior capacidade de adsorção, e é considerado um dos mais eficientes e amplamente utilizado para o devido fim, é o carvão ativado. No entanto, quando empregado em grande escala, o seu uso torna-se inviável por questões econômicas. Atualmente, busca-se pesquisar meios alternativos que obtenham os mesmos resultados e eficiência similar ou mesmo superior ao carvão ativado.

Frente ao que foi exposto, o presente trabalho propõe estudos para viabilizar a utilização da goma xantana como adsorvente para a remoção do corante AM em solução aquosa. Dessa forma, o trabalho busca apresentar uma ideia inovadora para a remoção desse corante de soluções aquosas, uma vez que até o presente momento, é difícil encontrar relatos na literatura científica mundial do uso deste biopolímero para este fim.

1. Revisão Bibliográfica

1.1 Corantes e o meio ambiente

O uso de corantes pela humanidade remete à Idade Antiga, existindo relatos de hábitos de colorir tecidos no Egito há cerca de 3200 anos antes de Cristo (a. c.) e na Índia, há 2000 anos a. c. Nessa época os corantes naturais que eram provenientes principalmente de plantas, predominavam e os processos de tingimento eram bastante rudimentares (Bechtold et al, 2003).

Os corantes são um dos materiais mais perigosos em efluentes industriais, pois podem causar graves problemas de saúde em seres humanos, uma vez que eles apresentam alta biotoxicidade e potenciais efeitos mutagênicos e cancerígenos. São considerados os compostos orgânicos particularmente mais perigosos para o meio ambiente. (Lunhong et al, 2011; Dermibas, 2009).

A disponibilidade comercial dos corantes é vasta e sua tecnologia moderna no tingimento consiste em várias etapas que são escolhidas de acordo com a natureza da fibra têxtil, característica estrutural, classificação e disponibilidade do corante para aplicação, propriedades de fixação compatíveis com o destino do material a ser tingido, considerações econômicas e muitas outras (Guaratini, 2000).

A indústria têxtil, além de ser uma das maiores produtoras de efluentes coloridos, caracteriza-se pelo alto consumo de água. As águas das operações de enxagues e tinturas contêm grandes quantidades de corantes que não se fixam às fibras, produzindo desta forma, efluentes com intensa coloração. A cor, a estabilidade e a natureza não biodegradável dos corantes representam sérios problemas para o meio ambiente (Faria, 2004). Cada vez mais corantes sintéticos são usados pelas indústrias têxteis na linha de produção devido a sua boa fixação e resistência a biodegradabilidade (Saeed, 2010). Este fato torna difícil o tratamento dos efluentes desse setor, necessitando assim, de uma combinação de vários métodos subsequentes para que ocorra o tratamento adequado, e esse efluente se enquadre dentro das leis vigentes para descarte e reuso (Mezohegyi et al, 2012).

Devido às exigências do mercado consumidor em relação à diversidade de cores e tonalidades, resistência da cor à exposição à luz, lavagem, transpiração,

entre outros fatores, estima-se que cerca de 10.000 tipos de corantes são produzidos em escala industrial, sendo cerca de 30% destes disponíveis para a indústria têxtil (Guaratini, 2000).

Devido às baixas taxas de fixação ao longo do processamento, uma grande parcela destes corantes é descartada nos efluentes industriais. Cerca de 50.000 toneladas de corantes são descarregados a partir de matéria têxtil, curtumes, indústria farmacêutica, alimentos embalados, papel e celulose, tintas, plásticos, petróleos, galvanoplastia e indústrias de cosméticos para o meio ambiente em todo o mundo. A remoção destes corantes dos efluentes é ambientalmente importante, pois são considerados altamente tóxicos para a vida aquática, afetando processos simbóticos, reduzindo a capacidade de reoxigenação da água, dificultando a passagem de luz solar e, consequentemente, reduzindo a atividade fotossintética (Dotto et al, 2011; Mirmohseni et al, 2012; Bhatnagar, 2010).

A descarga de efluentes contendo corantes em córregos de rios também é facilmente notada, porque os corantes são altamente visíveis. Não só por prejudicar a natureza estética do ambiente, mas por eles serem geralmente tóxicos para a vida aquática (Almeida et.al, 2009).

1.2 Corante Azul de Metileno (AM)

O azul de metileno (AM) é um corante importante por ser muito usado para propósitos de impressão, na indústria têxtil e na medicina (Yenisoy-Karakas et al, 2004). É barato e não tóxico, que tem forte absorção de banda larga da luz vermelha (550-700 nm, máximo de 664 nm) (Wagner et al, 2011).

Embora não seja fortemente venenoso em baixas concentrações, o AM pode causar vários efeitos prejudiciais à saúde humana quando ingeridos em altas concentrações. Observam-se períodos rápidos de dificuldade de respiração por inalação, enquanto a ingestão pela boca produz uma sensação de queima e provoca náuseas, vômito, diarreia e gastrite. A ingestão de altas doses provocará dores no abdômen e tórax, dor de cabeça severa, transpiração abundante e confusão mental (Ghosh e Bhattacharyya, 2002; Karaca et al, 2004).

Do ponto de vista químico, é um corante catiônico ou básico, pois possui a presença de um íon positivo capaz de formar ligações iônicas com grupamentos negativos, e têm sido utilizado em estudos de adsorção (Tripathi, 2013; Guaratini, 2000). Sua fórmula química é $C_{16}H_{18}N_3SCl$ e possui massa molar 319,8513 g/mol. A sua estrutura molecular encontra-se ilustrada na Figura 1.

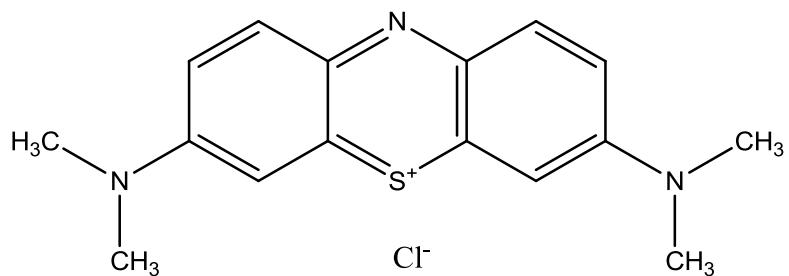


Figura 1 – Fórmula estrutural do corante Azul de Metileno (Adaptado de Almeida et al, 2009).

É importante salientar que os corantes são conhecidos por agregar em solução aquosa. A agregação é um fenômeno comum envolvendo moléculas orgânicas em solução aquosa e este fenômeno pode ser acompanhado por técnicas espectroscópicas. O AM por apresentar uma estrutura planar possui moléculas de agregados. É sabido que a sua agregação tem um efeito significativo sobre as suas propriedades ópticas. Os espectros UV-Vis de soluções aquosas homogêneas de corantes básicos ou catiônicos, apresentam características fortemente dependentes da concentração. Essas variações são atribuídas à formação de agregados (Neumann et al, 2000).

1.3 Goma Xantana

A goma xantana foi descoberta em 1950 por pesquisadores do *Northern Regional Research Laboratory* (NRRL), do Departamento de agricultura dos Estados Unidos. O objetivo deste estudo era identificar microrganismos que produzissem gomas de interesse comercial solúveis em água (Born et al, 2002). A goma xantana hoje é aplicada principalmente em produtos alimentares e não alimentares na forma de estabilizante, emulsionante e agente de suspensão,

devido às suas propriedades reológicas. É altamente estável em ampla faixa de pH, sendo a estabilidade afetada apenas com valores de $\text{pH} > 11$ e $< 2,5$. Esta estabilidade depende da concentração, sendo que quanto maior a concentração, maior a estabilidade da solução (Luvielmo e Scamparini, 2009; Klaic et al, 2011). Este biopolímero, fornece um grau de viscosidade a solução que é adicionada e esta propriedade, é mantida numa vasta gama de pH. A estabilidade das soluções deste polímero é aumentada com a adição de alguns sais de cloreto de potássio. (Lozano-Álvarez et al, 2009).

A goma xantana é um polissacarídeo aniónico, produzido pela bactéria *Xanthomonas Campestris*, que apresenta-se com uma estrutura primária composta de repetidas unidades pentassacarídicas (Borges e Vendruscolo, 2008; Klaic et al, 2011). Sua massa molecular corresponde a $993,17 \text{ g mol}^{-1}$. A cadeia principal é constituída por duas unidades de glicose ligadas linearmente ligações $\beta 1 \rightarrow 4$, e a cadeia trissacarídica lateral consiste em duas unidades de d-manoose alternadas de ácido d-glicorônico, a unidade interna de manose é acetilada e cerca de metade do terminal das unidades d-manoose (externo) contem resíduos de ácido pirúvico, como mostra a Figura 2 (Klaic et al, 2011; Rincón et al, 2011).

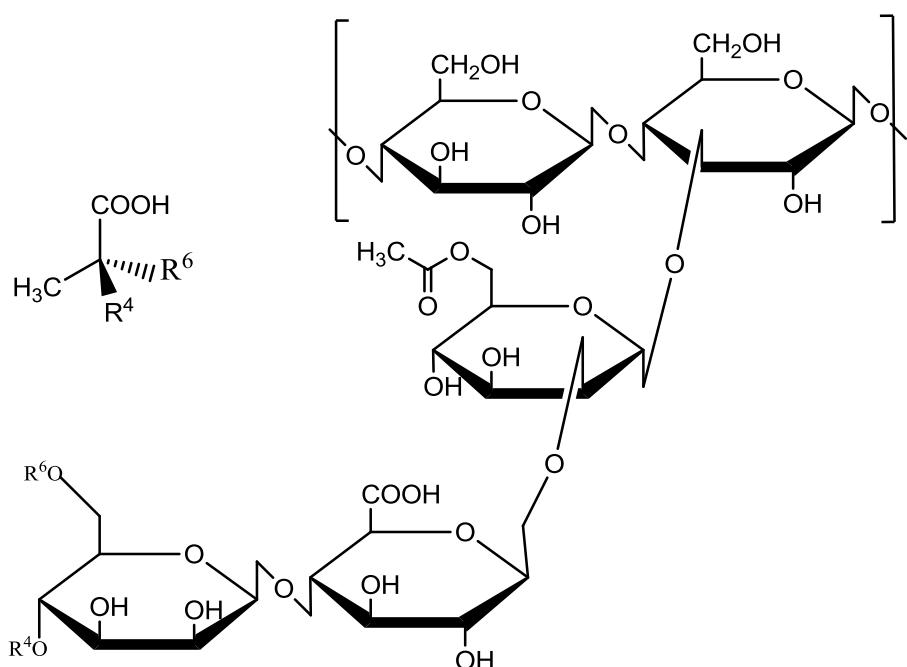


Figura 2 - Estrutura da goma xantana (Adaptado de Rosalam e England, 2004).

As condições de cultura das cepas fazem com que ocorram diferentes composições nos polissacarídeos encontrados na estrutura da xantana, variando de acordo com as bactérias do gênero *Xanthomonas*. Essa variação na estrutura ocorre principalmente por mudanças nos graus de piruvato e acetato. Alterações nas condições de fermentação utilizadas podem influenciar a massa molecular da xantana, demonstrando a dificuldade de se manter uma uniformidade na produção deste polissacarídeo. Os aspectos toxicológicos e de segurança deste polímero para aplicações em produtos alimentícios e farmacêuticos foram amplamente estudados. A xantana é um produto atóxico, não promove sensibilização e não causa irritação na pele e nos olhos (Garcia-Ochoa et al, 2000).

Na literatura, são encontrados diversos biopolímeros que são utilizados como adsorventes devido às suas características de biodegradabilidade e também de custos. Dentre os mais comuns, destacam-se a quitosana e a quitina. Em um estudo realizado por Dotto et al (2011), carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana foram utilizados como adsorventes dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas em diferentes valores de pH (2-10) e temperaturas (298-328 K). Dentre os adsorventes estudados, a quitosana se destacou apresentando valores de percentual de remoção (%R) maiores que os outros adsorventes estudados para todos os adsorvatos. Fan et al (2012) utilizaram um composto bioadsorvente de quitosana e óxido de grafeno para remoção do corante AM. Efeitos como pH, tempo de contato e temperatura de adsorção do AM com o bioadsorvente foram investigados. Os resultados mostraram uma extraordinária capacidade e rápida adsorção para a remoção do corante.

A goma xantana por ser também considerada um bioadsorvente e um biopolímero, se destaca por apresentar ótimos resultados e pode ser utilizada com eficiência para remoção de corantes. Na literatura é difícil de encontrar a utilização da goma xantana como adsorvente. Por isso esse estudo se mostra de grande importância para que este biopolímero se torne promissor e uma alternativa para o processo de adsorção.

1.4 Processo de Adsorção e Adsorventes

O processo de adsorção tem sido largamente utilizado para a remoção de corantes em meios aquosos. Adsorção é a acumulação de uma substância (adsorvato) numa superfície sólida (adsorvente) (Kunz et al, 2002). A adsorção se destaca por ser uma técnica de custo relativamente baixo, possui uma simplicidade tecnológica, facilidade de operação e boa estabilidade mecânica (Guo e Wilson, 2012).

Vários fatores podem influenciar o processo de adsorção, tais como a estrutura molecular ou natureza do adsorvente, a solubilidade do soluto, o pH do meio e a temperatura. A estrutura molecular ou a natureza do adsorvente é particularmente importante na coordenação dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção, afetando a sua adsorbabilidade. Além desses fatores, o diâmetro molecular do adsorvato também afetam a adsorção. Compostos com diâmetros moleculares menores tem mais facilidade em difundir-se para o interior do sólido e consequentemente, a adsorção é maior (Kunz et al, 2002).

O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado para remoção de corante de soluções aquosas por causa de suas excelentes propriedades adsorventes. Entretanto, o uso extensivo de carvão ativado para remoção de corantes de efluentes industriais é muito caro, limitando a sua aplicação em grande escala. Em consequência desse fato existe um grande interesse de encontrar adsorventes alternativos para remoção de corantes (Goodell et al, 2004; Padmesh et al, 2005). Recentemente, um número considerável de trabalhos focando o uso de adsorventes verdes vem crescendo para conseguir substituir o uso de carvão ativado. Entre os tais podemos citar o uso de casca de coco, grão de milho, bambu, caroço e cascas de sementes e frutas, entre outros (Pavan et al. 2014)

1.4.1 Tipos de adsorção

Diferentes tipos de adsorção são encontrados na literatura. A adsorção química, também conhecida como quimissorção, é o resultado da interação química entre o sólido e a substância adsorvida. O processo é frequentemente irreversível. As forças de interação adsorvato-adsorvente são relativamente

superiores quando comparadas às forças observadas na adsorção física. Essa interação se dá através de ligações químicas geralmente covalentes. Há formação de monocamadas, a cinética de adsorção é lenta e é um fenômeno específico e seletivo (Oguz et al, 2005; Ruthven, 1984). Existe também a adsorção física, conhecida como fisissorção. Neste caso as interações são puramente eletrostáticas, reversíveis e causadas por forças de Van der Waals possibilitando a dessorção. Não apresenta sítios ativos específicos de adsorção e as moléculas adsorvidas estão livres para cobrir a superfície toda do sólido. Pode ocorrer a formação de mono ou multicamadas, sua cinética de adsorção é lenta ou rápida e é um fenômeno geral para qualquer espécie (Gupta, 2009; Oguz et al, 2005).

O processo de adsorção ocorre basicamente em três etapas:

- Primeira etapa: ocorre o transporte do adsorvato do seio da fase fluida até a vizinhança imediata da superfície externa do adsorvente;
- Segunda etapa: dá-se a transferência do adsorvato do exterior da partícula, ao interior de seus poros;
- Terceira etapa: etapa de adsorção propriamente dita, trata-se da fixação do adsorvato na superfície do adsorvente (paredes dos poros). Essa etapa é muito rápida e não influencia no tempo do processo global (Camacho, 2013; Gupta 2009).

O processo de adsorção é influenciado por uma série de fatores, e devem ser levados em consideração devido a possibilidade de estudos (Camacho, 2013):

- As condições da fase aquosa. Seu pH, a presença ou não de eletrólitos, a presença de qualquer aditivo tais como solutos polares de cadeia curta (álcool, ureia, entre outros) e a temperatura;
- Estrutura molecular do adsorvato a ser adsorvido. Se for iônico ou não iônico, e se o grupo hidrofóbico é longo ou curto, de cadeia reta ou ramificada, alifáticos ou aromáticos;
- A natureza dos grupos estruturais da superfície sólida. Se contiver superfície carregada ou não, ou se constituem grupamentos apolares e a natureza dos átomos que constituem esses sítios ativos

Em um estudo realizado por Leal et al (2011), o objetivo do trabalho foi de analisar o processo de adsorção do corante AM utilizando como adsorvente a caulinita rosa. O adsorvente foi caracterizado a partir da sua composição química, pelo método de difração de raios-X e a área de superfície pelo método de análise de adsorção-dessorção de N₂ (BET). Os parâmetros variáveis para o estudo foram o tempo de contato e a relação de massa por volume de adsorvente e adsorvato. O melhor resultado para o percentual de remoção (%R) foi de 97%. Os dados foram linearizados para os modelos de Langmuir e Freundlich, e o modelo de Langmuir foi o que melhor explicou os resultados.

Rastogi et al (2008) realizaram estudos para compreender o comportamento na adsorção do corante AM a partir de sistemas aquosos em cinzas usando o modo contínuo. O experimento foi realizado a uma temperatura constante e dimensões de hidrociclone com variações de fluxos através do equipamento, as concentrações de solução do corante AM e concentrações de cinzas foram analisadas. O percentual de remoção (%R) máxima observado foi de 58,24% em dose de adsorvente de 900 mg L⁻¹ em um pH de 6,75 para uma concentração de AM de 65 mg L⁻¹.

1.4.2 Isotermas de Adsorção

A relação entre a quantidade adsorvida e a concentração da solução é conhecida como a isotermia de adsorção. Para a construção das isotermas, são considerados os registros dos dados de equilíbrio e são representadas por equações matemáticas, sendo modelos que descrevem as relações, no equilíbrio, entre a quantidade de espécie adsorvida por uma matriz sólida e a quantidade remanescente na solução, numa dada temperatura (Lopes et al, 2002; Sodré et al, 2001).

