



**ROSEMBERGUE GABRIEL LIMA GONÇALVES**

**SÍNTESE DE CARBONO MESOPOROSO  
DERIVADO DE AMIDO E LAPONITA COMO  
MOLDE INORGÂNICO PARA ADSORÇÃO DE  
SURFACTANTE**

**LAVRAS – MG**

**2016**

**ROSEMBERGUE GABRIEL LIMA GONÇALVES**

**SÍNTESE DE CARBONO MESOPOROSO DERIVADO DE AMIDO E  
LAPONITA COMO MOLDE INORGÂNICO PARA ADSORÇÃO DE  
SURFACTANTE**

Dissertação apresentada à Universidade  
Federal de Lavras como parte das  
exigências do Programa de Pós-graduação  
para a obtenção do título de Mestre em  
Agroquímica

Orientador

Prof. Dr. Jonas Leal Neto

Coorientador

Prof. Dr. Jairo Tronto

**LAVRAS – MG**

**2016**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha  
Catalográfica da Biblioteca Universitária da UFLA, com dados  
informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Gonçalves, Rosembergue Gabriel Lima.

Síntese de carbono mesoporoso derivado de amido e laponita  
como molde inorgânico para adsorção de surfactante /

Rosembergue Gabriel Lima Gonçalves. – Lavras : UFLA, 2016.

46 p. : il.

Dissertação (mestrado acadêmico)—Universidade Federal de  
Lavras, 2016.

Orientador(a): Jonas Leal Neto.

Bibliografia.

1. Carbono Mesoporoso. 2. Adsorção. 3. Surfactantes. I.  
Universidade Federal de Lavras. II. Título.

**ROSEMBERGUE GABRIEL LIMA GONÇALVES**

**SÍNTESE DE CARBONO MESOPOROSO DERIVADO DE AMIDO E  
LAPONITA COMO MOLDE INORGÂNICO PARA ADSORÇÃO DE  
SURFACTANTE**

Dissertação apresentada à  
Universidade Federal de Lavras  
como parte das exigências do  
Programa de Pós-graduação para a  
obtenção do título de Mestre em  
Agroquímica

APROVADA dia 8 de março de 2016

Prof. Dr. Frederico Garcia Pinto, UFV-CRP

Prof. Dr. Jairo Tronto, UFV-CRP

Orientador

Prof. Dr. Jonas Leal Neto

Coorientador

Prof. Dr. Jairo Tronto

**LAVRAS – MG**

**2016**

## **AGRADECIMENTOS**

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Química, pela oportunidade concedida para a realização do mestrado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão de bolsa de estudos.

Minha sincera gratidão ao professor Jonas Leal Neto, pela paciência, atenção, confiança e amizade.

Aos professores Mário César Guerreiro, Jairo Tronto e Frederico Garcia Pinto, que contribuíram para o desenvolvimento e a finalização deste projeto.

À minha família e amigos que sempre me apoiaram.

## RESUMO

No presente trabalho descreve-se a preparação de carbono mesoporoso (CM) com base em biomassa, utilizando um molde de silicato lamelar e a técnica de síntese pirolítica. O CM foi preparado pela adição de uma dispersão coloidal aquosa de partículas da argila sintética laponita RD, numa dispersão contendo amido de mandioca (AM) gelatinizado, na proporção de polímero/argila de 1/1 (m/m). O gel resultante da mistura entre o AM e a argila foi seco, dando origem a um composto híbrido orgânico-inorgânico (HA50%) que foi pirolisado, sob fluxo de nitrogênio, a 850 °C. O material inorgânico, proveniente da decomposição térmica da argila, foi removido por meio de lavagens com soluções de HF e HCl, produzindo o CM. Este material, por fim, foi utilizado em testes simulados de descontaminação de efluentes hídricos por surfactantes. O material produzido foi caracterizado por uma série de análises, dentre elas, difração de raios X no pó (DRXP), medida de área superficial BET e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O CM foi utilizado como adsorvente em estudos para a remoção dos surfactantes dodecilbenzenossulfonato de sódio (SDBS) e brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) em suspensão aquosa. A avaliação da análise de área superficial e do tamanho médio de poros demonstrou que o CM apresentou elevada área superficial ( $1.008 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) com isoterma típica de materiais mesoporosos, tendo o tamanho médio de poros encontrado sido de, aproximadamente, 50 Å. A adsorção dos surfactantes seguiu o comportamento típico do modelo de isoterma de Langmuir e o modelo cinético foi de pseudo segunda ordem. A capacidade máxima de adsorção dos surfactantes no CM foi de  $725,0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  para o SDBS e de  $658,0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  para o CTAB.

Palavras-chave: Carbono mesoporoso, amido de mandioca, laponita e adsorção, surfactantes.

## ABSTRACT

This work aims at describing the preparation of a type of mesoporous carbon (MC) based on biomass using a lamellar silicate mold and a pyrolytic synthesis technique. The MC was prepared by the addition of an aqueous colloidal dispersion of particles of synthetic clay Laponite RD in a dispersion containing gelatinized cassava starch (AM) in a ratio of 50/50 polymer/clay (% m/m). The gel produced from the mixture of clay and AM was dried, originating an organic-inorganic hybrid compound (HA50%), which was pyrolyzed under nitrogen flow at 850 °C. The inorganic material produced from the thermal decomposition was removed by washing with HF and HCl solutions, yielding the MC. This resulting material was used in simulated tests for the decontamination of effluents contaminated with surfactants. The material produced was characterized by a series of tests: powder X-ray diffraction (XRD), measurement of BET specific surface area, and scanning electron microscopy (SEM). The MC was used as an adsorbent for removing the surfactants Sodium dodecylbenzenesulphonate (SDBS) and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) in aqueous solution. The evaluation of the surface area analysis and medium size pores demonstrated that MC had a high surface area ( $1008 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) with typical isotherm of mesoporous materials and average pore size was found to be approximately 50 Å. The adsorption of surfactants followed the typical behavior of the Langmuir isotherm model and the kinetic model was considered as pseudo second order. The maximum adsorption capacity of surfactants in the MC was  $724.57 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  for SDBS and  $658.15 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  for o CTAB.

Keywords: Mesoporous carbon, cassava starch, laponita and adsorption, surfactants.

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Número de artigos relacionados com carbono mesoporoso publicados desde 1995.....	14
Figura 2	Representação esquemática da estrutura da hectorita sódica .....	18
Figura 3	Estruturas representativas da (a) amilose e da (b) amilopectina.....	19
Figura 4	Fórmulas estruturais dos surfactantes (a) CTAB (b) SDBS	25
Figura 5	Difratogramas dos materiais: (a) amido de mandioca; (b) hectorita; (c) HA50%; (d) carbono mesoporoso .....	29
Figura 6	(a) Isoterma de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> (b) Distribuição do tamanho dos poros do carbono mesoporoso .....	30
Figura 7	Imagem de microscopia eletrônica de varredura para o carbono mesoporoso .....	31
Figura 8	Imagem de espectrometria de energia dispersiva para o carbono mesoporoso .....	32
Figura 9	Efeito do tempo na adsorção do (a) CTAB e (b) SDBS .....	33
Figura 10	Efeito do pH na adsorção do SDBS e CTAB .....	35
Figura 11	Isoterma de adsorção do (a) SDBS (b) CTAB .....	36
Figura 12	Gráfico para cálculo dos parâmetros termodinâmicos segundo a equação de Van't Hoff para SDBS e CTAB .....	38



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1	Parâmetros cinéticos para a adsorção do SDBS e CTAB.....	33
Tabela 2	Constantes de Langmuir e Freundlich para a adsorção do SDBS e CTAB .....	36
Tabela 3	Adsorção dos surfactantes SDBS e CTAB por diferentes materiais carbonáceos .....	37
Tabela 4	Energia livre de Gibbs, entalpia e entropia de adsorção do SDBS e CTAB .....	38

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>13</b>
<b>2.1</b>	<b>Carbonos mesoporosos</b> .....	<b>13</b>
<b>2.2</b>	<b>Surfactantes e problemas ambientais</b> .....	<b>20</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>22</b>
<b>3.1</b>	<b>Síntese do carbono mesoporoso</b> .....	<b>22</b>
<b>3.2</b>	<b>Caracterização do carbono mesoporoso</b> .....	<b>22</b>
<b>3.3</b>	<b>Estudos de adsorção</b> .....	<b>23</b>
<b>3.3.1</b>	<b>Cinética de adsorção</b> .....	<b>24</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Efeito do pH inicial na adsorção</b> .....	<b>25</b>
<b>3.3.3</b>	<b>Isotermas de adsorção</b> .....	<b>25</b>
<b>3.3.4</b>	<b>Aspectos termodinâmicos da adsorção</b> .....	<b>27</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>28</b>
<b>4.1</b>	<b>Caracterização do carbono mesoporoso</b> .....	<b>28</b>
<b>4.2</b>	<b>Cinética de adsorção</b> .....	<b>32</b>
<b>4.3</b>	<b>Efeito do pH inicial na adsorção</b> .....	<b>34</b>
<b>4.4</b>	<b>Isotermas de adsorção</b> .....	<b>35</b>
<b>4.5</b>	<b>Aspectos termodinâmicos da adsorção</b> .....	<b>37</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>38</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>41</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A água potável é um recurso finito e de extrema importância para a humanidade. No entanto, se torna cada vez mais escasso, devido à contaminação dos efluentes hídricos provenientes do descarte, muitas vezes incorreto, do esgoto domiciliar e industrial. Portanto, o tratamento e o reuso de águas residuais são alternativas promissoras para minimizar a demanda por recursos hídricos, além de reduzir os danos ao meio ambiente (FLORIDO, 2011).

