

**Universidade Federal de Ouro Preto**

Instituto de Ciências Exatas e Biológicas  
Programa de Pós-Graduação em Química  
PPGQUIM

---

Dissertação

---

**Adsorção do corante Amarelo  
Ouro Remazol em bagaço de  
cana-de-açúcar  
quimicamente modificado**

*Natália Roberta Marques Tanure*

Ouro Preto  
2021



UFOP



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
Universidade Federal de Ouro Preto  
Instituto de Ciências Exatas e Biológicas  
Programa de Pós-Graduação em Química



## ADSORÇÃO DO CORANTE AMARELO OURO REMAZOL EM BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR QUIMICAMENTE MODIFICADO

Autora: **Natalia Roberta Marques Tanure**

Orientador: **Prof. Dr. Leandro Vinicius Alves Gurgel**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Ouro Preto, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração:  
**Química Analítica**

Ouro Preto/MG  
Novembro de 2021

## SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

T169a Tanure, Natalia Roberta Marques.  
Adsorção do corante Amarelo Ouro Remazol em bagaço de cana-de-açúcar quimicamente modificado. [manuscrito] / Natalia Roberta Marques Tanure. - 2021.  
187 f.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Vinícius Alves Gurgel.  
Dissertação (Mestrado Acadêmico). Universidade Federal de Ouro Preto. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Química.

Área de Concentração: Química Analítica.

1. Corante. 2. Recursos hídricos. 3. Cana-de-açúcar. I. Gurgel, Leandro Vinícius Alves. II. Universidade Federal de Ouro Preto. III. Título.

CDU 543

Bibliotecário(a) Responsável: Luciana De Oliveira - SIAPE: 1.937.800



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO  
REITORIA  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E BIOLÓGICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



## FOLHA DE APROVAÇÃO

**Natalia Roberta Marques Tanure**

### **Adsorção do corante amarelo ouro remazol em bagaço de cana-de-açúcar quimicamente modificado**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do título de mestre

Aprovada em 25 de novembro de 2021

#### Membros da banca

Dr. Leandro Vinícius Alves Gurgel - Orientador - Universidade Federal de Ouro Preto  
Dr. Guilherme Luiz Dotto – Universidade Federal de Santa Maria  
Dr.<sup>a</sup> Rute Cunha Figueiredo - Universidade Federal de Ouro Preto  
Dr.<sup>a</sup> Liliane Catone Soares - Universidade Federal de Ouro Preto

Leandro Vinícius Alves Gurgel, orientador do trabalho, aprovou a versão final e autorizou seu depósito no Repositório Institucional da UFOP em 11/02/2022



Documento assinado eletronicamente por **Leandro Vinicius Alves Gurgel, PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR**, em 11/02/2022, às 10:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [http://sei.ufop.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](http://sei.ufop.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0278779** e o código CRC **73D9D429**.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha querida família por todo o amor, incentivo e apoio nos estudos e na vida, sem vocês eu não estaria aqui hoje. À minha mãe Ondina pelo exemplo, dedicação, presença e suporte em todos os caminhos que escolhi trilhar. À minha irmã Jana pelo companheirismo, amizade, conselhos, e pela visão de mundo que me proporciona. Ao meu pai Paulo e tia Cici por me ensinarem valores e o que é amor incondicional. À minha avó Odinéia e tia Sarinha por tudo que representam para mim.

Ao Prof. Leandro Gurgel, pela orientação, ensinamentos, e dedicação, obrigada pela confiança e por acreditar em mim desde o início. Ao meu co-orientador Prof. Bruno Baeta e Profa. Liliane Catone, pelo suporte e colaboração no trabalho.

Aos amigos do GFQO que me acompanharam por toda a trajetória, vocês definem o que é trabalho em equipe! Em especial gostaria de agradecer à Luisa, à Megg e ao Filipe por sempre estarem dispostos a ajudar e ensinar, sem vocês essa pesquisa não seria possível, e à Grazi, pelo comprometimento e dedicação, nas noites, finais de semana e durante a pandemia, você fez as pesquisas na bancada serem mais leves e agradáveis.

Ao QUIVECOM na UFV e ao Prof. Guilherme Max pelos estudos de ITC, ao Prof. Rodrigo Bianchi por disponibilizar o FTIR, ao Prof. Eduardo Ribeiro pela análise de  $^{13}\text{C}$  RMN, ao Prof. Ranylson Savedra e à Profa. Melissa Savedra pelos cálculos de mecânica molecular.

Ao Juninho pelo auxílio na estatística, à Jana pela contribuição na inovação e ao Mococa pela ajuda na formatação.

Aos amigos e colegas de trabalho do LQTA e Labmassas, pelos ensinamentos, e companhia diária, com conversas, risadas e cafezinho.

Aos grandes amigos que fiz em Ouro Preto, Edu, Elisa, Grazi, Isadora, Raquel, Thalita, Tayrine, pela amizade e momentos de descontração, em especial à Andressa e Cássia, pelo companheirismo, conversas, e por estarem sempre presentes.

Ao Diego, um irmão que a vida me deu e aos amigos de Viçosa, especialmente a Alice, Bruno, Bruna e Junim, pelos anos de amizade e que mesmo distantes se fazem presentes no meu dia a dia, sempre com uma palavra amiga, conselhos, e por realmente torcerem pelo meu bem, felicidade e sucesso, obrigada por existirem na minha vida!

À UFOP, ao DEQUI e aos técnicos do ensino de química por permitirem a jornada dupla de trabalho e estudos, obrigada pela oportunidade de poder crescer como profissional.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e à Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP) pelo fomento à esta pesquisa.

À banca de avaliação pela disponibilidade e contribuições no trabalho.

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente deixo o meu muito obrigada!

E por fim, agradeço a Deus, por tudo!

*“Seja a mudança que você que ver no mundo!”*

*Mahatma Gandhi*

## RESUMO

A contaminação dos recursos hídricos por corantes industriais é um dos principais problemas ambientais enfrentados atualmente, sendo o tratamento de efluentes têxteis um dos mais difíceis de serem realizados. Para a remediação ecológica, a biomassa tem sido usada como bioissorvente nos processos de tratamento físico-químico e biológico. O Brasil, como principal expoente mundial na produção de cana-de-açúcar, tem o bagaço de cana como o maior resíduo agroindustrial do país e, por meio de uma modificação química, é possível transformá-lo em um adsorvente mais eficiente e, portanto, um produto de maior valor agregado. O objetivo deste trabalho é a adsorção do Amarelo Ouro Remazol (AOR), um corante aniônico de amplo uso na indústria têxtil, em bagaço de cana modificado com epícloridrina e trietilamina (BTEA). A incorporação dos grupos amônio quaternário em BTEA foi comprovada pela caracterização por ganho de massa, análise elementar (C, N, H e Cl), difração de raios-X, espectroscopia na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de carbono 13 no estado sólido, análise termogravimétrica, área superficial específica, distribuição de tamanho de poros e ponto de carga zero. Estudos de adsorção em batelada foram realizados para determinação das propriedades adsorptivas e dessorptivas de BTEA, permitindo assim a avaliação do seu reuso e sua aplicação em coluna de leito fixo para tratamento de efluentes. Os resultados mostraram que a melhor dosagem, velocidade de agitação e pH foram  $0,2 \text{ g L}^{-1}$ , 50 RPM e 7,00, respectivamente. A cinética de adsorção revelou um tempo de equilíbrio de 720 min e a capacidade máxima de adsorção foi de  $369,2 \text{ mg g}^{-1}$ . Os resultados da titulação calorimétrica isotérmica e os parâmetros termodinâmicos confirmaram que a adsorção do AOR em BTEA é um processo exotérmico, espontâneo e entropicamente dirigido. O BTEA apresentou bom desempenho na adsorção do AOR em coluna de leito fixo, sendo que a coluna pôde ser operada por 415, 390 e 315 min em cada ciclo consecutivo, com valores de capacidade de adsorção de 422, 371 e 332  $\text{mg g}^{-1}$ , respectivamente. As curvas de ruptura foram modeladas pelos modelos de Thomas e Bohart-Adams ( $R^2 > 0,99$ ). As eficiências de dessorção ( $E_{\text{des}}$ ) de cada ciclo foram 60%, 71% e 68% e as eficiências de re-adsorção ( $E_{\text{re-ads}}$ ) foram de 88% e 79%, valores esses superiores aos obtidos em batelada ( $E_{\text{des}} = 49,5\%$  e  $E_{\text{re-ads}} = 46,7\%$ ). Os estudos de adsorção empregando efluente têxtil em batelada e em coluna de leito fixo apresentaram elevada porcentagem de remoção de cor por BTEA, atendendo a legislação. Por fim, os resultados obtidos demonstraram o potencial do BTEA para o tratamento de efluentes industriais, principalmente para uma etapa de polimento.

**Palavras-chave:** Biomassa lignocelulósica, corante, batelada, coluna de leito fixo, tratamento de água, efluente real

## ABSTRACT

Contamination of water resources by industrial dyes such as, textile effluent, is one of the main environmental problems currently faced. For eco-friendly remediation of such toxicants, biomass is used as biosorbent in both physicochemical and biological treatment processes. Brazil is the world's major producer of sugarcane, consequently sugarcane bagasse is the largest agro-industrial residue in the country. A chemical modification process is capable to transform bagasse into a more efficient adsorbent and, therefore, in a higher value-added product. The purpose of this study is the adsorption of remazol yellow gold (AOR), an anionic dye widely used in industry, on modified sugarcane bagasse with epichlorohydrin and triethylamine (BTEA). The incorporation of quaternary ammonium groups in the BTEA structure was confirmed by the characterization by weight gain, elemental analysis (C, N, H, and Cl), X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy,  $^{13}\text{C}$  solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, thermogravimetric analysis, specific surface area, pore size distribution, and pH of the point of zero charge. Batch adsorption studies were carried out to determine the adsorptive and desorptive properties of BTEA, thus allowing the evaluation of its reuse and also its application in a fixed-bed column for effluent treatment. The results showed that the best dosage, agitation speed, and pH were  $0.2 \text{ g L}^{-1}$ , 50 RPM, and 7,00, respectively. The adsorption kinetics showed an equilibrium time of 720 min. The maximum adsorption capacity was  $369.2 \text{ mg g}^{-1}$ . The results obtained by isothermal titration calorimetry and the values of thermodynamic parameters of adsorption confirmed that AOR adsorption on BTEA was an exothermic, spontaneous, and entropically-driven process. BTEA presented high AOR adsorption performance in a fixed-bed column. The column can be operated for 415, 390, and 315 min in each consecutive cycle, with adsorption capacities of 422, 371, and  $332 \text{ mg g}^{-1}$ . The breakthrough curves were modeled by the Thomas and Bohart-Adams models ( $R^2 > 0,99$ ). The desorption efficiencies ( $E_{\text{des}}$ ) of each cycle were 60%, 71%, and 68% and re-adsorption efficiencies ( $E_{\text{re-ads}}$ ) were 88% and 79%. These values were higher than those obtained in batch studies ( $E_{\text{des}} = 49.5\%$  and  $E_{\text{re-ads}} = 46.7\%$ ). Adsorption studies using a real textile wastewater by batch and continuous (fixed-bed column) showed high percentage of color removal by BTEA, achieving the regulatory standards in this parameter. The obtained results showed the potential of BTEA for the treatment of industrial effluents, especially when used in the polishing step.

**Keywords:** Lignocellulosic biomass; dye; batch; fixed-bed column, water treatment; real effluent

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>ESTADO DA ARTE.....</b>	<b>4</b>
<b>2.1</b>	<b>Indústria têxtil.....</b>	<b>4</b>
2.1.1	Corantes .....	5
2.1.1.1	Corantes azo.....	9
2.1.1.2	Amarelo ouro remazol.....	10
2.1.2	Toxicidade de corantes e efluentes têxteis.....	12
2.1.3	Métodos de tratamento de efluentes têxteis .....	13
<b>2.2</b>	<b>Economia circular e bioeconomia .....</b>	<b>16</b>
<b>2.3</b>	<b>Cana-de-açúcar .....</b>	<b>18</b>
2.3.1	Bagaço de cana-de-açúcar.....	19
2.3.1.1	Celulose.....	20
2.3.1.2	Hemiceluloses .....	21
2.3.1.3	Lignina .....	22
2.3.2	Modificação do bagaço de cana para produção de um adsorvente de corantes .....	23
<b>2.4</b>	<b>Adsorção .....</b>	<b>28</b>
2.4.1	Adsorção em batelada e em coluna de leito fixo.....	29
2.4.2	Cinética de adsorção .....	30
2.4.2.1	Modelo de pseudo primeira ordem.....	31
2.4.2.2	Modelo de pseudo segunda ordem.....	31
2.4.2.3	Modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris.....	32
2.4.2.4	Modelo de difusão de Boyd .....	34
2.4.3	Isotermas de adsorção .....	35
2.4.3.1	Modelo de Langmuir.....	37
2.4.3.1	Modelo de Freundlich .....	37
2.4.3.2	Modelo de Sips.....	38
2.4.3.3	Modelo de Redlich-Peterson (R-P) .....	39
2.4.3.4	Modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R).....	39
2.4.4	Modelagem da adsorção em coluna de leito de fixo .....	40
2.4.5	Avaliação da qualidade dos ajustes dos modelos.....	43
2.4.6	Calorimetria de titulação isotérmica .....	45
<b>3</b>	<b>JUSTIFICATIVA .....</b>	<b>48</b>
<b>4</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>50</b>
<b>4.1</b>	<b>Objetivos gerais.....</b>	<b>50</b>

4.2	Objetivos específicos .....	50
<b>5</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>51</b>
5.1	Reagentes .....	51
5.2	Síntese do bagaço de cana modificado.....	51
5.2.1	Preparação do bagaço de cana de açúcar .....	51
5.2.2	Preparo dos reagentes e vidrarias.....	52
5.2.3	Modificação química do bagaço de cana-de-açúcar com epícloridrina e trietilamina .....	52
5.3	Caracterização do BC e BTEA .....	54
5.3.1	Ganho de massa .....	54
5.3.2	Análise elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio .....	54
5.3.3	Análise elementar de cloro (Cl) .....	55
5.3.4	Determinação da quantidade total de funções ácidas.....	55
5.3.5	Determinação da quantidade de funções amônio quaternário.....	56
5.3.6	Difração de raios-X (DRX).....	58
5.3.7	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	59
5.3.8	Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup> C no estado sólido (RMN <sup>13</sup> C) .....	59
5.3.9	Área de superfície específica e distribuição de tamanho de poros.....	60
5.3.10	Mecânica quântica molecular .....	60
5.3.11	Análise Termogravimétrica (TGA).....	60
5.3.12	Determinação do ponto de carga zero (PCZ).....	61
5.4	Estudos de adsorção.....	61
5.4.1	Estudo exploratório de adsorção .....	63
5.4.2	Estudo de adsorção em função da dosagem de BTEA.....	63
5.4.3	Estudo de adsorção em função da velocidade de agitação.....	63
5.4.4	Estudo de adsorção em função do pH da solução .....	64
5.4.5	Cinética de adsorção .....	64
5.4.6	Isoterma de adsorção .....	65
5.4.7	Estudo de regeneração e reuso do BTEA.....	65
5.4.7.1	Carregamento do BTEA com corante .....	65
5.4.7.2	Agentes de dessorção .....	66
5.4.7.3	Cinética de dessorção.....	67
5.4.7.4	Re-adsorção.....	67
5.4.8	Estudo de adsorção competitiva.....	68
5.4.9	Adsorção em coluna de leito fixo .....	69
5.4.10	Calorimetria de titulação isotérmica (ITC) .....	71
5.4.11	Termodinâmica de adsorção .....	73
5.5	Estudo do uso de BTEA para o tratamento de efluente têxtil .....	74

5.5.1	Caracterização do efluente têxtil.....	75
5.5.1.1	Análise de pH.....	75
5.5.1.2	Análise de Turbidez .....	76
5.5.1.3	Análise de Cor.....	76
5.5.1.4	Demanda química de oxigênio (DQO): refluxo fechado .....	77
5.5.1.5	Demanda química de oxigênio (DQO): refluxo aberto .....	77
5.5.1.6	Carbono Orgânico Total.....	78
5.5.1.7	Quantificação dos ânions .....	79
5.5.2	Adsorção de corantes presentes em efluente industrial têxtil em BTEA .....	79
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>81</b>
<b>6.1</b>	<b>Modificação química do bagaço de cana com trietilamina (BTEA) .....</b>	<b>81</b>
<b>6.2</b>	<b>Caracterização.....</b>	<b>83</b>
6.2.1	Ganho de massa .....	83
6.2.2	Análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e cloro.....	83
6.2.3	Determinação da quantidade de funções ácido carboxílico e funções amônio quaternário .....	84
6.2.4	Difração de raios-X (DRX).....	86
6.2.5	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	88
6.2.6	Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup> C no estado sólido (RMN <sup>13</sup> C) .....	90
6.2.7	Análise Termogravimétrica .....	92
6.2.8	Área de superfície específica e distribuição de tamanho de poros.....	96
6.2.9	Mecânica quântica molecular .....	97
6.2.10	Determinação do ponto de carga zero (PCZ).....	98
<b>6.3</b>	<b>Estudos de adsorção.....</b>	<b>99</b>
6.3.1	Estudo exploratório de adsorção .....	99
6.3.2	Estudo em função da dosagem.....	100
6.3.3	Estudo em função da velocidade de agitação.....	101
6.3.4	Estudo em função do pH.....	104
6.3.5	Cinética de adsorção .....	109
6.3.6	Isoterma de adsorção .....	115
6.3.7	Relevância dos resultados e comparação com bioadsorventes da literatura .....	119
6.3.8	Estudo de regeneração e reuso .....	122
6.3.8.1	Agentes de dessorção .....	122
6.3.8.2	Cinética de dessorção.....	125
6.3.8.3	Re-adsorção .....	126
6.3.9	Estudo de adsorção competitivo .....	127
6.3.10	Adsorção em coluna de leito fixo .....	128
6.3.11	Calorimetria de titulação isotérmica – ITC.....	138
6.3.12	Termodinâmica de adsorção .....	143