Vários tipos diferentes de isotermas são observados na literatura, onde elas podem ter formas muito distintas dependendo do tipo de adsorvato e das interações que ocorrem no meio. Em 1940, Brunauer et al, classificaram as isotermas conforme suas formas e processos e estabeleceram seis diferentes

tipos, sendo essa classificação usada pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) como mostra a Figura 3 (Andrade et al., 2011).

O primeiro tipo de isoterma caracteriza adsorventes microporosos e é também chamada de isoterma de Langmuir. Os tipos II e III descrevem adsorção de adsorventes macroporosos com interações adsorvato-adsorvente forte e fraco respectivamente. Os tipos IV e V representam isotermas de adsorção com histerese. E o tipo VI possui várias etapas (Andrade et al., 2011).

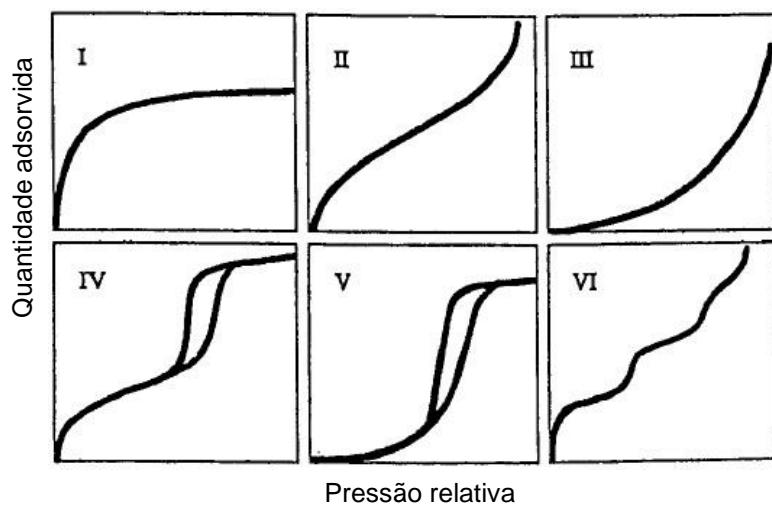


Figura 3 – Isotermas de adsorção conforme a IUPAC (Adaptado de Andrade et al, 2011).

Um estudo realizado pelo Khalfaoui et al (2003), propôs uma nova classificação para as isotermas de adsorção como mostra a Figura 4. Essa nova classificação é para ser qualitativa e não mostra todos os detalhes possíveis. O tipo I mostra isotermas de adsorção em adsorventes microporosos para condições subcríticas, próximo a condições críticas e supercríticas. Os tipos II e III caracterizam isotermas de adsorventes macroporosos com fortes afinidades e fracas afinidades respectivamente. Os tipos IV e V caracterizam adsorventes mesoporosos com fortes afinidades e fracas afinidades, respectivamente.

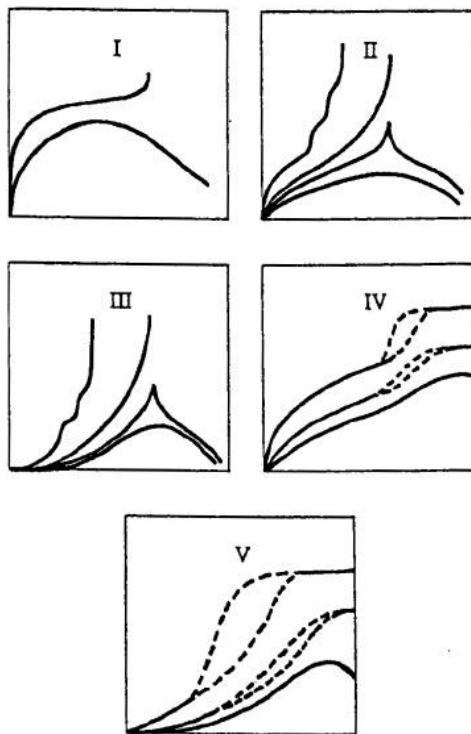


Figura 4 – Nova classificação das isotermas (Adaptado de Khalfaoui et al, 2003).

Neste trabalho serão apresentados três modelos de isotermas de adsorção baseados nos modelos de Langmuir, Freundlich e de Dubinin Radushkevich.

1.4.2.1 Isoterma de Langmuir

A teoria de Langmuir assume que a adsorção ocorre em sítios específicos e homogêneos na superfície do adsorvente por exemplo, e cada sítio é responsável pela adsorção de apenas uma molécula de corante, não podendo ocorrer nenhuma adsorção adicional (Dotto et al, 2011).

A principal vantagem deste modelo é permitir a quantificação da capacidade de adsorção de espécies em adsorventes e avaliar a constante relacionada ao equilíbrio de adsorção (Sodré et al, 2005).

Devido à heterogeneidade da superfície sob o ponto de vista físico e energético, a isoterma falha em muitos aspectos como: a) tipos diferentes de centros ativos apresentam diferentes capacidades de adsorção para um determinado composto; b) a adsorção ocorre apenas em centros puramente específicos; c) devido à estrutura cristalina do adsorvente, formado por microcristais, a energia da superfície das faces é diferente da energia dos sítios,

acarretando diferentes potenciais energéticos e capacidades de adsorção. Mesmo com estas limitações, a equação de Langmuir se ajusta razoavelmente bem a muitos sistemas (Kilislioglu e Bilgin, 2002).

O modelo de Langmuir pode ser escrito na forma da Equação 1:

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde, q_m é a máxima capacidade de adsorção na monocamada (mg g^{-1}), C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}) e k_L é a constante de Langmuir (L mg^{-1}).

1.4.2.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é utilizada para sistemas com superfície heterogênea, onde ocorre adsorção em multicamadas com interação entre as moléculas de adsorvato. Este modelo representa uma relação quantitativa, em que a adsorção do soluto aumenta indefinidamente com o aumento da concentração (Dotto et al, 2011; Sodré et al, 2005). O modelo de Freundlich pode ser escrito na forma da Equação 2:

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde, k_F é a constante de Freundlich ($(\text{mg g}^{-1})^{(1/n)}$), C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}) e $1/n$ é o fator de heterogeneidade.

1.4.2.3 Isoterma de Dubinin e Radushkevich

A isoterma de Dubinin e Radushkevich é expressa através da Equação 3:

$$q_e = q_S \exp(-B \varepsilon^2) \quad (\text{Equação 3})$$

Dubinin e Radushkevich relataram que a curva de adsorção característica está relacionada com a estrutura porosa do adsorvente. Onde, q_s é a constante de Dubinin e Radushkevich (mg g^{-1}) e está relacionada com a energia média livre de sorção por mol de adsorvato e de como a mesma é transferida para a superfície do sólido a partir de uma distância infinita na solução. E esta energia pode ser calculada através da Equação 4 (Hasany e Chaudhary, 1996):

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (\text{Equação 4})$$

Onde, a constante ε ($\text{mol}^2 \text{ kL}^{-2}$) é função da energia livre média de adsorção por molécula de adsorvato, R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e T é a temperatura (K).

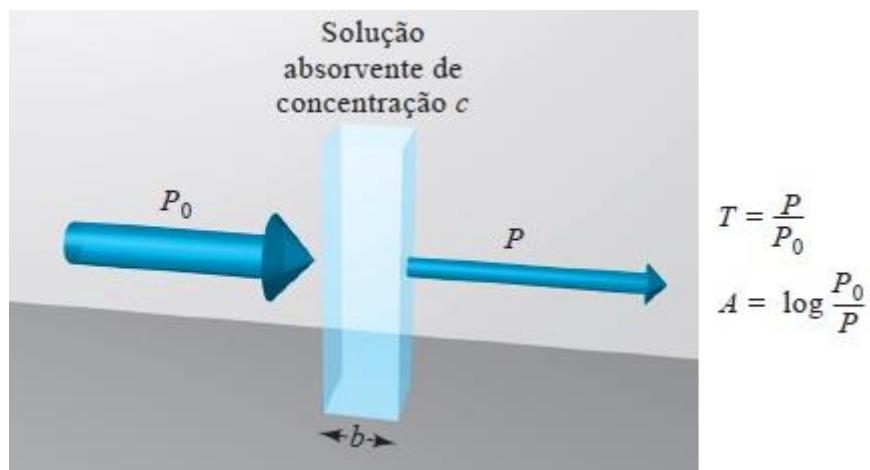
1.5 Espectroscopia de absorção molecular UV/Visível

A espectroscopia de absorção molecular (UV-Vis) baseia-se em transições eletrônicas intra-atômicas ou moleculares, responsáveis pela absorção de radiação eletromagnética na região do ultravioleta (200-400 nm) e no visível (400-800 nm) e é uma técnica bastante importante nos dias atuais (Trevisan e Poppi, 2006). Na espectroscopia de absorção molecular, mede-se a quantidade de luz absorvida por uma espécie em função do comprimento de onda. Isso pode fornecer tanto as informações qualitativas como quantitativas sobre um determinado analito em uma amostra (Skoog, 2009).

Um espectro de absorção é um gráfico da absorbância *versus* o comprimento de onda (λ), sendo característico para cada molécula. Muitos espectrofotômetros modernos de varredura produzem os espectros de absorbância diretamente. A cor de uma solução está relacionada com seu espectro de absorção (Skoog, 2009).

A lei de absorção, também conhecida como lei de Beer-Lambert ou somente como a lei de Beer, diz quantitativamente como a grandeza da atenuação da radiação depende da concentração das moléculas absorventes e da extensão do caminho sobre o qual ocorre a absorção. À medida que a luz atravessa um meio contendo um analito que absorve, um decréscimo de

intensidade ocorre na proporção em que o analito é excitado. Para uma solução do analito de determinada concentração, quanto mais longo for o comprimento do caminho do meio através da qual a luz passa (caminho óptico), mais centros absorventes estarão no caminho, e maior será a atenuação. Também para um dado caminho óptico, quanto maior for a concentração de absorventes, mais forte será a atenuação como mostra a Figura 5 juntamente com a lei de Beer (Skoog, 2009).



Lei de Beer: $A = \epsilon c L$

Figura 5- Atenuação de um feixe de radiação por uma solução absorvente (Skoog, 2009).

Onde, T é a transmitância, P_0 é a radiação incidente, P é a radiação transmitida e A é a absorbância. ϵ é o coeficiente de extinção molar ($M^{-1} L^{-1} cm^{-1}$) próprio de cada substância a ser analisada, c é a concentração (M) e L é o caminho óptico (cm) ou seja, a profundidade da cubeta, geralmente 1 cm.

Os instrumentos utilizados para medidas de absorção de radiação ultravioleta e visível são constituídos basicamente por: fontes de radiação, seletor de comprimento de onda, recipiente para a amostra, transdutores de radiação e processadores de sinal e leitura (Holler, Skoog e Crouch, 2009). A fonte usada para medições na região do visível do espectro é sempre uma lâmpada de tungstênio de filamento incandescente. Contudo, esta lâmpada emite pouca energia radiante na zona do ultravioleta e assim é substituída por um tubo de descarga de hidrogênio ou deutério, para valores de comprimento de onda inferiores a cerca de 375 nm. As lâmpadas de deutério tem a vantagem de

produzir radiação contínua mais intensa que as lâmpadas de hidrogênio (Gonçalves, 2001).

Os espectrofotômetros podem ser fabricados de duas maneiras: os de feixe simples e o de feixe duplo. Um espectrofotômetro de feixe simples, consiste de uma lâmpada de tungstênio ou de deutério; um filtro ou um monocromador para a seleção de comprimento de onda; células com características as mais próximas possíveis umas das outras, que podem ser colocadas alternadamente no feixe de radiação; um transdutor; um amplificador e um dispositivo de leitura (Gonçalves, 2001; Holler, Skoog e Crouch, 2009). Já um espectrofotômetro de feixe duplo, o feixe de radiação que emerge do monocromador é dividido em dois feixes formados por um espelho em forma de “V”, chamado de divisor de feixe. Um feixe passa através da solução e chega ao fotodetector, e o segundo atravessa simultaneamente a amostra em direção ao segundo detector, com características semelhantes às do primeiro. Os dois sinais de saída são amplificados e sua razão é determinada eletronicamente, ou por um computador, e mostrada em um dispositivo de leitura (Gonçalves, 2001; Holler, Skoog e Crouch, 2009).

1.6 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia na região do infravermelho é utilizada para investigar a natureza dos grupos funcionais presentes nas amostras e as possíveis interações que podem ocorrer entre esses grupamentos. A radiação na faixa do infravermelho é absorvida por essas moléculas alterando seus estados vibracionais ou rotacionais. A partir dessas variações, os grupos funcionais presentes nas amostras, podem ser identificados comparando-se com um padrão. É uma técnica importante para a determinação qualitativa da presença de grupos funcionais (Camacho, 2013; Montenegro, 2012).

Além disso, há possibilidade de ser acoplado alguns acessórios para amostras específicas, por exemplo o refletância total atenuada (ATR), que permite a análise direta da amostra sem necessitar o seu preparo.

1.7 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é um tipo de análise térmica que permite avaliar as propriedades de uma substância em função do tempo ou temperatura. Na análise, é monitorado a massa da amostra eliminada em função do aumento da temperatura, ou seja a taxa de decomposição de substâncias.

É uma importante técnica que vem sendo usada para um melhor entendimento da relação estrutura/propriedade, além de avaliar a estabilidade térmica dos compostos, tornando as informações visualmente acessíveis. (Camacho, 2013; Montenegro, 2012).

2. Objetivos

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi de avaliar o uso da goma xantana como adsorvente para a remoção do corante azul de metileno de soluções aquosas a temperatura ambiente, através do processo de adsorção.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos desse trabalho são:

- ✓ Investigar experimentalmente a capacidade adsorptiva da goma xantana na remoção do corante catiônico azul de metileno em solução aquosa pelo método de batelada, estabelecendo condições ideais para o processo de adsorção como: efeito do pH, concentração de corante e concentração da goma xantana.
- ✓ Caracterizar a goma xantana através das técnicas de Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e análise termogravimétrica (TGA);
- ✓ Formatar os resultados experimentais obtidos e através de modelos matemáticos, obter isotermas de adsorção usando as equações de Langmuir, Freundlich e Dubini-Radushkevic.

3. Parte Experimental

3.1 Instrumentação

3.1.1 Espectroscopia de absorção molecular ultravioleta visível (UV-Vis)

Todas as medidas de absorvância foram realizadas utilizando um espectrômetro de absorção UV-Vis de feixe duplo (PerkinElmer, modelo 25lamb) e cubetas de acrílico com caminho óptico de 1 cm foram utilizadas. As medidas foram realizadas com o comprimento de onda de 664 nm.

Para os ajustes de pH, foi utilizado um pHmetro (pHtek, modelo PHS-3B) e diferentes massas de xantana e do corante AM foram pesadas em uma balança analítica (Ohaus Adventurer Pine Brook, modelo AR 2140 NJ, EUA). Para agitação das soluções, uma mesa agitadora (Certomat MO II) foi utilizada.

3.1.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Para a caracterização da goma xantana, utilizou-se um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) (Shimadzu, modelo IR-Prestige-21). O espectro da goma xantana foi obtido usando o modo de absorbância, com comprimentos de onda de 4000 a 500 cm^{-1} , 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

Para a obtenção do espectro, a amostra foi macerada com KBr previamente seco em estufa (proporção de 5 mg de amostra para 50 mg de KBr) e prensadas (pastilha com 12 mm de diâmetro).

3.1.2.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) com refletância total atenuada (ATR)

Para as amostras líquidas, o espectrômetro de FT-IR com refletância total atenuada (ATR) (Shimadzu modelo Inffinity-1 (FT-IR) foi utilizado e as medidas foram realizadas no modo de absorvância com comprimento de onda de 4000 a 500 cm^{-1} , com 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

3.1.3 Análise termogravimétrica (TGA)

A amostra da goma xantana foi caracterizada por TGA em um equipamento Shimadzu DTG-60 sob atmosfera de N₂ com fluxo de 50 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min com temperatura inicial de 25 °C e final de 800 °C.

3.1.4. Caracterização da goma xantana utilizando o microscópio óptico

Para a obtenção de micrografias da goma xantana e também das soluções com o AM adsorvido, foi utilizado um microscópio óptico petrográfico trinocular (NOVA 148PT) com sistema de imagem digital e colorida e câmera de 1,3 megapixel (TUCSEN).

Para a obtenção das imagens, foi utilizado o filtro (luz polarizada) com ¼ de comprimento de onda e a incidência da luz foi em um ângulo de 90°. As imagens foram obtidas com uma ampliação de 40X.

Para estes estudos, as amostras foram preparadas nas melhores condições de concentração de xantana e de AM, para cada pH. Preparou-se também uma solução de goma xantana, contendo 0,50 g para um volume final de 10 mL. Logo em seguida, fez-se as imagens no microscópio.

3.2 Materiais e Reagentes

Para o preparo das soluções, utilizou-se água desionizada obtida a partir de um sistema de purificação Direct-Q 3 da Millipore (BedFoed, MA, Estados Unidos). O corante AM (Cinética Química Ltda) foi usado sem purificação prévia. Como adsorvente, foi utilizado a goma xantana (*Xanthomonas Campestris*) (Sigma Aldrich lote 031M0239V, referência G1253) e para o ajuste do pH, utilizaram-se HCl (Impex Ltda) e NaOH (Sigma Aldrich) 0,1 mol L⁻¹.

3.3 Metodologia

3.3.1 Estudos de Adsorção

Os estudos de adsorção utilizando a goma xantana para remoção do corante AM de soluções aquosas foram realizados utilizando o processo de adsorção em batelada. Para este experimento, massas de xantana variando entre 5,0 a 500,0 mg foram colocadas em frascos erlenmeyers de 125,0 mL. Em seguida, adicionaram-se 50 mL de água deionizada. Estes frascos foram então deixados sob agitação em uma mesa agitadora, conforme Figura 6, na frequência de 250 rotação por minuto (rpm) por aproximadamente uma hora. Logo após, adicionaram-se 50 mL da solução de corante em diferentes concentrações (3,0; 6,0; 12,0; 20,0 e 25,0 mg L⁻¹) retiradas de uma solução estoque preparada de 2000 mg L⁻¹. Então, fez-se os ajustes de pH (2, 7 e 10) e os erlenmeyers foram deixados sob agitação, com um tempo de contato de aproximadamente 20 horas a uma temperatura de 25 °C para o processo de adsorção ocorrer. Após finalizado o tempo, uma alíquota foi retirada e colocada sob centrifugação por aproximadamente uma hora, onde foi retirado o sobrenadante para fazer as medições no espectrômetro de UV-Vis no comprimento de onda máximo do corante AM (664 nm).