Dentre os diversos contaminantes lançados nas águas superficiais, os surfactantes se destacam por estarem presentes em grandes concentrações, quando comparados a outros contaminantes, como corantes e compostos fenólicos, devido à sua larga aplicação em processos industriais e comerciais em todo o mundo (TAFFAREL; RUBIO 2010), causando danos à fauna e à flora aquática, como a formação de espumas em águas superficiais de rios, reduzindo a penetração de oxigênio (REEMTSMA et al., 2006).

Devido às implicações ambientais, novos processos de remoção e/ou degradação de compostos xenobióticos (compostos estranhos a um organismo ou sistema) em águas residuais têm sido testados (KUNZ et al., 2002). Os processos oxidativos, como o tratamento com ozônio (MASTEN et al., 1994) e a fotocatalise heterogênea (VINODGOPAL; WYNKOOP; KAMAT, 1996), são baseados no emprego de agentes oxidantes destinados a acelerar a degradação desses compostos. No entanto, estes processos são considerados destrutivos e podem apresentar alguns inconvenientes, como a formação de intermediários que podem ter maior toxicidade (KUNZ et al., 2002).

Processos baseados em adsorventes visando à eliminação dos contaminantes se destacam por encontrarem maior aplicação industrial, pois associam baixo custo, elevadas taxas de remoção e fácil aplicação, permitindo, na maioria dos casos, a reutilização do material por um processo de dessorção.

A regeneração do adsorvente torna economicamente viável a aplicação dos processos que utilizam a adsorção para o tratamento de efluentes. A dessorção pode ser feita por meio da regeneração térmica, química e biológica. Esses mecanismos de dessorção permitem a reaplicação dos adsorventes e a degradação dos contaminantes em compostos menos nocivos (AL-DEGS et al., 2000; SMITH; KOONCE; HUDSON, 1993).

Para a adsorção de contaminantes em meio aquoso, diversos materiais carbonáceos têm sido utilizados, uma vez que conciliam elevadas áreas superficiais e elevadas taxas de remoção para diversos tipos de contaminantes orgânicos e inorgânicos, por exemplo, corantes (LIU et al., 2015), pesticidas (TANG et al., 2012), compostos fenólicos e chumbo (YANG et al., 2015). Dentre estes materiais de carbono, têm destaque o carvão ativado oriundo de diversas fontes de biomassa (OBREGÓN-VALENCIA; SUN-KOU, 2014), réplicas de carbono (HAN; SOHN; HYEON, 2000), compósitos de carbono (SANTOS et al., 2013), carbono mesoporoso (XU et al., 2014) e nanotubos de carbono (TANG et al., 2012).

Neste contexto, o presente trabalho foi realizado com os objetivos de sintetizar e caracterizar um CM derivado de laponita e amido de mandioca (*Manihot esculenta crantz*) com uma técnica de fácil aplicação, com um precursor de carbono e molde inorgânico de baixo custo e alta disponibilidade, além de estudar a eficiência de adsorção dos surfactantes SDBS e CTAB em meio aquoso.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Carbonos mesoporosos

Carbonos mesoporosos nada mais são que materiais constituídos de carbono com tamanho de poros entre 2 e 50 nm, segundo a União Internacional de Química Aplicada (IUPAC), podendo ter ou não uma estrutura ordenada. Esses materiais, ao contrário dos carbonos microporosos, têm maior acessibilidade da área superficial a moléculas de grande ou pequeno volume molecular, devido ao elevado tamanho de poros, permitindo maior interação do material com o meio reacional.

A necessidade por materiais multifuncionais torna os CMs objeto de várias pesquisas científicas, por conciliarem, em um único material, diversas propriedades específicas, como resistência mecânica, condutividade elétrica, resistência térmica e elevada área superficial. Estas características permitem aplicá-los em diversas finalidades, como, por exemplo, suporte para catalisadores, adsorventes, catalisadores, eletrodos modificados e supercapacitores (XIN; SONG, 2015).

Com isso, os carbonos mesoporosos foram ganhando cada vez mais espaço em estudos acadêmicos e interesse industrial pelas aplicações potenciais dos mesmos. Na Figura 1 é apresentado um levantamento bibliográfico em um banco de dados, em que é mostrado o crescimento no número de publicações, agrupadas por ano de publicação. Neste levantamento foi utilizada a palavra-chave *Mesoporous Carbon*.

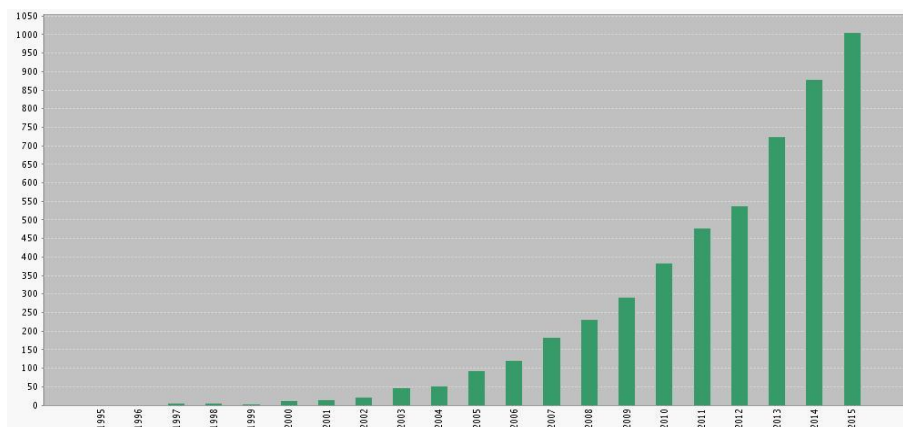


Figura 1 Número de artigos relacionados com carbono mesoporoso publicados desde 1995. Fonte: base de dados Web of Science, ISI, em 22/02/16.

Os dados mostram um grande aumento no número de publicações relacionada a carbono mesoporoso, principalmente a partir do ano de 2003, quando algumas pesquisas trouxeram o desenvolvimento de novos métodos de síntese reprodutíveis e um melhor entendimento de como esses compostos podiam ter estruturas ordenadas a partir de um molde inorgânico. Isso abriu várias possibilidades para a síntese do CM formado por diferentes moldes inorgânicos e precursores de carbono.

A adsorção é uma das principais aplicações do CM. Suas propriedades, como elevada área superficial e tamanho de poro entre 2-50 nm, o tornam uma promissora alternativa para a remoção de compostos xenobióticos de grande ou pequeno volume molecular do meio aquoso, por um processo que se baseia em um método simples e eficaz. Na literatura são encontrados vários trabalhos em que foram utilizados estes materiais como adsorventes (HAN; SOHN; HYEON, 2000; SAINI et al., 2010; ZHANG, D. et al., 2012).

Han, Sohn e Hyeon (2000) sintetizaram CMs com volumes extremamente altos de mesoporos e área superficial específica utilizando nanopartículas de sílica como moldes e formaldeído ou resorcinol como

precursor de carbono. Os materiais de carbono produzidos exibiram volume de poros maiores que  $4 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  e área superficial específica de, aproximadamente,  $1.000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Esses carbonos porosos exibiram excelentes capacidades de adsorção de corantes volumosos, como *acid blue*, *acid green*, *acid violet* e *direct blue*, quando comparados a outros adosrventes. No melhor caso, a capacidade de adsorção dos carbonos nanoporosos foi dez vezes maior do que a encontrada para o carvão ativado comercial.

Pinto et al. (2016) realizaram o estudo de adsorção de um pesticida organoclorado em CM, derivado de uma argila sintética (laponita RD), utilizando como fonte de carbono amido de mandioca. Nesse estudo, o CM apresentou capacidade doze vezes maior de remoção do pesticida dicamba que nanotubos de carbono; a capacidade máxima de adsorção da superfície ( $Q_{max}$ ) do CM foi de  $252 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ .

Saini et al. (2010) realizaram o estudo de adsorção dos compostos orgânicos voláteis etanol, n-hexano e tolueno, e também dos gases  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  e  $\text{CH}_4$ , em um carbono poroso derivado de sílica mesoporosa ordenada e sacarose. A sílica mesoporosa apresentou área superficial de  $796 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , enquanto a réplica de carbono apresentou área superficial de  $1.396 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Estes materiais são usualmente preparados por meio de um molde inorgânico que controla a estrutura dos chamados CM estruturados (VELOSO; RANGEL, 2009). Neste processo, um precursor de carbono é formado ao redor do molde inorgânico. Após a polimerização do precursor de carbono, a pirólise do material é realizada para a carbonização/grafitização e, em seguida, é feita a remoção do molde inorgânico. Estes processos de síntese podem dar origem às réplicas de carbonos que são materiais com estrutura inversa ao molde. Existem diversos trabalhos na literatura que reportam a síntese de CMs utilizando, como molde inorgânico, zeólitas e sílicas, como zeólita Y, zeólita  $\beta$ , ZSM-5, MCM-48, SBA-15 e MSU-1 (FUERTES et al., 2004; MEYERS et al., 2001; VELOSO;

RANGEL, 2009; XIN; SONG, 2015). Nesses exemplos observa-se que os moldes de carbono tinham estrutura ordenada com elevada área superficial.

Argilas como a hectorita, montmorilonita e saponita, todas da classe das esmectitas, apresentam propriedades interessantes dentre os vários moldes que podem ser utilizados na síntese de um CM. Estas argilas, pertencentes à família mineralógica dos filossilicatos, apresentam baixa densidade de carga, o que facilita a perda da estrutura de empilhamento e promove a separação das lamelas, gerando partículas 2-D livres (HENSEN et al., 2002; PINTO et al., 2016).

No entanto, existem poucos trabalhos que reportem o uso de argilas minerais naturais e artificiais como moldes para a produção do CM. Meyers et al. (2001) prepararam materiais de carbono de elevada área superficial utilizando a argila montmorilonita K10 como molde inorgânico e a acrilonitrila, o álcool furfúrico, o pireno e o acetato de vinila como precursores de carbono. As réplicas de carbono obtidas apresentaram área superficial entre 82 e 690 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. Wang, A. et al. (2006) utilizaram haloisita como molde e a sacarose como fonte de carbono. O CM produzido apresentou mesoporos de até 1,77 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup> e volume de poros de 2,16 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>.