6.4	Estudo do uso de BTEA para tratamento de um efluente têxtil.....	146
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES .....	154
8	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	157
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	158

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Estrutura da cadeia têxtil e de confecção.....	5
<b>Figura 2</b> - Uso dos corantes ao longo da história: (a) Pintura rupestre em Chauvet, França; (b) Índia Kadiwél e criança Kaiapó, Brasil; (c) Tecido de algodão e lã da cultura Paracas, Perú; (d) Deusa Egípcia Amentet.....	6
<b>Figura 3</b> – Esquema de reação de diazotação.....	10
<b>Figura 4</b> - a) Estrutura do corante amarelo ouro remazol RNL; b) AOR em forma de pó; c) AOR em solução de diversas concentrações .....	11
<b>Figura 5</b> - Contaminação de recursos hídricos por corantes em a) Bauru - SP e b) Serra - ES .....	13
<b>Figura 6</b> - Economia Circular – os 5R’s.....	17
<b>Figura 7</b> - Estrutura esquemática da composição das células vegetais .....	19
<b>Figura 8</b> - Representação da estrutura química da celulose cristalina.....	21
<b>Figura 9</b> - Representação esquemática de um fragmento de cadeia de hemiceluloses .....	21
<b>Figura 10</b> - Unidades precursoras da lignina.....	22
<b>Figura 11</b> - Modelo estrutural para a lignina de madeiras moles .....	23
<b>Figura 12</b> – Etapas envolvidas na cinética de adsorção .....	33
<b>Figura 13</b> - Classificação das isotermas de adsorção, classes e subgrupos .....	36
<b>Figura 14</b> - Esquema do calorímetro de titulação isotérmica.....	46
<b>Figura 15</b> - Sistema utilizado para a modificação química do BC (a) e balão de reação com BTEA logo após a síntese e antes da etapa de elaboração/purificação (b).....	53
<b>Figura 16</b> - Coluna empacotada com BTEA para estudos de adsorção em coluna de leito fixo .....	69
<b>Figura 17</b> - Rota da síntese do bioadsorvente BTEA .....	82
<b>Figura 18</b> - Produto final da síntese - BTEA.....	82
<b>Figura 19</b> - Curva de titulação condutimétrica do BTEA com solução aquosa de $\text{AgNO}_3$ ( $5,57 \text{ mmol L}^{-1}$ ) .....	85
<b>Figura 20</b> - Difractogramas obtidos por DRX para BC e BTEA .....	87
<b>Figura 21</b> - Espectros vibracionais na região do infravermelho para o BC e o BTEA .....	88
<b>Figura 22</b> - Espectros de RMN $^{13}\text{C}$ no estado sólido do BC e do BTEA.....	90
<b>Figura 23</b> - Curvas de TGA e DTG para (a) BC e (b) BTEA .....	93
<b>Figura 24</b> - Comparativo de tamanho de poros em escala micro, meso e macro.....	96

<b>Figura 25</b> - Estrutura molecular tridimensional do corante AOR, os átomos de carbono, nitrogênio, oxigênio, enxofre, hidrogênio são apresentados nas cores cinza, azul, vermelho, amarelo e branco respectivamente.....	97
<b>Figura 26</b> - Curva de $\Delta\text{pH}$ versus $\text{pH}_i$ para determinação do valor de $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ .....	98
<b>Figura 27</b> - Efeito da dosagem de BTEA na adsorção de AOR.....	101
<b>Figura 28</b> - Efeito da velocidade de agitação na capacidade de adsorção de AOR.....	102
<b>Figura 29</b> - Gráfico da análise dos resíduos .....	103
<b>Figura 30</b> - Capacidade de adsorção ( $q_e$ ) de AOR em BTEA e pH de equilíbrio ( $\text{pH}_e$ ) em função do pH inicial ( $\text{pH}_i$ ). .....	105
<b>Figura 31</b> - Esquema mostrando a desprotonação de grupos funcionais de natureza ácida do AOR ( $\text{pK}_{a1} = 3,00$ $\text{pK}_{a2} = 3,50$ e $\text{pK}_{a3} = 6,00$ ) .....	106
<b>Figura 32</b> - Cinética de adsorção de AOR em BTEA ajustada pelos modelos de PPO e PSO .....	109
<b>Figura 33</b> - Difusão intrapartícula para adsorção de AOR em BTEA.....	112
<b>Figura 34</b> - Modelo de Boyd para adsorção de AOR em BTEA.....	114
<b>Figura 35</b> - Isotherma de adsorção do corante AOR em BTEA.....	116
<b>Figura 36</b> - BTEA (a) antes da adsorção com AOR (b) após o carregamento com o AOR..	122
<b>Figura 37</b> - Eficiência dos agentes de dessorção para remoção do corante AOR de BTEA .	124
<b>Figura 38</b> - Cinética de dessorção do corante AOR de BTEA.....	125
<b>Figura 39</b> - Ensaio de adsorção em coluna de leito fixo com solução AOR, nos tempos de a) 0 min, b) 30 min, c) 3 h, d) 6 h e e) 12 h .....	129
<b>Figura 40</b> - Curvas de ruptura para adsorção do corante AOR em BTEA: a) primeiro ciclo, b) segundo ciclo e c) terceiro ciclo .....	130
<b>Figura 41</b> - Curvas de ruptura comparativas entre os três ciclos de adsorção.....	133
<b>Figura 42</b> - Avaliação da eficiência de reuso do BTEA em três ciclos de adsorção-dessorção do corante AOR em coluna de leito fixo empacotada com BTEA.....	134
<b>Figura 43</b> - Espectros de infravermelho do BTEA e BTEA após a dessorção do AOR .....	137
<b>Figura 44</b> - Curva de variação de entalpia integral de adsorção para AOR em BTEA.....	139
<b>Figura 45</b> – Curva de variação de entalpia integral de adsorção de AOR em BTEA em função do recobrimento da superfície ( $\theta$ ).....	139
<b>Figura 46</b> - Variação de entalpia em função da diluição do corante AOR.....	142
<b>Figura 47</b> - Espectros de infravermelho no início ( $C_i = 0,01 \text{ mmol L}^{-1}$ , $C_e = 0,0004 \text{ mmol L}^{-1}$ , $q_e = 0,06 \text{ mmol g}^{-1}$ ), aclave ( $C_i = 0,08 \text{ mmol L}^{-1}$ , $C_e = 0,006 \text{ mmol L}^{-1}$ , $q_e = 0,36 \text{ mmol g}^{-1}$ e	

patamar da isoterma ( $C_i = 0,54 \text{ mmol L}^{-1}$ , $C_e = 0,39 \text{ mmol L}^{-1}$ , $q_e = 0,71 \text{ mmol g}^{-1}$ ) de adsorção de AOR em BTEA .....	145
<b>Figura 48</b> - Imagem do efluente antes e após o tratamento por adsorção em batelada empregando BTEA.....	147
<b>Figura 49</b> - Varreduras em espectrofotômetro na faixa de comprimento de onda de 350 a 800 nm do efluente antes e após o tratamento por adsorção em batelada empregando BTEA .....	148
<b>Figura 50</b> - Ensaio de adsorção em coluna de leito fixo com efluente real de indústria têxtil empregando BTEA, nos tempos de: a) 0 h, b) 0,5 h, c) 6 h e d) 10 h .....	149
<b>Figura 51</b> - Eficiência de remoção de cor do efluente em função do tempo de operação da coluna de leito fixo empregando BTEA como adsorvente.....	150
<b>Figura 52</b> - Varreduras realizadas em espectrofotômetro na faixa de comprimento de onda de 350 a 800 nm do efluente antes e após tratamento por adsorção empregando BTEA, em coluna de leito fixo, com alíquotas analisadas de 20 min em 20 min até 600 min (10 h).....	151
<b>Figura 53</b> - Curvas de ruptura comparativas para a adsorção de AOR em coluna de leito fixo para o efluente real e solução de AOR monocomponente.....	152

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Os 10 maiores produtores têxteis do mundo e sua participação no mercado mundial.....	4
<b>Tabela 2</b> - Classificações dos corantes têxteis e suas aplicações funcionais (continua) .....	7
<b>Tabela 3</b> - Principais características dos corantes classificados de acordo com a estrutura química.....	9
<b>Tabela 4</b> - Informações e propriedades físico-químicas do amarelo ouro remazol - AOR .....	12
<b>Tabela 5</b> - Métodos de remoção de corantes dos efluentes e suas vantagens e desvantagens.	15
<b>Tabela 6</b> - Materiais utilizados para adsorção de corantes .....	24
<b>Tabela 7</b> - Agentes de modificação utilizados nas modificações químicas no bagaço de cana, corantes adsorvidos e capacidade de adsorção dos adsorventes produzidos.....	26
<b>Tabela 8</b> - Parâmetros relacionados à adsorção física e adsorção química .....	29
<b>Tabela 9</b> - Classificação dos poros de acordo com seu tamanho segundo a IUPAC. <sup>255</sup> .....	60
<b>Tabela 10</b> - Ganhos de massas determinados para a obtenção do BTEA neste trabalho e na literatura.....	83
<b>Tabela 11</b> - Resultados da análise elementar de C, H, N e Cl para o BC e o BTEA.....	83
<b>Tabela 12</b> - Picos cristalinos obtidos por difração de raios-X para BC e BTEA.....	87
<b>Tabela 13</b> – Grupos químicos, posições das bandas e tipos de vibração identificados nos espectros de infravermelho do BC e BTEA .....	89
<b>Tabela 14</b> - Dados termogravimétricos para decomposição térmica do BC .....	94
<b>Tabela 15</b> - Dados termogravimétricos para decomposição térmica do BTEA .....	94
<b>Tabela 16</b> - Caracterização de áreas específicas e porosidade do BC e BTEA.....	96
<b>Tabela 17</b> - Ensaio exploratório de adsorção do AOR em BTEA.....	100
<b>Tabela 18</b> - Efeito da velocidade de agitação na adsorção de AOR.....	102
<b>Tabela 19</b> - Teste de normalidade.....	103
<b>Tabela 20</b> - Teste de Homoscedasticidade – Breusch Pagan.....	104
<b>Tabela 21</b> - Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos modelos de cinética de PPO e PSO aos dados experimentais de adsorção .....	110
<b>Tabela 22</b> - Parâmetros obtidos a partir do ajuste do modelo de difusão intrapartícula aos dados experimentais .....	112
<b>Tabela 23</b> - Parâmetros obtidos a partir do ajuste do modelo de Boyd aos dados experimentais de adsorção de AOR em BTEA .....	115

<b>Tabela 24</b> - Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos modelos de isoterma aos dados de equilíbrio de adsorção do corante AOR em BTEA .....	117
<b>Tabela 25</b> - Capacidades de adsorção para remoção do corante AOR utilizando bioadsorventes preparados a partir de biomassa (continua) .....	120
<b>Tabela 26</b> - Eficiência dos agentes de dessorção para remoção do corante AOR de BTEA.	124
<b>Tabela 27</b> - Eficiência de dessorção do corante AOR de BTEA em função do tempo de contato .....	125
<b>Tabela 28</b> - Dessorção do corante AOR de bioadsorventes preparados a partir de biomassa .....	127
<b>Tabela 29</b> - Capacidade de adsorção ( $q_e$ ) de AOR em BTEA no ensaio competitivo com ânions sulfato ( $SO_4^{2-}$ ) .....	128
<b>Tabela 30</b> - Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos modelos de Thomas e Bohart-Adams aos dados experimentais para três ciclos de adsorção de AOR em BTEA em coluna de leito fixo.....	131
<b>Tabela 31</b> - Resultados obtidos para três ciclos de adsorção-dessorção do corante AOR em coluna de leito fixo empacotada com BTEA.....	133
<b>Tabela 32</b> - Parâmetros termodinâmicos da adsorção do corante AOR em BTEA.....	143
<b>Tabela 33</b> - Caracterização físico-química do efluente têxtil .....	146
<b>Tabela 34</b> - Análise da cor antes e após o tratamento do efluente por adsorção em batelada empregando BTEA.....	148

# 1 INTRODUÇÃO

As últimas décadas foram marcadas pelo crescimento econômico mundial, crescimento populacional, aceleração do processo de urbanização, aumento do consumo e rapidez na circulação de informações, produtos, pessoas, capitais e serviços. Face ao processo de globalização e evolução que se faz presente na sociedade, o setor industrial vem crescendo com o passar dos anos, visando atender as necessidades da população que se torna cada vez mais exigente e atua numa constante busca por inovações e praticidade.<sup>1</sup>

O desenvolvimento da atividade industrial resultou em uma série de produtos de primeira necessidade que fizeram essencial o seu papel na sociedade atual.<sup>2</sup>

A indústria têxtil foi uma das pioneiras no processo de industrialização no Brasil. Hoje, pode ser considerada um dos setores mais importantes da economia do país, possuindo grande peso na balança comercial. O setor têxtil e de confecção brasileiro apresenta destaque no cenário mundial, é a quinta maior indústria têxtil do mundo, o segundo maior na produção de denim e o terceiro na produção de malhas, sendo o Brasil a maior cadeia têxtil completa do Ocidente.<sup>3</sup>

Apesar de todos os benefícios econômicos, uma das consequências desse segmento industrial, é que em todas as etapas de produção são gerados resíduos que podem gerar prejuízo ao meio ambiente, os quais são inerentes ao processo industrial. Estes resíduos são, em sua maioria, os efluentes líquidos industriais, resíduos sólidos e as emissões atmosféricas, que sem o devido controle e mitigação, possuem potencial de geração de impactos ambientais associados à atividade.<sup>4</sup>

A indústria têxtil é umas das maiores geradoras de efluentes líquidos, dentre as diversas tipologias industriais, com consumo estimado de 150 litros de água para produção de um quilo de tecido, sendo 88% desse volume descartado como efluente líquido e os 12% restantes sendo perdidos por evaporação.<sup>5</sup>

Os efluentes gerados principalmente nas etapas de lavagem e tingimento apresentam enorme diversidade, complexidade e diferentes composições físicas e químicas, sendo um dos efluentes de mais difícil de tratamento e com maior carga poluente e, dentre as substâncias presentes, destacam-se os corantes.<sup>6,7</sup>

Esses compostos apresentam estruturas complexas, de difícil degradação e comprometem a atividade fotossintética nos sistemas hídricos, restringindo a penetração da radiação solar, diminuindo o nível de oxigenação do meio, além disso, algumas classes de corantes, principalmente azo corantes, e seus subprodutos, podem ser bioacumulativos, tóxicos,

mutagênicos e carcinogênicos.<sup>6,7,8,9,10</sup> Nesse contexto, esse trabalho teve como foco o estudo do Amarelo Ouro Remazol, um azo corante amplamente aplicado na indústria têxtil para o tingimento de algodão, seda, lã e poliamida.