Figura 6 – Sistema utilizado para o processo de adsorção.

Para determinar a quantidade do corante adsorvido e a porcentagem de remoção do corante AM da solução aquosa foram aplicadas as equações 5 e 6 respectivamente:

$$q_e = \frac{C_o - C_e}{m} V \quad (\text{Equação 5})$$

Onde, q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio, C_o e C_e são as concentrações inicial e final na fase líquida (mg L^{-1}), respectivamente, m é a massa de adsorvente (g) e V é o volume da solução (L).

$$\%R = \frac{C_o - C_e}{C_o} (100) \quad (\text{Equação 6})$$

Onde, $\%R$ é o percentual de remoção do corante AM e C_o e C_e são as concentrações inicial e final de corante AM na fase líquida (mg L^{-1}), respectivamente.

3.3.2 Análise termodinâmica de interação entre o corante AM e a goma xantana

Para realização dos estudos termodinâmicos, prepararam-se soluções contendo a goma xantana e o AM, nas melhores condições para cada pH avaliado e as mesmas foram submetidas a uma variação de temperatura entre 20 a 50 °C, em um banho-maria. Permaneceram nesse por cerca de 2 minutos e em seguida, uma alíquota de cada solução foi retirada para a realização das medidas de absorvância no espectrômetro UV-Vis, de modo a obter os espectros de absorção e assim proceder aos cálculos.

Calculou-se o valor de entalpia (ΔH) através da equação 7:

$$\ln C = - \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} \quad (\text{Equação 7})$$

Onde, C é a concentração livre do corante, T é a temperatura (K) e R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

Para calcular o valor de energia livre de Gibbs (ΔG) usou-se a seguinte Equação (8):

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (\text{Equação 8})$$

Onde R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T é a temperatura (K) e K é o valor do ponto de interceptação no eixo “y” como mostra a Figura 26.

E para calcular o valor da entropia (ΔS) utilizou-se a Equação 9:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Equação 9})$$

4. Resultados e Discussão

4.1 Propriedades físicas da goma xantana

Segundo Rocks et al (1971) e Borges et al (2008), a goma xantana é um polissacarídeo bastante solúvel em água e exibe uma alta viscosidade até mesmo em baixas concentrações. Quando em solução, possui características pseudoplásticas, isto é, a viscosidade diminui com o aumento da taxa de deformação, mas recuperam rapidamente a viscosidade na remoção da tensão de cisalhamento. Em sistemas poliméricos, um aumento inicial da concentração do polímero resulta em um aumento da viscosidade. No caso de polímeros que formam cristais líquidos, como é o caso da goma xantana, é atingido um ponto em que um aumento adicional na concentração resulta em uma diminuição da viscosidade. A goma xantana apresenta esse comportamento (Pharm, 2005).

Desta forma, de modo a caracterizar a goma xantana como um material adsorvente, foram realizados estudos com a finalidade de verificar o efeito polimérico que a goma xantana exerce no processo de adsorção do AM, através do aumento da sua concentração e também para avaliar a razão entre as bandas do monômero e do agregado formado com o AM (dímero).

Para estes estudos, soluções de goma xantana com diferentes concentrações foram preparadas na presença de AM com concentrações de 6; 12; 20 e 25 mg L⁻¹ e o pH foi ajustado aos valores de 2,0; 7,0 e 10,0. As Figuras 7, 9 e 11 apresentam os resultados obtidos. Para construção destes gráficos foi realizado o cálculo da razão, onde foi observado o valor máximo de absorbância na banda do AM no comprimento de onda de 664 nm (monômero) e fez-se a razão com o valor máximo de absorbância na banda do agregado do corante no comprimento de onda de 610 nm (dímero).

A Figura 7 mostra a relação da concentração da goma xantana em função da razão dímero/monômero para o pH 2,0.

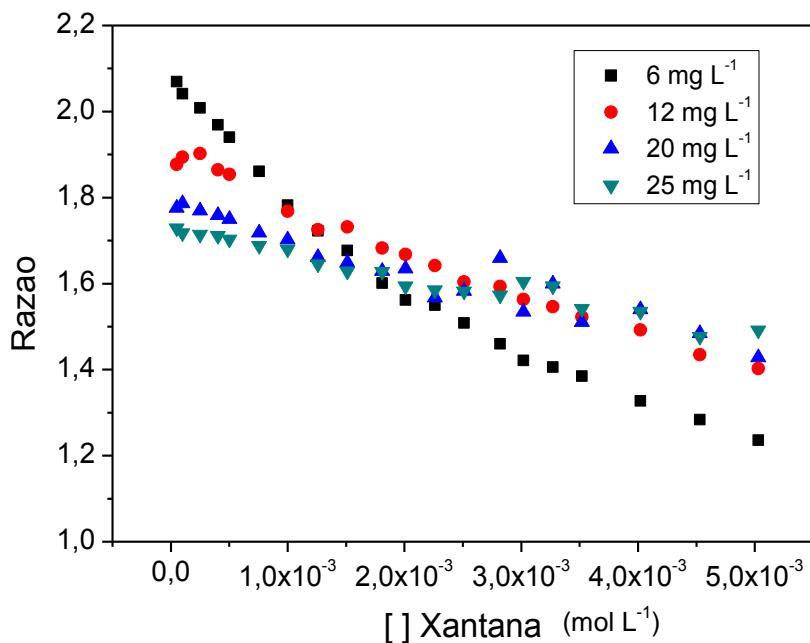


Figura 7 – Razão monômero/dímero em função da concentração de goma xantana com ajuste a pH 2,0.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 7, se observa que com o aumento da concentração da goma xantana em função da concentração do corante AM fixada em 6 mg L^{-1} , houve um decréscimo linear na razão monômero/dímero. Nas outras concentrações de AM ($12, 20$ e 25 mg L^{-1}), com o aumento da concentração da goma xantana, a concentração do agregado em relação ao monômero é praticamente constante, não havendo uma influência significativamente na dimerização do corante.

A Figura 8 apresenta o espectro de absorção no UV-Vis para o corante AM em diferentes concentrações e na presença de goma xantana, em pH 2,0.

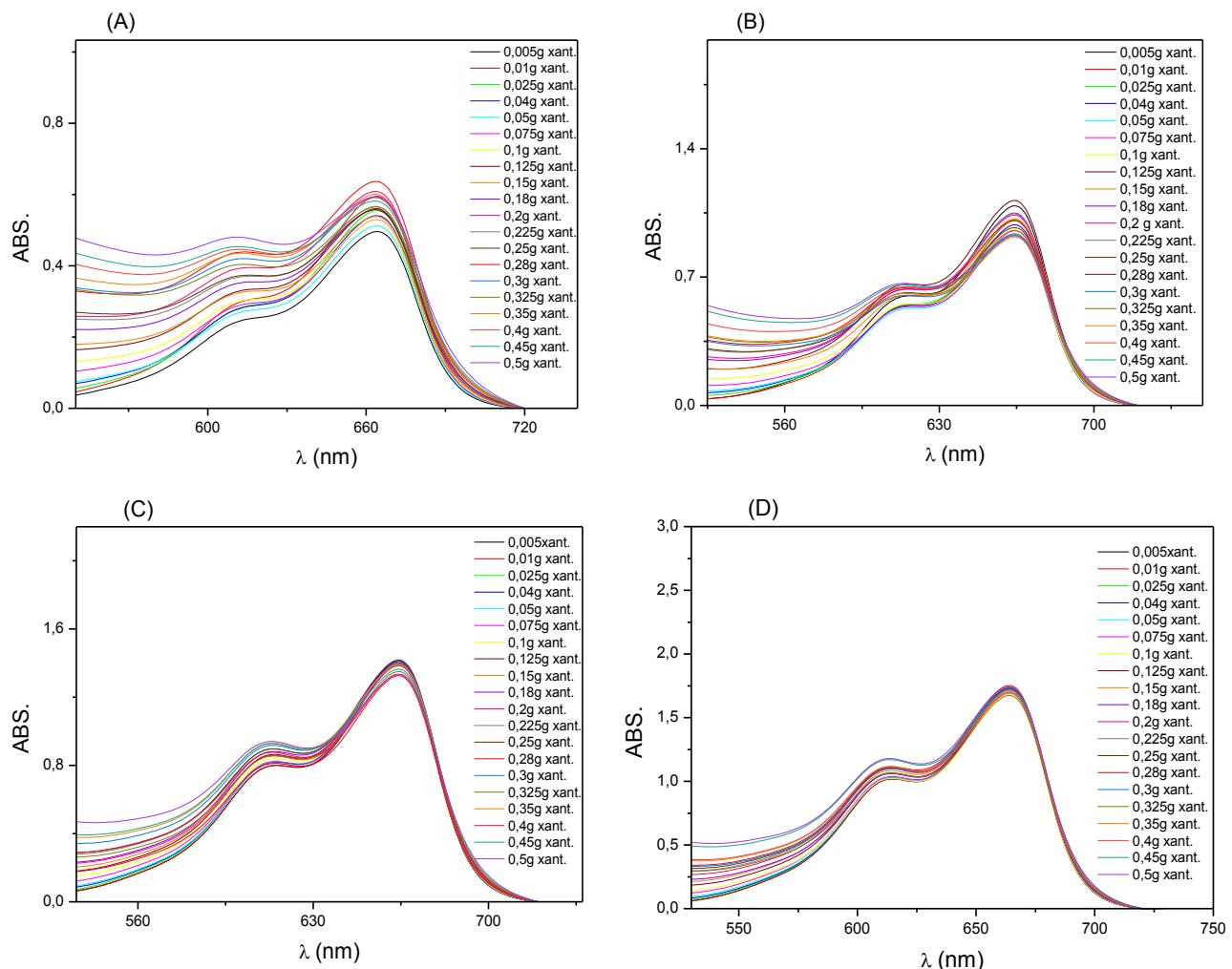


Figura 8 – Espectros de absorção no UV-Vis para o corante AM nas concentrações de (A): 6 mg L^{-1} ; (B): 12 mg L^{-1} ; (C): 20 mg L^{-1} e (D): 25 mg L^{-1} para o pH 2,0 na presença de goma xantana.

De acordo com os espectros apresentados na Figura 8, o aumento da concentração de xantana favorece o aumento da banda de absorção em todas concentrações de AM avaliadas, indicando que a agregação é favorecida pelo efeito que a cadeia polimérica da xantana exerce. Em todos os espectros é possível observar a banda de agregado no comprimento de onda de 600 a 610 nm.

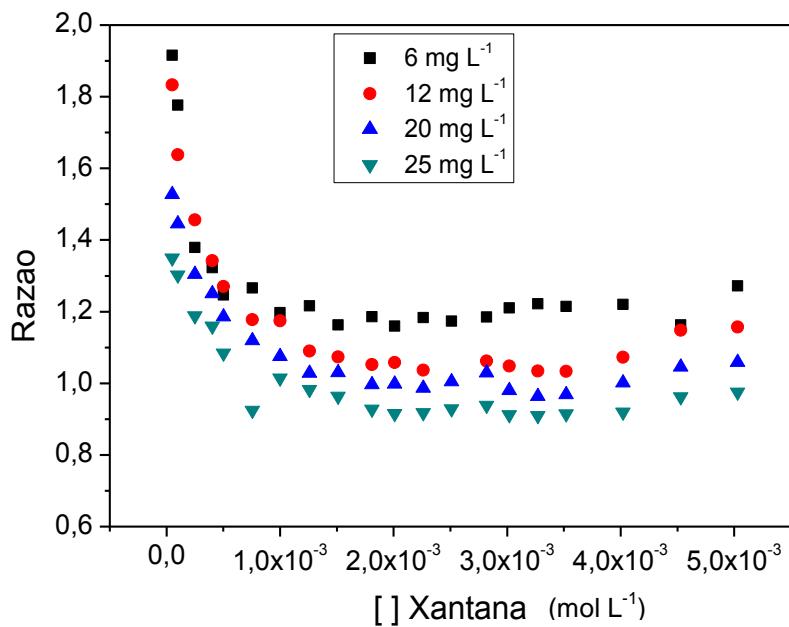


Figura 9 – Razão monômero/dímero em função da concentração de goma xantana com ajuste a pH 7,0.

A Figura 9 mostra a relação da concentração da goma xantana em função da razão dímero/monômero para o pH 7,0, onde observa-se que com o aumento da concentração da goma xantana e fixando a concentração do AM em 6, 12, 20 ou 25 mg L⁻¹, ocorre um decréscimo na razão monômero/dímero, como pode também ser visualizado nos espectros de absorção no UV-Vis mostrados na Figura 10.

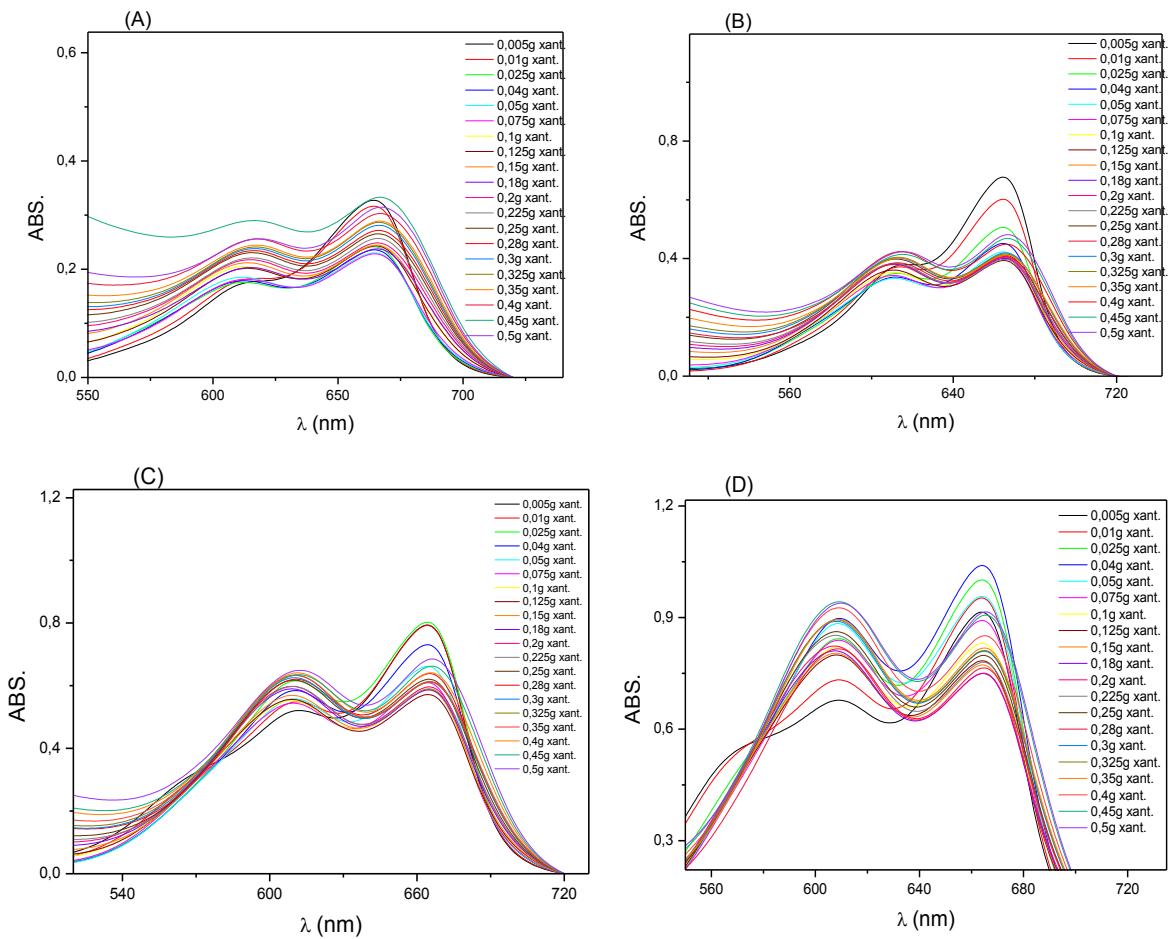


Figura 10 – Espectros de absorção no UV-Vis para o corante AM nas concentrações de (A): 6 mg L⁻¹; (B): 12 mg L⁻¹; (C): 20 mg L⁻¹ e (D): 25 mg L⁻¹ para o pH 7,0 na presença de goma xantana.

De acordo com os espectros apresentados na Figura 10, o aumento da concentração de xantana favorece o aumento da banda de absorção, principalmente nas concentrações de AM de 20 e 25 mg L⁻¹ e a banda de agregado no comprimento de onda de 600 a 610 nm é mais intensa quando comparada aos espectros da Figura 8.

A Figura 11 mostra a relação da concentração da goma xantana em função da razão dímero/monômero para o pH 10,0.

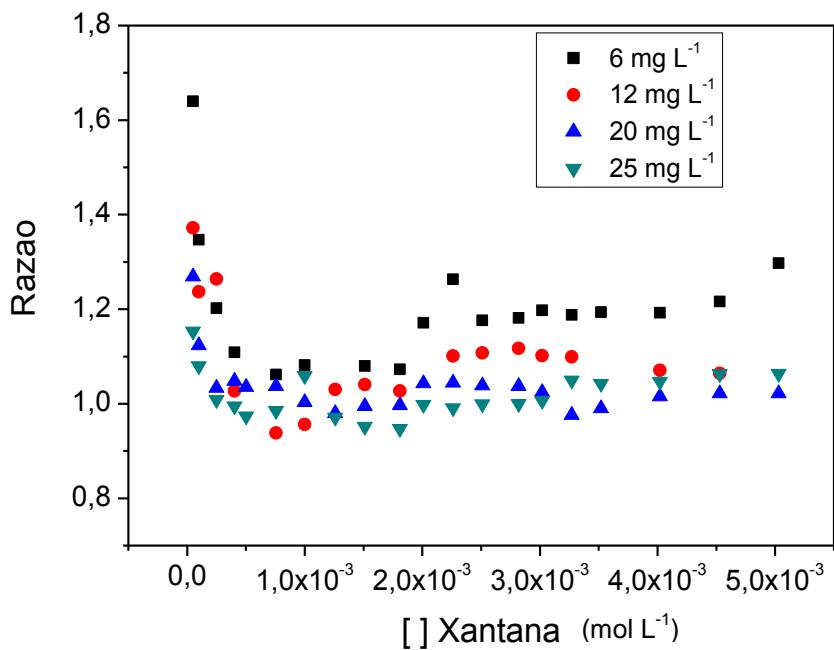


Figura 11 – Razão monômero/dímero em função da concentração de goma xantana com ajuste a pH 10,0.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 11, observa-se que o valor da razão monômero/dímero obtido é menor quando comparado com os valores obtidos de razão monômero/dímero do pH 7,0 e pH 2,0 e este fato evidencia que realmente existe a influência do pH no processo. Em concentrações menores que $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, o polímero favorece a agregação. A partir desta concentração, o polímero não exerce efeito no processo de formação de agregados do corante, ocorrendo uma estabilização.