Hseu et al. (2013) desenvolveram réplicas de carbono mesoporosas utilizando como molde inorgânico dois tipos de argila montmorilonita para a preparação de réplicas de carbono. Os materiais foram sintetizados via impregnação com sacarose, a polimerização foi realizada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a carbonização foi feita em temperaturas entre 500-900 °C e, para a remoção do molde inorgânico, foram feitas lavagens com HF. As réplicas de carbono obtidas tinham estruturas micro e mesoporosas, com área superficial de até 797,0 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>.

Leroux et al. (2006) prepararam uma réplica de carbono utilizando como molde inorgânico um hidróxido duplo lamelar (HDL), intercalando o monômero vinilbenzenosulfonato (VBS). Nesse trabalho foi realizada a polimerização *in*



*situ* com tratamento térmico em atmosfera de oxigênio para a polimerização do VBS. Em seguida, a parte orgânica foi carbonizada em atmosfera de nitrogênio e, por fim, o material resultante da carbonização foi suspenso em uma solução de HCl concentrado para a remoção do molde inorgânico. A réplica apresentou elevado caráter microporoso com alta área superficial específica, volume de microporos de até  $1,07 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  e área superficial de  $2.300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Recentemente, Pinto et al. (2016) sintetizaram um CM, baseado na pirólise sob fluxo de nitrogênio a  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ , de um compósito preparado pela adição de uma dispersão coloidal aquosa de partículas da argila sintética esfoliada, laponita, numa dispersão contendo amido de mandioca gelatinizado na razão de 1/1 (m/m) proporção polímero/argila, seguida de uma lavagem ácida. O CM obtido nessa síntese apresentou elevada área superficial,  $876 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  e volume de mesoporos de  $1,713 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Estas características e os poucos trabalhos relacionados à síntese e à aplicação deste material tornam este CM promissor para diversas aplicações.

A laponita é uma hectorita sódica sintetizada pela empresa Laporte Industries. Esta argila tem como vantagens, em relação aos outros tipos de argilas, alta pureza (POYARD et al., 1996; SEMPÉR et al., 2004), pequenas dimensões com espessura de 1 nm e diâmetro de  $25 \pm 2 \text{ nm}$  (CUMMINS, 2007; KROON; VOS; WEGDAM, 1998), e alto grau de desempilhamento devido à sua baixa densidade de carga. Esse fato não ocorre em argilas como os HDLs, que têm elevada densidade de carga, não podendo ter suas lamelas facilmente separadas por um processo simples de exfoliação, como a laponita. Além disso, é um produto disponível no mercado que apresenta menor custo de produção em relação a outros moldes, como, por exemplo, as sílicas mesoporosas (PINTO et al., 2016).

A hectorita tem estrutura em camadas, sendo cada camada é constituída por três folhas, duas folhas externas compostas de tetraedros de silicatos e uma

folha interna central composta de octaedros de magnésio. A estrutura da hectorita é representada na Figura 2. A substituição isomórfica de íons magnésio da folha interna central por íons lítio produz uma deficiência de cargas positivas nas folhas. Para que a estrutura global permaneça eletricamente neutra, entre as camadas ocorre a inserção de cátions solvatados por moléculas de água (PINTO et al., 2016). De modo geral, a hectorita apresenta a composição química  $M_{x/n}^+[Mg_{6-x}Li_x][Si_8]O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$ , na qual  $M^+$  representa um cátion metálico monovalente, geralmente o  $Na^+$  (LAPORTE ABSORBENTS, 1990) e  $x$  é o grau de substituição isomórfica.

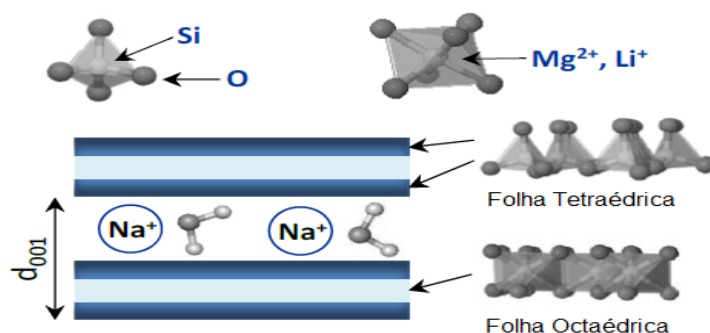


Figura 2 Representação esquemática da estrutura da hectorita sódica. Adaptada de Pinto et al. (2016).

Neste trabalho, foi utilizado, como fonte de carbono, o amido derivado de mandioca (*Manihot esculenta crantz*), por ser uma opção interessante, devido à produção em grandes quantidades a baixo custo. As plantações requerem pouco tratamento da área plantada, apresentando alta resistência a pragas, que são encontradas em outros cultivos (LEBOT et al., 2009). Suas plantações apresentam o maior rendimento por área plantada, dentre os produtos amiláceos (EL-SHARKAWY et al., 2004). As principais características que tornam interessante a utilização desse recurso renovável são sua alta degradabilidade em solos e a comercialização atual em quantidades consideráveis, isto é, já são encontradas no mercado em grande escala (RAY; BOUSMINA, 2005).

A estrutura do amido é constituída, basicamente, de dois tipos de polissacarídeos, a amilose e a amilopectina (BATES; FRENCH; RUNDLE, 1943). As razões entre as quantidades de amilose e amilopectina diferem segundo a variedade de mandioca, mas, normalmente, estão entre 20% e 80%, respectivamente (BATES; FRENCH; RUNDLE, 1943; CHARLES et al., 2005). A amilose é uma molécula linear formada por unidades D-glicose ligadas em  $\alpha$  (1  $\rightarrow$  4), enquanto a amilopectina é uma molécula altamente ramificada formada por unidades D-glicose ligadas em  $\alpha$  (1  $\rightarrow$  4) e com ligações  $\alpha$  (1  $\rightarrow$  6) nos pontos de ramificação (PINTO et al., 2016). As estruturas da amilose e da amilopectina são apresentadas na Figura 3.

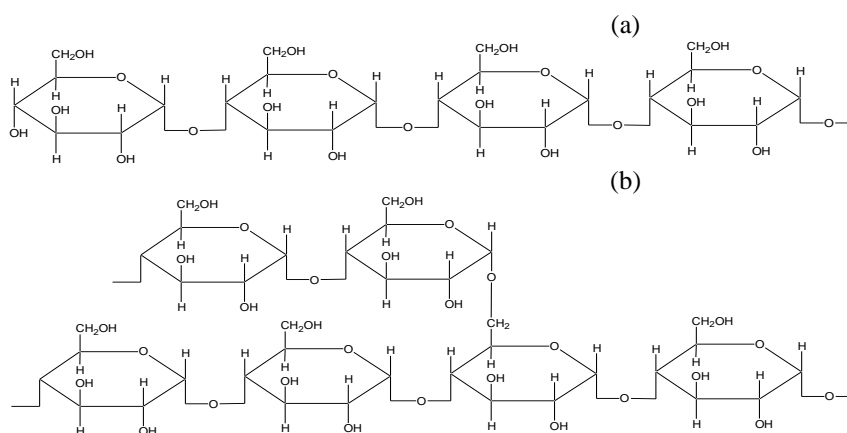


Figura 3 Estruturas representativas da (a) amilose e da (b) amilopectina (PINTO et al., 2016).

## 2.2 Surfactantes e problemas ambientais

Surfactantes são compostos orgânicos constituídos por moléculas anfífilas, isto é, moléculas que têm uma região hidrofóbica e outra hidrofílica, e são classificados em aniônicos, catiônicos e não iônicos, de acordo com a carga do seu grupo polar. São importantes em diversas áreas da química, como na química analítica, devido à sua capacidade de modificar algumas propriedades reacionais, com conseqüente melhoria na sensibilidade e/ou na

seletividade analítica (MANIASSO, 2001). As principais características do uso de surfactantes estão relacionadas à formação de ambientes organizados, conhecidos como ambientes micelares (MANIASSO, 2001; WEEST; HARWELL, 1992). Devido às propriedades químicas destes compostos eles são utilizados em muitos produtos, em processos industriais e comerciais em todo o mundo, como na composição química de óleos para automóveis, fármacos, xampus, condicionadores e detergentes (PORTER, 1991; WEEST; HARWELL, 1992), além das indústrias de papel, galvanoplastia, processamento de alimentos, lavanderia, lavagem de veículos e como agentes de flotação no beneficiamento de minério (TAFFAREL; RUBIO, 2010).

A importância dos surfactantes nos produtos e processos supracitados é indiscutível. No entanto, essas inúmeras aplicações fazem com que estejam presentes em quantidades consideráveis em águas residuais industriais e domésticas que são liberadas para o meio ambiente, causando danos à fauna e à flora aquática (ERIKSSON et al., 2003; REEMTSMA et al., 2006).

Entre os problemas ambientais decorrentes do acúmulo destes compostos nos recursos hídricos, destacam-se a diminuição da concentração de elementos necessários para a vida aquática, por exemplo, o oxigênio dissolvido, a diminuição da permeabilidade da luz, por manter as partículas presentes em suspensão na forma de espuma (HAIGH, 1996), anomalias no crescimento das algas e toxicidades em relação a alguns organismos aquáticos (AMAT et al., 2004).

Devido à grande utilização e aos elevados riscos ao meio ambiente, em vários trabalhos científicos há relatos da remoção em meio aquoso de surfactantes como o SDBS e CTAB, utilizando a adsorção como forma de tratamento. Dentre os adsorventes encontrados na literatura se destacam carvão ativado (MARSALEK; POSPISIL; TARABA, 2011), akaganeita (KYZAS; PELEKA; DELIYANNI, 2013), bentonita (ZHANG, Y. et al., 2012), zeólita

(TAFFAREL; RUBIO, 2010) e compósitos de carbono derivados de hidróxidos duplos lamelares (SANTOS et al., 2013).

### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 Síntese do carbono mesoporoso**

Com base nos resultados obtidos por Pinto et al. (2016), o CM foi preparado utilizando-se as mesmas condições de síntese e carbonização. A preparação inicial foi realizada com a adição de 10 g de amido de mandioca comercial, sem prévia purificação, em 200 mL de água destilada. A suspensão formada foi aquecida à temperatura de 80 °C e mantida sob agitação mecânica constante por 2 horas. Ao mesmo tempo, 10 g de laponita foram adicionados a 200 mL de água. A suspensão formada foi aquecida e agitada nas mesmas condições do amido, por 2 horas. Após esse tempo, as porções contendo amido e argila foram misturadas, sob agitação constante e temperatura de 80 °C, por mais 2 horas. Em seguida, o gel foi seco em estufa, a 65 °C e o material resultante, nomeado de HA50%, da mistura da laponita e amido foi, então, calcinado sob atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 150 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>, à temperatura de patamar de 850 °C, mantida por 4 horas. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C·min<sup>-1</sup>. Em seguida, para a obtenção do CM, o material resultante da calcinação foi submetido a uma série de tratamentos químicos para a remoção da argila, começando por duas lavagens utilizando-se 0,05 L de HF 20% (v/v) por 24 horas cada, seguidas de uma lavagem com 2 L de água e, por fim, tratado com uma solução 0,1 L de HCl 5 mol·L<sup>-1</sup>, por 48 horas. Após esse tempo, o material foi lavado até atingir pH neutro e seco em estufa, a 100 °C.

#### **3.2 Caracterização do carbono mesoporoso**

As análises de difração de raios X no pó foram realizadas em um equipamento Shimadzu XRD-6000, utilizando-se um cristal de grafite como monocromador para selecionar a radiação do Cu-K $\alpha$ 1 com  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ , com

um passo de  $0,02^\circ \cdot s^{-1}$ . As análises de área superficial e distribuição de tamanho médio de poros por adsorção de  $N_2$  utilizando o método BET foram realizadas num aparelho AUTOSORB-1 Quantachrome. As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas utilizando-se um microscópio de varredura Quanta 3D FEG. As amostras foram suportadas no porta-amostra pela dispersão do pó sobre uma fita adesiva dupla face condutora. Uma cobertura de ouro foi aplicada sobre as amostras antes das medidas, utilizando-se um Sputter BAL-TEC, MED 0,20. O ponto de carga zero das partículas foi determinado por meio de medidas de potencial zeta das partículas dispersas em soluções com diferentes pH, utilizando um titulador automático acoplado a um sistema de medidas zeta-sizer Malvern ZetaNano ZS- MPT 2.

### 3.3 Estudos de adsorção

Para os estudos de adsorção no CM, foram utilizados dodecilbenzenossulfonato de sódio (SDBS) [ $CH_3(CH_2)_{11}C_6H_4SO_3Na$ ; MM ( $g \cdot mol^{-1}$ ) 348,48; Sigma Aldrich,  $\geq 98\%$ ] e brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) [ $C_{19}H_{42}BrN$ ; MM ( $g \cdot mol^{-1}$ ) 364,46; Sigma Aldrich,  $\geq 98\%$ ] como moléculas modelos de surfactantes iônicos. Para os testes de adsorção foram preparadas suspensões estoque ( $2.000 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ ) dos adsorbatos supracitados.

A concentração micelar crítica (CMC), menor concentração na qual começa a formação de micelas de um surfactante, é de  $2,3 \cdot 10^{-3}$  para o SDBS e de  $8,2 \cdot 10^{-4}$  para o CTAB. A estrutura química dos compostos mencionados acima é apresentada na Figura 4. A concentração dos surfactantes no sobrenadante após a adsorção foi determinada utilizando-se um espectrofotômetro UV-Vis (Thermo modelo Evolution 300), por medidas de absorvância em 200 nm para o CTAB, 223 nm para o SDBS. Cubetas de quartzo com caminho óptico de 10 mm foram utilizadas.

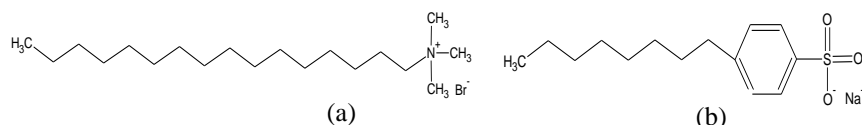


Figura 4 Fórmulas estruturais dos surfactantes (a) CTAB (b) SDBS.

### 3.3.1 Cinética de adsorção

Uma suspensão foi preparada pela adição de 15 mg do CM em 25 mL de dos surfactantes ( $1.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  para CTAB e SDBS) em pH 7. As suspensões foram colocadas em um banho termostatizado, sob agitação a 50 rpm, durante diferentes intervalos de tempo (5 minutos a 8 horas). A análise da concentração dos adsorbatos foi realizada como descrito anteriormente. Este experimento foi realizado em diferentes temperaturas, 298, 308 e 318 K.

Para examinar o mecanismo que controla o processo de adsorção, tais como transferência de massa na solução e reação química, foram utilizados os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e difusão intrapartícula não linearizadas. A adequação dos valores previstos pelo modelo e os dados experimentais foi estimada a partir do coeficiente de correlação R.

O modelo de pseudoprimeira ordem proposto por Lagergren (1898) descreve uma relação matemática entre a taxa de adsorção e a quantidade adsorvida, e é apropriada para descrever o mecanismo de adsorção de adsorbato em fase líquida. O modelo é descrito pela Equação 1.

$$Q_t = q_e [1 - e^{-k_1 t}] \quad (1)$$

para a qual  $k_1$  ( $\text{h}^{-1}$ ) é a constante de velocidade para a equação de pseudoprimeira ordem e  $Q_t$  e  $q_e$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) são a quantidade de adsorbato adsorvido por unidade de massa no tempo  $t$  (h) e no estado de equilíbrio, respectivamente.

O modelo de pseudossegunda ordem proposto por Ho e McKay (1999) envolve a cinética de adsorção que depende da quantidade de sítios de adsorção na superfície do adsorvente. O modelo é expresso pela Equação 2.



$$Q_t = \frac{Q_e k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (2)$$

para a qual  $k_2$  ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ) é a constante de velocidade para a equação de pseudossegunda ordem,  $Q_t$  e  $q_e$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) são a quantidade de adsorbato adsorvido por unidade de massa no tempo  $t$  (h) e no estado de equilíbrio, respectivamente.

Para determinar o tipo de mecanismo de difusão que ocorre, foi utilizado o modelo de Weber e Morris (1963). Este modelo é definido pela Equação 3.

$$Q_t = k_{dif} t^{1/2} + C \quad (3)$$

para a qual  $k_{dif}$  é a contante de difusão intrapartícula ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-0.5}$ ) e  $C$  é uma constante ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$ ).

### 3.3.2 Efeito do pH inicial na adsorção

O efeito do pH na adsorção do SDBS e CTAB no CM foi feito variando-se o pH inicial da suspensão de 3-11. A concentração dos adsorbatos neste estudo foi de  $1.000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  para SDBS e CTAB; a quantidade do CM foi de  $0,75 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ . Todo este estudo foi realizado sob agitação constante, a  $298 \text{ K}$ , por 6 horas. Soluções de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{NaOH}$  foram utilizadas para ajustar o pH inicial.

### 3.3.3 Isotermas de adsorção

Os experimentos para a construção das isotermas de adsorção foram feitos pelo método de batelada. Uma massa constante de  $15 \text{ mg}$  do CM foi adicionada em  $25 \text{ mL}$  da suspensão contendo os adsorbatos. A faixa de concentração da suspensão contendo os surfactantes variaram de  $25$  a  $2.000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . As suspensões foram colocadas em um banho termostatizado em diferentes temperaturas, durante 6 horas. Depois deste tempo, o material sólido

foi separado por centrifugação. A concentração dos adsorbatos no sobrenadante foi determinada utilizando-se espectrofotômetro UV-Vis.

A concentração dos adsorbatos adsorvidos ( $q_e$ ,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) na fase adsorvente foi quantificada conforme a Equação 4.

$$q_e = V \cdot \frac{(C_o - C_e)}{m} \quad (4)$$

para a qual  $C_o$  e  $C_e$  são as concentrações inicial e final do adsorbato ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $V$  é o volume da solução do adsorbato (L) e  $m$  é a massa do CM (g).

Neste estudo, foram utilizados os modelos de Langmuir e Freundlich para descrever os dados experimentais das isotermas de adsorção. O modelo de Langmuir supõe que a superfície do adsorvente tenha sítios energéticos idênticos e que cada molécula do adsorbato ocupe um único sítio. Consequentemente, prevê a formação de uma monocamada de cobertura de adsorbato na superfície do adsorvente. O modelo desenvolvido por Langmuir (1918) é representado pela Equação 5.

$$q_e = \frac{Q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (5)$$

para a qual  $q_e$  é a quantidade adsorvida do soluto no equilíbrio por grama do sorvente ( $\text{mg}\ \text{g}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração do surfactante no equilíbrio ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $Q_{\max}$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) e  $b$  ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ) são constantes relacionadas com a capacidade de adsorção máxima e a energia de adsorção, respectivamente.

O modelo da isoterma de Freundlich (1906), que é conhecido por ser satisfatório para baixas concentrações do adsorbato, é expresso pela Equação 6.

$$q_e = k_F \times C_e^{1/n} \quad (6)$$

para a qual  $q_e$  é a quantidade adsorvida do soluto no equilíbrio por grama do adsorvente ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração do soluto no equilíbrio ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $k_F$  e  $n$  são constantes de Freundlich que relatam a capacidade de adsorção e a intensidade da adsorção, respectivamente. A isoterma de Freundlich descreve o

equilíbrio em superfícies heterogêneas e, por esta razão, não assume uma capacidade de adsorção em monocamada.