Diferentes procedimentos visando tratamento e remoção de corantes em água e efluentes têm sido propostos, a fim de atenuar seu impacto no ambiente. Dentre as técnicas disponíveis para supressão desses contaminantes, destacam-se os métodos de filtração por membrana, degradação aeróbia e anaeróbia, ozonização, coagulação/floculação, eletroquímico, osmose reversa, processos oxidativos avançados e adsorção em carvão ativado.<sup>9,11,12,13,14,15</sup>

As principais desvantagens acerca desses procedimentos incluem a produção de lodo tóxico, elevado custo operacional, limitações técnicas, dependência da concentração do resíduo e falta de redução de cor efetiva.<sup>13,14</sup>

A adsorção tem sido considerada um método eficiente e superior quando comparado às demais técnicas de tratamento em termos de custo-benefício, flexibilidade, simplicidade, facilidade de implementação e operação e não toxicidade dos adsorventes.<sup>13,14,16</sup>

O desenvolvimento de pesquisas visando novas técnicas e tecnologias que, além de econômicas e eficientes sejam ambientalmente seguras e sustentáveis, vem crescendo nos últimos anos e a biossorção tem se apresentado como um método promissor, uma vez que consiste na utilização de resíduos naturais como adsorventes. Recentemente diversos materiais como fibras de coco, carvão ativado proveniente de hastes de tabaco e membranas de casca de ovo têm sido usadas com sucesso para a remoção de corante.<sup>17,18,19,20,21</sup>

Tendo em vista a vasta biodiversidade encontrada em seu território, o Brasil dispõe de uma grande variedade de resíduos agrícolas e agroindustriais, dentre os quais figuram os derivados de atividades das indústrias sucroalcooleiras, como o bagaço de cana-de-açúcar.<sup>22,23</sup> Em virtude desses fatores, essa biomassa torna-se uma alternativa promissora, uma vez que ela é uma matéria-prima de baixo custo, abundante, sustentável, e que está disponível como um subproduto, permitindo o aproveitamento de resíduos sólidos. Esta linha corrobora a ideia ou política de resíduo zero, que está se instalando em vários países.<sup>24</sup>

O bagaço de cana (BC) é constituído por polissacarídeos e polifenóis que tem em sua estrutura grupos hidroxila que são passíveis de modificação química e, dessa forma, é possível desenvolver materiais com novas propriedades, visando em especial, sua aplicação como bioadsorvente.<sup>25</sup>

Com base no exposto, a presente pesquisa teve como objetivo avaliar o potencial de aplicação do bagaço de cana-de-açúcar quimicamente modificado com epícloridrina e

trietilamina na adsorção do azo corante amarelo ouro remazol, em batelada e em coluna de leito fixo, propiciando o tratamento de efluentes têxteis a partir de um resíduo industrial, a exemplo de uma economia circular.

## 2 ESTADO DA ARTE

### 2.1 Indústria têxtil

O processo de industrialização no Brasil teve seu início com o setor têxtil, hoje com mais de 200 anos de história. Suas raízes precedem a chegada e a ocupação do país pelos portugueses porquanto os indígenas já exerciam atividades artesanais, cultivavam o algodão e convertiam-no em fios e tecidos, conforme descrito por Jean de Lery no início do século XVI.<sup>26</sup>

O setor têxtil e de confecção brasileiro tem posição de destaque no mercado internacional, ocupando o quinto lugar de maior produtor têxtil do mundo, sendo o segundo maior de todo o ocidente, conforme pode ser depreendido pelo ranking mundial apresentado na [Tabela 1](#).<sup>3</sup>

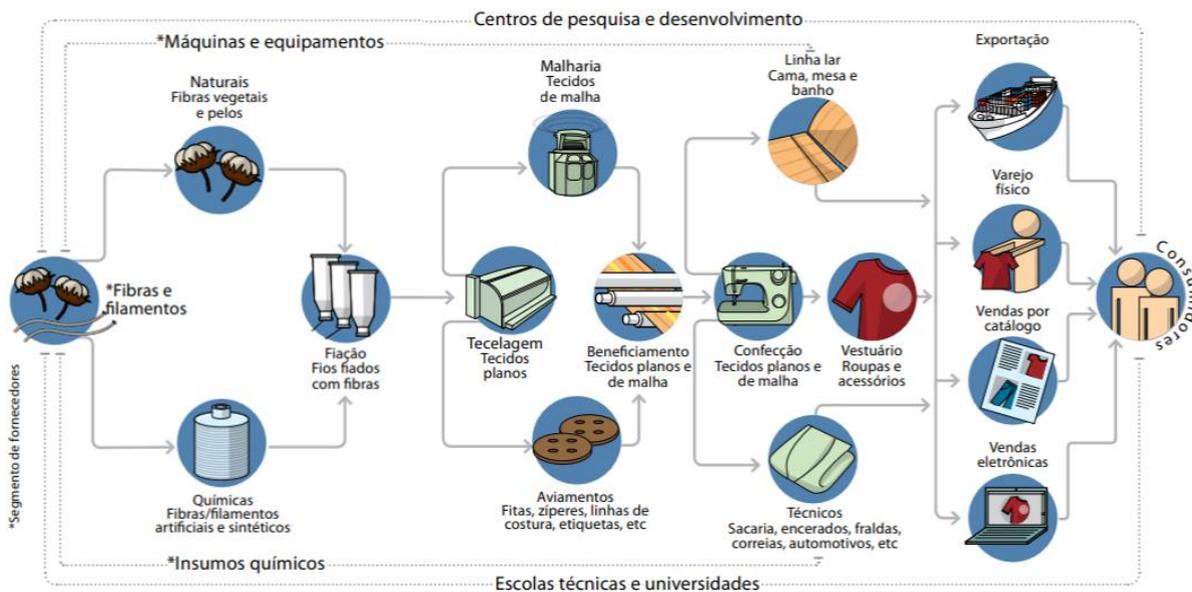
**Tabela 1** - Os 10 maiores produtores têxteis do mundo e sua participação no mercado mundial

Países	1000 toneladas	Participação no mercado mundial (%)
China/Hong Kong	41.152	54.0
Índia	6.299	7.9
Estados Unidos	5.000	6.3
Paquistão	3.230	4.0
Brasil	2.143	2.7
Indonésia	1.945	2.4
Taiwan	1.861	2.3
Turquia	1.527	1.9
Coreia do sul	1.445	1.8
Bangladesh	1.014	1.3

Fonte: [ABIT](#)<sup>3</sup>

O segmento assume grande relevância sócio-econômica no Brasil e é o segundo maior gerador de empregos da indústria de transformação, representando 16,7% dos empregos no país.<sup>3</sup> O setor é amplo e envolve diversos segmentos industriais autônomos que constituem uma complexa cadeia produtiva, que abrange desde a produção das fibras, como plantação de algodão até os desfiles de moda, passando por fiações, tecelagens, beneficiadores, confecções e varejo, sendo que a interação entre esses segmentos é fundamental para sua organização.<sup>27,28,3</sup> Uma representação da estrutura do setor é apresentada na [Figura 1](#).

**Figura 1** - Estrutura da cadeia têxtil e de confecção



Fonte: ABIT<sup>28</sup>

O processo de tingimento é uma etapa importante na manufatura têxtil, consistindo em uma operação fundamental no processamento dos substratos têxteis, uma vez que é nessa fase que a cor é adicionada às fibras. Para isso, diferentes produtos químicos podem ser usados para melhorar o processo de adsorção entre o corante e as fibras, tendo como consequência inevitável a produção de efluente com elevada carga orgânica e coloração.<sup>29,30,31</sup>

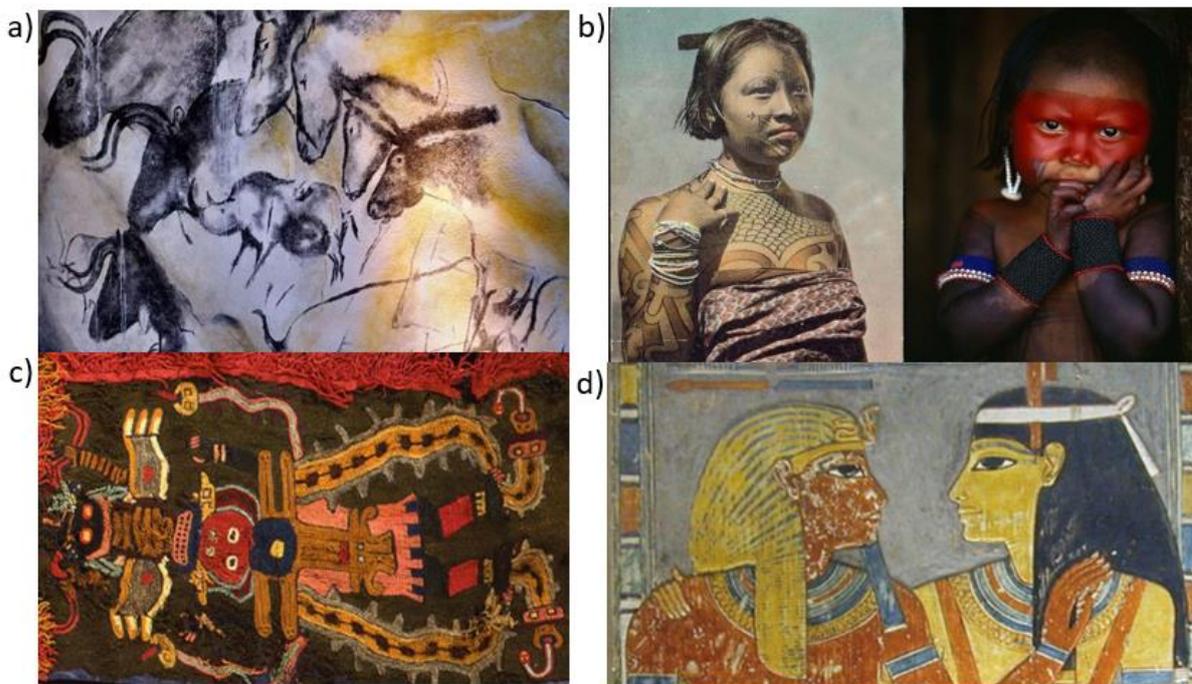
A indústria têxtil é um dos maiores consumidores de água do mundo e uma das maiores geradoras de efluentes líquidos. Em particular, os setores de tinturaria e acabamentos utilizam, em média, 150 litros para a produção de um quilo de tecido. Estima-se que, aproximadamente, 20% da carga de corantes seja liberada nos resíduos de tingimento durante o processamento têxtil, além dos auxiliares químicos, como solventes, surfactantes, sais, detergentes, dentre outros agentes poluidores, que contribuem para complexidade dessa água residuária/efluente.<sup>4</sup>

### 2.1.1 Corantes

A ciência de pigmentos, cores e corantes tem uma história longa e antiga. Há milhares de anos diversas civilizações do mundo manipulam as cores para diversas finalidades. Técnicas de datação por carbono comprovam o uso de corantes naturais em pinturas rupestres na caverna de Chauvet (França), produzidas há pelo menos 30.000 anos (Figura 2a).<sup>34</sup> Demarcação de territórios, inscrições em rochas e árvores, tingimento de fibras, madeiras, alimentos e bebidas,

manuscritos em cavernas, múmias egípcias e as pinturas corporais fulguram como exemplos do uso das cores na história da humanidade. (Figura 2b-d).<sup>35,36</sup>

**Figura 2** - Uso dos corantes ao longo da história: (a) Pintura rupestre em Chauvet, França; (b) Índia Kadiwéi e criança Kaiapó, Brasil; (c) Tecido de algodão e lã da cultura Paracas, Perú; (d) Deusa Egípcia Amentet.



Fonte: a) Moysés<sup>37</sup>; b) Aidar<sup>38</sup> c) Domingues<sup>39</sup> d) Churchill<sup>40</sup>

Até o século XIX os corantes eram de origem natural, provenientes da extração de vegetais, como flores e frutos, minerais e animais. Uma nova fase surgiu com a descoberta da Malveína por William Henry Perkin, que em 1856, sintetizou o primeiro corante em laboratório que, permitia a obtenção de tons arroxeados, impossíveis de serem adquiridos por corantes naturais. Como consequência, houve o desenvolvimento de uma nova indústria, uma vez que os corantes sintéticos apresentavam diversas vantagens como qualidade, reprodutibilidade, variedade de tons e fácil manipulação, dando início à produção de corantes em grande escala.<sup>35,41</sup>

Nos últimos 100 anos, mais de 20.000 novos corantes foram sintetizados, e estima-se que mundialmente sua produção anual esteja acima de  $7 \times 10^5$  toneladas, devido à alta demanda nos mais diversos setores, sendo utilizados em diferentes fins, como nas indústrias de papel, cosméticos, alimentícias, farmacêuticas e principalmente na indústria têxtil.<sup>42, 43, 44, 45</sup>

Os corantes são compostos orgânicos que devido à presença de grupos cromóforos tais como nitro, nitroso, azo e carbonila, possuem a propriedade de absorver luz na região do visível, sendo por isso coloridos. A cor é derivada de transições eletrônicas e deslocalização de elétrons

por meio de ressonância em sistemas conjugados de ligações duplas e simples presentes em suas moléculas.<sup>46, 47, 48</sup> Ainda em suas estruturas, os corantes apresentam grupos funcionais auxocromos, como carboxilas, aminas, sulfônicos, hidroxilas, que auxiliam na fixação, na intensificação e diversidade das cores.<sup>46,49</sup>

A fixação da molécula do corante às fibras geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver a formação de ligações covalentes e interações intermoleculares de quatro tipos: interações de caráter eletrostático (par iônico), ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo, dispersões de London.<sup>50</sup>

Os corantes podem ser classificados quanto ao seu método de aplicação ou de acordo com sua estrutura química. O primeiro método baseia em um conjunto de propriedades que torna o composto apropriado para um material específico, isto é, afinidade por um tipo particular de fibra.<sup>51</sup> O Color Index caracteriza os corantes de acordo com a aplicação na indústria têxtil, as principais classes são: ácidos, azoicos, básicos, diretos, reativos, dispersos, à cuba e sulfurosos (Tabela 2). Já os grupos mais relevantes são classificados de acordo com a composição química e compreendem os corantes azo, antraquinônicos, indigóides e ftalociano (Tabela 3).<sup>52,53,54</sup>

**Tabela 2** - Classificações dos corantes têxteis e suas aplicações funcionais (continua)

<b>Classe dos corantes</b>	<b>Principais substratos</b>	<b>Características</b>	<b>Estruturas predominantes</b>
<b>Ácidos</b>	Náilon, lã, papel, tintas e couro	Corantes aniônicos, solúveis em água	Azo, antraquinona, Trifenilmetano, Azina, Xanteno, Nitro e Nitroso
<b>Azoicos</b>	Algodão, raiom, acetato de celulose e poliéster	Pigmentos insolúveis em água que são sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento	Heteroátomos de nitrogênio formando duplas ligações entre si na estrutura
<b>Básicos</b>	Náilon, modificado, poliéster e tintas	Corantes catiônicos	Cianina, Hemicianina, Diazahemicianina, Difenilmetano, Diarilmetano, Azo, Xanteno, Acridina, Oxazina e Antraquinona

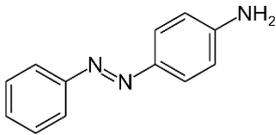
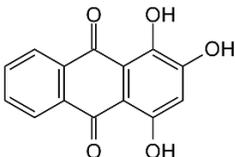
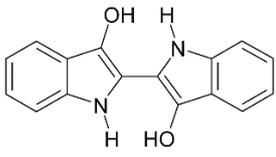
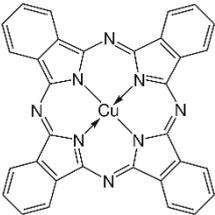
**Tabela 2** - Classificações dos corantes têxteis e suas aplicações funcionais (fim)

<b>Classe dos corantes</b>	<b>Principais substratos</b>	<b>Características</b>	<b>Estruturas predominantes</b>
<b>Diretos</b>	Algodão, raíom, papel, náilon (nylon) e couro	Podem ser aplicados em soluções aquosas, diretamente sobre as fibras em banhos neutros ou alcalinos, sem tratamento preliminar. Menor perda durante a aplicação, menor teor no efluente	Azo, Ftalocianina, Estilbeno e Oxazina
<b>Dispersos</b>	Poliéster, poliamida, acetato, acrílico e plásticos	Insolúveis em água, aplicados na forma de fina dispersão aquosa ou suspensões coloidais, que formam soluções sólidas com as fibras em suspensão	Azo, Antraquinona, Estireno, Nitro, e Benzodifuranona
<b>Sulfúricos</b>	Algodão e raíom	Altamente insolúveis e aplicados após redução com sulfeto de sódio. Apresentam resíduos tóxicos. Baixo preço. Boas propriedades de fixação	Estruturas indeterminadas
<b>À cuba</b>	Algodão, raíom, lã	Praticamente insolúveis em água. São aplicados na forma solúvel reduzida e então oxidados para sua forma original insolúvel	Antraquinona e Anil
<b>Reativos</b>	Algodão, lã, silk e náilon	Contêm grupos capazes de formar ligações com as fibras celulósicas	Azo, Antraquinona, Ftalocianina e Oxazina

Fonte: Adaptado de Guaratini<sup>54</sup> e Sharma<sup>55</sup>

A importância de se conhecer as classificações dos corantes quanto ao seu uso e estrutura facilita a obtenção de informações importantes que permitam inferir sobre a toxicidade e biodegradabilidade de um determinado corante.<sup>56</sup>

**Tabela 3** - Principais características dos corantes classificados de acordo com a estrutura química

Cromóforo	Estrutura química	Principais propriedades
<b>Azo</b>		Ampla variedade de cores, resistência à exposição luminosa, brilho, boa relação custo-benefício
<b>Antraquinona</b>		Brilho, estabilidade, resistência à exposição luminosa, ampla variedade de cores, baixo custo-benefício em função da baixa fixação
<b>Indigóides</b>		Baixa solubilidade, tonalidades sólidas, resistência à exposição luminosa, e ao calor, alta fixação, baixa resistência a lavagem
<b>Ftalociano</b>		Resistência ao calor e à exposição luminosa, brilho e boa fixação, boa relação custo-benefício, cores intensas