A Figura 12 apresenta o espectro de absorção no UV-Vis para o corante AM em diferentes concentrações e na presença de goma xantana, em pH 10,0.

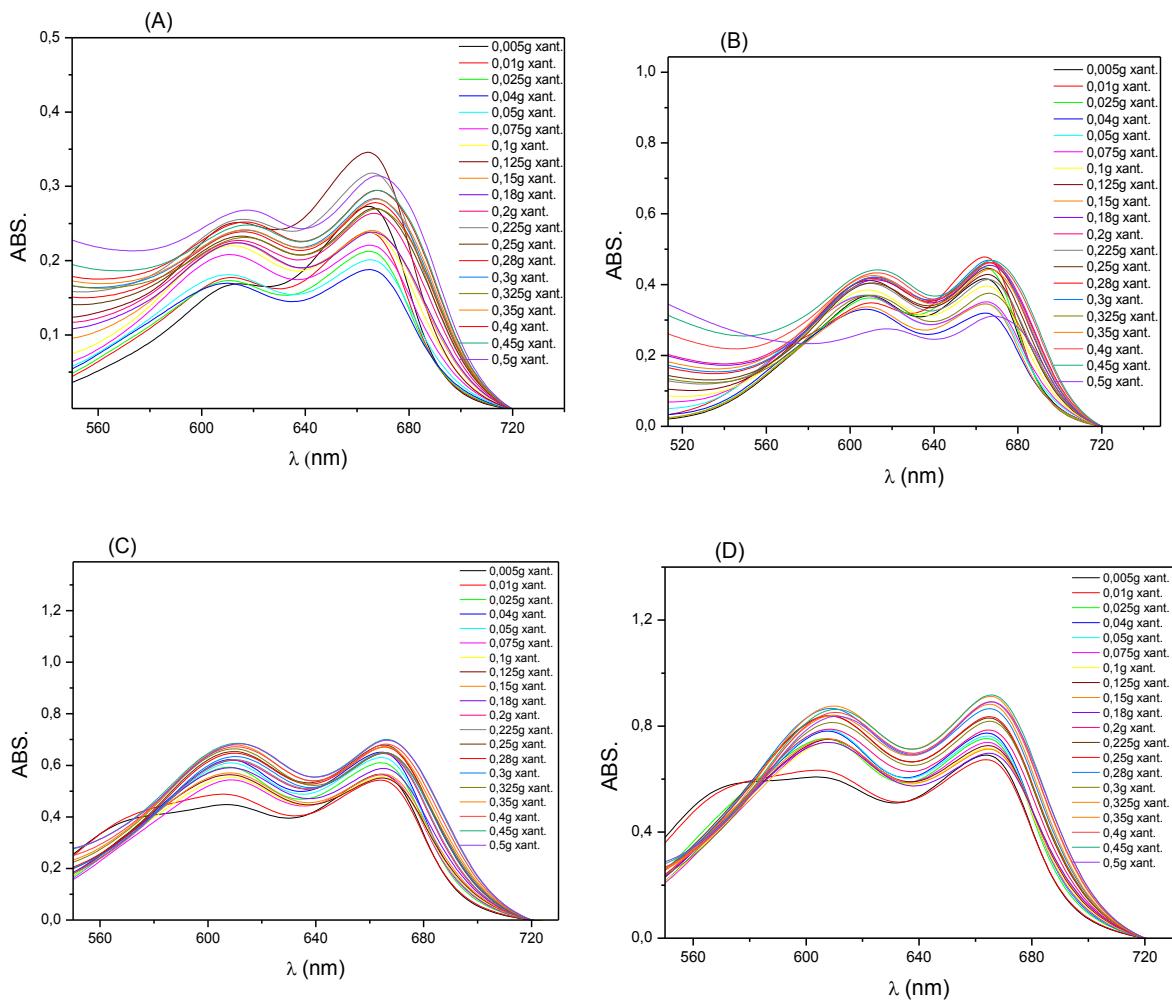


Figura 12 – Espectros de absorção no UV-Vis para o corante AM nas concentrações de (A): 6 mg L⁻¹; (B): 12 mg L⁻¹; (C): 20 mg L⁻¹ e (D): 25 mg L⁻¹ para o pH 10,0 na presença de goma xantana.

De acordo com os espectros de absorção apresentados na Figura 12, em todas concentrações de AM, a banda de agregado aparece mais intensamente quando comparado aos outros pHs.

Nos três valores de pH estudados, as concentrações de goma xantana utilizadas foram relativamente baixas. De acordo com Yoshida e colaboradores (1990), para esta faixa de concentração da goma xantana, ocorre um aumento da viscosidade, o que demonstra que nestas condições, a xantana se apresenta em um estado líquido isotrópico, ou seja, a xantana quando em solução adquire um estado chamado de cristal líquido, também chamado de mesofase.

4.2 Estudos de adsorção do corante AM na goma xantana

Para entender como ocorre a adsorção entre o corante AM e a goma xantana, foram avaliados três modelos de isotermas de adsorção: Langmuir, Freundlich e Dubinin e Radushkevich. Os parâmetros obtidos, como o coeficiente de correlação (R^2), o percentual de remoção (%R) e assim como os próprios espectros de absorção no UV-Vis foram utilizados para se obter o melhor resultado.

Nos estudos iniciais foram utilizadas soluções de AM com concentrações variando entre 1 e 3 mg L⁻¹. Estas foram então colocadas em contato com soluções de xantana em diferentes concentrações e observou-se que as medidas de absorvância foram instáveis. Este fato é explicado tendo em vista que quando se utiliza concentrações baixas do corante, o processo de agregação ainda está no início e a goma xantana propicia microambientes onde o AM perde graus de liberdade. Ou seja, as propriedades espectroscópicas são alteradas e medidas errôneas são geradas. A partir de concentrações de AM de 6 mg L⁻¹, foram obtidos melhores resultados.

Na tabela 1 são encontrados os valores de capacidade de adsorção (q_e) e percentual de remoção (%R) obtidos para a concentração de 6 mg L⁻¹ de corante AM, em pH 2,0 variando a massa do adsorvente xantana.

Tabela 1 – Resultados de capacidade de adsorção (q_e) e percentual de remoção (%R) para uma solução contendo 6 mg L^{-1} de AM em pH 2,0.

Massa xantana (g)	C_o-C_e	q_e	%R
0,075	2,44	3,25	40,6
0,100	2,45	2,44	40,8
0,125	2,13	1,70	35,4
0,150	2,34	1,56	39,1
0,180	2,15	1,20	35,8
0,200	1,64	0,82	27,4
0,280	1,36	0,49	22,7
0,300	1,79	0,60	29,8
0,325	2,08	0,64	34,6
0,350	1,72	0,49	28,7
0,400	1,82	0,45	30,3
0,450	1,91	0,42	31,8

De acordo com os dados da Tabela 1 para as soluções de goma xantana e AM ajustadas a pH 2,0, observa-se que os valores de capacidade de adsorção (q_e) diminuem conforme a concentração da goma xantana aumenta, e os valores de C_o-C_e também. Isto demonstra que a goma xantana está adsorvendo o corante AM, sendo que o melhor percentual de remoção foi de 40,8%.

A Tabela 2 apresenta os valores de capacidade de adsorção (q_e) e percentual de remoção (%R) obtidos para a concentração de 6 mg L^{-1} de corante AM, em pH 7,0 variando a massa do adsorvente goma xantana.

Tabela 2 – Resultados de capacidade de adsorção (q_e) e percentual de remoção (%R) obtidos para uma solução contendo 6 mg L⁻¹ de AM em pH 7,0

Massa xantana (g)	$C_o - C_e$	q_e	%R
0,075	4,83	6,44	80,5
0,100	4,68	4,69	78,1
0,125	3,76	1,32	78,3
0,150	3,12	1,14	28,1
0,180	2,63	0,97	79,1
0,200	2,32	0,84	77,4
0,280	1,59	0,46	74,1
0,300	1,45	0,37	72,1
0,325	1,32	0,28	71,8
0,350	1,22	0,20	71,4
0,400	1,04	0,04	69,3
0,450	0,86	-0,14	64,8

Da mesma forma observada para o estudo anterior, em pH 2,0, observa-se que os valores de capacidade de adsorção (q_e) diminuem na medida em que a massa (concentração) de xantana aumenta, confirmando que o processo de adsorção está ocorrendo. Com relação aos valores de percentual de remoção (%R), verifica-se que os mesmos são bem maiores em relação àqueles obtidos no pH 2,0, o que indica que o pH do sistema também exerce efeito no processo de adsorção. Nestas condições, o melhor percentual de remoção obtido foi de 80,46%.

A tabela 3 apresenta os valores de capacidade de adsorção (q_e) e percentual de remoção (%R) obtidos para a concentração de 6 mg L⁻¹ de corante AM, em pH 10,0 variando a massa do adsorvente goma xantana.

Tabela 3 – Resultados de capacidade de adsorção (q_e) e percentual de remoção (%R) obtidos para uma solução contendo 6 mg L⁻¹ de AM em pH 10,0

Massa xantana (g)	C_0-C_e	q_e	%R
0,075	5,42	7,23	90,4
0,100	5,28	5,27	87,9
0,125	4,30	3,44	71,7
0,150	5,24	3,50	87,4
0,180	5,27	2,92	87,8
0,200	5,03	2,52	84,0
0,280	4,91	1,75	81,9
0,300	4,86	1,62	81,0
0,325	4,98	1,53	83,1
0,350	4,87	1,39	81,1
0,400	4,76	1,19	79,4
0,450	4,77	1,05	79,4

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 3, verifica-se que o percentual de remoção variou entre 79,4 a 90,4%, em um intervalo de massa de xantana variando entre 0,075 a 0,450 g.

Em todas as condições de pH avaliadas, ficou evidente que o processo de adsorção do corante AM pela goma xantana está ocorrendo. No entanto, em valores de pH mais baixos (ácidos), ocorre um menor percentual de remoção. No pH 10, os resultados mostraram-se mais estáveis, e este fato está de acordo com o observado por Lozano-Álvarez e colaboradores (2009).

Com base nos dados das Tabelas 1, 2 e 3, procedeu-se a análise dos modelos de adsorção. Para isto, três tipos de isotermas foram avaliadas para compreender o processo de adsorção entre o corante AM e a goma xantana nos diferentes pHs: isoterma de Langmuir (Equação 1), de Freundlich (Equação 2) e de Dubinin Radushkevic (Equação 3).

A isoterma de Langmuir foi obtida relacionando valores de q_e e C_e , para a isoterma de Freundlich, $\ln q_e$ e $\ln C_e$ e para a isoterma de Dubinin e Radushkevic relacionou-se $\ln q_e$ e ϵ^2 , conforme descrito anteriormente.

Com base nos dados apresentados na Tabela 1, o modelo de Langmuir foi aplicado através da construção das isotermas de adsorção, relacionando a capacidade de adsorção (q_e) com a concentração final do corante AM na fase líquida (C_e), em pH 2,0. As isotermas de adsorção obtidas são apresentadas na Figura 14.

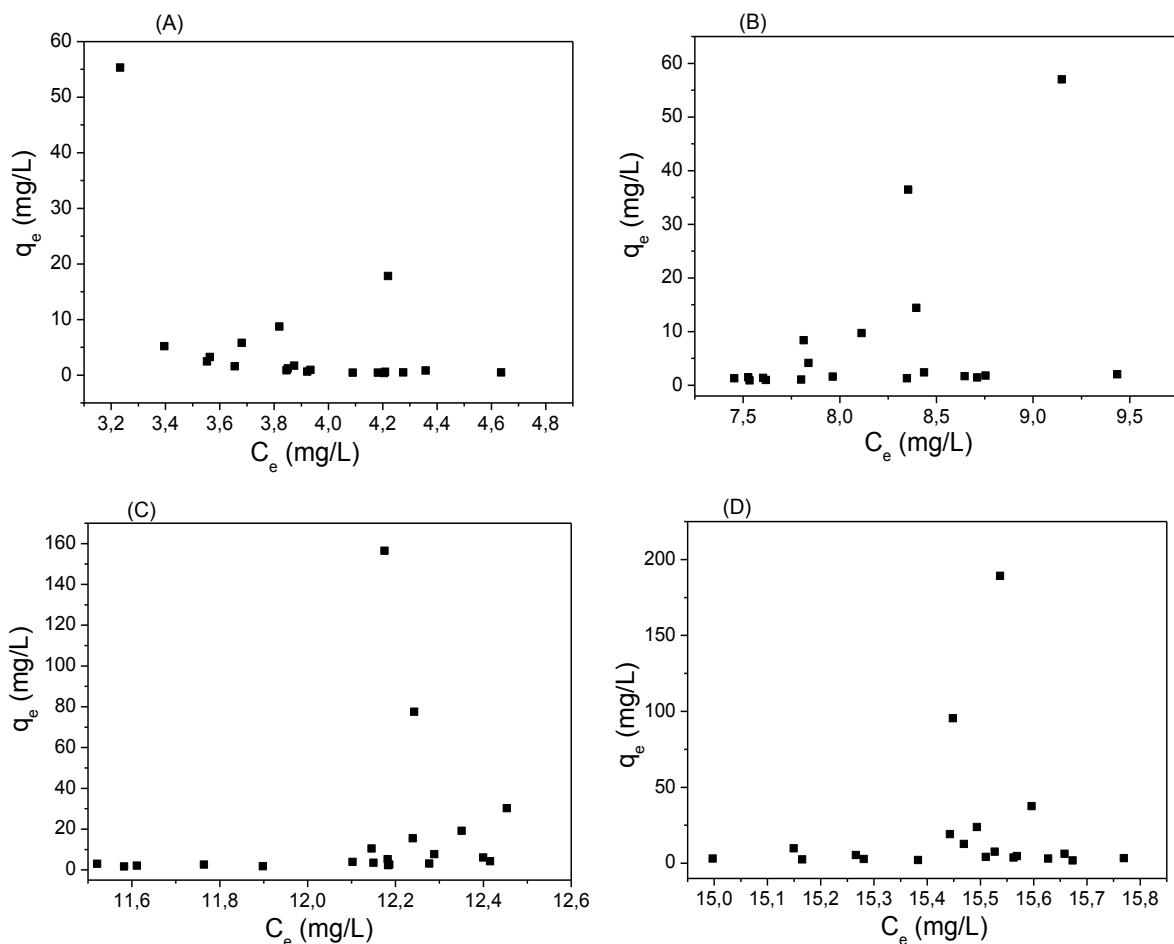


Figura 13 – Isotermas de adsorção obtidas pelo modelo de Langmuir. Concentrações de AM (A): 6 mg L^{-1} ; (B): 12 mg L^{-1} ; (C): 20 mg L^{-1} ; (D): 25 mg L^{-1} para o pH 2,0.

É possível observar que conforme aumenta a concentração do corante o valor da capacidade de adsorção (q_e) também aumenta. O perfil visto nesta isoterma não foi o esperado para o modelo de Langmuir.

Desta forma, aplicou-se o modelo da isoterma Freundlich nos mesmos dados contidos na Tabela 1 e as isotermas de adsorção obtidas, relacionando C_e/q_e versus C_e são apresentadas na Figura 15.

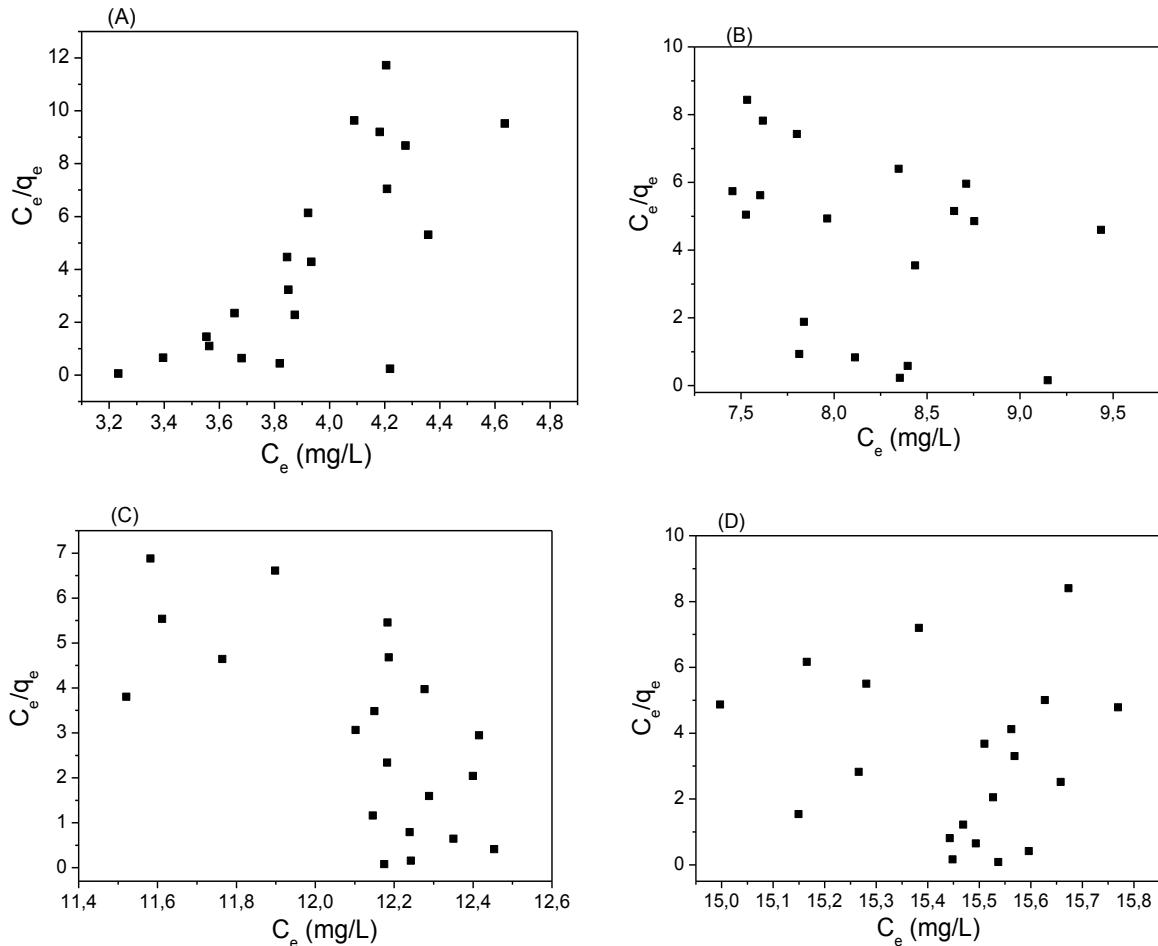


Figura 14 – Isotermas de adsorção obtidas pelo modelo de Freundlich. Concentrações de AM (A): 6 mg L^{-1} ; (B): 12 mg L^{-1} ; (C): 20 mg L^{-1} ; (D): 25 mg L^{-1} para o pH 2,0.