### 3.3.4 Aspectos termodinâmicos da adsorção

Os parâmetros termodinâmicos da adsorção,  $\Delta H$  (variação da entalpia),  $\Delta S$  (variação da entropia) e  $\Delta G$  (variação da energia livre de Gibbs) estão associados à temperatura e são calculados utilizando-se as Equações 7, 8, 9 e 10.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{ad} \quad (7)$$

em que  $\Delta G^\circ$  é a mudança de energia livre padrão de processos de adsorção,  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; R representa a constante universal dos gases perfeitos ( $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) e T é a temperatura absoluta (K). A constante de equilíbrio  $K_{ad}$  (adimensional) é calculada pela Equação 8

$$K_{ad} = \rho b \quad (8)$$

em que b é a constante de adsorção da equação de Langmuir,  $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$  e  $\rho$  é a densidade de água,  $10^6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (YU et al., 2015).

Ao plotar um gráfico de  $\ln b$  em função de  $1/T$  deve-se obter uma relação linear com uma inclinação de  $\Delta H^\circ/R$  e uma interceptação de  $\Delta S^\circ/R$ . Em seguida,  $\Delta G^\circ$  é obtido a qualquer temperatura a partir da Equação 9.

Então, de acordo com a equação de van't Hoff,

$$\ln K_{ad} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (9)$$

Ao plotar um gráfico de  $\ln(K_{ad})$  em função de  $1/T$ , deve-se obter uma relação linear com uma inclinação de  $\Delta H^\circ/R$  e uma interceptação de  $\Delta S^\circ/R$ . Em seguida,  $\Delta G^\circ$  é obtido a qualquer temperatura a partir da Equação 10.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - \Delta S^\circ \quad (10)$$

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização do carbono mesoporoso

Os difratogramas de raios X do pó (DRXP) obtidos para os materiais são apresentados na Figura 5. Na Figura 5 (a) está representado o difratograma para o amido, sendo possível observar picos de difração na região  $2\theta$  entre 15 e 25°, que estão associados à organização hierárquica das cadeias de amilopectina por todo grânulo (GALLANT; BOUCHET; BALDWIN, 1997). Na Figura 5 (b) observa-se o DRXP da laponita; devido à hidrofilicidade da argila, o difratograma contém um pico largo acima do pico do espaçamento basal, relacionado apenas à presença de íons  $\text{Na}^+$  ( $2\theta = 6,75^\circ$ ;  $d_{001}=13,1 \text{ \AA}$ ). Esse fenômeno é ocasionado pela presença de uma pseudocamada de moléculas de água (valor próximo a 2,5 Å de espessura) que rodeiam os cátions presentes no domínio interlamelar, acarretando em um aumento no espaçamento basal detectado (PEROTTI et al., 2014; PINTO et al., 2016).

Na Figura 5 (c) observa-se o difratograma para a amostra HA50%. O aparecimento do pico em  $2\theta = 61$  graus indica a presença da laponita no material (JCPDS 09-0031). Também é possível notar a presença de picos exibindo várias ordens de reflexão basal (00*l*), indicando a existência de uma estrutura lamelar ordenada (PEROTTI et al., 2014). O espaçamento basal calculado a partir do pico  $d_{(001)}$  foi de 2,26 nm, valor que é associado à intercalação de unidades D-glicose da amilose e/ou amilopectina. Descontando-se o valor da espessura da lamela da argila laponita, que é de 0,96 nm, a distância interlamelar encontrada é de 1,3 nm. Este valor de distância interlamelar sugere a incorporação de múltiplas monocamadas de moléculas de amilose e/ou amilopectina entre as lamelas. Um arranjo similar foi anteriormente observado para outros biopolímeros intercalados em diferentes argilas, como a quitosana em

montmorilonita (TAN et al., 2008) e amido em laponita (PEROTTI et al., 2014; PINTO et al., 2016). Na Figura 5 (d) é apresentado o difratograma do CM que tem um pico largo em  $2\theta \sim 24$  graus, que sugere uma estrutura de carbono grafítico com baixa ordenação (KRUK et al., 2005).

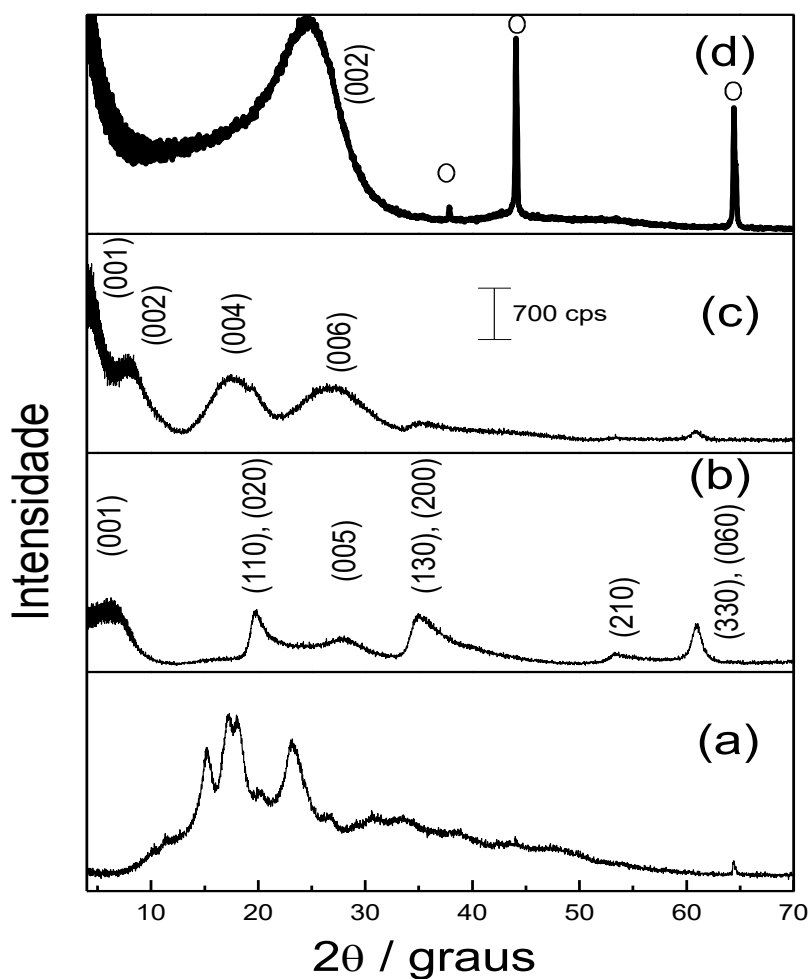


Figura 5 Difratogramas dos materiais: (a) amido de mandioca; (b) laponita; (c) HA50%; (d) carbono mesoporoso (o picos referentes ao alumínio do porta-amostra).

Na Figura 6 (a) e (b) são apresentadas a isoterma de adsorção-desorção de  $N_2$ , área superficial BET e a distribuição de poros realizada por meio do método BJH para o CM. De acordo com a classificação da IUPAC, esta isoterma é do tipo IV, que é típica de materiais mesoporosos e que apresenta também uma histerese do tipo H1, característico de um material mesoporoso com estreita distribuição de poros relativamente uniforme. Para este material, o valor da área superficial calculada pelo método BET foi de  $1.008 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  e a distribuição de poros para o CM exibiu um tamanho de mesoporos centrado em, aproximadamente,  $50 \text{ \AA}$ . Esses resultados confirmam que o material sintetizado é mesoporoso. A área superficial encontrada nesse trabalho foi superior à encontrada por Pinto et al. (2016), que foi de  $876 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , utilizando os mesmos materiais precursores para síntese do CM.

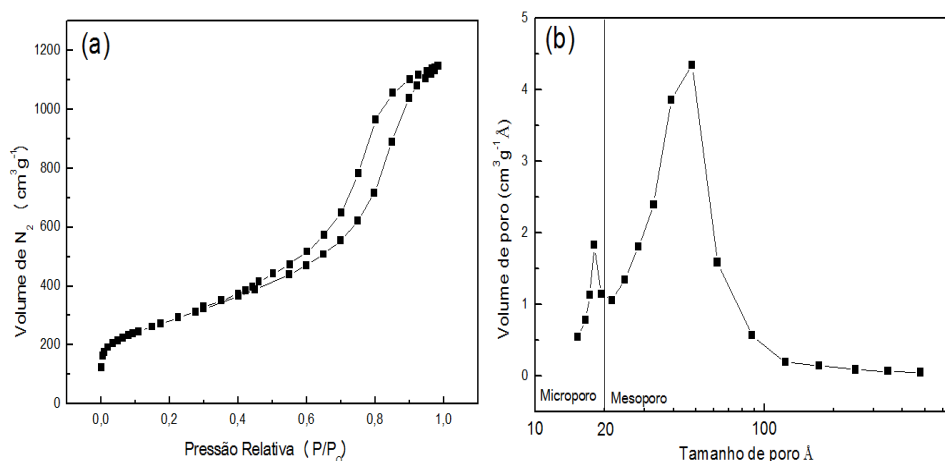


Figura 6 (a) Isotherma de adsorção-desorção de  $N_2$ ; (b) distribuição do tamanho dos poros do carbono mesoporoso.

Analisando as imagens do MEV apresentadas na Figura 7 é possível notar que a presença da laponita contribuiu para a forma e a textura do CM. Como discutido no DRXP, a ocorrência da intercalação permite prever que ocorreu alternância na sobreposição das camadas de argila e polímero. Depois da

pirólise e lavagem ácida, formou-se a sobreposição de camadas de carbono com espaços referentes à inexistência da laponita após a lavagem ácida. Com auxílio dessas informações e observando-se a imagem de MEV é possível prever que os poros desse material se encontram, predominantemente, entre as camadas de carbono.