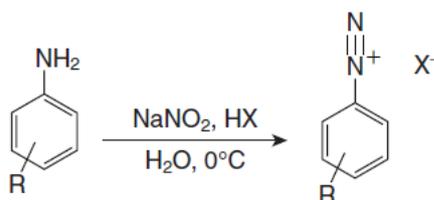
Fonte: Adaptado de Zaroni, Yamanaka<sup>48</sup>

#### 2.1.1.1 Corantes azo

Os azocorantes compreendem a mais importante classe dos corantes sintéticos disponíveis, sendo amplamente utilizados para colorir diversos bens de consumo, desde alimentos a curtumes. Atualmente, há mais de 3.000 corantes azo disponíveis para uso, o que representa mais de 65% da produção mundial, com a indústria têxtil sendo o seu maior consumidor.<sup>48,57</sup> São substâncias químicas que contêm o grupamento azo (-N=N-) como grupo cromóforo, o qual está ligado a um carbono hibridizado  $2sp^2$ , conforme exemplificado na Tabela 3. A estrutura dos azocorantes é altamente conjugada e fornece larga faixa espectral de cores, além de possuir propriedades físico-químicas desejáveis. O sucesso dessa classe de corantes decorre do alto padrão de fixação, alta resistência à luz e umidade e, da facilidade de síntese via diazotação de uma amina aromática com posterior acoplamento a uma amina ou fenol. O esquema de uma reação de diazotação é apresentado na Figura 3. A síntese envolve reagentes de baixo custo e disponíveis em abundância, como fenóis e aminas, o solvente

utilizado é a água, além disso, a reação é conduzida sob temperatura ambiente, demandando um baixo consumo de energia. Por estes motivos, os azocorantes ocupam um lugar de destaque comercialmente.<sup>48,51,57,58</sup>

**Figura 3** – Esquema de reação de diazotação



Fonte: Abel<sup>34</sup>

Essa classe de compostos tem grande importância ambiental devido a sua difícil tratabilidade em estações de tratamento de águas residuais convencionais e alta toxicidade. Além disso, os azocorantes e seus respectivos subprodutos, como as aminas aromáticas, são carcinogênicos aos organismos vivos, contribuindo para a atividade mutagênica em águas subterrâneas e superficiais.<sup>48,59</sup>

#### 2.1.1.2 Amarelo ouro remazol

Um representante da classe dos azocorantes é o Amarelo Ouro Remazol RNL (AOR) (C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>10</sub>S<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>), também conhecido como Alaranjado Reativo 107, cuja classificação no Colour Index é RO107. O corante é composto por dois anéis aromáticos e um grupo azo, sendo também classificado como reativo, possui em sua estrutura um grupo eletrofílico reativo que tem a capacidade de formar ligações covalentes com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras proteicas e, também, com grupos amino das poliamidas. O estabelecimento de uma ligação covalente entre o corante e a fibra confere maior estabilidade na cor do tecido tingido quando comparado a outros tipos de corantes em que o processo de coloração ocorre por meio de ligações de menor intensidade.<sup>53,60</sup> A fórmula estrutural do AOR é apresentada na Figura 4a.

O corante tem como característica alta solubilidade em água, na forma de pó apresenta coloração alaranjado escuro, e em solução exibe uma tonalidade amarelada quando em

concentrações baixas, ou laranja quando se encontra em concentrações elevadas, conforme representado na Figuras 4b-c.

**Figura 4** - a) Estrutura do corante amarelo ouro remazol RNL; b) AOR em forma de pó; c) AOR em solução de diversas concentrações



Fonte: Autoria própria

O AOR é um corante amplamente aplicado na indústria têxtil para o tingimento de algodão, seda, lã e poliamida.<sup>61</sup> Algumas informações e propriedades físico-químicas do AOR são apresentadas na Tabela 4.

Os corantes pertencentes a classe azo possuem grande persistência no meio ambiente levando anos para se degradarem, por exemplo, o corante hidrolisado Azul Reativo 19 possui o tempo médio de degradação de 46 anos. Além disso, os subprodutos (aminas aromáticas) gerados durante a degradação destes corantes podem ter atividade genotóxica, carcinogênica e/ou mutagênica, como o ácido sulfanílico (que apresenta grupamentos sulfônicos), resultante do rompimento da ligação azo do corante AOR.<sup>62,63</sup>

**Tabela 4** - Informações e propriedades físico-químicas do amarelo ouro remazol - AOR

<b>Propriedades do corante AOR</b>	
<b>Nome</b>	Amarelo Ouro Remazol RNL - Alaranjado Reativo 107
<b>Nomenclatura (IUPAC)</b>	Bis-sódio((4-((2-acetamido-4-amino-5-sulfonatofenil)diaznil)fenil)sulfonil)etilsulfato
<b>Fórmula molecular</b>	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> S <sub>3</sub> Na <sub>2</sub>
<b>Massa molar (g mol<sup>-1</sup>)</b>	566
<b>Densidade relativa (g cm<sup>-3</sup>)</b>	1,498
<b>Solubilidade em água a 20°C (g L<sup>-1</sup>)</b>	>500 a >800
<b>Armazenamento</b>	Temperatura ambiente
<b>Resistência a luz</b>	Boa – dois a três meses
<b>pK<sub>a</sub></b>	3,0, 3,5 e 6,0
<b>λ<sub>max</sub> (nm)</b>	411

Fonte: Autoria própria

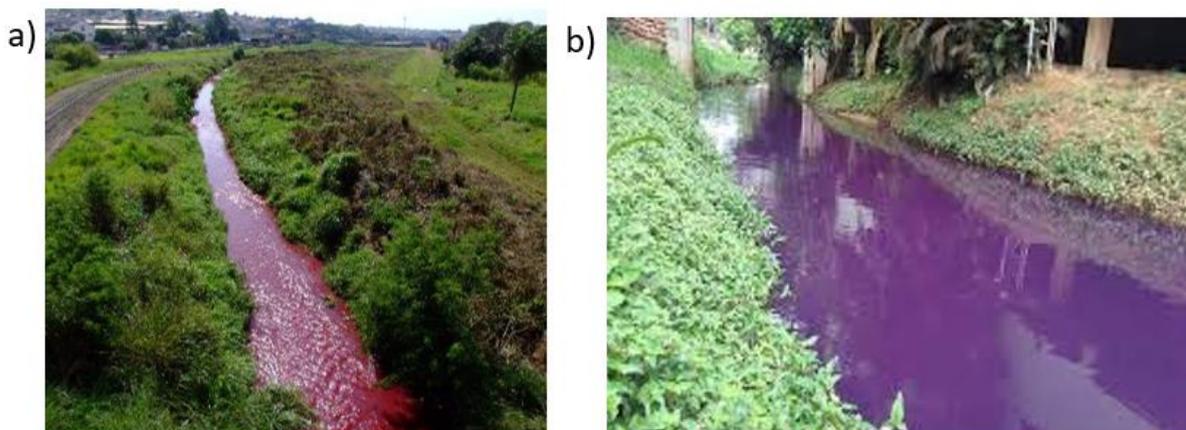
### 2.1.2 Toxicidade de corantes e efluentes têxteis

Relata-se que 70-80% de todas as doenças nos países em desenvolvimento estão relacionadas à contaminação da água, afetando particularmente mulheres e crianças.<sup>64</sup>

As atividades desenvolvidas no setor têxtil têm sido alvo de muitas pesquisas, principalmente no que tange o tratamento de seus efluentes pois os mesmos são de alta complexidade, possuem diferentes composições físicas e químicas e distintas potencialidades de toxicidade, sendo considerados como um dos efluentes mais difíceis de tratamento e com maior carga poluente.<sup>6,7,8,9</sup>

Em vista das características desses efluentes, seu lançamento nos corpos d'água provoca a contaminação de rios e lagos, sérios danos à fauna e flora pela restrição da penetração de radiação solar comprometendo a atividade fotossintética, aumenta os níveis de demanda química de oxigênio (DQO) e de demanda bioquímica de oxigênio (DBO), além de serem bioacumulativos, mutagênicos, carcinogênicos, provocando alterações na biota aquática e causando toxicidade aguda e crônica nesses ecossistemas.<sup>7,14,15,63</sup> A poluição ambiental causada por indústrias que utilizam corantes em seus processos de produção é mostrada na **Figura 5**.

**Figura 5** - Contaminação de recursos hídricos por corantes em a) Bauru - SP e b) Serra - ES



Fonte: Globo-G1<sup>65</sup>; Jornal Tempo Novo<sup>66</sup>

A Associação Ecológica e Toxicológica de Corantes (ETAD) e o fabricantes de pigmentos orgânicos relataram que 98% dos corantes têm um valor  $LC_{50}$  (concentração letal para 50% dos animais do teste) maior que  $1 \text{ mg L}^{-1}$  para peixes e que 59% têm um valor de  $LC_{50}$  maior do que  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , sendo que as maiores taxas de toxicidade foram encontradas entre corantes azo, básicos e diretos.<sup>34,61</sup>

No tratamento dos efluentes líquidos, a degradação dos corantes é dificultada pela complexidade da estrutura molecular, uma vez que eles geralmente são resistentes à luz, água, agentes oxidantes e a muitos produtos químicos.

Diante dos problemas supracitados, alternativas que visem a remoção dos corantes antes de serem descartados nos corpos hídricos fazem-se necessárias, contribuindo, desta forma, com o equilíbrio ambiental.

### 2.1.3 Métodos de tratamento de efluentes têxteis

O tratamento de efluentes na presença de corantes tem despertado grande atenção, visto que não há uma legislação específica para o controle e tolerância da existência residual dessas substâncias oriundas de produtos têxteis, mas que estão constantemente sendo introduzidas no meio ambiente através de ações antrópicas.<sup>67</sup>

No Brasil, o CONAMA, órgão máximo que rege a legislação ambiental brasileira, estabelece a resolução N° 430 de 2011, que dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do descarte de efluentes. De acordo com a mesma, resíduos de qualquer natureza podem ser lançados diretamente nos recursos hídricos desde que sejam devidamente tratados e obedeçam às condições determinadas na resolução, não podendo modificar a

característica original do corpo receptor, porém não há valores limites únicos para corantes e seus aditivos.<sup>48,68</sup>

Perante as leis ambientais, faz-se necessário que as indústrias geradoras de efluentes têxteis realizem um tratamento adequado de seus resíduos de forma a enquadrá-los nos padrões de lançamento. A escolha do processo de tratamento depende de uma série de fatores, tais como: características iniciais do efluente, qualidade do efluente após tratamento, custo, disponibilidade de área e tecnologia.<sup>48</sup>

Conforme já explanado anteriormente, os corantes são constituídos por moléculas orgânicas de difícil degradação, possuem elevado grau de estabilidade química, biológica e fotocatalítica, sendo, portanto, resistentes à degradação com o tempo, exposição a luz solar, ao calor, aos agentes oxidantes e até mesmo em presença de microorganismos.<sup>69,70</sup>

Diferentes métodos químicos, físicos, físico-químicos e biológicos foram desenvolvidos com o intuito de remover corantes e pigmentos de resíduos industriais, como coagulação/floculação, osmose reversa, degradação aeróbia e anaeróbia, processos oxidativos avançados, membranas filtrantes (nano e ultrafiltração), adsorção, dentre outros.<sup>71,72,73,74,75,76,77,78,79,80</sup> Em geral, as indústrias têxteis no Brasil tratam seus efluentes empregando a tecnologia de lodos ativados, entretanto o tratamento biológico não apresenta uma solução completa para o problema devido à baixa biodegradabilidade dos corantes, que são resistentes a digestão aeróbia e anaeróbia, sendo necessária a aplicação de tratamentos adicionais para a redução da cor.<sup>69,70</sup> As vantagens e desvantagens dos principais métodos de tratamento utilizados na remoção de corantes são apresentadas na [Tabela 5](#).

Dentre os métodos disponíveis, a adsorção vem sendo utilizada com sucesso na remoção de corantes de efluentes da indústria têxtil, com notável emprego em processos de separação, purificação e recuperação de resíduos.<sup>81,82,83</sup> Essa técnica possui vantagens frente às demais, por envolver processos de simples operação, alta eficiência e não formar intermediários, uma vez que depende principalmente de parâmetros físico-químicos, como a área superficial do adsorvente, tamanho da partícula, características estruturais e morfológicas do adsorvente, tipo de interação adsorvente/corante, pH, temperatura, agitação e tempo de contato, quando operada em batelada. Além disso, por não se tratar de um método destrutivo, a adsorção possibilita a recuperação do corante sem perda da sua identidade química em alguns casos.<sup>54,84,85,86</sup>

**Tabela 5** - Métodos de remoção de corantes dos efluentes e suas vantagens e desvantagens

<b>Método de tratamento</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
<b>Tratamento químico</b>		
<b>Processo oxidativo avançado</b>	Elevada reatividade dos radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) obtidos por $\text{H}_2\text{O}_2$ , $\text{O}_3$ ou UV	Falta de seletividade do radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ )
<b>Ozonização</b>	Não aumenta o volume de águas residuais e de lodo	$t^{1/2}$ do ozônio ( $\text{O}_3$ ) é curto, somente 20 min
<b>Fotoquímico</b>	Não produz lama e a liberação de odores é reduzida	Formação de subprodutos
<b>Hipoclorito de sódio</b>	Inicia e acelera a clivagem das ligações azo	Liberação de aminas aromáticas
<b>Tratamento biológico</b>		
<b>Cultura de fungos</b>	Os fungos possuem capacidade de degradar corantes via enzimas excretadas no meio	Produção enzimática pouco confiável
<b>Culturas microbianas</b>	Descoloração em 24-30 h	No meio aeróbio, os azocorantes não são prontamente metabolizados
<b>Adsorção em biomassa microbiana</b>	Afinidade particular por determinados corantes	Não é eficaz para todos os corantes
<b>Sistemas anaeróbicos de biorremediação</b>	Promove a descoloração de azo corantes e outros corantes solúveis em água	Digestão anaeróbica produz metano ( $\text{CH}_4$ ) e sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ )
<b>Tratamento físico</b>		
<b>Adsorção em carvão ativado</b>	Boa remoção de grande variedade de corantes	Depende do custo do carvão ativado/muitas vezes não é possível regenerar o material adsorvente após sua aplicação
<b>Membrana de filtração</b>	Remove todos os tipos de corantes	Produção de lodo concentrado a ser disposto em segurança/alto custo da membrana
<b>Troca iônica</b>	Não há perda de adsorvente (ocorre regeneração)	Não é eficaz para todos os corantes
<b>Irradiação</b>	Oxidação eficaz em escala laboratorial	Requer grande quantidade de oxigênio ( $\text{O}_2$ ) dissolvido
<b>Coagulação/Floculação</b>	Economicamente viável	Grande geração de lodo a ser disposto em segurança

Fonte: Fideles<sup>87</sup> e Salleh e colaboradores<sup>88</sup>

Um fator limitante para o processo de adsorção é o custo envolvido no processo, uma vez que embora alguns dos adsorventes comerciais não sejam tão caros (ex.: carvão ativado),

eles nem sempre são de fácil regeneração e, portanto, material adsorvente novo precisa ser adquirido, elevando os custos de operação. Desta forma, a busca por adsorventes alternativos para tornar o processo de adsorção mais eficaz e atrativo economicamente é necessária. Uma estratégia que tem ganhado destaque é a biossorção, especialmente por se utilizar recursos naturais renováveis, biodegradáveis, de mais baixo custo e que são encontrados em abundância em países de maior extensão territorial ou de economia fortemente agrícola. Essa tecnologia pode, por muitas vezes, dar uma nova aplicação para um resíduo agroindustrial, diminuindo problemas ambientais causados pelo acondicionamento incorreto deste material nas agroindústrias.<sup>89,90,91</sup>

Nesse contexto, uma nova solução industrial que transforme resíduos em biossorventes se enquadra nas prerrogativas da economia circular, que visa estabelecer o mínimo de impacto sobre o meio ambiente.

## **2.2 Economia circular e bioeconomia**

Diante do crescimento populacional em nível mundial e o significativo aumento da capacidade de consumo das populações, cresce a necessidade dos setores produtivos e da sociedade pela busca por novas fontes de matéria prima e pela intensificação do uso de recursos de base biológica, recicláveis e de fontes renováveis.<sup>92</sup>

As implicações ambientais desses fenômenos são de grande relevância e seu caráter mundial criou um fenômeno de interdependência crescente entre os países, resultando em regras de governança e cooperação internacional.<sup>93</sup> Um exemplo é o Acordo de Paris, que reconhece a ameaça urgente e irreversível das mudanças climáticas e, requer, portanto, uma ampla cooperação entre os países, cujo objetivo é reduzir as emissões globais.<sup>94</sup>

Esse contexto gerou um impulso global de desenvolvimento de tecnologias renováveis, com o surgimento de novos modelos baseados na integração entre os sistemas econômicos e ecológicos, como a Economia Circular (EC) e a Bioeconomia.<sup>95,96</sup>

A bioeconomia pode ser definida como uma economia onde os blocos de construção para materiais, produtos químicos e energia são derivados de recursos de base biológica e, portanto, renováveis, com ciclos de matérias-primas integrados, foco em processos inovativos e desperdício mínimo.<sup>97,98</sup>

De modo análogo, a economia circular (EC) é um modelo de produção e de consumo que envolve a partilha, a reutilização, a reparação e a reciclagem de materiais e produtos existentes. É baseada em um modelo econômico destinado a otimizar o uso de recursos, bem

como reduzir ou eliminar o desperdício. Em termos gerais, a EC visa promover a minimização de recursos e a adoção de tecnologias mais limpas.<sup>97,99</sup> As características gerais da EC, que são baseadas em 5R's: Reciclar, Reduzir, Recusar, Repensar e Reutilizar, estão esquematicamente apresentadas na [Figura 6](#).