As isotermas apresentadas na Figura 15 são diferentes entre si. Na concentração de 6 mg L^{-1} de AM, tem-se um perfil decrescente, mas não linear. Nas concentrações de 12 e 25 mg L^{-1} , os pontos se apresentam dispersos e na concentração de 20 mg L^{-1} , tem-se um perfil decrescente. Assim, com base nestes resultados, não se observa um perfil esperado para o modelo de Freundlich. Estes dados estão de acordo com Lozano-Álvarez e colaboradores (2009), que acredita que este modelo é considerado muito simples para descrever

o fenômeno que ocorre no sistema xantana e AM. A relação C_e/q_e é maior para concentração de corantes menores.

Por fim, para o pH 2,0, o modelo da isoterma de Dubinin e Radushkevich foi aplicado e os resultados obtidos são apresentados na Figura 16.

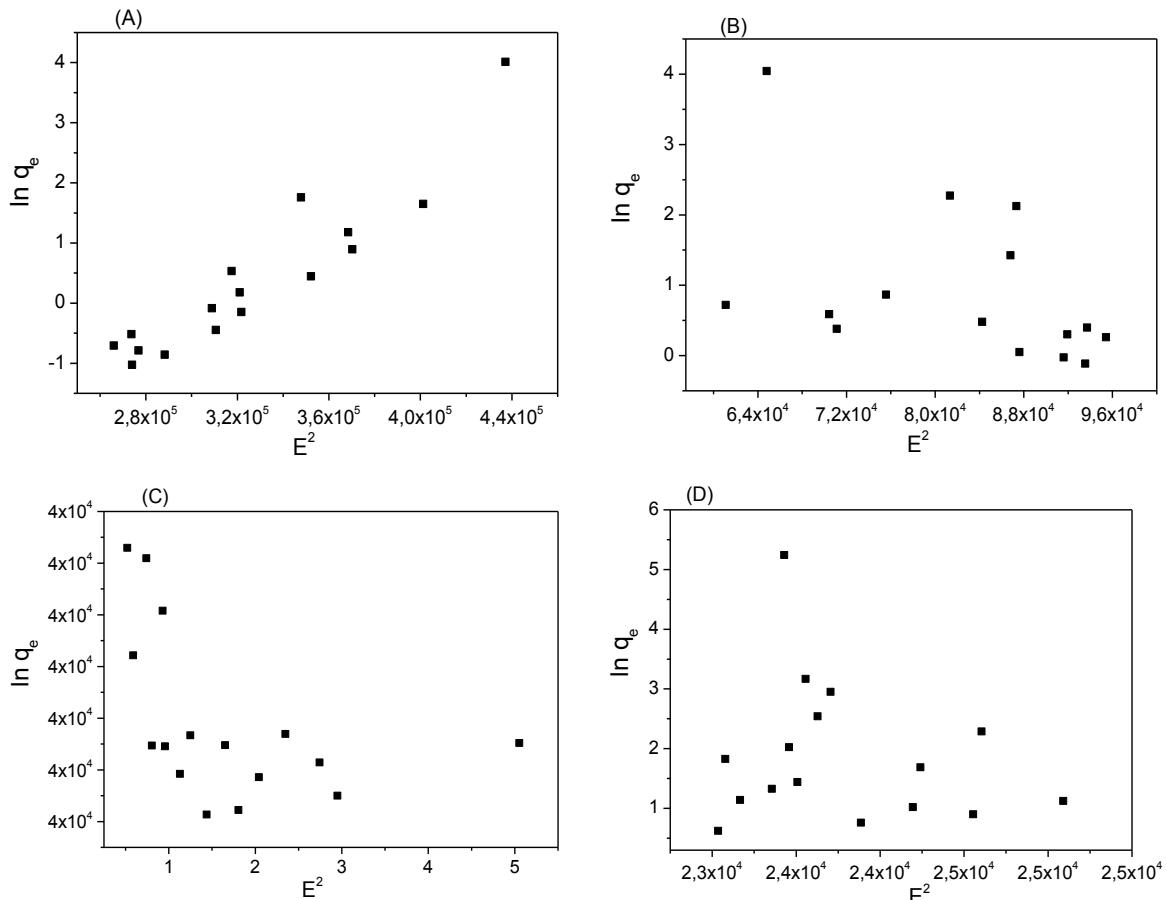


Figura 15 – Isotermas de adsorção obtidas pelo modelo de Dubinin e Radushkevich. Concentrações de AM (A): 6 mg L^{-1} ; (B): 12 mg L^{-1} ; (C): 20 mg L^{-1} ; (D): 25 mg L^{-1} para o pH 2,0.

Com base no perfil das isotermas de adsorção apresentadas na Figura 16, é possível observar que as mesmas se aproximam mais do modelo de Dubinin e Radushkevich, que pode diferenciar o tipo de adsorção que está ocorrendo (física ou química) para o sistema AM e goma xantana. Os valores de coeficiente de correlação linear (R^2) foram 0,85466 para 6 mg L^{-1} ; 0,14186 para 12 mg L^{-1} ; 0,14585 para 20 mg L^{-1} e -0,03733 para 25 mg L^{-1} . Para a menor concentração de AM (6 mg L^{-1}) o resultado foi considerado satisfatório pois a isoterma apresentou

um perfil linear crescente, porém para as outras concentrações os resultados não foram concordantes.

Para o pH 7,0, os três modelos de isoterma foram aplicados e os resultados obtidos são apresentados a seguir. Com base nos dados apresentados na Tabela 2, o modelo de Langmuir foi aplicado e as isotermas de adsorção obtidas são apresentadas na Figura 17.

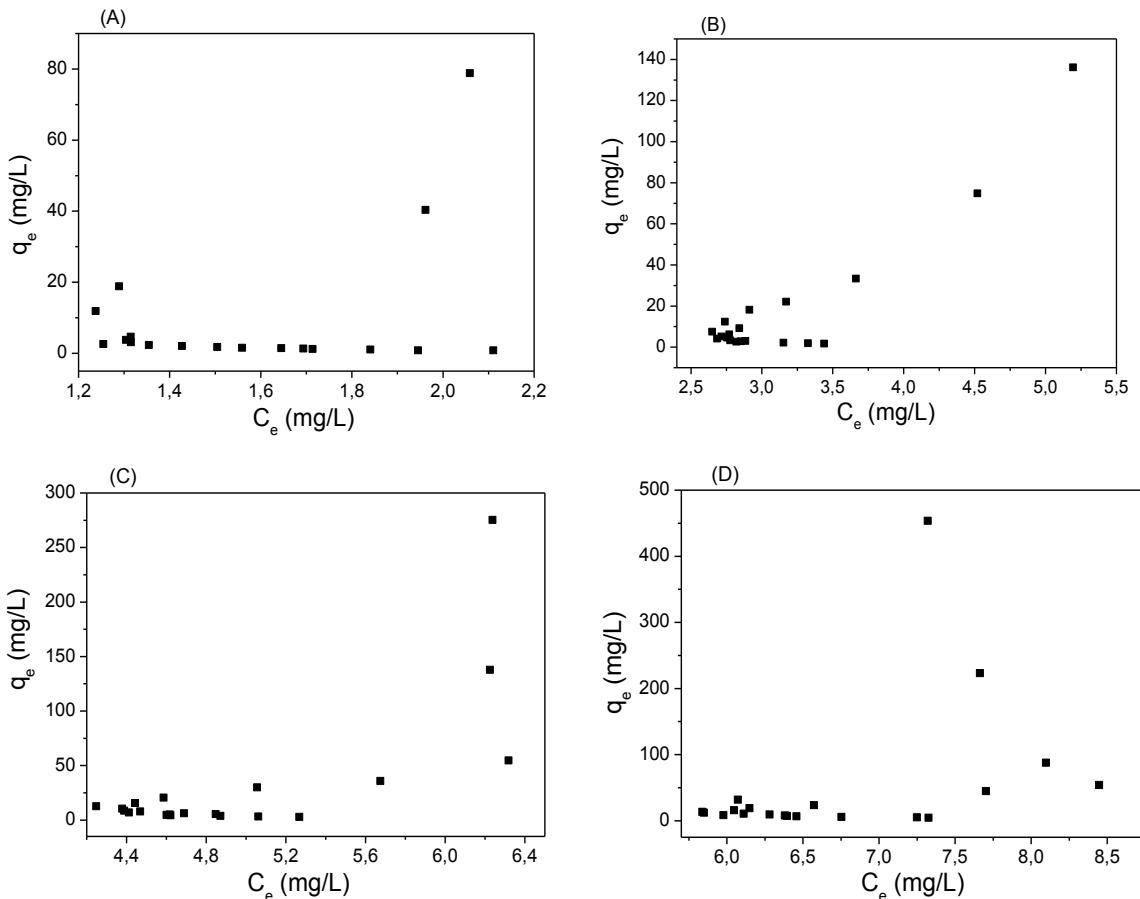


Figura 16 – Isothermas de adsorção obtidas pelo modelo de Langmuir. Concentrações de AM (A): 6 mg L^{-1} ; (B): 12 mg L^{-1} ; (C): 20 mg L^{-1} ; (D): 25 mg L^{-1} para o pH 7,0.

Podemos observar pelas isotermas da Figura 17, que os valores de q_e aumentaram em relação ao pH 2,0 (Figura 14). No entanto, as isotermas não seguem o modelo de Langmuir.

Plotou-se então C_e/q_e versus C_e para a construção das isotermas de Freundlich, no pH 7,0 conforme é apresentado na Figura 17.

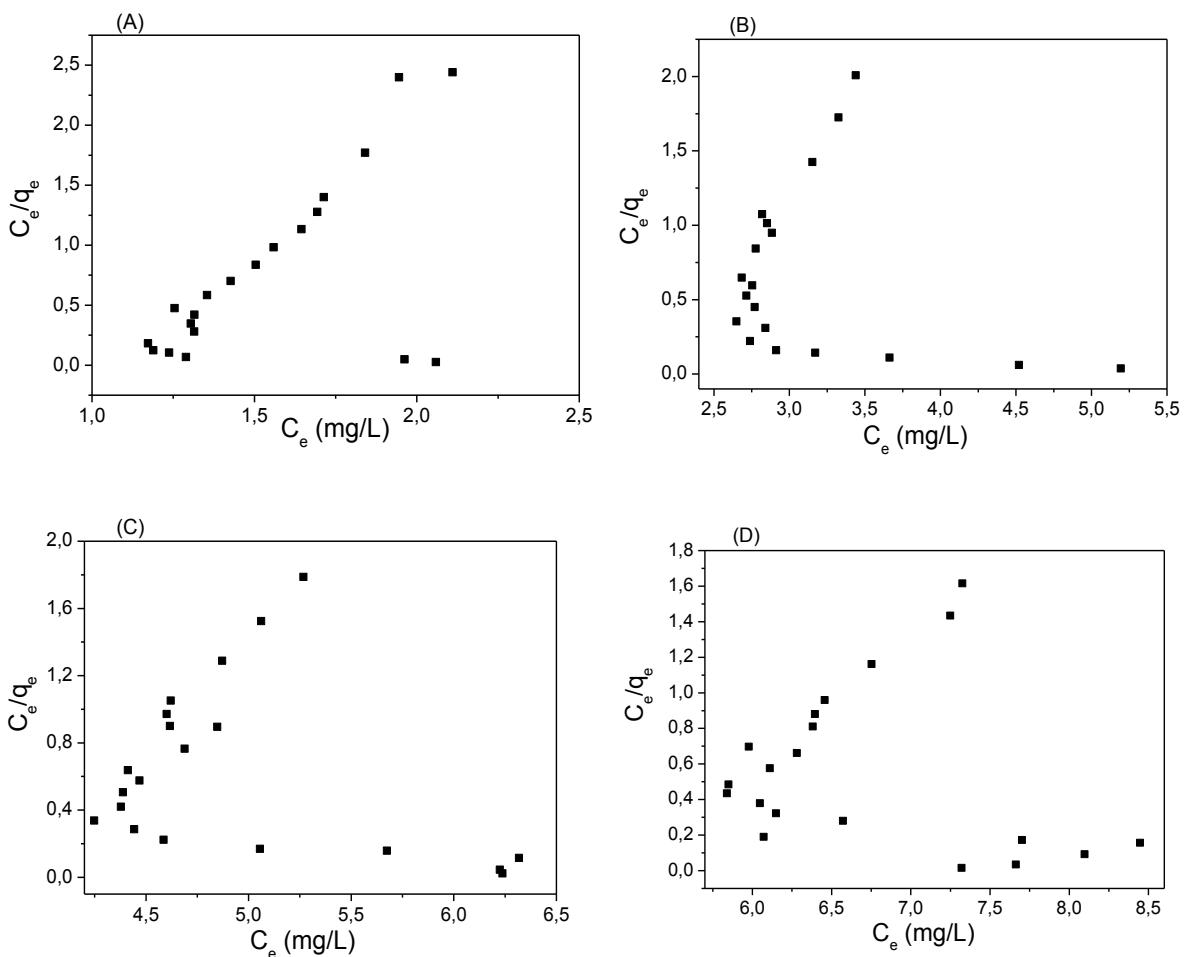


Figura 17 – Isotermas de adsorção obtidas pelo modelo de Freundlich Concentrações de AM (A): 6 mg L^{-1} ; (B): 12 mg L^{-1} ; (C): 20 mg L^{-1} ; (D): 25 mg L^{-1} para o pH 7,0.

Com base nas isoterma de adsorção apresentadas na Figura 18, observa-se que o perfil segue o modelo de Freundlich e está de acordo com os tipos de isoterma de adsorção II ou III apresentados por Andrade e colaboradores (2011) e Khalfaoui e colaboradores (2003) que indicam que o perfil de adsorção ocorre entre um adsorvato forte e um adsorvente fraco.

Por fim, para o pH 7,0, o modelo da isoterma de Dubinin e Radushkevich foi aplicado e os resultados obtidos são apresentados na Figura 19.

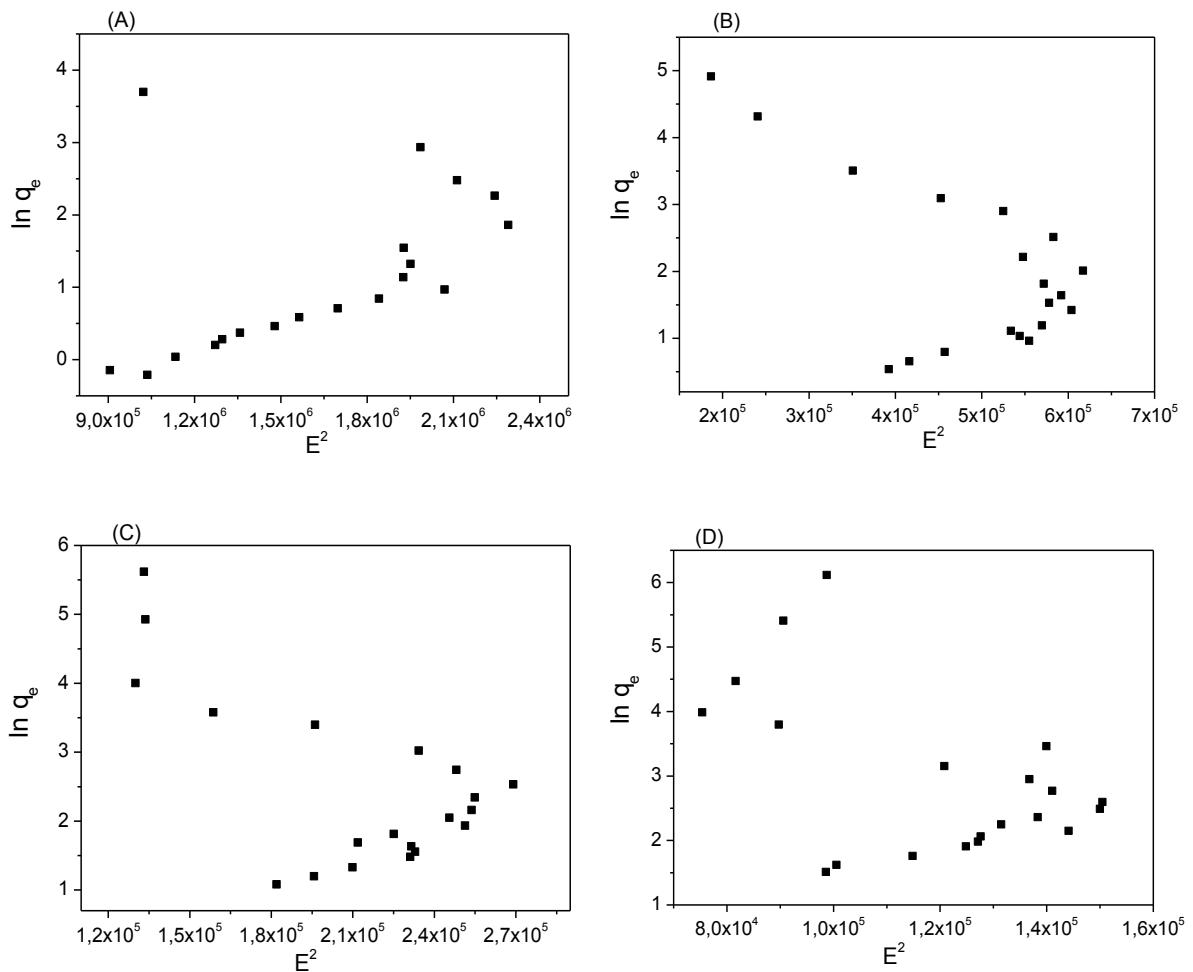


Figura 18 – Isotermas de adsorção obtidas pelo modelo de Dubinin e Radushkevich. Concentrações de AM (A): 6 mg L^{-1} ; (B): 12 mg L^{-1} ; (C): 20 mg L^{-1} ; (D): 25 mg L^{-1} para o pH 7,0.