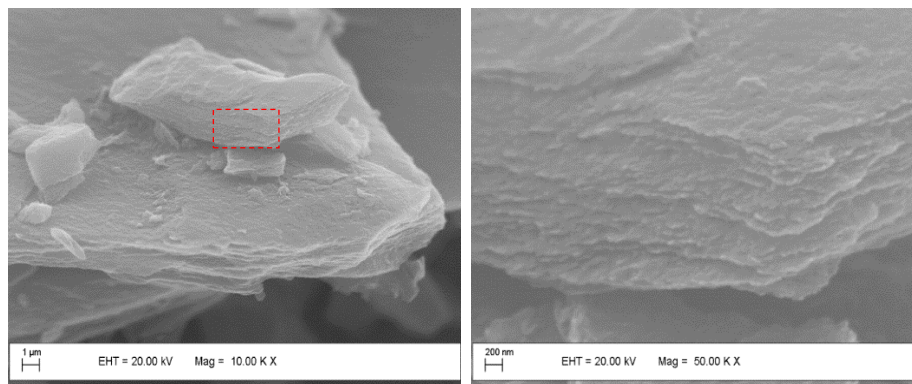


Figura 7 Imagem de microscopia eletrônica de varredura para o carbono mesoporoso

Por meio da análise de energia dispersiva apresentada na Figura 8 para o CM é possível confirmar que a argila foi totalmente removida pela lavagem ácida, não sendo notada a presença dos elementos majoritários da laponita, como magnésio, silício e lítio. Pode-se, ainda, inferir que a carbonização foi eficiente, sendo o material majoritariamente composto por carbono, resultado esse muito similar ao encontrado por Pinto et al. (2016), que notaram também a presença de poucos grupos funcionais por meio da análise de espectroscopia de fotoelétrons.

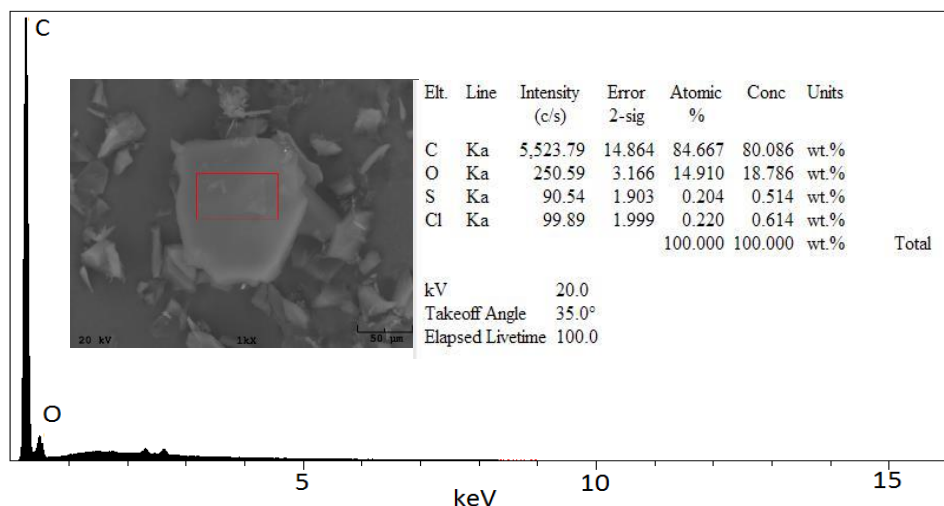


Figura 8 Imagem de espectrometria de energia dispersiva para o carbono mesoporoso.

## 4.2 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção para os surfactantes removidos pelo CM é mostrada na Figura 9. Pode-se observar que a quantidade dos surfactantes adsorvida diminuiu com aumento da temperatura, aumentou rapidamente durante os primeiros 60 minutos e manteve-se praticamente inalterada após 2 horas, indicando um estado de equilíbrio. A fim de assegurar o equilíbrio de adsorção completo, o tempo de 6 horas foi escolhido como o tempo de contato em cada experiência de equilíbrio de adsorção. Os parâmetros cinéticos calculados para SDBS e CTAB adsorvido no CM são apresentados na Tabela 1.



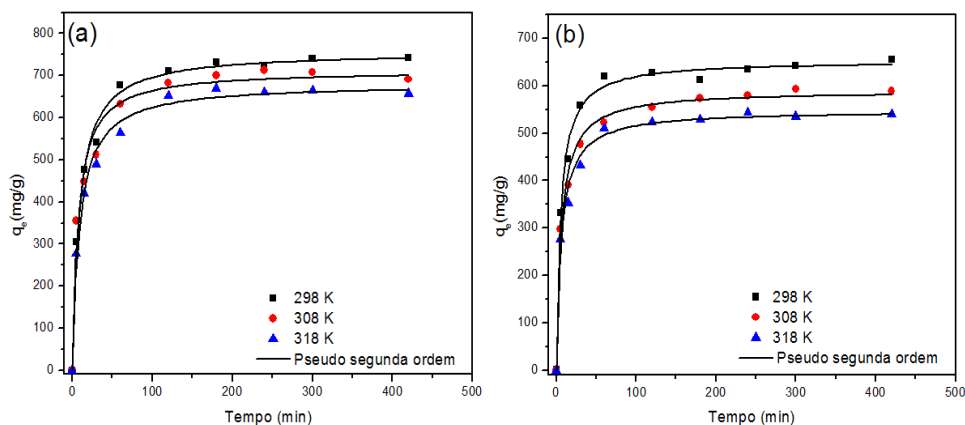


Figura 9 Efeito do tempo na adsorção do (a) SDBS e (b) CTAB.

Tabela 1 Parâmetros cinéticos para a adsorção do SDBS e CTAB.

Adsorbato	Pseudo primeira ordem			Pseudo segunda ordem			Difusão intrapartícula		
	$k_1$ (h <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg·g <sup>-1</sup> )	$R$	$k_2$ (g·(mg·h) <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg·g <sup>-1</sup> )	$R$	$k_i$ (mg·(g·h) <sup>-1</sup> )	$C$ (mg·g <sup>-1</sup> )	$R$
<b>SDBS</b>									
298 K	117,5	627,5	0,61	1,53x10 <sup>-4</sup>	756,1	0,99	309,9	0,15	0,94
308 K	113,2	604,7	0,66	1,95x10 <sup>-4</sup>	712,0	0,97	317,9	0,14	0,96
318 K	105,6	561,9	0,60	1,60x10 <sup>-4</sup>	680,0	0,98	272,0	0,16	0,95
<b>CTAB</b>									
298 K	107	570,2	0,72	2,80x10 <sup>-4</sup>	652,7	0,99	336,8	0,11	0,95
308 K	95,8	508,6	0,69	2,70x10 <sup>-4</sup>	589,4	0,99	281,0	0,13	0,97
318 K	88,6	471,8	0,69	2,90x10 <sup>-4</sup>	547,6	0,98	263,5	0,13	0,95

Os estudos cinéticos revelaram que, dos três modelos avaliados, o modelo de pseudosegunda ordem forneceu os melhores ajustes para os dados experimentais, tendo o coeficiente de correlação ( $R$ ) mais próximo de 1. Este modelo descreve que o controle do mecanismo de adsorção é a adsorção química para ambos os adsorbatos.

### 4.3 Efeito do pH inicial na adsorção

O efeito do pH no meio reacional influencia diretamente a capacidade de adsorção de um adsorvente, podendo modificar os grupos químicos da superfície do adsorvente quanto à carga do adsorbato. A partir de análises de potencial zeta, determinou-se que o pH para o qual a densidade de carga na superfície é zero, para o CM, foi de 4,1.

A partir da Figura 10 é possível notar que estão ocorrendo interações eletrostáticas entre adsorvente-adsorbato. No caso da adsorção do SDBS, é possível notar que a capacidade decresce gradativamente com o aumento do pH, o que pode ser explicado com base na estrutura do adsorvente que passa a ficar cada vez mais carregada negativamente com aumento do pH, diminuindo a capacidade de adsorção. Já para o CTAB, a adsorção aumenta constantemente até o pH 7, devido à maior atração provocada, uma vez que o material apresenta-se carregado negativamente; a partir do pH 8, a adsorção diminui, sugerindo a ocorrência de dois fenômenos; a neutralização da carga do surfactante por interação deste com os íons  $\text{OH}^-$  e a competição pelos sítios ativos do CM pelo  $\text{OH}^-$  e CTAB. Resultados muito similares foram encontrados por Santos et al. (2013), na adsorção de surfactantes utilizando compósitos de carbonos derivados de hidróxidos duplos lamelares.

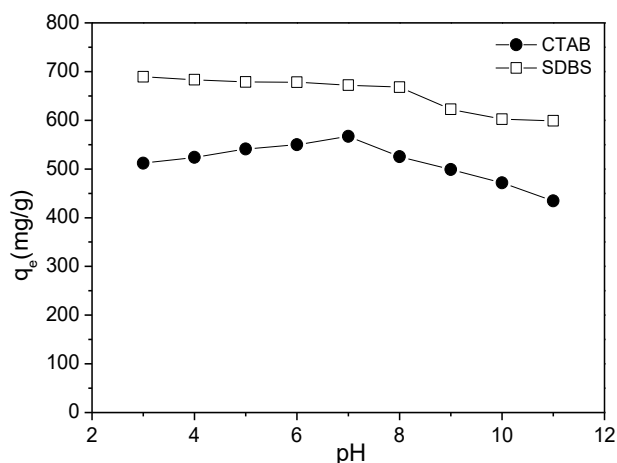


Figura 10 Efeito do pH na adsorção do SDBS e CTAB.