**Figura 6** - Economia Circular – os 5R's



Fonte: [APCER](#)<sup>100</sup>

De acordo com a Organização para Cooperação Econômica e Desenvolvimento (OECD), a bioeconomia, assim como o conceito de sustentabilidade, envolve três elementos fundamentais, sendo: conhecimento biotecnológico, biomassa renovável e integração na aplicação. A bioeconomia visa desenvolver um modelo econômico cíclico e renovável, o qual contribui para a utilização da biodiversidade local em benefício do ser humano e do próprio meio ambiente.<sup>101,102</sup>

O último elemento da tríade da bioeconomia é a integração entre a teoria e a prática. A partir dos campos de aplicação da biotecnologia é possível compartilhar resultados entre múltiplas áreas do conhecimento como a produção primária, a saúde e a indústria, gerando novos produtos e serviços para as necessidades humanas e do meio ambiente em geral.<sup>101,102</sup>

A despeito de seus benefícios, a biomassa e os recursos biológicos ainda não são usados e preservados de maneira ideal.<sup>103</sup> A maioria das cadeias produtivas agroindustriais geram toneladas de resíduos lignocelulósicos que não são totalmente utilizados ou pouco reutilizados, tais como: palma de óleo (cachos vazios e fibras), coco verde (casca), algodão (fibra e caroço), milho (sabugo e palhas) e cana-de-açúcar (bagaço de cana). Alguns destes materiais, com o

emprego de biotecnologia, podem ser destinados para obtenção de outros produtos ou subprodutos de maior valor agregado. Assim, estas biomassas residuais têm sido objeto de pesquisas quanto a alternativas de tratamentos físicos, químicos e biológicos, que possibilite seu uso na produção de outros materiais.<sup>98,104</sup> Neste sentido, o bagaço de cana-de-açúcar, resíduo da indústria sucro-alcooleira, pode ser reaproveitado por meio de um tratamento químico para produção de um biossorbente visando a remoção de corantes de efluentes têxteis, tema central do trabalho em questão.

É de suma importância, sob a perspectiva técnico-científica, econômica, social e ambiental, que universidades, instituições de pesquisa e o setor privado, busquem um alinhamento com as diretrizes da Bioeconomia e da Economia Circular para um desenvolvimento mundial sustentável. Esta é uma estratégia chave para que o país possa buscar meios para agregar valor ao longo de suas cadeias produtivas e inserir sua economia e sua sociedade em um patamar mais elevado em nível mundial e gerar condições para a criação de uma base sólida para seu crescimento.<sup>92</sup> Sob esse prisma, essa dissertação foi desenvolvida.

### **2.3 Cana-de-açúcar**

O Brasil é o país que abriga a maior biodiversidade do mundo, estima-se que em território nacional estejam de 10% a 15% de toda a biodiversidade do planeta. Em vista disso, diversas indústrias exploram esses recursos, gerando uma grande variedade de resíduos agrícolas e agroindustriais cujo bioprocessamento desperta interesse econômico e social. Dentre alguns exemplos, figuram os resíduos derivados de atividades tais como as indústrias de papel e celulose (cepilho, cavacos, galhos), serrarias (serragem) e usinas de açúcar e álcool (bagaço de cana-de-açúcar).<sup>105</sup>

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar e, portanto, este setor apresenta grande relevância para o agronegócio brasileiro. O aumento da demanda mundial por etanol, aliado às grandes áreas cultiváveis e condições edafoclimáticas favoráveis à cana-de-açúcar, tornam o Brasil um participante na comercialização mundial com elevada competitividade.<sup>106</sup>

Como consequência da crescente produção de cana-de-açúcar no Brasil, quantidades cada vez maiores de bagaço de cana estão sendo produzidas, tornando-o o maior resíduo agroindustrial do país, sendo gerado anualmente cerca de 128 milhões de toneladas, uma vez que a safra de cana-de-açúcar 2020/2021 produziu 565 milhões de toneladas.<sup>106</sup> Normalmente parte do bagaço de cana é queimada e utilizada na produção de energia nas próprias caldeiras

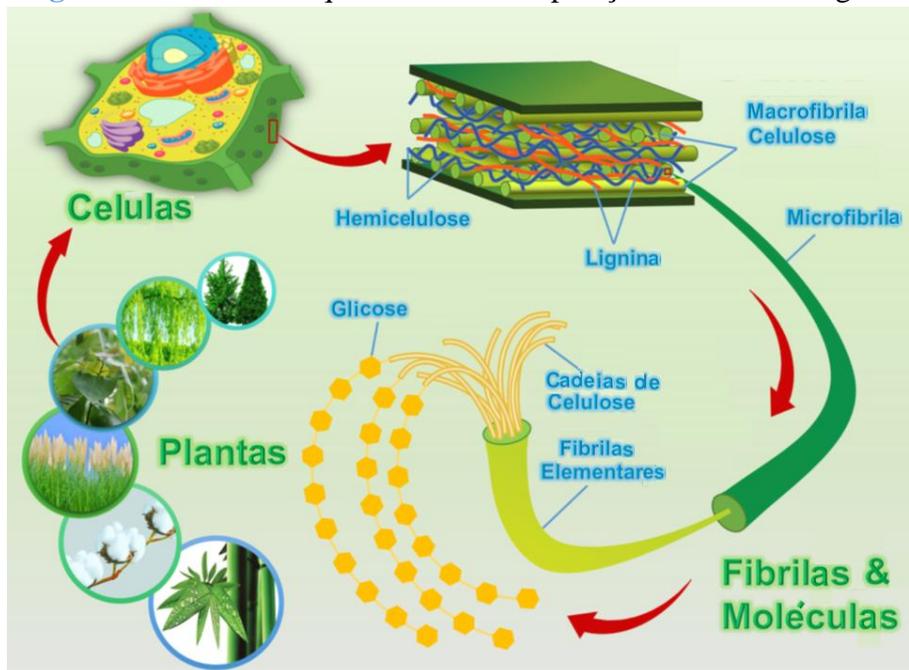
das destilarias, entretanto, há um excedente que poderia ser utilizado para outros fins, contribuindo com o equilíbrio do meio ambiente.<sup>107</sup>

Essa conjuntura faz com que a utilização do bagaço de cana apresente diversas vantagens como: recursos abundantes, renováveis, produção descentralizada, redução da poluição ambiental e, conseqüentemente, o seu reaproveitamento serve como uma medida alternativa e sustentável para a eliminação dos seus resíduos sólidos, corroborando para o desenvolvimento de uma economia circular.<sup>108,109</sup>

### 2.3.1 Bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço de cana-de-açúcar é um resíduo obtido na moagem da cana-de-açúcar para obtenção de açúcar e etanol de primeira geração. É um material lignocelulósico, cuja composição química consiste majoritariamente de açúcares na forma polimérica (celulose e hemiceluloses) e polifenóis (lignina). Estes componentes formam um biocompósito e interagem entre si por meio de ligações covalentes (complexo lignina-carboidrato) e interações intermoleculares (ligação de hidrogênio, dipolo-dipolo e dispersões de London), formando uma estrutura complexa e recalcitrante.<sup>110</sup> A distribuição desses componentes em células vegetais, como em gramíneas como a cana-de-açúcar, pode ser observada detalhadamente na [Figura 7](#).

**Figura 7** - Estrutura esquemática da composição das células vegetais



Fonte: Liu<sup>111</sup>

Os componentes químicos desse resíduo podem ser reciclados e usados para a produção de diversos produtos de valor agregado, como etanol de segunda geração, aditivos alimentares, ácidos orgânicos, enzimas, adsorventes, dentre outros.<sup>112</sup>

#### 2.3.1.1 Celulose

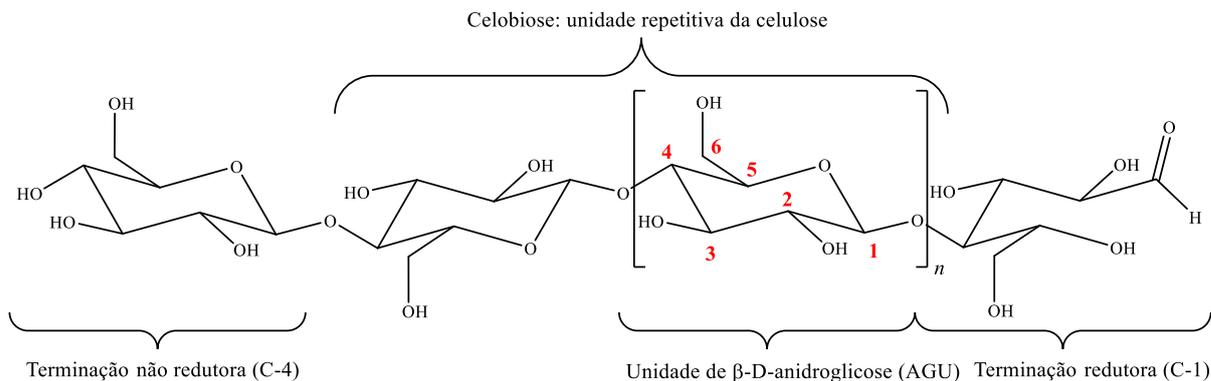
A celulose é o biopolímero mais abundante do planeta, componente estrutural das paredes celulares das plantas e de algumas espécies de algas, à vista disso, é encontrada em árvores, resíduos de culturas agrícolas e outras biomassas. Além de sua vantagem como um material potencialmente sustentável, a celulose possibilita a produção de materiais com múltiplas funções e aplicações transformadoras que derivam de sua estrutura multidimensional única.<sup>113</sup>

Independentemente de sua origem, a estrutura química da celulose é composta pela mesma cadeia polimérica, composta por unidades de celobiose, que são dímeros de  $\beta$ -D-anidroglicopiranosose (AGU) unidos por ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas. Formalmente, a unidade repetitiva da celulose é a AGU. Cada AGU possui grupos hidroxila em C2, C3 e C6, que são capazes de formar ligações de hidrogênio na mesma molécula (ligações intramoleculares), responsáveis pela rigidez das cadeias unitárias, e entre as moléculas adjacentes, que são responsáveis pela formação da estrutura supramolecular.<sup>111</sup> Estes agregados de cadeias de celulose conferem elevada resistência à tensão, tornando a celulose insolúvel em água e em um grande número de outros solvente.<sup>114,115</sup>

Como resultado da estrutura supramolecular, a celulose apresenta regiões altamente ordenadas, denominadas regiões cristalinas, formadas por cadeias paralelamente dispostas, que são intermediadas por regiões menos ordenadas, chamadas de regiões amorfas, formadas por unidades em que as ligações intermoleculares são dispostas de maneira irregular, não tão coesa quanto na região cristalina. Devido a isso, as regiões amorfas são mais acessíveis ao ataque de reagentes, enzimas ou até mesmo a absorção da água.<sup>116,117</sup>

Cada extremidade da cadeia de celulose apresenta um grupo redutor, que pode alternar entre uma estrutura alifática e cíclica, com um grupo carbonila (reductor) em C-1 e um grupo não redutor em C-4, conforme apresentado na [Figura 8](#).<sup>114</sup>

**Figura 8** - Representação da estrutura química da celulose cristalina



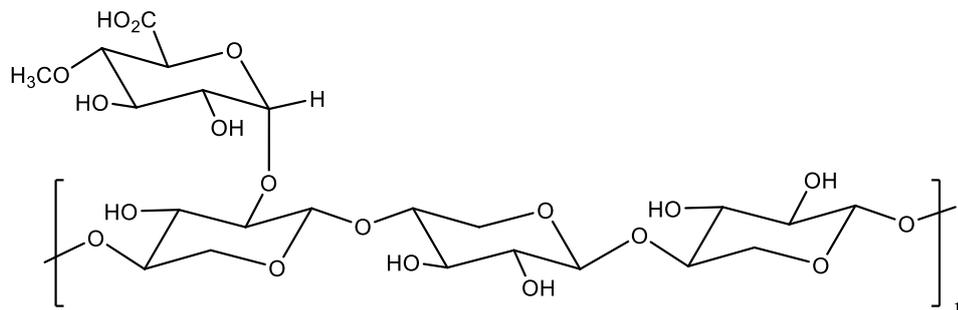
**Fonte:** Autoria própria

### 2.3.1.2 Hemiceluloses

As hemiceluloses são o segundo polissacarídeo mais abundante depois da celulose nas paredes das células vegetais, tendo como função conectar e interfacear a lignina e a celulose, conferindo rigidez ao chamado complexo lignina-carboidrato.<sup>118,119</sup>

As hemiceluloses consistem em uma macromolécula de cadeias mais curtas do que a celulose, sendo altamente ramificada e constituída de unidades açúcares de cinco e seis carbonos, como *D*-glucose, *D*-galactose, *D*-manose, *D*-xilose, *L*-arabinose, ácido *D*-glicurônico e ácido 4-*O*-metil-glucurônico, conforme representado na [Figura 9](#).<sup>120</sup> Sua estrutura apresenta ramificações que interagem facilmente com a celulose, dando estabilidade e flexibilidade ao agregado.<sup>121,122</sup>

**Figura 9** - Representação esquemática de um fragmento de cadeia de hemiceluloses



**Fonte:** Autoria própria

Devido à sua natureza altamente ramificada e amorfa, as hemiceluloses apresentam maior susceptibilidade às reações químicas e bioquímicas do que a celulose, o que garante maior acessibilidade dos reagentes, facilitando os diversos tipos de reações.<sup>123</sup>

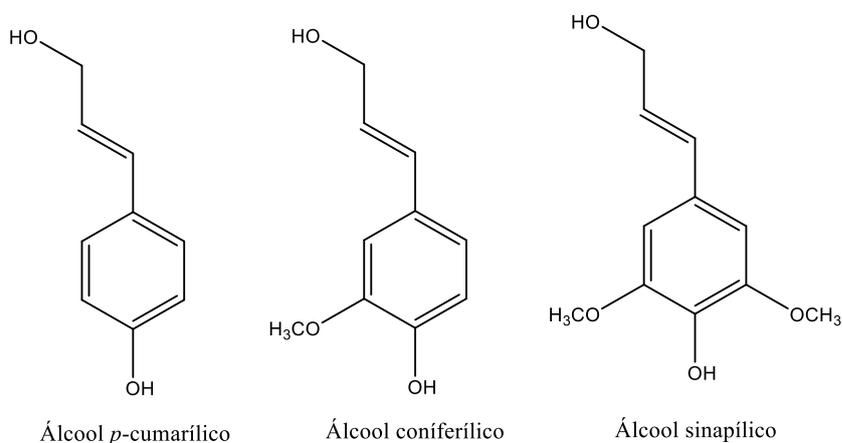
As hemiceluloses apresentam muitas propriedades interessantes, incluindo biodegradabilidade, biocompatibilidade e bioatividade, o que permite que sejam aplicadas em uma variedade de áreas como alimentos, medicina, energia, indústria química e materiais poliméricos.<sup>124</sup>

As hemiceluloses apresentam uma composição heterogênea que está relacionada com o tipo de biomassa em questão, sendo que normalmente nos subprodutos das indústrias agrícolas, florestais (madeiras duras), agroindústrias, papel e celulose, estão presentes xilanas, macromoléculas formadas por unidades de  $\beta$ -D-anidroxilopirranose e unidas por ligações  $\beta(1\rightarrow4)$ , como as arabinoxilanas, onde unidades de  $\alpha$ -L-anidroarabinopirranose e  $\alpha$ -L-anidroarabinofuranose aparecem como ramificações na forma de arabinanas, sendo esses açúcares de cinco átomos de carbono os principais componentes das hemiceluloses do bagaço de cana.<sup>112,125,126</sup>

### 2.3.1.3 Lignina

A lignina, depois da celulose, é a macromolécula mais abundante dentre as biomassas lignocelulósicas. É uma macromolécula polifenólica complexa, sintetizada a partir de polymerizações desidrogenativas de três subunidades principais fenilpropanóides: álcool *p*-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico, formando assim uma estrutura amorfa tridimensional com grandes quantidades de ligações intercruzadas. As estruturas desses três compostos são apresentadas na [Figura 10](#).<sup>127,128</sup>