Os perfis das isoterma de adsorção apresentadas na Figura 19 se aproximam do modelo de Dubinin e Radushkevich. Todas as isoterma tem caráter crescente, embora não sejam lineares. Os valores do coeficiente de correlação linear (R^2) encontrados foram: 0,3811 para 6 mg L^{-1} ; 0,2034 para 12 mg L^{-1} ; 0,1824 para 20 mg L^{-1} e 0,3494 para 25 mg L^{-1} .

Para o pH 10,0, os três modelos de isoterma foram aplicados e os resultados obtidos são apresentados a seguir. Com base nos dados apresentados na Tabela 3, o modelo de Langmuir foi aplicado e as isoterma de adsorção obtidas são apresentadas na Figura 20.

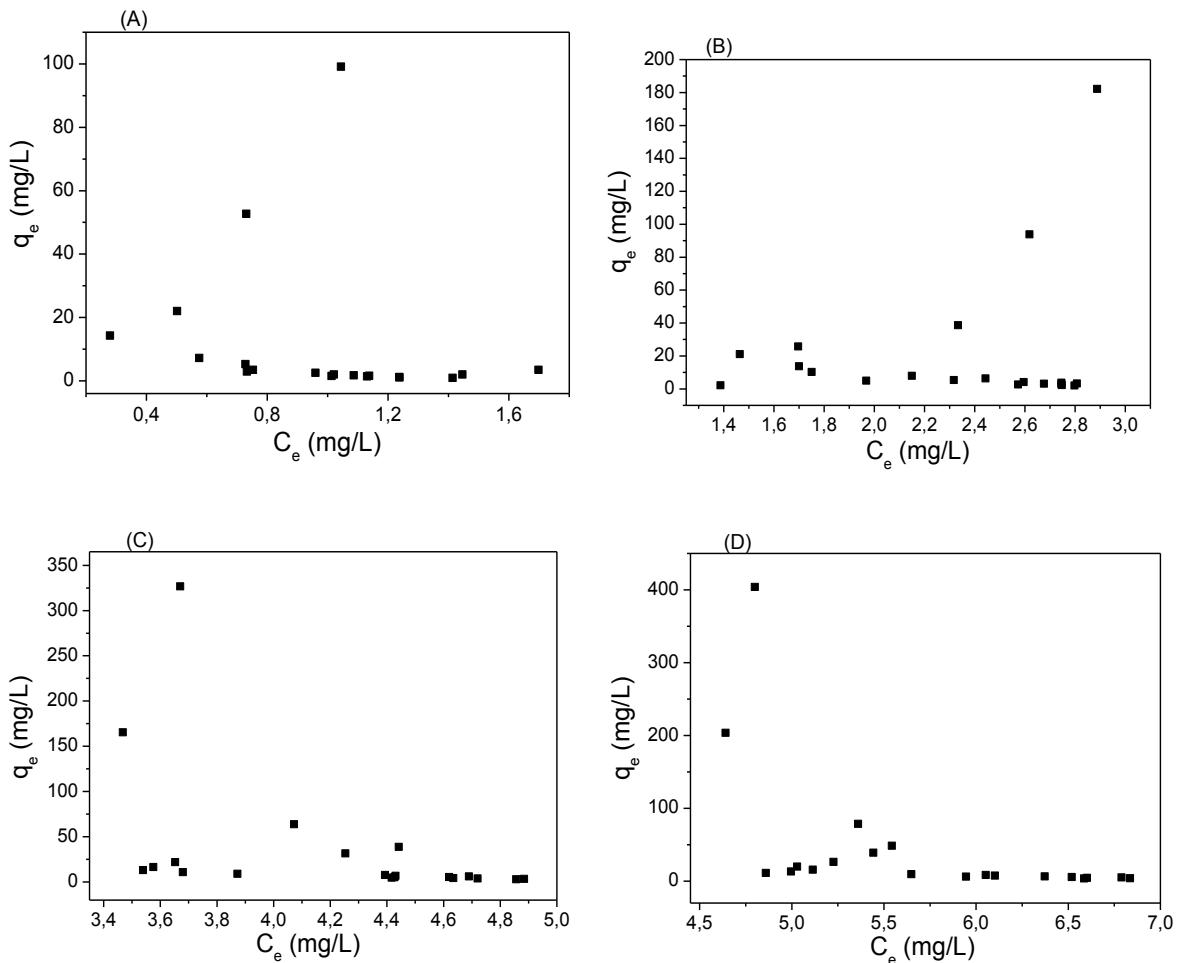


Figura 19 – Isotermas de adsorção obtidas pelo modelo de Langmuir Concentrações de AM (A): 6 mg L^{-1} ; (B): 12 mg L^{-1} ; (C): 20 mg L^{-1} ; (D): 25 mg L^{-1} para o pH 10,0.

Da mesma forma observada para os pHs 2,0 e 7,0, as isotermas de adsorção apresentadas na Figura 19 não seguem o modelo de Langmuir. Plotou-se então C_e/q_e versus C_e para a construção das isotermas de Freundlich, no pH 10,0 e as isotermas de adsorção obtidas são apresentadas na Figura 21.

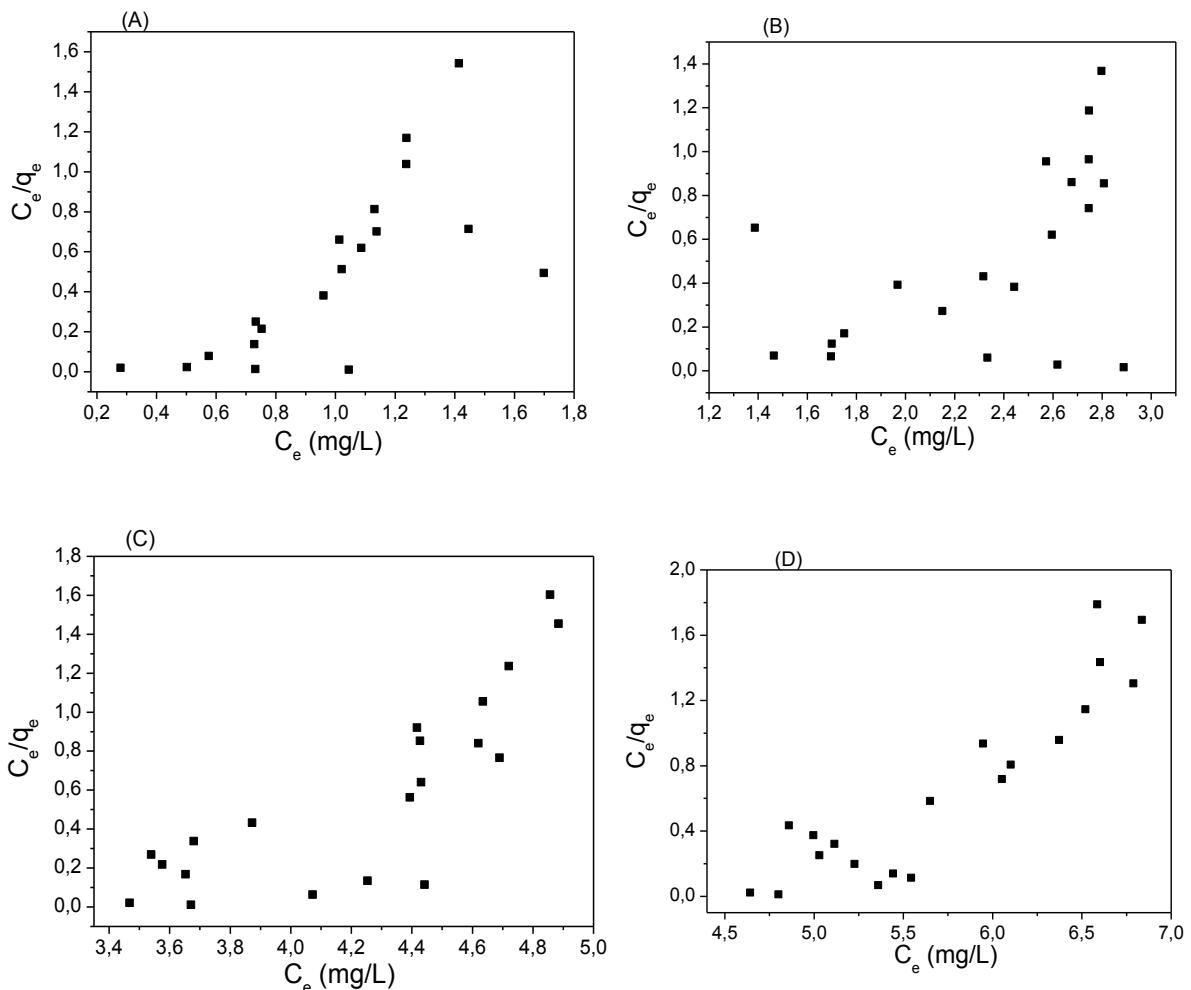


Figura 20 – Isotermas de adsorção obtidas pelo modelo de Freundlich Concentrações de AM (A): 6 mg L^{-1} ; (B): 12 mg L^{-1} ; (C): 20 mg L^{-1} ; (D): 25 mg L^{-1} para o pH 10,0.

As isoterms de adsorção apresentadas na Figura 21 possuem em algumas situações de concentração de AM (concentrações de $6, 20$ e 25 mg L^{-1}), o perfil esperado para o modelo matemático de Freundlich (isoterma do tipo III segundo Andrade e colaboradores (2011) e Khalfaoui e colaboradores (2003). No entanto é necessário melhorar alguns pontos para que as mesmas atendam completamente este modelo.

Por fim, para o pH 10,0, o modelo da isoterma de Dubinin e Radushkevich foi aplicado e os resultados obtidos são apresentados na Figura 22.

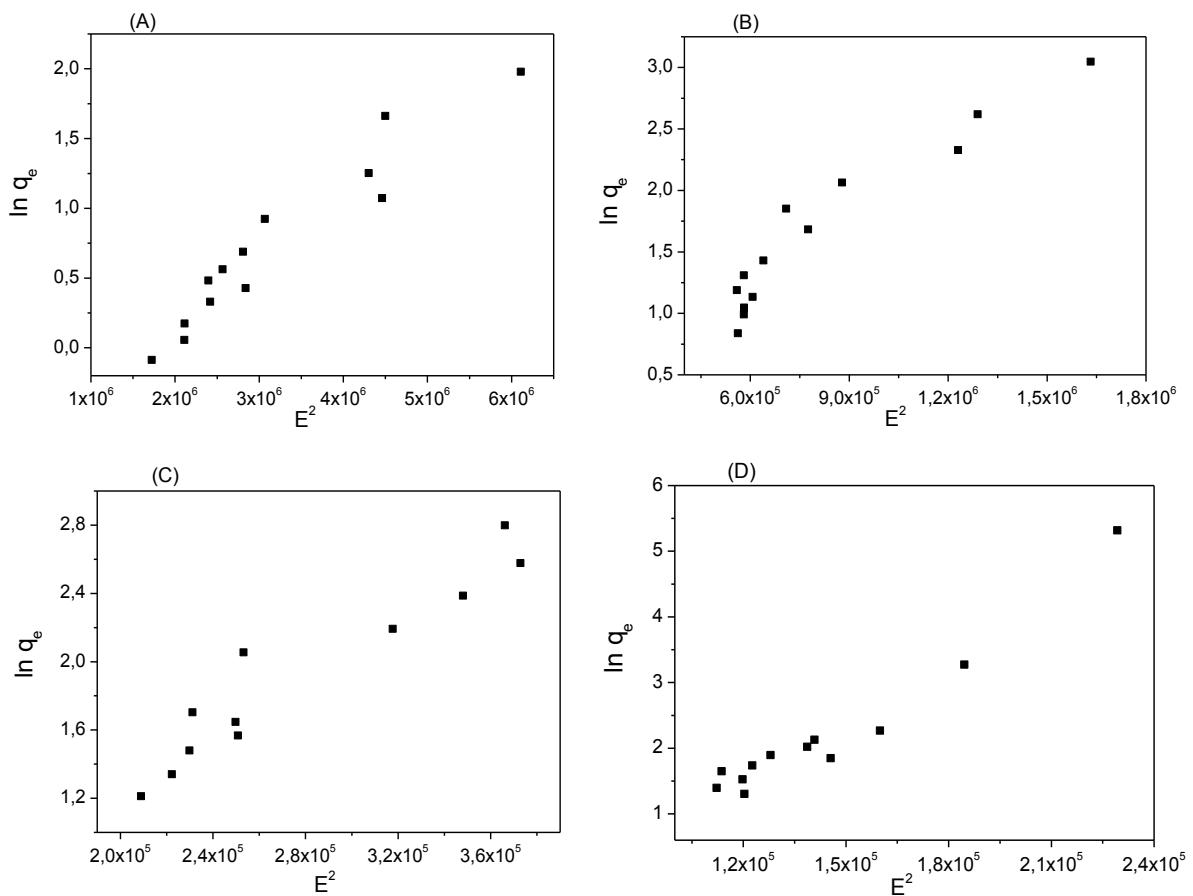


Figura 21 – Isotermas de adsorção obtidas pelo modelo de Dubinin e Radushkevich. Concentrações de AM (A): 6 mg L^{-1} ; (B): 12 mg L^{-1} ; (C): 20 mg L^{-1} ; (D): 25 mg L^{-1} para o pH 10,0.

De acordo com os perfis das isoterms de adsorção apresentadas na Figura 22, é possível verificar que as mesmas possuem o perfil desejado pelo modelo de Dubinin e Radushkevich. Os valores de coeficiente de correlação linear (R^2) obtidos foram 0,91502 para 6 mg L^{-1} ; 0,89984 para 12 mg L^{-1} ; 0,9005 para 20 mg L^{-1} e 0,92842 para 25 mg L^{-1} .

Fazendo uma análise geral de todos os modelos de isoterms aplicados nos diferentes pHs (2,0; 7,0 e 10,0) é possível concluir que o processo de adsorção entre a xantana e o corante AM se dá através de interações adsorvato-adsorvente forte e fraco, respectivamente e a melhor condição se dá no pH 10.

4.3 Caracterização da goma xantana através da análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi utilizada para investigar e avaliar as alterações na estrutura química da goma xantana de acordo com a elevação da temperatura, ou seja, o perfil térmico. A curva obtida por análise termogravimétrica para a goma xantana (Figura 13) está de acordo com a literatura e apresentou perda de massa em três etapas: a primeira etapa, entre 25 e 200°C referente às moléculas de água, correspondendo a uma perda de 12,43%. A segunda etapa de perda de massa na faixa de temperatura de 200 a 450 °C conferida a degradação da matéria orgânica do polímero e a última etapa da curva de massa apresenta um pequeno decréscimo na faixa de 460 a 550 °C, na qual corresponde a carbonização da amostra. A perda de massa total foi de 78,62% (Horn, 2008). Afim de verificar a temperatura na qual ocorre a maior perda de massa, realizou-se o cálculo da 1^a derivada. A temperatura que ocorreu a maior perda de massa foi de 283 °C, na qual corresponde a 39,8% em massa.

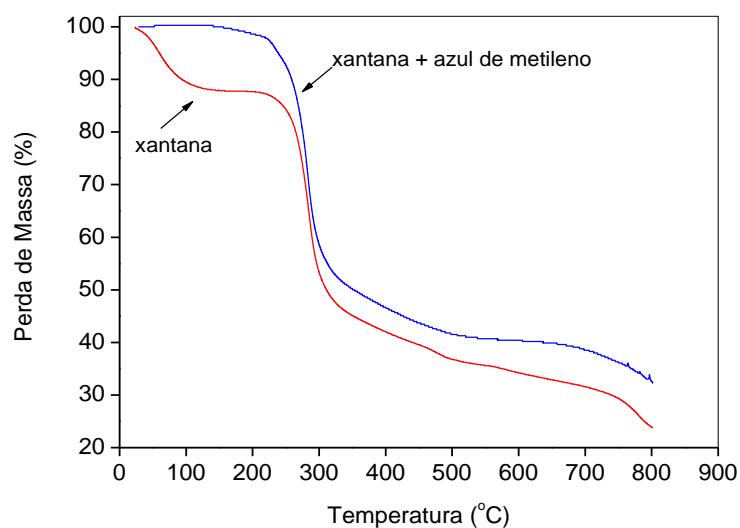


Figura 22 - Curva de TGA da goma xantana sólida e da goma xantana + AM seco.

Para a obtenção da curva de TGA da goma xantana com o corante AM em solução, a amostra foi preparada em quantidades proporcionais e utilizando o mínimo possível de solvente aquoso para evitar erros durante a análise. Com isso, afim de verificar a perda de matéria orgânica do material, foi feita uma

análise prévia de TGA, fez-se uma rampa de aquecimento de 30 a 150 °C, com a amostra para eliminar o solvente aquoso.