#### 4.4 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção do SDBS e CTAB no CM são apresentadas na Figura 11. Os dados experimentais obtidos pelo método de batelada foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich, podendo-se, assim, calcular os parâmetros e os coeficientes de cada modelo que são apresentados na Tabela 2. De acordo com as isotermas, nota-se um comportamento similar para o SDBS e CTAB, para os quais a capacidade de adsorção do CM aumentou com a concentração dos adsorbatos em fase aquosa, alcançando progressivamente a saturação em altas concentrações. Além disso, foi evidente que a adsorção diminui com o aumento da temperatura.

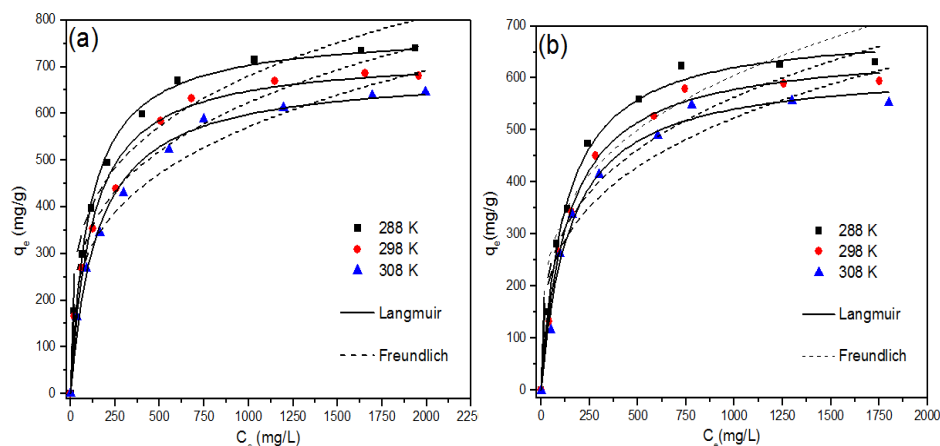


Figura 11 Isotherma de adsorção do (a) SDBS (b) CTAB.

Tabela 2 Constantes de Langmuir e Freundlich para a adsorção do SDBS e CTAB.

Adsorbato	Constantes Langmuir			Constantes Freundlich		
	$Q_{max}$ (mg/g)	$b$ (L/mg)	$R$	$k_F$	$n$	$R$
SDBS						
298 K	776,16	0,00958	0,988	123,4	4,04	0,958
308 K	724,57	0,00843	0,981	101,8	3,81	0,962
318 K	688,35	0,00662	0,992	83,57	3,59	0,967
CTAB						
298 K	696,39	0,00808	0,994	91,74	3,66	0,925
308 K	658,15	0,00707	0,996	78,97	3,51	0,930
318 K	619,88	0,00679	0,988	72,967	3,50	0,918

A partir dos resultados apresentados na Figura 11 e na Tabela 2 é possível concluir que o modelo de Langmuir tem um maior ajuste para os dados experimentais em relação ao modelo de Freundlich, tendo coeficiente correlação ( $R$ ) mais próximo de 1. A capacidade máxima de adsorção da superfície ( $Q_{max}$ ), calculada utilizando-se o modelo de Langmuir, foi de 725,0  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  (2,07  $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) de SDBS e de 658,0  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  (1,80  $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) de CTAB. Na Tabela 3

encontra-se uma relação de trabalhos publicados na literatura, utilizando-se adsorventes à base de carbono para a remoção dos surfactantes SDBS e CTAB em meio aquoso.

Tabela 3 Adsorção dos surfactantes SDBS e CTAB por diferentes materiais carbonáceos.

Adsorvente	Surfactante	$Q_{\max}$ (mg·g <sup>-1</sup> )	Referência
Nanotubos de carbono	SDBS	313	NICIBI et al., 2015
Nanotubos de carbono	CTAB	157	NICIBI et al., 2015
Carbonos Mesoporosos	CTAB	302	NICIBI et al., 2015
Carvão Ativado	CTAB	536	MARSALEK et al., 2011
Carvão Ativado	SDBS	396	AYRANCI et al., 2007
Compósitos de Carbono	CTAB	79	DOS SANTOS et al., 2013
Compósitos de Carbono	SDBS	215	DOS SANTOS et al., 2013
CM	SDBS	725	Este trabalho
CM	CTAB	658	Este trabalho

Quando comparado a outros materiais carbonáceos, por exemplo, nanotubos de carbono e carvão ativado utilizados para mesma aplicação, o CM apresentou maior capacidade de remoção dos surfactantes SDBS e CTAB por grama de adsorvente, demonstrando sua alta capacidade de adsorção e seu grande potencial como adsorvente.

#### 4.5 Aspectos termodinâmicos da adsorção

O estudo da influência da temperatura na adsorção dos surfactantes mostrou que a quantidade dos surfactantes adsorvida diminuiu com o aumento da temperatura, em ambos os casos. Os cálculos foram feitos para temperaturas 288, 298 e 308 K; os parâmetros termodinâmicos mostrados pela Figura 12, utilizando-se as Equações 7-10, são apresentados na Tabela 4.

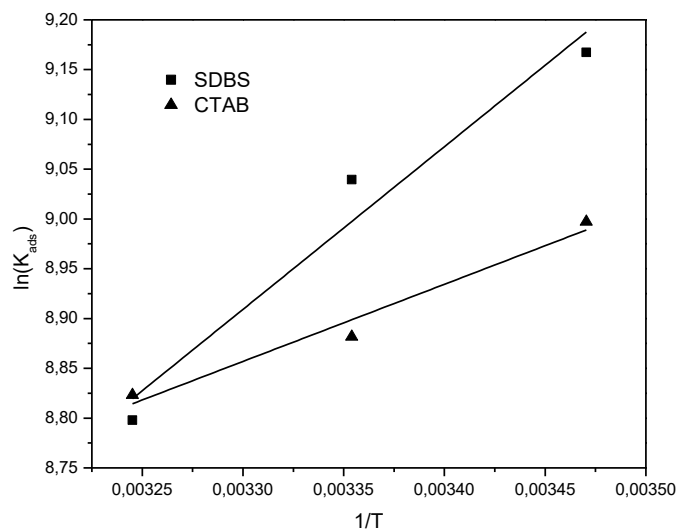


Figura 12 Gráfico para cálculo dos parâmetros termodinâmicos segundo a equação de Van't Hoff para SDBS e CTAB.

Tabela 4 Energia livre de Gibbs, entalpia e entropia de adsorção do SDBS e CTAB.

T(K)	$\Delta G$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )
<b>SDBS</b>			
288	-22,0		
298	-22,3	-13,6	29,2
308	-22,5		
<b>CTAB</b>			
288	-21,5		
298	-22,0	-6,4	52,3
308	-22,5		

Os valores negativos de  $\Delta G$  para o SDBS e CTAB, obtidos nestes experimentos (Tabela 4), indicam que as formas adsorvidas são mais estáveis que aquelas na suspensão e que melhor adsorção é obtida a menores temperaturas. Como o  $\Delta H$  foi negativo para a adsorção dos dois surfactantes, pode-se afirmar que os processos de adsorção foram exotérmicos. Isso explica a

diminuição da capacidade de adsorção do CM com o aumento da temperatura, pois, como o processo de adsorção é exotérmico, o equilíbrio de adsorção se desloca no sentido endotérmico, adsorvendo uma menor quantidade de surfactante, enquanto os valores positivos de  $\Delta S$  sugerem um aumento na desordem do sistema na interface sólido/líquido, durante a adsorção dos surfactantes. De acordo com trabalhos publicados na literatura, os valores positivos de  $\Delta S$  estão associados à desorganização da estrutura do adsorvente modificada pela substituição das moléculas de água adsorvidas por moléculas de adsorbato (WANG, Y. et al., 2006).

## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram realizadas a síntese e a caracterização de um material mesoporoso produzido a partir de laponita e amido de mandioca. O CM produzido foi utilizado como adsorvente para a remoção dos surfactantes SDBS e CTAB em suspensão aquosa. As observações com base nos resultados analíticos demonstraram que o material sintetizado tem elevada área superficial específica ( $1.008 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) e tamanho de poro de, aproximadamente,  $50 \text{ \AA}$ . A adsorção seguiu o comportamento típico do modelo de isoterma de Langmuir com  $Q_{max}$  de  $735,3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  ( $2,11 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ) de SDBS e  $628 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  ( $1,72 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ) de CTAB, à temperatura ambiente ( $298 \text{ K}$ ). Os parâmetros termodinâmicos demonstraram que os valores negativos de  $\Delta G$  obtidos nos experimentos dos dois surfactantes indicam que as formas adsorvidas são mais estáveis que aquelas em suspensão. Os processos de adsorção foram exotérmicos, o que explica a diminuição da capacidade de adsorção do CM com o aumento da temperatura. Além disso, os resultados apresentados neste trabalho mostram que a adsorção dos dois surfactantes no CM foi química e que a comparação dos modelos cinéticos, tanto para a adsorção do CTAB quanto do SDBS no CM, mostrou que o sistema foi mais bem descrito pelo modelo de pseudossegunda ordem.

Com base nos resultados obtidos, o CM sintetizado neste trabalho demonstrou ser um excelente adsorvente, quando comparado a outros adsorventes para a remoção de surfactantes, além de apresentar características apropriadas para diversas aplicações, como suporte e eletrodos modificados, devido, principalmente, à sua elevada área superficial.