**Figura 10** - Unidades precursoras da lignina



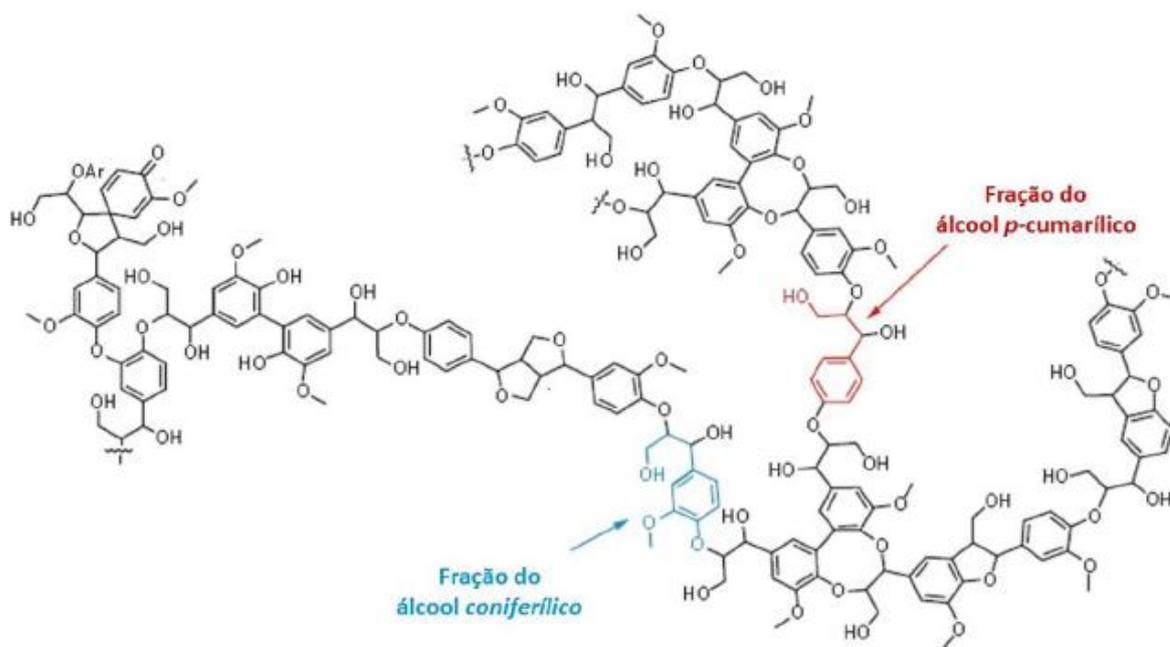
**Fonte:** Autoria própria

A estrutura da lignina não é homogênea, possuindo regiões amorfas e estruturas globulares. A composição e a organização dos constituintes da lignina variam de uma espécie para outra, dependendo da matriz de celulose-hemiceluloses.<sup>122</sup>

A lignina tem como principal papel fornecer o suporte estrutural, impermeabilidade, resistência contra ações de microrganismos e proteção mecânica, química e biológica aos tecidos vegetais.<sup>119,129</sup>

A estrutura da lignina de madeiras moles proposta por Fang e Smith<sup>130</sup> é apresentada na Figura 11. No entanto, ressalta-se que a lignina do bagaço de cana seja quimicamente mais parecida com a lignina de madeiras duras.<sup>131</sup>

**Figura 11** - Modelo estrutural para a lignina de madeiras moles



Fonte: Fang e Smith<sup>130</sup>

### 2.3.2 Modificação do bagaço de cana para produção de um adsorvente de corantes

Muitos adsorventes não convencionais de baixo custo, incluindo materiais naturais, resíduos de indústrias e resíduos agrícolas, têm sido propostos para remoção de corantes de solução aquosa. No entanto, como as capacidades de adsorção desses adsorventes não são muito elevadas, ainda são necessários novos adsorventes que sejam mais econômicos, amplamente disponíveis e altamente eficazes. Um levantamento dos diversos materiais adsorventes utilizados atualmente para remoção de corantes, com as suas respectivas capacidades de adsorção é apresentado na Tabela 6.<sup>132</sup>

O Brasil, como já descrito anteriormente, produz uma grande quantidade de bagaço de açúcar, proveniente da fabricação de açúcar e etanol, logo, é de extrema importância a adoção de alternativas mais limpas para reaproveitar esses resíduos sem agredir o meio ambiente. Uma das possibilidades é reutilizar o bagaço de cana residual como adsorvente para tratamento de águas residuais por meio da remoção de contaminantes como corantes.<sup>146</sup> Esta aplicação não é apenas útil para a remoção de poluentes orgânicos ambientais, mas também para a redução da emissão de gases com efeito de estufa, como o monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), uma vez que o principal destino do bagaço de cana é a queima nas caldeiras instaladas as usinas de álcool e açúcar. Este método pode gerar um passivo ambiental caso os gases não sejam devidamente tratados antes de sua emissão para a atmosfera. Neste processo geram-se também como subprodutos as cinzas da queima do bagaço de cana (retornada para o campo na forma de micronutrientes) e materiais particulados, assim como efluentes do tratamento dos gases de combustão e o lodo proveniente da descarga das caldeiras.

**Tabela 6** - Materiais utilizados para adsorção de corantes

<b>Tipo de material</b>	<b>Matéria-prima</b>	<b>Corante</b>	<b>Capacidade de adsorção <math>Q_e</math> (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Referência</b>
Material natural	Argila	Azul Básico 9	300	133
	Zeólita	Amarelo Reativo 176	88,5	134
Biossorvente	Casca de melancia	Azul de metileno	188,7	135
	Folha de lótus	Violeta de metila	26,3	136
	Quitossana	Laranja ácido 12	973,3	137
	Casca de maracujá	Violeta de metila	485,4	138
Resíduo industrial	Lodo de hidróxido metálico	Vermelho reativo 2	62,5	139
	Cinzas volantes	Azul básico 9	75,5	140
	Lama vermelha	Vermelho direto 28	4,05	141
Resíduo agrícola	Espiga de milho	Vermelho básico 22	790	142
	Casca de arroz	Verde básico 4	511	143
	Fibra de coco	Vermelho direto 28	6,7	144
	Bagaço de cana de açúcar	Eosina amarela	58,5	145

Fonte: Adaptado de Saad<sup>132</sup>

O bagaço de cana tem baixa capacidade de adsorção se usado sem qualquer tratamento, mas se modificado quimicamente, como por meio da introdução de grupos funcionais diversos como amina, amônio, ácido carboxílico, tiol, dentre outros, pode melhorar seu desempenho e, conseqüentemente, aumentar a sua capacidade de adsorção, se tornando um material adsorvente mais eficiente.<sup>147</sup>

A celulose, principal componente do bagaço de cana, possui excelentes características físico-químicas, como ótima resistência química, boa durabilidade (baixa degradabilidade), elevada estabilidade térmica, boa biocompatibilidade e biodegradabilidade.<sup>148</sup> Sua estrutura molecular lhe confere a ampla gama de possibilidades de reações químicas, considerando reações baseadas em seus grupos hidroxilas, primário (C-6) e secundários (C-2 e C-3), que possibilitam a modificação deste biopolímero para formar produtos para cada aplicação específica.<sup>149</sup>

As modificações químicas do bagaço podem ser realizadas por métodos físicos, biológicos, ou químicos, sendo o último o mais versátil e importante, incluindo reações de eterificação, esterificação, polimerização, substituição nucleofílica e oxidação, de forma a conferir novas propriedades ao material lignocelulósico.<sup>150,151,152,153</sup>

O bagaço de cana pode ser modificado quimicamente, utilizando vários reagentes como ácidos, bases, ligantes orgânicos, surfactantes, agentes quelantes e muitos outros compostos. Na literatura encontram-se bioadsorventes derivados do bagaço de cana com vários grupos funcionais inseridos por meio de modificação química, como  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{CONH}_2$  e  $-\text{SH}$ , que permitem remover várias classes de poluentes por meio de quelação, complexação, interação eletrostática, íon-dipolo, ligação de hidrogênio, dipolo-dipolo, dentre outras.<sup>154,155</sup>

Um compilado de modificações químicas realizadas no bagaço de cana para remoção de corantes e as capacidades (ou eficiências) de adsorção para cada material modificado quimicamente é apresentado na [Tabela 7](#).

Uma das possíveis modificações químicas para o bagaço de cana é a realização de reações com compostos orgânicos com o objetivo de aumentar a funcionalização do material. Dentre agentes modificadores, cabe destaque para a inserção de grupos amina, que se protonados podem gerar grupos amônio quaternário capazes de remover espécies aniônicas, como é o caso do corante AOR, por meio de interação eletrostática.

[Wong e colaboradores](#)<sup>169</sup> converteram o bagaço de cana finamente moído em uma resina de troca aniônica quaternizada com o objetivo de remover o corante aniônico laranja reativo

16. A quaternização é um processo químico no qual compostos de amônio quaternário introduzem uma carga positiva permanente em um material. Em seus estudos, [Wong e colaboradores](#)<sup>169</sup> utilizaram o cloreto de 3-(cloro-2-hidroxipropil) trimetilamônio ( $C_6H_{15}Cl_2NO$ , 65% m m<sup>-1</sup> em água) para modificar quimicamente o bagaço previamente tratado com NaOH e obtiveram uma capacidade adsorção de 34,48 mg g<sup>-1</sup> de laranja reativo 16.

**Tabela 7** - Agentes de modificação utilizados nas modificações químicas no bagaço de cana, corantes adsorvidos e capacidade de adsorção dos adsorventes produzidos

Agente de modificação	Corante	$Q_{max}$	Referência
Anidrido trimelítico	Auramina e Safranina	525,6 e 421 mg g <sup>-1</sup>	156
Citrato	Azul de metileno	239 mg g <sup>-1</sup>	157
Ácido tartárico	Vermelho congo	8,7 mg g <sup>-1</sup>	158
Ácido de Meldrum	Violeta cristal	692,1 mg g <sup>-1</sup>	159
Anidrido ftálico e succínico	Auramina e Safranina	416,3 e 315,8 mg g <sup>-1</sup>	160
Sulfato de zinco	Azul vitória 84	90% (solução 10 ppm de corante)	161
Ácido Sulfúrico	Azul básico 9	45,4 mg g <sup>-1</sup>	162
Ácido fosfórico + nitrito de sódio	Violeta cristal e Auramina	1018,2 e 682,8 mg g <sup>-1</sup>	163
Surfactante	Laranja ácido 7	144,9 mg g <sup>-1</sup>	164
Peróxido de hidrogênio	Vermelho básico 46	95% (solução 40 mg L <sup>-1</sup> )	165
QUAT 188	Preto reativo 5 e Laranja ácido 10	100% (soluções 75 mg L <sup>-1</sup> )	166
Iodeto de metila e carbonato de sódio anidro <sup>1</sup>	Amarelo ouro remazol	398,4 mg g <sup>-1</sup>	167
QUAT 188	Remazol vermelho brilhante	428,8 mg g <sup>-1</sup>	168
Cloreto de amônio quaternário + NaOH	Laranja reativo 16	34,5 mg g <sup>-1</sup>	169
QUAT 188 + NaOH	Vermelho reativo 195 e Laranja reativo 5	1772 mg g <sup>-1</sup> e 1596 mg g <sup>-1</sup>	170

<sup>1</sup> Bagaço de cana mercerizado e succinilado submetido à reação com anidrido acético, cujo produto foi reagido com trietilenotetramina para amidação.

Fonte: Autoria Própria

[Aly e colaboradores](#)<sup>170</sup> utilizaram abordagem similar a anterior para quaternizar o bagaço de cana, utilizando NaOH e QUAT-188 (cloreto de 3-(cloro-2-hidroxipropil) trimetilamônio), para descolorir efluentes têxteis que possuem os corantes laranja reativo 5 e

vermelho reativo 195. Os resultados obtidos foram expressivos, com capacidades máximas de adsorção de 1772 e 1596 mg g<sup>-1</sup>, para os corantes laranja reativo 5 e vermelho reativo 195, respectivamente.

Abdelghaffar e colaboradores<sup>166</sup> assim como Aly e colaboradores<sup>170</sup> funcionalizaram o bagaço de cana com QUAT-188, para que adquirisse cargas formais positivas. O objetivo foi adsorver os corantes aniônicos preto reativo 5 e laranja ácido 10. Nos ensaios de adsorção uma remoção de até 100% foi obtida na concentração de 75 mg L<sup>-1</sup>.

Outras biomassas além do bagaço de cana-de-açúcar também já foram utilizadas como base para produção de um bioadsorvente funcionalizado com grupos amônio quaternário visando à remoção de corantes aniônicos.

Peng e colaboradores<sup>171</sup> produziram materiais quaternizados desenvolvidos a partir da palha de arroz por meio da reação eterificação/aminação com epícloridrina e trimetilamina, em diferentes proporções, e obtiveram 849 mg g<sup>-1</sup> como a maior capacidade de adsorção para o corante Alaranjado de metila.

No estudo realizado por Zhang e colaboradores<sup>172</sup>, a palha de trigo foi modificada por meio de eterificação, utilizando NaOH e cloreto de 3-(cloro-2-hidroxiopropil) trimetilamônio para preparar um adsorvente funcionalizado com o grupo amônio quaternário, cujas capacidades máximas de adsorção para os corantes aniônicos alaranjado de metila e verde ácido 25 foram de 300 mg g<sup>-1</sup> e 950 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente.

Elizalde-González<sup>173</sup> quaternizou espigas de milho pré-tratadas ao utilizar os agentes 1,4-diaminobutano e dietilenotriamina, obtendo remoções de 68% e 73%, respectivamente, de alaranjado de metila (25 mg L<sup>-1</sup>).

A adição de grupos amina no bagaço de cana-de-açúcar pode ser realizada diretamente ou indiretamente, sendo que na funcionalização com grupos amina de forma indireta é necessário utilizar um agente de ligação, que é introduzido a priori no bagaço de cana, para somente em seguida adicionar o reagente contendo o grupo amina (primário, secundário ou terciário), grupo esse de interesse para adsorção de poluentes que apresentem ionização em solução aquosa, como os corantes azo.

Maia<sup>174</sup> realizou a modificação ao bagaço de cana utilizando a epícloridrina (EPI) como agente de ligação, a qual foi introduzida na biomassa por meio de uma reação de eterificação com os grupos hidroxila do bagaço, ocorrendo assim a abertura do anel de epóxido. O solvente utilizado no sistema foi *N,N*-dimetilformamida (DMF) solvente aprótico que favorece a reação de substituição nucleofílica bimolecular (S<sub>N</sub>2). Após a primeira etapa concluída, adicionou-se

ao sistema a trietilamina (TEA), em excesso, que reagiu com carbono eletrofílico do grupo clorometileno, produto da etapa 1 da reação, também por meio de uma reação  $S_N2$ , visando a inserção do grupo funcional amônio quaternário. O adsorvente sintetizado foi nomeado BTEA. Cada etapa foi otimizada separadamente por planejamento experimental. Neste trabalho estudou-se a capacidade de adsorção do bagaço de cana modificado para a remoção de arsênio(V) em soluções aquosas, o qual apresentou um valor de  $0,53 \text{ mmol As(V) g}^{-1}$ .<sup>174</sup>

A metodologia de síntese proposta por Maia<sup>174</sup> e descrita anteriormente foi adotada neste trabalho para determinar a capacidade do material BTEA para adsorver corantes azo, pois o BTEA além de adsorver o arsênio, apresenta a possibilidade de adsorver também corantes aniônicos, como o Amarelo Ouro Remazol com base nas propriedades químicas do material e do corante.

## 2.4 Adsorção

A adsorção é um processo de transferência de massa onde ocorre acúmulo de substâncias na interface de duas fases, tais como, interface líquido-líquido, gás-sólido, gás-líquido ou líquido-sólido.<sup>175,176</sup>

A substância que é adsorvida é denominada adsorvato e a substância onde ocorre a adsorção (geralmente um sólido) é chamada adsorvente. A adsorção pode ser classificada ainda em adsorção física ou fisiossorção e adsorção química ou quimiossorção.

A adsorção física, que constitui o princípio de vários processos de separação e purificação, é um fenômeno reversível não específico e, normalmente, ocorre com a deposição de mais de uma camada de adsorvato sobre a superfície adsorvente. Devido à sua reversibilidade, a recuperação dos componentes adsorvidos é facilitada. As energias liberadas são relativamente baixas, normalmente até a ordem  $25 \text{ kJ mol}^{-1}$ , se comparadas às da adsorção química.<sup>177,178,179</sup>

Na adsorção química ocorre transferência de elétrons entre o adsorvente e a espécie adsorvida e então uma ligação química é efetivamente formada, sendo a fase adsorvida distribuída em forma de uma monocamada sobre a superfície do sólido. É um fenômeno de elevada especificidade, ocorrendo com a liberação de energia comparável àquela envolvida em uma reação química, isto é, acima de  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Entretanto essa energia pode variar, não havendo um consenso na literatura até o presente momento.<sup>180,181,182</sup> As principais características envolvidas nos dois tipos de adsorção são apresentadas na [Tabela 8](#).