A curva obtida mostra duas etapas de perda de massa, a primeira etapa ocorre de 220 e 400 °C, já a segunda etapa ocorre de 600 e 800 °C. A análise de TGA totalizou uma perda de 67,58 % de matéria orgânica atribuídas tanto ao polissacarídeo quanto ao AM. Realizando o cálculo da derivada termogravimétrica (DTG) observou-se que em 281 °C ocorreu a maior perda de massa totalizando em 41% de matéria orgânica. As curvas apresentadas na Figura 13 apresentam perfis semelhantes, no entanto a diferença da perda de matéria orgânica total de ambas as análises pode estar associada a adsorção do AM na goma xantana e também pela eliminação prévia das moléculas de água.

Para compreender melhor essa perda de massa em função do aumento da temperatura e explicar o estado isotrópico, seria necessário determinar a temperatura vítreia pela técnica de DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial). A temperatura vítreia (T_g) é um efeito térmico que nos indica a temperatura da passagem do estado vítreo para um estado maleável, sem alterar a sua estrutura. No entanto, isso não foi possível devido a um problema no equipamento disponível nesta instituição.

4.4 Caracterização da goma xantana através da análise de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Com o auxílio da técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier foi possível realizar a identificação de grupos funcionais da goma xantana para a sua caracterização. As Figuras 23 e 24 mostram os espectros obtidos das amostras da goma xantana na forma sólida e do corante AM, respectivamente.

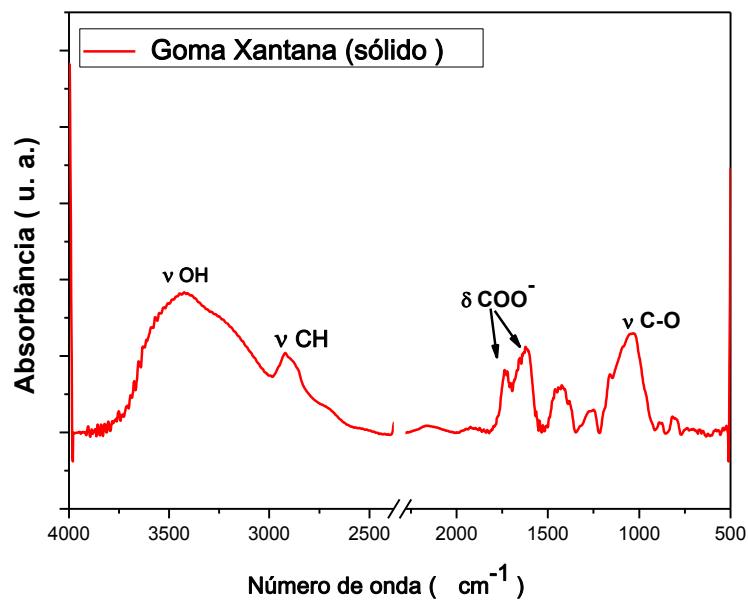


Figura 23 - Espectro de FT-IR da goma xantana na forma sólida.

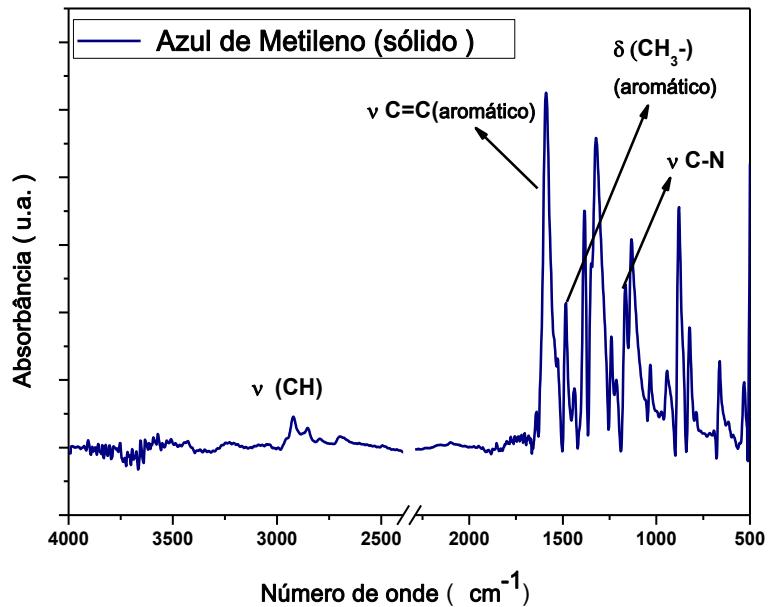


Figura 24 - Espectro de FT-IR do corante AM sólido.

No espectro da goma xantana na forma sólida, mostrado na Figura 23, são evidenciadas as bandas características dos grupos funcionais presentes neste polissacarídeo. Na região de 3445 cm^{-1} observa-se uma banda alargada que é característica de estiramento (OH) e essa banda alargada também indica interações de hidrogênio. Na região de $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$, são observados $\nu(\text{CH})$ de metilas e metilenos da estrutura desse composto. Em 1730 e 1621 cm^{-1} são

observadas duas bandas, parcialmente sobrepostas, correspondentes a deformação da carbonila dos grupos ácido carboxílico presente na estrutura. Também é evidenciado a banda de estiramento de (C-O) na região de 1040 cm⁻¹ (Horn, 2008).

No espectro da Figura 24, para o corante AM, na região de 2932 cm⁻¹ e 2833 cm⁻¹ observa-se as bandas de metila presentes na estrutura do corante. Em 1589 cm⁻¹ é evidenciado a banda de alta intensidade característica de $\nu(C=C)$ de aromático. Também é observada uma banda de fraca intensidade de $\nu(C-N)$ na região de 1164 cm⁻¹, no entanto esta deve estar sobreposta a outros grupos que aparecem nesta região do espectro (Silverstein, 2005).

A fim de investigar a interação da capacidade adsorvente da goma xantana foi realizada a caracterização das amostras em solução aquosa. Essa análise de infravermelho foi realizada por refletância total atenuada (ATR). A Figura 25 apresenta o espectro obtido do corante AM em solução.

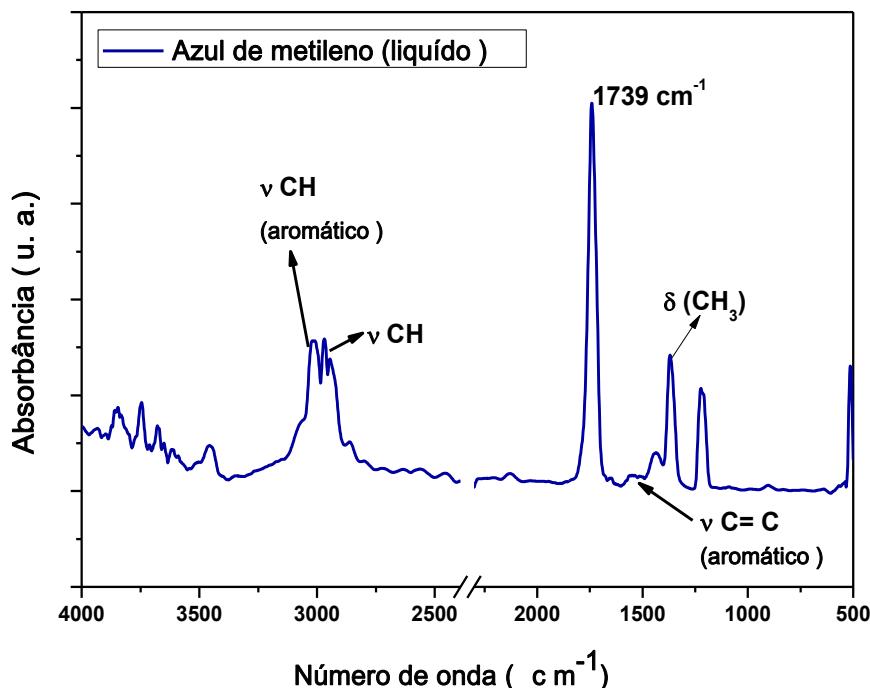


Figura 25 - Espectros de ATR do corante AM em solução

De acordo com a Figura 25, na região de 3021 cm⁻¹ é evidenciada a banda de $\nu(CH)$ de aromático, e em 2980 cm⁻¹ tem-se a banda $\nu(CH)$ de metila. Na região de 1739 cm⁻¹ tem-se o aparecimento de uma banda intensa e pode ser

atribuída a algum tipo de interação molecular dos grupos funcionais presentes na estrutura do AM com as moléculas de água, utilizada para a solubilização deste composto. Além disso as moléculas de água podem também estar influenciando os grupos funcionais do corante (Colthup, 1990).

Em 1567 cm^{-1} observa-se a banda de estiramento ($\text{C}=\text{C}$) de aromático, levemente deslocado em relação ao espectro do corante AM sólido, para maiores frequências, mostrado na Figura 23. Esse deslocamento pode também estar associado à interação com a molécula de água. Também é mostrada a banda de deformação de metilas, $\delta(\text{CH}_3)$, da estrutura do AM, em 1384 cm^{-1} (Colthup, 1990).

A Figura 26 mostra os espectros obtidos da goma xantana e da amostra contendo goma xantana e AM, ambas solubilizadas em meio aquoso.

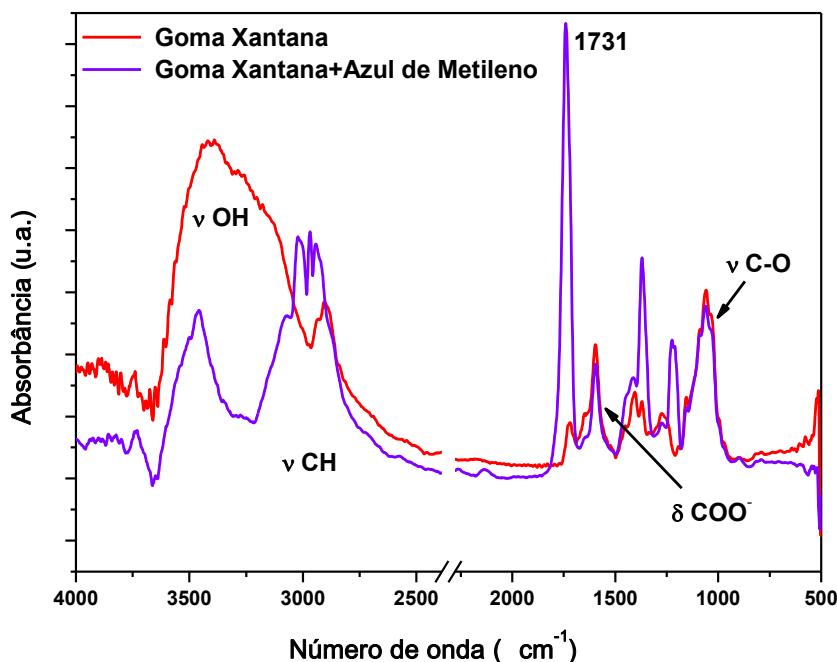


Figura 26 - Espectros de ATR da goma xantana e da goma xantana + AM.

A Figura 26 apresenta dois espectros, um mostra a interação da goma xantana com o corante AM e o outro, somente a goma xantana. Essa análise foi realizada a fim de verificar a interação do polissacarídeo com o corante.

No espectro da goma xantana é evidenciada uma banda alargada na região de 3700 a 3000 cm^{-1} característico de estiramento (OH) do polissacarídeo.

Uma banda de menor intensidade na região de 3000 - 2800 cm^{-1} de metila e metileno também é observada. Além disso são observadas as bandas de deformação de (COO^-) e estiramento (C-O), respectivamente em 1591 cm^{-1} e em 1051 cm^{-1} . Estas últimas aparecem deslocadas em relação ao espectro de goma xantana sólida mostrado na Figura 22. Este deslocamento das bandas pode estar associado a interações com as moléculas de água presente na amostra.

No espectro goma xantana com AM podem ser observados bandas na região de 3445 cm^{-1} estiramento (OH), proveniente do polissacarídeo e três bandas mais intensas na região de 3020- 2800 cm^{-1} de estiramento (CH) de aromático e alifático do AM, nesta região também se observa $\nu(\text{CH})$ de metilas e metilenos da goma xantana. Neste espectro também é observado uma banda intensa na região de 1731 cm^{-1} que, devido a influência das moléculas de água, pode estar associada a interações moleculares. Também são evidenciadas bandas características do polissacarídeo em 1595 cm^{-1} de $\delta(\text{HOH})$ do ácido carboxílico, e em 1051 cm^{-1} de estiramento (C-O). Essas bandas são encontradas na mesma região no espectro da goma xantana nesta figura, sugerindo uma interação da goma xantana com o corante AM (Silverstain, 2005; Colthup, 1990).

4.5 Propriedades Termodinâmicas

Para proceder com os estudos termodinâmicos, realizaram-se estudos usando somente as condições ótimas (os melhores resultados encontrados para o percentual de remoção (%R)) de concentração de xantana e AM em cada pH.

Realizou-se este estudo para poder compreender o mecanismo de adsorção existente no sistema goma xantana e corante AM. A Figura 27 apresenta os gráficos de $\ln C$ versus $1/K$ para cada valor de pH.

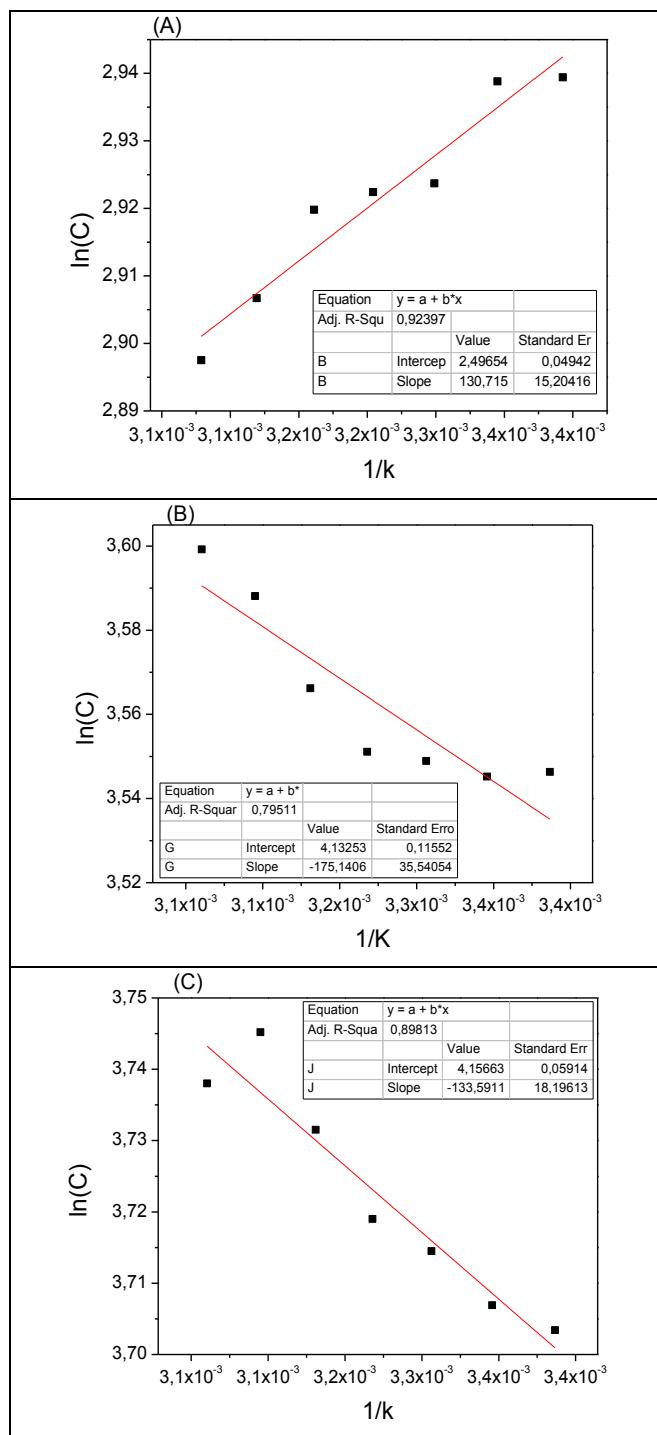


Figura 27 – Gráfico $\ln C$ versus $1/K$, (A): para o pH 2,0; (B): para o pH 7,0; (C) para o pH 10,0.

Para o pH 2,0 obteve-se o mesmo perfil da curva estudado por Saraydin e Karada (1996) sendo esse comportamento considerado satisfatório, com valor de coeficiente de correlação linear (R^2) de 0,92397. Já para os outros valores de pHs, o perfil de curva obtido não foi o esperado. Acredita-se que para esses valores de pHs as temperaturas não são adequadas e precisa-se fazer um estudo mais detalhado para então obter os resultados desejados.

A Tabela 4 apresenta os valores de entalpia, de energia livre de Gibbs e de entropia calculados para os estudos realizado no pH 2.

Tabela 4 - Resultados para os valores de entalpia (ΔH), energia livre de Gibbs (ΔG) e para a entropia (ΔS) para o pH 2,0. $K = 2,496$

Temperatura (°C)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔG (J mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
20*	-7,164	-2229,45	16,83
25	-7,285	-2267,47	16,83

*Temperatura que resultou em uma maior área integrada (ln C).

A Tabela 5 apresenta os valores de entalpia, de energia livre de Gibbs e de entropia calculados para os estudos realizado no pH 7,0.

Tabela 5 - Resultados para os valores de entalpia (ΔH), energia livre de Gibbs (ΔG) e para a entropia (ΔS) para o pH 7,0. $K = 4,132$

Temperatura (°C)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔG (J mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
20	-8,772	-3458,07	18,12
50*	-9,670	-3811,95	18,12

*Temperatura que resultou em uma maior área integrada (ln C).

A Tabela 6 apresenta os valores de entalpia, de energia livre de Gibbs e de entropia calculados para os estudos realizado no pH 10,0.

Tabela 6 - Resultados para os valores de entalpia (ΔH), energia livre de Gibbs (ΔG) e para a entropia (ΔS) para o pH 10,0. $K = 4,156$

Temperatura (°C)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔG (J mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
20	-9,110	-3472,18	19,23
50*	-10,043	-3827,52	19,23

*Temperatura que resultou em uma maior área integrada ($\ln C$).

De acordo com os dados apresentados nas Tabelas 4, 5 e 6, os valores de entalpia (ΔH) obtidos foram sempre negativos, indicando que o processo é exotérmico. Os valores de energia livre de Gibbs (ΔG) obtidos também foram negativos, o que nos indica que o processo é espontâneo. Percebe-se também um aumento desta energia em função do aumento da temperatura, indicando que a adsorção ocorre mais facilmente em baixas temperaturas. Os valores de entropia (ΔS) foram positivos e próximos entre si.