## REFERÊNCIAS

- AL-DEGS, Y. et al. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. **Water Research**, New York, v. 34, p. 927-935, Feb. 2000.
- AMAT, A. M. et al. Photo-Fenton reaction for the abatement of commercial surfactants in a solar pilot plant. **Solar Energy**, Kidlington, v. 77, n. 5, p. 559-566, Nov. 2004.
- BATES, F. L.; FRENCH, D.; RUNDLE, R. E. Amylose and Amylopectin content of starches determined by their iodine complex formation. **Journal of the American Society**, Chicago, v. 65, n. 2, p. 142-148, Feb. 1943.
- CHARLES, A. L. et al. Influence of Amylopectin structure and Amylose content on the gelling properties of five cultivars of cassava starches. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Easton, v. 53, n. 12, p. 2717-2725, Mar. 2005.
- CUMMINS, H. Z. Liquid, glass, gel: the phases of colloidal Laponite. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Oxford, v. 353, n. 41/43, p. 3891-3905, 2007.
- EL-SHARKAWY, M. Cassava biology and physiology. **Plant Molecular Biology**, Dordrecht, v. 56, n. 4, p. 481-501, Nov. 2004.
- ERIKSSON, E. et al. Household chemicals and personal care products as sources for xenobiotic organic compounds in grey wastewater. **Water S.A.**, Gezina, v. 29, n. 2, p. 135-146, 2003.
- FLORIDO, P. L. **Tratamento de efluente de refinaria pelo processo combinado de adsorção em carvão ativado e biorreator com membranas**. 2011. 155 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
- FREUNDLICH, H. M. F. Über die adsorption in losungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, Leipzig, v. 57, p. 385-470, 1906.
- FUERTEZ, A. B. Synthesis of Ordered Nanoporous carbons of tunable mesopore size by templating SBA-15 silica materials. **Microporous Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 67, n. 2/3, p. 273-281, Feb. 2004.

GALLANT, D. J.; BOUCHET, B.; BALDWIN, P. M. Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 32, p. 177-191, 1997.

HAIGH, S. D. A review of the interaction of surfactants with organic contaminants in soil. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 185, p. 161-170, 1996.

HAN, S.; SOHN, K.; HYEON, T. Fabrication of new nanoporous carbons through silica templates and their application to the adsorption of bulky dyes. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 12, n. 11, p. 3337-3341, Nov. 2000.

HENSEN, E. J. M.; SMIT, B. Why clays swell. **Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 106, n. 49, p. 12664-12667, 2002.

HSEU, Z. Y. et al. Development of porous template carbons from montmorillonite clays and evaluation of their toluene adsorption behaviors. **Aerosol and Air Quality Research**, New York, v. 13, n. 6, p. 1779-1789, 2013.

HO, Y. S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto shagnum moss peat. **Water Resources**, New York, v. 34, n. 3, p. 735-742, 2000.

KROON, M.; VOS, W. L.; WEGDAM, G. H. Structure and formation of a gel of colloidal disks. **Physical Review E**, New York, v. 57, p. 1962-1970, 1998.

KRUK, M. et al. Synthesis of mesoporous carbons using ordered and disordered mesoporous silica templates and polyacrylonitrile as carbon precursor. **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 109, n. 19, p. 9216-9225, Apr. 2005.

KUNZ, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

KYZAS, G. Z.; PELEKA, E. N.; DELIYANNI, E. A. Nanocrystalline akaganeite as adsorbent for surfactant removal from aqueous solutions. **Materials**, Surrey, v. 6, n. 1, p. 184-197, 2013.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of kaolinite of soluble substances. **Kung Svenska Vetenskaps Handlingar**, Stockholm, v. 24, n. 4, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **The Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

LAPORTE ABSORBENTS. **Laponite**: structure, chemistry and relationship to natural clays. Cheirise, 1990. Laponite technical bulletin L104/90/A.

LEBOT, V. **Tropical roots and tuber crops**: cassava, sweet potato, yams and aroids. Reading: CABI, 2009. 433 p.

LEROUX, F. et al. Textural and electrochemical properties of carbon replica obtained from styrylorgano-modified layered double hydroxide. **Journal of Materials Chemistry**, Oxford, v. 16, n. 21, p. 2074-2081, Mar. 2006.

LIU, Y. et al. Hierarchically porous graphitic carbon monoliths containing nickel nanoparticles as magnetically separable adsorbents for dyes. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 132, n. 3, p. 1-7, Jan. 2015.

MANIASSO, N. Ambientes micelares em química analítica. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 1, p. 87-93, jan./fev. 2001.

MARSALEK, R.; POSPISIL, J.; TARABA, B. The influence of temperature on the adsorption of CTAB on coals. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 383, n. 1/3, p. 80-85, 2011.

MASTEN, S. T.; DAVIES, S. H. R. The use of ozonation to degrade organic contaminants in wastewaters. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 28, p. 180-185, 1994.

MEYERS, C. J. et al. Templated synthesis of carbon materials from Zeolites (Y, Beta, and ZSM-5) and a Montmorillonite Clay (K10): physical and electrochemical characterization. **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 105, n. 11, p. 2143-2152, Mar. 2001.

OBREGÓN-VALENCIA, D.; SUN-KOU, M. del R. Comparative cadmium adsorption study on activated carbon prepared from aguaje (*Mauritia flexuosa*) and olive fruit stones (*Olea europaea* L.). **Journal of Environmental Chemical Engineering**, London, v. 2, n. 4, p. 2280-2288, Dec. 2014.

PEROTTI, G. F. et al. Biopolymer-clay nanocomposites: cassava starch and synthetic clay cast films. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 25, n. 2, p. 320-330, Feb. 2014.

PINTO, M. de C. E. et al. Mesoporous carbon derived from a biopolymer and a clay: preparation, characterization and application for an organochlorine pesticide adsorption. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 225, p. 342-354, May 2016.

PORTER, M. R. Recent developments in the analysis of surfactants. **Critical Reports on Applied Chemistry**, New York, v. 32, 1991.

POYARD, S. et al. A new method for the controlled immobilization of enzyme in inorganic gels (Iaponite) for amperometric glucose biosensing. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Lausanne, v. 33, n. 1/3, p. 44-49, 1996.

RAY, S. S.; BOUSMINA, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. **Progress in Materials Science**, Amsterdam, v. 50, n. 8, p. 962-1079, Nov. 2005.

REEMTSMA, T. et al. Polar pollutants entry into the water cycle by municipal wastewater: a European perspective. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 40, n. 17, p. 5451-5458, Sept. 2006.

SAINI, V. K. et al. How the adsorption properties get changed when going from SBA-15 to its CMK-3 carbon replica. **Separation and Purification Technology**, London, v. 75, n. 3, p. 366-376, Nov. 2010.

SANTOS, R. M. M. dos et al. Removal of Dodecylbenzenesulphonate and Cetyltrimethylammonium bromide using a carbon composite derived from modified Zn-Al-layered double hydroxide. **Adsorption Science & Technology**, London, v. 31, p. 711-728, Aug. 2013.

SHEMPER, B. S. et al. Synthetic clay nanocomposite-based coatings prepared by UV-Cure photopolymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 93, n. 3, p. 1252-1263, 2004.

SMITH, B.; KOONCE, T.; HUDSON, S. Decolorizing dye wastewater using chitosan. **American Dyestuff Reporter**, Chicago, v. 10, p. 18-66, 1993.

TAFFAREL, S. R.; RUBIO, J. Adsorption of sodium dodecylbenzenesulfonate from aqueous solution using a modified natural zeolite with CTAB. **Minerals Engineering**, Oxford, v. 23, n. 10, p. 771-779, Sept. 2010.

TAN, W. et al. A novel method to prepare chitosan/montmorillonite nanocomposites in the presence of hydroxy-aluminum oligomeric cations. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 68, n. 14, p. 2917-2921, Nov. 2008.

TANG, W. W. et al. Simultaneous adsorption of atrazine and Cu (II) from wastewater by magnetic multi-walled carbon nanotube. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 211/212, p. 470-478, 2012.

VELOSO, C. M.; RANGEL, M. C. Preparação de carbonos porosos por moldagem sequencial. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 8, p. 2133-2141, Aug. 2009.

VINODGOPAL, K.; WYNKOOP, D. E.; KAMAT, P. V. Environmental photochemistry on semiconductor surfaces: photosensitized degradation of a textile azo dye, acid orange 7, on TiO<sub>2</sub> particles using visible light. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 30, p. 1660-1666, 1996.

WANG, A. P. et al. Preparation of Porous carbons from halloysite-sucrose mixtures. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 54, n. 4, p. 485-490, Aug. 2006.

WANG, Y. et al. Isotherms, kinetics and thermodynamics of dye biosorption by anaerobic sludge. **Separation and Purification Technology**, London, v. 50, n. 1, p. 1-7, 2006.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption of carbon from solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division, American Society of Civil Engineering**, Chicago, v. 89, n. 1, p. 31-60, 1963.

WEEST, C. C.; HARWELL, J. H. Surfactants and subsurface remediation. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 26, p. 2324-2330, 1992.

XIN, W.; SONG, Y. Mesoporous carbons: recent advances in synthesis and typical applications. **RSC Advances**, Kalpakkam, v. 5, n. 101, p. 83239-83285, 2015.

XU, C. et al. Ordered mesoporous carbon immobilized nano zero-valent iron in bromate removal from aqueous solution. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical**, Taipei, v. 45, n. 6, p. 3000-3006, Nov. 2014.

YANG, G. et al. Simultaneous removal of lead and phenol contamination from water by nitrogen-functionalized magnetic ordered mesoporous carbon. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 259, p. 854-864, Jan. 2015.

YU, Q. et al. Highly selective adsorption of phosphate by pyromellitic acid intercalated ZnAl-LDHs: assembling hydrogen bond acceptor sites. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 260, p. 809-817, Jan. 2015.

ZHANG, D. et al. Preparation and characterization of the carbon-microsilica composite sorbent. **Advanced Power Technology**, Madison, v. 23, n. 2, p. 215-219, Mar. 2012.

ZHANG, Y. et al. Adsorption of mixed cationic-nonionic surfactant and its effect on bentonite structure. **Journal of Environmental Sciences**, Los Angeles, v. 24, n. 8, p. 1525-1532, Aug. 2012.