Quando comparada com outros processos de separação, a grande vantagem da adsorção está no fato desta apresentar elevada seletividade molecular, permitindo que a separação dos componentes aconteça com baixo consumo de energia.<sup>183</sup>

**Tabela 8** - Parâmetros relacionados à adsorção física e adsorção química

<b>Parâmetro</b>	<b>Adsorção física</b>	<b>Adsorção química</b>
Entalpia de adsorção	Baixa e menor do que 2-3 vezes a magnitude do calor latente de evaporação	Alta e maior do que 2-3 vezes o calor latente de evaporação
Especificidade	Não específica	Altamente específica
Natureza da fase adsorvida	Monocamada ou multicamada, sem dissociação das espécies adsorvidas	Monocamada, pode ocorrer dissociação
Faixa de temperatura	Somente significativa a temperaturas mais baixas	Possível em uma ampla faixa de temperatura
Interações envolvidas na adsorção	Sem transferência de elétrons, embora a polarização do adsorvato possa ocorrer	Transferência de elétrons conduz a formação de ligação entre adsorvato e os sítios de adsorção
Reversibilidade	Rápida, reversível	Pode ser lenta e reversível

Fonte: Ruthven<sup>183</sup>

Alguns fatores influenciam o processo de adsorção como a área de superfície específica do adsorvente, as propriedades físico-químicas do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, a natureza do solvente, a força iônica, a concentração do adsorvato e o pH do meio.<sup>179</sup>

Para a compreensão global do processo de adsorção, além do conhecimento acerca da estrutura e das propriedades físico-químicas do adsorvente, é primordial a obtenção de informações referentes à cinética, à termodinâmica e às relações de equilíbrio entre o adsorvato e o adsorvente, definidas por meio das isotermas de adsorção.<sup>184</sup>

#### **2.4.1 Adsorção em batelada e em coluna de leito fixo**

O estudo de adsorção em batelada se faz importante e necessário, pois fornece informações sobre a dinâmica de adsorção e os parâmetros de equilíbrio que são usados no projeto e no estudo de adsorção em colunas de leito fixo. Além disso, possibilita a avaliação da capacidade adsorvativa do material adsorvente e do tempo de equilíbrio de adsorção por meio de estudos de isoterma e de cinética de adsorção. No entanto, apresenta como desvantagem a limitação de volume de água/efluente a ser tratado, pois apresenta limitações para o tratamento de grandes volumes devido a necessidade de espaço físico, processo elaborado de separação

sólido-líquido e elevado tempo de equilíbrio, o que reflete em uma baixa eficiência.<sup>179</sup> Devido aos motivos supracitados, a adsorção em batelada pode ser considerada uma etapa fundamental para o conhecimento do processo de adsorção, fornecendo informações de suma importância para realização de estudos em contínuo (coluna de leito fixo).

A adsorção em processo contínuo normalmente é feita em colunas de leito fixo, configuração mais comumente utilizada em processos adsorptivos, em que é possível realizar um processo cíclico e contínuo com colunas operando em série ou em paralelo.<sup>185</sup>

O leito fixo é constituído por uma coluna empacotada com o adsorvente que irá remover a substância desejada que está diluída em uma fase fluida. O leito é considerado como fixo porque a vazão de operação é suficientemente baixa para permitir que as partículas sólidas, de densidade conhecida, não se movimentem dentro da coluna. O fluido geralmente entra pela parte inferior e flui pelo leito até a parte superior, por onde deixa a coluna. Além disso, o fluxo ascendente evita a compactação do leito e a criação de caminhos preferenciais.<sup>186,187</sup>

O desempenho de um leito fixo é avaliado por meio da análise das curvas de concentração da espécie de interesse contra o tempo de contato ou volume eluído da coluna. Essas curvas, chamadas de curvas de ruptura ou de “breakthrough”, têm sido consideradas a base mais comum para a avaliação do comportamento de adsorventes, sendo possível determinar o volume processado e o tempo de operação da coluna até a saturação do leito.<sup>188</sup>

#### **2.4.2 Cinética de adsorção**

Modelos de cinética de adsorção têm sido empregados a fim de se investigar o comportamento de determinada espécie no meio em estudo e auxiliar na elucidação do mecanismo e da etapa limitante que controla a velocidade do processo de adsorção.<sup>189</sup>

As informações obtidas no estudo de cinética do processo de adsorção permitem determinar a taxa de remoção do adsorvato com o decorrer do tempo. O processo envolve a transferência de massa de um ou mais componentes de interesse presentes na solução primeiro para a superfície e depois para o interior das partículas do adsorvente. Esse estudo está diretamente relacionado com as interações entre o adsorvente e o adsorvato e as condições operacionais do sistema como, temperatura, pH, velocidade de agitação, dentre outros.<sup>190,191</sup>

Diferentes modelos de cinética têm sido utilizados para compreender a cinética de adsorção e os fatores que controlam esse processo como reação química, controle de difusão intrapartícula e transferência de massa da fase fluida para a fase sólida (superficial e nos poros do adsorvente).<sup>179</sup>

Os modelos de cinética mais usualmente aplicados à adsorção são os modelos de cinética de pseudo primeira ordem, de pseudo segunda ordem, modelo de difusão intrapartícula de Webber e Morris e modelo de difusão de Boyd.

#### 2.4.2.1 Modelo de pseudo primeira ordem

O modelo de pseudo primeira ordem (PPO) é conhecido como o primeiro modelo a descrever a velocidade de adsorção baseada na capacidade de adsorção.<sup>192</sup>

O modelo PPO pressupõem que a taxa de adsorção é proporcional ao número de sítios disponíveis no adsorvente, e prediz que o adsorvato liga-se em apenas um único sítio ativo na superfície do adsorvente.<sup>193</sup> Normalmente o PPO se ajusta a tempos iniciais de adsorção, quando a quantidade de sítios disponíveis para a adsorção é maior que a quantidade de sítios presentes no estado em equilíbrio. Neste modelo a velocidade é dada em função da concentração dos sítios não ocupados. A equação de pseudo primeira ordem de Lagergren é expressa em sua forma diferencial pela [Equação \(1\)](#):<sup>192,193</sup>

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Equação (1)}$$

Em que:

$k_1$ : constante de taxa de adsorção de pseudo primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ );

$t$ : tempo de contato (min);

$q_e$  e  $q_t$ : quantidade de adsorvato adsorvido no adsorvente no equilíbrio e em um tempo qualquer ( $\text{mmol g}^{-1}$ ).

Integrando-se a [Equação \(1\)](#) usando os limites de integração de  $q_t = 0$  em  $t = 0$  e de  $q_t = q_t$  em  $t = t$ , obtêm-se a [Equação \(2\)](#):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Equação (2)}$$

Os valores de  $k_1$  e  $q_e$  podem ser determinados por meio de regressão não linear dos dados experimentais na forma de um gráfico de  $q_t$  contra  $t$ .

#### 2.4.2.2 Modelo de pseudo segunda ordem

O modelo de pseudo segunda ordem (PSO) tem sido utilizado para descrever interações de natureza química que envolvem o compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato.<sup>194</sup>

A equação do modelo de pseudo segunda ordem (PSO), assim como a equação do modelo de PPO também se baseia na capacidade de adsorção da fase sólida e, segundo esse modelo, a taxa de ocupação dos sítios de sorção é proporcional ao quadrado do número de sítios disponíveis, sendo expressa em sua forma diferencial pela [Equação \(3\)](#):<sup>195</sup>

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Equação (3)}$$

Integrando-se a [Equação \(3\)](#) usando os limites de integração de  $q_t = 0$  em  $t = 0$  e de  $q_t = q_t$  em  $t = t$ , obtêm-se a [Equação \(4\)](#):

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad \text{Equação (4)}$$

Em que:

$q_e$  e  $q_t$ : quantidade de adsorvato adsorvida no adsorvente no equilíbrio e em um tempo  $t$  qualquer ( $\text{mmol g}^{-1}$ );

$t$ : tempo de contato (min);

$k_2$ : constante de taxa de adsorção de pseudo segunda ordem ( $\text{g mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$ ).

Os valores de  $k_2$  e  $q_e$  podem ser determinados por meio de regressão não linear do conjunto de dados experimentais por meio de um gráfico de  $q_t$  contra  $t$ .

#### 2.4.2.3 Modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris

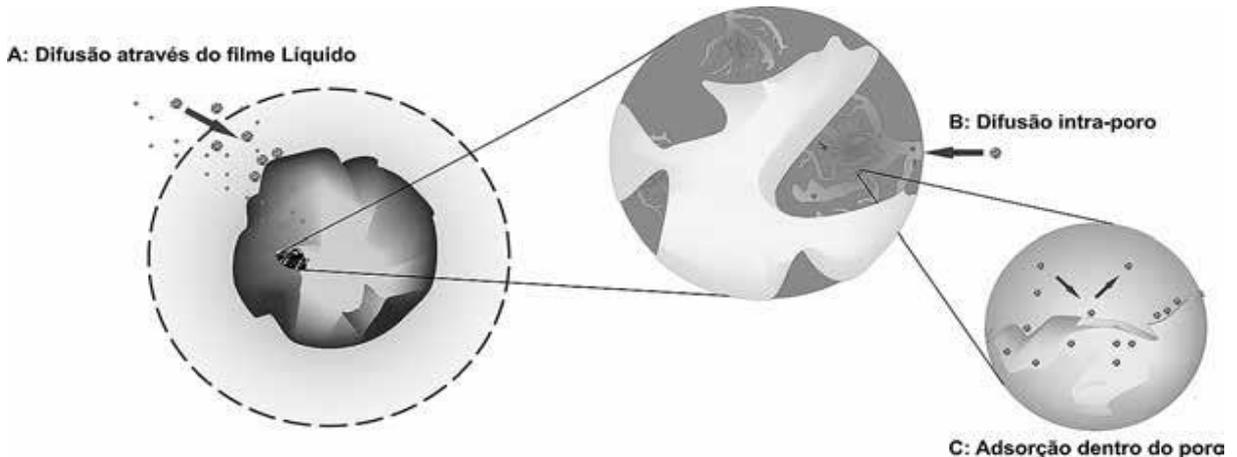
A análise dos dados pelo modelo de difusão intrapartícula proposto por [Weber e Morris](#)<sup>196</sup> pode ser utilizada para a elucidação do mecanismo de adsorção, colaborar para identificação dos processos de transferência de massa e da etapa limitante do processo em estudo.<sup>197</sup>

Esse modelo assume a existência de um equilíbrio na interface sólido-líquido e que os coeficientes de transferência de massa para a fase líquida e sólida são constantes e independentes das velocidades de transferência de espécies concorrentes (sistemas multicomponentes).<sup>198</sup>

O modelo considera que a adsorção é controlada, basicamente, por três fases: (I) caracterizada pela rápida difusão das espécies de adsorvato do seio da solução para a superfície externa das partículas do adsorvente; (II) adsorção gradual, controlada pela difusão intrapartícula, isto é, difusão nos poros e na superfície da partícula adsorvente, geralmente

limitada pela velocidade de difusão nos poros; (III) correspondente ao estágio final de diminuição da difusão intrapartícula e estabelecimento do equilíbrio, causada pelo baixo gradiente de concentração do adsorvato em solução e à menor quantidade de sítios disponíveis no adsorvente (saturação).<sup>179,199,200</sup> As etapas envolvidas na cinética de adsorção estão ilustradas na [Figura 12](#).

**Figura 12** – Etapas envolvidas na cinética de adsorção



Fonte: Nascimento<sup>179</sup>

De acordo com [Weber e Morris](#)<sup>196</sup>, se a difusão intrapartícula é a etapa determinante da velocidade de adsorção, a capacidade de adsorção varia com a raiz quadrada do tempo de contato ou de reação. Podendo ser definida pela [Equação \(5\)](#):

$$q_t = k_d \sqrt{t} + C \quad \text{Equação (5)}$$

Em que:

$q_t$ : quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) em um tempo  $t$  (min);

$k_d$ : coeficiente de difusão intrapartícula ( $\text{mmol g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$ );

$C$ : constante relacionada com a espessura da camada limite ( $\text{mmol g}^{-1}$ ).

Os valores de  $k_d$  e de  $C$  podem ser calculados pela inclinação e pelo intercepto da reta, respectivamente, no gráfico de  $q_t$  versus  $t^{0,5}$ . Quanto maior o valor de  $C$ , maior será a espessura da camada limite. Caso o gráfico seja uma reta que passe pela origem ( $C = 0$ ), isso indica que a difusão nos poros é a única etapa que controla a velocidade da adsorção. Se o gráfico exibir um formato linear, mas que não passa pela origem ( $C \neq 0$ ), ou quando o gráfico apresentar retas com diferentes inclinações (multilinear), em que a primeira reta do mesmo não passa pela

origem, considera-se que o mecanismo de controle da adsorção ocorre por difusão no filme e difusão nos poros simultaneamente.<sup>196,201</sup>

#### 2.4.2.4 Modelo de difusão de Boyd

O modelo de difusão de Boyd prediz a etapa limitante envolvida no processo de adsorção para diferentes sistemas adsorvato/adsorvente e é expresso pela [Equação \(6\)](#). A fração de soluto adsorvida em um tempo  $t$  ( $f$ ) é calculada pela [Equação \(7\)](#).<sup>202</sup>

$$f = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n^2}\right) \exp(-n^2 B_t) \quad \text{Equação (6)}$$

$$f = \frac{q_t}{q_e} \quad \text{Equação (7)}$$

Em que:

$f$ : fração dos sítios de adsorção ocupada por espécies de adsorvato em diferentes tempos ( $t$ );

$q_e$ : quantidade de adsorvato adsorvido no adsorvente no equilíbrio ( $\text{mmol g}^{-1}$ );

$q_t$ : quantidade de adsorvato adsorvido no adsorvente em um tempo  $t$  (min);

$B_t$ : função matemática de  $f$ .

O valor de  $B_t$  pode ser determinado de duas formas, dependendo do valor da função  $f$ , e é calculado por meio das [Equações \(8\) e \(9\)](#):<sup>202</sup>

$$\text{Para } f > 0,85, B_t = -0,4977 - \ln(1 - f) \quad \text{Equação (8)}$$

$$\text{Para } f < 0,85, B_t = \left(\sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - \frac{\pi^2 f}{3}}\right)^2 \quad \text{Equação (9)}$$

O valor de  $B$ , coeficiente angular do gráfico de Boyd, pode ser usado para calcular o coeficiente de difusão efetivo ( $D_i$ ) ( $\text{m}^2 \text{min}^{-1}$ ), de acordo com a [Equação \(10\)](#):<sup>202</sup>

$$D_i = \frac{r^2 B}{\pi^2} \quad \text{Equação (10)}$$

em que  $r$  é o raio das partículas do adsorvente, considerando partículas de formato esférico.