4.6 Caracterização da goma xantana por imagens do microscópio óptico

A goma xantana em meio aquoso possui uma peculiaridade. Ela adquire um estado chamado de cristal líquido que são atribuídos a cristais sólidos que tem uma estrutura molecular de unidades repetidas regulares, como é o caso da goma xantana. Este estado também é comumente referido como mesofase ou líquido anisotrópico (Pharm, 2005).

Os cristais líquidos são frequentemente observados com o uso de um microscópio óptico equipado com lentes de polarizadores como mostra a Figura 28. Na imagem, apresenta-se a micrografia do sistema água/xantana, obtida com e sem luz polarizada, respectivamente.

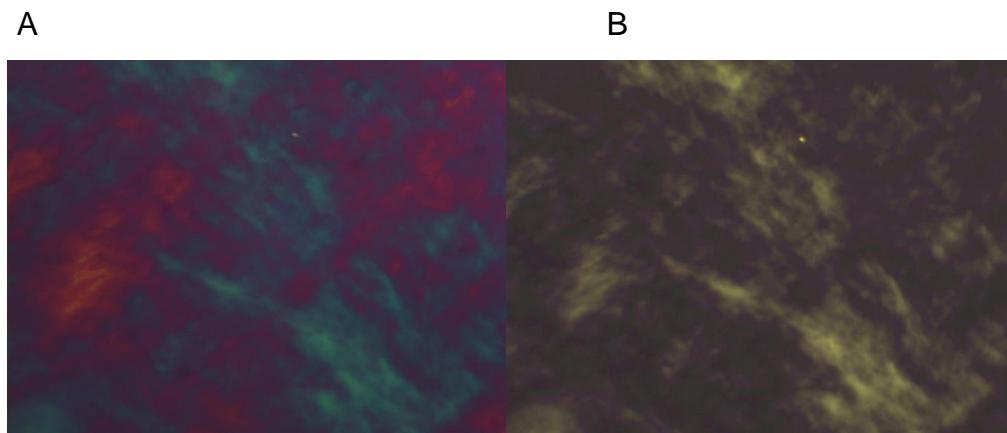


Figura 28 – Imagem do sistema goma xantana/água (A) com e (B) sem luz polarizada.

A Figura 28 mostra a micrografia de polarização correspondente ao sistema água/xantana que também foi observado por Hatakeyama et al (1989). Os autores ressaltam que a estrutura cristalina só é claramente observada devido a amostra ser mantida a uma temperatura de 20º C. O mesmo comportamento foi observado por Yoshida et al (1990), que considera que essa imagem é atribuída devido ao teor de umidade contida na amostra de 0,45 a 1,0 e em um intervalo de temperatura de 300-260 K, que corresponde a fase cristal líquido da xantana.

A Figura 29, apresenta as micrografias obtidas a partir de uma solução de goma xantana na presença do corante AM, em pH 10,0.

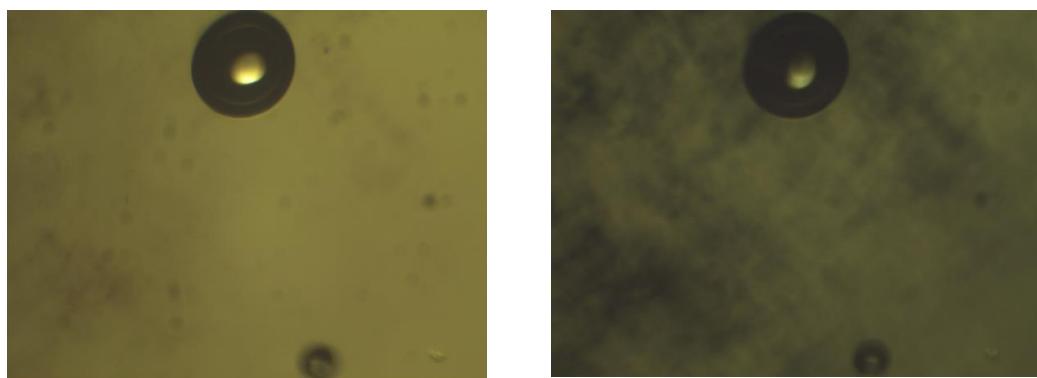


Figura 29 – Micrografia da goma xantana + AM no pH 10,0 com e sem luz polarizada, respectivamente.

Embora a micrografia não esteja bem nítida, é possível observar uma distribuição não uniforme entre o corante AM e a goma xantana.

Conclusão

A busca por materiais adsorventes viáveis para a remoção de corantes em soluções é importante nos dias de hoje. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi de investigar o comportamento da goma xantana como um novo adsorvente.

A caracterização da goma xantana foi realizada por técnicas de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e análise termogravimétrica (TGA). Através dos estudos das propriedades da goma xantana, pode-se observar que o pH influencia no processo de adsorção. O aumento da concentração do goma xantana provocou um aumento das bandas de absorção, induzindo desta forma a formação do agregado.

Os melhores resultados de percentual de remoção assim como as isotermas foram obtidos quando as soluções de goma xantana e AM foram ajustadas a pH 10,0. Nesta condição, o percentual de remoção ficou em 90,4%. O modelo de isotermia de Dubinin Radushkevic foi o que mostrou melhores ajustes matemáticos e permitiu concluir que o perfil de adsorção ocorre entre um adsorvato forte (AM) e um adsorvente fraco (goma xantana).

Assim sendo, de acordo com os resultados obtidos, conclui-se que a goma xantana é um promissor adsorvente para o corante AM em soluções aquosas. Uma das principais vantagens de se utilizar este adsorvente se reflete na sua baixa toxicidade e biodegradabilidade, ou seja, uma vez que o corante é adsorvido na goma xantana, o mesmo pode ser degradado pelo efeito da luz solar e a goma xantana pode ser recuperada, sem causar efeitos negativos ao ambiente.

Perspectivas Futuras

- Pesquisar um preparo da amostra adequado para realizar a análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e fisissorção de N₂ pelo método BET para melhor caracterização do sistema;
- Aprofundar a pesquisa afim de verificar a interação da goma xantana com o corante AM na espectroscopia de infravermelho com transforma de Fourier (FT-IR) bem como a influência das moléculas de água;
- Fazer estudos de fluorescência, anisotropia e DSC para a interação goma xantana e o corante AM;
- Estudar o potencial de adsorção da goma xantana, além do seu potencial de recuperação e testar outros corantes que também possam ser adsorvidos por este adsorvente;
- Estudar se há a possibilidade da goma xantana adsorver metais.

Referências

- Almeida, C. A. P.; Debacher, N. A.; Downs, A. J.; Cottet, L.; Mello, C. A. D.; Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 332, p. 46-53, 2009.
- Andrade, R. D. P.; Lemus, R. M.; Pérez, C. E. C.; Models of sorption isotherms for food: uses and limitations. **Revista de La Facultad de Química Farmacéutica**, v.18, n.3, 2011.
- Berchtold, T.; Turcanu, A.; Ganglberger, E.; Geissler, S. J. J. Natural dyes in modern textile dyehouses – how to combine experiences of two centuries to meet the demands of the future. **Journal of Cleaner Production**, v.11, p. 499-509, 2003.
- Bhatnagar, A.; Sillanpää, M.; Utilization of agro-industrial and municipal materials as potential adsorbents for water treatment – A review, **Chemical Engineering Journal**, p.277-296, 2010.
- Borges, C. D.; Vendruscolo, C. T.; Goma xantana: características e condições operacionais de produção, **Semina: Ciências Biológicas e da Saúde**, v. 29, n. 2, p. 171-188, 2008.
- Born, K.; Langendorff, V.; Boulenguer, P. Xanthan. In: Steinbüchel, A.; Vandamme, E. J.; de Baets, S. **Biopolymers**. Weinheim: Weley-VCH, v. 5, p. 259-291, 2002.
- Camacho, E. S.; Utilização de biomassas vegetais na remoção de corantes presentes em soluções aquosas, Brasil, 2013. 107f. Dissertação (mestrado em química)-Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.
- Colthup, N. B.; Daly, L. H.; Wiberley, Eds. **Introduction to infrared and Raman Spectroscopy**, London, Academic Press, 1990.
- Darzi, H. H.; Larimi, S. G.; Darzi, G. N.; Synthesis, characterization and physical properties of a novel xanthan gum/polypyrrole nanocomposite, **Synthetic Metals**, v. 162,p.236-239, 2012.

Dermibas, A.; Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review, **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, p. 1-9, 2009.

Dotto, G. L.; Vieira, M. L. G.; Gonçalves, J. O.; Pinto, L. A. A.; Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Química Nova**, v. 34, nº 7, p. 1193-1199, 2011.

Fan, L.; Luo, C.; Sun, M.; Li, X.; Lu, F.; Qiu, H.; Preparation of novel magnetic chitosan/graphene oxide composite as effective adsorbents toward methylene blue, **Bioresource technology**, v.114, p. 703-706, 2012.

Faria, P. C. C.; Orfão, J. J. M.; Pereira, M. F. R.; Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries, **Water Research**, v. 38, p. 2043-2052, 2004.

Garcia-Ochoa, F.; Santos, V. E.; Casas, J. A.; Gómez, E., Xanthan gum: production, recovery and properties. **Biotechnology Advances**, v. 18, p. 549-579, 2000.

Ghosk, D.; Bhattacharyya, K. G.; Adsorption of methylene blue on kaolinite, **Applied Clay Science**, v. 20, p. 295-300, 2002.

Gonçalves, M. L. S. S.; **Métodos instrumentais para análise de soluções**. 4^aedição, Edição da Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2001.

Goodell, B.; Qian, Y.; Jellison, J.; Richard, M.; Decolorization and degradation of dyes with mediated fenton reaction, **Water Environment Research**, v.76, p. 2703-2707, 2004.

Guarantini, C. C. I.; Zanoni, M.V.B. Textile dyes. **Química Nova**, v. 23, p. 71-78, 2000.

Guo, R.; Wilson, L. D.; Synthetically engineered chitosan-based materials and their sorption properties with methylene blue in aqueous solution; **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 388, p. 225-234, 2012.

Gupta, V. K.; Suhas; Aplication of low-cost adsorbents for dye removal – A review, **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 2312-2342, 2009.

Hanasy, S. M.; Chaudhary, M. H.; Sorption potential of Hare River sand for the removal of antimony from acidic aqueous solution. **Appl. Rad. Isot.**, v.47, p. 467-471, 1996.

Hatakeyama, T.; Nakamura, K.; Yoshida, H.; Hatakeyama, H.; Mesomorphic properties of highly concentrated aqueous solutions of polyelectrolytes from saccharides, **Food Hydrocolloids**, v.3, n.4, p. 301-311, 1989.

Holler, F. J.; Skoog, D. A.; Crouch, S. R.; **Princípios de análise instrumental**. 6^aedição, Artmed Editora S.A., Porto Alegre, 2009.

Horn, M. M.; Obtenção e caracterização de hidrogéis de quitosana, xantana e colágeno aniónico, Brasil, 2008. 73f. Dissertação (mestrado em química)-Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

Karaca, S.; Gürscs, A.; Bayrak, R.; Effect of some pre-treatments on the adsorption of methylene blue by Balkaya lignite. **Energy Conversion & Management**, v. 45, p. 1693-1704, 2004.

Kilislioglu, A.; Bilgin, B.; Adsorption of uranium on halloysite. **Radiochim Acta**, v. 90, p. 155-160, 2002.

Khalfaoui, M.; Knani, S.; Hachicha, M. A.; Ben Lamine, A.; **Journal of Colloid and Interface Science** v. 263, p. 350–356, 2003.

Klaic, P. M. A.; Nunes, A. M.; Moreira, A. S.; Vendruscolo, C. T.; Ribeiro, A. S.; Determination of Na, K, Ca and Mg in xanthan gum: Sample treatment by acid digestion, **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 1895-1900, 2011.

Kunz, A.; Zanora, P. P.; Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis, **Química Nova**, v. 25, p. 78-82, 2002.

Leal, P. V. B.; Anjos, J. P.; Magriots Z. M.; Estudo da adsorção do corante azul de metileno em caulinita rosa, **Journal of Biotechnology and Biodiversity**, v.2, n.3, p. 38-42, 2011.

Lopes, N. P.; Queiroz, M. E. L. R.; Neves, A. A.; Zambolim, L.; Influência da matéria orgânica na adsorção do fungicida triadimenol pelo solo. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 544-547, 2002.

Lozano-Álvarez J. A.; Jáuregui-Rincón, J.; Mendoza-Díaz, G.; Vázquez-Rodríguez, R.; Frausto-Reyes, C.; Study of Sorption Equilibrium of Biopolymers Alginic Acid and Xanthan with C.I. Disperse Yellow 54; **Journal of Mexican Chemistry Society**, v.53, p.59-70, 2009.

Lunhong, A.; Zhang, C.; Liao, F.; Wang, Y.; Li, M.; Meng, L.; Jiang, J.; Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: Kinetic, isotherm and mechanism analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 198, p. 282-290, 2011.

Luvielmo, M. M.; Scamparini, A. R. P.; Goma xantana: produção, recuperação, propriedades e aplicação. **Estudos Tecnológicos**, v.5, n. 1, p.50-67, 2009.

Mezohegyi, G.; Van der Zee, F.P.; Font, J.; Fortuny, A.; Fabregat, A.; Towards advanced aqueous dye removal processes: A short review on the versatile role of activated carbon: Review, **Journal of Environmental Management**, v. 102, p. 148-164, 2012.

Mirmohseni, A.; Dorraji, M. S. S.; Figoli, A.; Tasselli, F.; Citosan hollow fibers as effective biosorbent toward dye: Preparation and modeling, **Bioresource technology**, v.121, p. 212-220, 2012.

Montenegro, L. M. P.; Síntese de imina suportada a partir da sílica funcionalizada com APTES e óleo essencial de *Eucalyptus citriodora*, Brasil, 2012. 76f. Dissertação (mestrado em química)-Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

Neumann, M. G.; Gessner, F.; Cione, A. P. P.; Sartori, R. A.; Cavalheiro, C. C. S.; Interações entre corantes e argila em suspensão aquosa, v.23, p. 818-824, 2000.

Oguz, E.; Keskinler, B.; Celik, Z.; Ozonation of aqueous Bomaplex Red CR-L dye in a semi-batch reactor. **Dyes and Pigments**, v. 64, p. 101-108, 2005.

Padmesh, T.; Vijataraghavan, K.; Sekaran, G.; Velan, M.; Batch and column studies on biosorption of acid dyes on fresh water macro alga *Azolla filiculoides* **Journal of Hazardous Materials**, v. 125, p. 121-129, 2005.

Pavan, F. A.; Camacho E. S.; Lima, E. C.; Dotto, G. L.; Branco, V. T. A.; Dias, S. L. P.; **Journal of Environmental Chemical Engineering** v. 2, p. 230-238, 2014.

Pharm, M. B. B.; The phase behaviour of xanthan based biopolymer mixtures, Estados Unidos, 2005. 295 f. Dissertação (doutorado em Química) – School of Pharmacy, University of Nottingham.

Rastogi, K.; Sahu, J. N.; Meikap, B. C.; Biswas, M. N.; Removal of methylene blue from wastewater using fly ash as an adsorbent by hydrocyclone, **Journal of Hazardous Materials**, v.158, p.531-540, 2008.

Rincón, J. J.; Alvarez, J. A. L.; Ramírez, I. M.; Zimm-Bragg Model applied to sorption of dyes by biopolymers: alginic acid and xanthan, **Biotechnology of Biopolymers**, v.9, 2011.

Rocks, J. K. Xanthan gum. *Food Technology*, Chicago, v. 25, n. 5, p. 476-483, 1971.

Rosalam, S.; England, R.; Review of xanthan gum production from unmodified starches by *Xanthomonas campestris* sp., **Enzyme and Microbial Technology**, New York, v. 39, n. 2, p. 197-207, 2006.

Ruthven, D. M.; Principles of Adsorption and Adsorption Process. New York: Ed. John Wiley&Sons, 1984.

Saeed, A.; Sharif, M.; Iqbal, M.; Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: Kinetics equilibrium and mechanism of Crystal violent adsorption, **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, p. 564-572, 2010.

Saraydin, D.; Karadag, E.; A comparison of adsorption isotherms of crosslinked poly(N-vinylpyrrolidone)/basic brown 1 binding system, **Journal of Chemistry**, v.20, p.234-243, 1996.

Scotti, R.; Lima, E. C.; Benvenutti, E. V.; Piatnicki, C. M.S.; Dias, S. L. P.; Azul de metileno imobilizado na celulose/TiO₂ e SiO₂/TiO₂: propriedades eletroquímicas e planejamento fatorial, **Química Nova**, v. 29, p. 208-212, 2006.

Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J.; Infrared Spectrometry. Spectrometric Identification of Organic Compound. Secondary Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. Place Published : 72-126, 2005.

Skoog, D. A.; West D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R.; Fundamentos de Química Analítica. 8 ed. São Paulo: Cengagen Learning, 2009.

Sodré, F. F.; Lenzi, E.; Costa, A. C. S.; Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**, v. 24, n. 3, p. 324-330, 2001.

Trevisan, M. G.; Poppi, R.J.; Química Analítica de Processos; **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 1065-1071, 2006.

Tripathi, N.; Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review, **Journal of Applied Chemistry**, v. 5, p. 91-108, 2013.

Wagner, M.; Suarez, E. R.; Theodoro, T. R.; Machado Filho, C. D. A. S.; Gama, M. F. M.; Tardivo, J. P.; Paschoal, F. M.; Pinhal, M. A. S.; Methylene blue photodynamic therapy in malignant melanoma decreases expression. Of proliferanting cell nuclear antigen and heparanases, **Clinical and Experimental Dermatology**, v. 37, p. 527-533, 2011.

Yenisoy-Karakas S.; Aygun, A.; Günes, M.; Tahtasakal, E.; Physical and chemical characteristics of polymer-based spherical activated carbon and its to adsorb organics. **Carbon**, v. 42, p. 477-484, 2004.

Yoshida, H.; Hatakeyama, T.; Hatakeyama, H.; Phase transitions of the water-xanthan system, **Polymer**, v. 31, p. 693-698, 1990