Por meio do gráfico de  $B_t$  contra  $t$  é possível sugerir o mecanismo de adsorção. Se a regressão linear dos dados resultar em uma reta que passe pela origem, a velocidade de

transferência de massa é controlada pela difusão nos poros, caso contrário, o processo de adsorção é controlado pela difusão através da camada limite.<sup>201</sup>

### 2.4.3 Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção representa a relação de equilíbrio entre a concentração da espécie de interesse na fase fluida e a sua concentração nas partículas adsorventes (superfície e poros) em uma dada temperatura, fornecendo também a quantidade de massa do contaminante adsorvido por unidade de massa de sólido adsorvente.<sup>183,203</sup>

As isotermas de adsorção sugerem como o adsorvente efetivamente adsorverá a espécie de interesse e se a remoção prevista pode ser alcançada. Elas também fornecem uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente pode adsorver. A partir dessas informações é possível determinar se o adsorvente pode ser economicamente viável para a remoção da espécie de interesse ou não.<sup>183,204,205</sup>

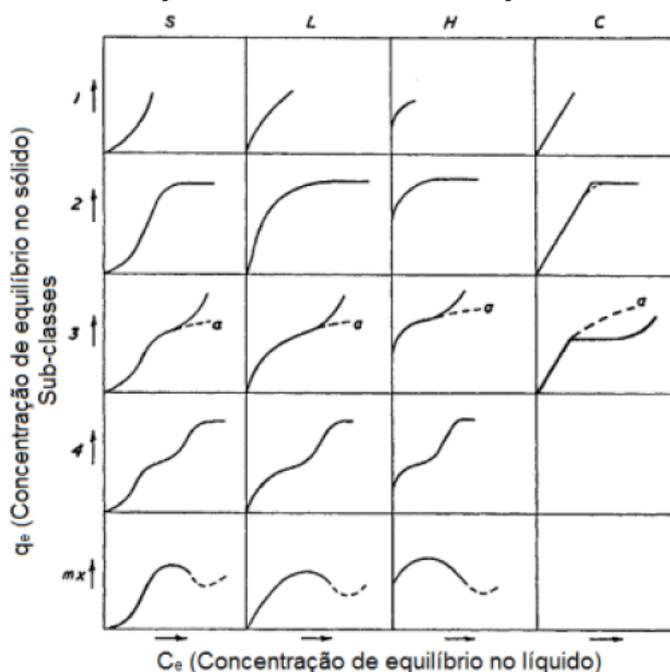
A forma do gráfico da isoterma é determinada pela afinidade das espécies de adsorvato pelos sítios de adsorção e pode ser usada para inferir sobre a presença de interações laterais atrativas ou repulsivas entre as espécies de adsorvato adsorvidas, formação de mono e multicamada, dentre outros aspectos envolvidos no processo de adsorção que ocorre entre o adsorvente e o adsorvato. Definir o perfil da isoterma é um ponto importante nos estudos relacionados ao processo de adsorção, já que elas não apresentam sempre o mesmo formato, e dependem da natureza do adsorvente, do adsorvato e das condições do meio.<sup>206</sup>

De acordo com [Giles e colaboradores](#)<sup>207</sup>, as isotermas são identificadas conforme a natureza da inclinação da parte inicial da curva, divididas em quatro classes (S, L, H e C), e em cinco subgrupos (1, 2, 3, 4 e mx) de acordo com as formas das curvas após o aclave inicial e o significado dos patamares e alterações da inclinação. As curvas dos diferentes tipos de isotermas são apresentadas na [Figura 13](#).<sup>207</sup>

As isotermas da classe S apresentam uma curvatura inicial voltada para cima, representam a orientação vertical das espécies adsorvidas na superfície do adsorvente, indicando que as interações adsorvato-adsorvente são mais fracas que as interações adsorvato-adsorvato e solvente-adsorvato.<sup>207,208</sup>

As isotermas de classe L (Langmuir) possuem curvatura inicial voltada para baixo, que demonstra que quanto mais sítios do adsorvente são preenchidos, torna-se mais difícil para uma molécula de adsorvato encontrar um sítio disponível.<sup>207,208</sup>

**Figura 13** - Classificação das isotermas de adsorção, classes e subgrupos



Fonte: Giles<sup>207</sup>

As isotermas da classe H (high affinity) são representativas de sistemas quando o adsorvato tem elevada afinidade pelo adsorvente e, em soluções diluídas, é completamente adsorvido ou não quantificado. A quantidade adsorvida inicial é elevada e, logo após, o equilíbrio é alcançado. As isotermas da classe C (constant partition) são caracterizadas pela constante partição entre o adsorvato, o adsorvente e a solução, até a máxima adsorção possível, em que ocorre uma mudança abrupta da reta inclinada para uma constante horizontal.<sup>207,208</sup>

O subgrupo 1 agrupa as isotermas com sistema de adsorção em monocamadas incompletas, provavelmente devido a dificuldades experimentais.

No subgrupo 2, encontram-se isotermas com a saturação da superfície em que o adsorvato tem mais afinidade pelo solvente do que pelas espécies já adsorvidas.

O subgrupo 3 é caracterizado por uma subida após um ponto de inflexão.

O subgrupo 4 indica a formação de camadas múltiplas de adsorvato.

O subgrupo mx ocorre raramente e representa isotermas que apresentam um máximo de adsorção em altas concentrações de adsorvato e, nesse caso, as interações adsorvato-adsorvato aumentam muito mais rapidamente do que as adsorvato-adsorvente.<sup>208</sup>

Existem diversos modelos reportados na literatura e que têm sido usados para descrever os dados de equilíbrio (isotermas de adsorção). Os modelos mais difundidos e empregados para descrever a adsorção de espécies de interesse em um sólido adsorvente a temperatura constante

são os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Peterson (R-P), Dubinin-Radushkevich (D-R).

#### 2.4.3.1 Modelo de Langmuir

A isoterma de Langmuir baseia-se em alguns pressupostos: (a) a superfície de adsorção é energeticamente homogênea, ou seja, a energia envolvida na adsorção é constante e independente da extensão da cobertura da superfície do adsorvente; (b) a adsorção ocorre em sítios específicos, sem interação entre as espécies de interesse; (c) a adsorção torna-se máxima quando uma monocamada recobre totalmente a superfície do adsorvente; (d) cada sítio de adsorção pode acomodar somente uma molécula ou átomo.<sup>209,210,211,212</sup>

A expressão matemática da isoterma de Langmuir é apresentada na [Equação \(11\)](#):

$$q_e = \frac{Q_{max}bC_e}{1+bC_e} \quad \text{Equação (11)}$$

Em que:

$q_e$ : quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$C_e$ : concentração de soluto no equilíbrio ( $\text{mmol L}^{-1}$ );

$Q_{max}$ : capacidade máxima de adsorção ( $\text{mmol g}^{-1}$ );

$b$ : constante de Langmuir, relacionada à afinidade das espécies de adsorvato pelos sítios de adsorção do adsorvente ( $\text{L mmol}^{-1}$ ).

Após diversos estudos, Langmuir ao tentar abranger sua teoria para a heterogeneidade de adsorventes sólidos e às múltiplas camadas de adsorção, verificou que a premissa a respeito da homogeneidade da superfície do adsorvente não se justifica em muitos casos. A superfície da maioria dos materiais é energeticamente heterogênea, pois os sítios de adsorção estão distribuídos em diferentes níveis energéticos.<sup>212,213</sup>

#### 2.4.3.1 Modelo de Freundlich

A isoterma de Freundlich é um modelo empírico que considera a possibilidade de a adsorção ocorrer em multicamadas e é amplamente utilizado para descrever os processos de adsorção em superfícies altamente heterogêneas. O modelo é representado pela [Equação \(12\)](#):<sup>214,215</sup>

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad \text{Equação (12)}$$

Em que:

$q_e$ : capacidade de adsorção no equilíbrio ( $\text{mmol g}^{-1}$ )

$C_e$ : concentração de soluto em solução no equilíbrio ( $\text{mmol L}^{-1}$ )

$K_F$ : constante de Freundlich ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) ( $\text{L mmol}^{-1}$ )<sup>1/n</sup>

$n$ : parâmetro empírico relacionado à intensidade da adsorção

Uma desvantagem do modelo de Freundlich é a incapacidade de prever os dados de equilíbrio de adsorção quando são utilizadas faixas muito elevadas de concentração, pois a [Equação \(12\)](#) mostra que à medida que  $C_e$  aumenta,  $q_e$  continua aumentando indefinidamente, o que representaria uma situação ligada a presença de infinitos sítios de adsorção e que é, portanto, fisicamente impossível. Devido a isso, esse modelo deve ser usado apenas na faixa de concentração em que os parâmetros foram ajustados, pois ele não prevê a saturação dos sítios de adsorção. Valores de  $n$  no intervalo de 1 a 10 representam condições de adsorção favorável.<sup>179,216,217,218</sup>

#### 2.4.3.2 Modelo de Sips

A isoterma de Sips também é conhecida como isoterma de Langmuir-Freundlich, uma vez que se trata de uma combinação das duas isotermas descritas anteriormente. Este modelo considera a heterogeneidade da superfície do adsorvente e as interações entre as moléculas adsorvidas. É representada pela [Equação \(13\)](#).<sup>219,220</sup>

$$q_e = Q_{max} \left( \frac{(bC_e)^{1/n}}{1 + (bC_e)^{1/n}} \right) \quad \text{Equação (13)}$$

Em que:

$C_e$ : concentração de adsorvato no equilíbrio ( $\text{mmol L}^{-1}$ );

$b$ : é a constante de Sips relacionada a afinidade da espécie adsorvida pelos sítios de adsorção do adsorvente ( $\text{L mmol}^{-1}$ );

$n$ : representa o grau de heterogeneidade do sistema.

Se  $n = 1$ , o sistema de adsorção é considerado homogêneo e o modelo de Sips se reduz ao modelo de Langmuir e para  $n \neq 1$  o sistema de adsorção é considerado heterogêneo. Os parâmetros  $Q_{\text{máx}}$ ,  $b$  e  $n$  são determinados a partir da análise de regressão não linear dos dados de equilíbrio na forma de um gráfico de  $q_e$  contra  $C_e$ . Desta forma, Sips conseguiu prever quanto um sistema de adsorção se desvia do comportamento ideal proposto por Langmuir.<sup>220</sup>

Em baixas concentrações de adsorvato, a [Equação \(13\)](#) se reduz à isoterma de Freundlich, não obedecendo à lei de Henry.<sup>221</sup> Já em concentrações de adsorvato elevadas, ela prediz uma capacidade de adsorção em monocamada característica da isoterma de Langmuir.<sup>222</sup>

#### 2.4.3.3 Modelo de Redlich-Peterson (R-P)

Redlich e Peterson, em 1959, desenvolveram um modelo de isoterma contendo três parâmetros empíricos, o qual foi desenvolvido visando prever comportamentos não previstos pelas isotermas de Langmuir e Freundlich e ajustar dados de equilíbrio que não se ajustavam a esses modelos. A [Equação \(14\)](#) corrige imprecisões dos modelos citados de dois parâmetros em alguns sistemas de adsorção e, é usada para representar o equilíbrio de adsorção em uma ampla faixa de concentrações.<sup>223,224,225</sup>

$$q_e = \left( \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta} \right) \quad \text{Equação (14)}$$

Em que:

$K_R$ : constante de adsorção de Redlich-Peterson ( $L \text{ g}^{-1}$ );

$a_R$ : constante da isoterma de Redlich-Peterson ( $L \text{ mmol}^{-1}$ );

$\beta$ : constante adimensional de Redlich-Peterson ( $0 < \beta \leq 1$ );

$K_R/a_R = Q_{\max}$ .

Nessa isoterma, o parâmetro  $\beta$  está relacionado com a heterogeneidade do sistema, quando  $\beta$  assume valores próximos de zero, o modelo indica que o sistema é heterogêneo e a equação se reduz ao modelo de Freundlich, já para valores próximos de um, o modelo se reduz à isoterma de Langmuir, indicando que o sistema é homogêneo.<sup>223,224,225</sup>

#### 2.4.3.4 Modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R)

A isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R) normalmente é utilizada na descrição de mecanismos de adsorção, sendo que o modelo de D-R não assume uma superfície homogênea ou energia potencial constante. Esse modelo é aplicado para determinar a energia média de adsorção ( $E$ ), distinguindo se o processo de adsorção é de natureza física ou química. Baseando-se no modelo de D-R, a vizinhança da superfície do sólido é caracterizada por uma série de equipotenciais superficiais tendo o mesmo potencial de adsorção. A isoterma pode ser representada pela [Equação \(15\)](#):<sup>226,227,228,229</sup>

$$q_e = q_m e^{-\beta\varepsilon} \quad \text{Equação (15)}$$

Em que:

$q_e$ : capacidade de adsorção no equilíbrio (mol g<sup>-1</sup>);

$q_m$ : capacidade máxima de adsorção (mol g<sup>-1</sup>);

$\beta$ : constante de energia de adsorção em mol<sup>2</sup> kJ<sup>-2</sup>;

$\varepsilon$ : potencial de Polanyi.

O potencial de Polanyi ( $\varepsilon$ ) pode ser obtido pela [Equação \(16\)](#):

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad \text{Equação (16)}$$

Em que

$R$ : constante universal dos gases (J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>);

$T$ : temperatura absoluta (K);

$C_e$ : concentração de adsorvato no equilíbrio na fase líquida (mol L<sup>-1</sup>).

A constante de Dubinin-Radushkevich,  $\beta$ , está relacionada à energia média de adsorção ( $E$ ) através da [Equação \(17\)](#):

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad \text{Equação (17)}$$

Em que  $E$  (kJ mol<sup>-1</sup>) é a energia característica de adsorção, que utiliza como adsorvato de referência o benzeno. Se o processo de adsorção é de natureza física, a energia de adsorção normalmente se encontra entre 1-8 kJ mol<sup>-1</sup>, enquanto, no caso de adsorção química, a energia de adsorção é maior do que 8 kJ mol<sup>-1</sup>.<sup>230</sup>

#### 2.4.4 Modelagem da adsorção em coluna de leito de fixo

O desempenho do processo de adsorção em coluna de leito fixo pode ser avaliado pelas curvas de ruptura. Neste gráfico são registrados a concentração normalizada do efluente (concentração de adsorvato ( $C_t$ ) no tempo  $t$  sobre a concentração inicial de adsorvato alimentada à coluna ( $C_0$ )) em função do tempo de eluição após a passagem do adsorvato na coluna, revelando a saturação gradual do leito adsorvente pela espécie de adsorvato de interesse. A modelagem matemática da curva de ruptura torna-se, então, fundamental para entender o comportamento da adsorção e a otimização de parâmetros operacionais.<sup>231</sup>

A equação diferencial de balanço de massa para a adsorção em uma coluna de leito fixo é descrita pela [Equação \(18\)](#):<sup>232</sup>

$$v \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad \text{Equação (18)}$$

Em que:

$v$ : velocidade intersticial ( $\text{cm min}^{-1}$ );

$\varepsilon$ : fração de vazios da coluna;

$\rho_p$ : densidade do adsorvente ( $\text{g mL}^{-1}$ );

$q$ : concentração de soluto na superfície do adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$D_L$ : coeficiente de dispersão axial ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ );

$C$ : concentração de adsorvato na fase fluida ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$z$ : coordenada espacial para o comprimento da coluna (cm);

$t$ : tempo de percolação (min).

O primeiro e o segundo termos representam o fluxo convectivo dentro do leito e a variação da concentração de adsorvato na fase fluida, respectivamente. O terceiro termo descreve a variação da quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida e o último termo representa a dispersão axial do adsorvato dentro da coluna de leito fixo. Dois dos principais modelos utilizados na literatura para descrever as curvas de ruptura quanto às isotermas de adsorção em batelada do tipo favoráveis são os modelos de Thomas e o de Bohart-Adams. Ambos os modelos, descritos a seguir, desconsideram a dispersão axial.<sup>232</sup>

O modelo de Thomas é um dos modelos matemáticos mais utilizados para a modelagem e estimativa dos parâmetros operacionais da adsorção em uma coluna de leito fixo. Este modelo utiliza a isoterma de Langmuir para descrever o equilíbrio de adsorção e assume que a cinética de adsorção pode ser descrita por um modelo de reação de segunda ordem reversível.<sup>233,234</sup>

O modelo original generalizado por [Hiester e Vermeulen](#)<sup>235</sup> e interpretado por [Chu e colaboradores](#)<sup>236</sup> é descrito pela [Equação \(19\)](#):

$$\frac{C}{C_0} = \frac{J[(n/r), nT]}{J[(n/r), nT] + \{1 - J[n, (nT/r)]\} \exp\{[1 - (1/r)](n - nT)\}} \quad \text{Equação (19)}$$

Em que:

$$r = 1 + bC_0 \quad \text{Equação (20)}$$

$$n = \frac{\rho_p Q_{\max} k_{Th} Z (1 - \varepsilon)}{\varepsilon V} \quad \text{Equação (21)}$$

$$T = \frac{\varepsilon \left[ \frac{1}{b} + C_0 \right] \left( \frac{vt}{Z} - 1 \right)}{\rho_p Q_{\max} (1 - \varepsilon)} \quad \text{Equação (22)}$$

Em que:

$k_{Th}$ : constante de velocidade de adsorção do modelo Thomas ( $\text{mL mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ );

$b$ : constante de Langmuir ( $\text{mL mg}^{-1}$ ).

A função  $J$  presente na Equação (19) é descrita na Equação (23):

$$J(x, y) = 1 - \int_0^x \exp(-y - \tau) I_0(2\sqrt{y\tau}) d\tau \quad \text{Equação (23)}$$

Em que  $I_0$  é a função Bessel de ordem zero para um argumento imaginário. Na condição do produto de  $x$  e  $y$  ser maior que 36, o valor de  $J$ , com uma acurácia de 1%, pode ser obtido pela Equação (24):<sup>236</sup>

$$J(x, y) = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \operatorname{erf}(\sqrt{x} - \sqrt{y}) + \frac{\exp\left[-(\sqrt{x} - \sqrt{y})^2\right]}{\sqrt{\pi} \left[\sqrt{y} + (xy)^{1/4}\right]} \right\} \quad \text{Equação (24)}$$

O modelo Bohart-Adams foi estabelecido com base na teoria da reação em superfícies e assume que o equilíbrio é instantâneo.<sup>237</sup> Este modelo assume que as interações soluto-adsorvente podem ser descritas por uma cinética quasi-química, cuja velocidade de adsorção é proporcional à fração de sítios de adsorção ainda disponível na superfície do adsorvente e à concentração do adsorvato na solução.<sup>238</sup> Este modelo pressupõe que a adsorção é descrita por uma isoterma de formato retangular (tipo “caixa”), cuja capacidade de adsorção no equilíbrio ( $q_e$ ) é rapidamente alcançada em baixas concentrações de equilíbrio de adsorvato na solução,  $q_e = q_0$ .<sup>239</sup> O modelo de Bohart-Adams é apresentado na Equação (25):

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\exp(\alpha)}{\exp(\alpha) + \exp(\beta) - 1} \quad \text{Equação (25)}$$

Os valores de  $\alpha$  e  $\beta$  podem ser determinados da seguinte forma:

$$\alpha = k_{B-A} C_0 \left( t - \frac{Z}{v} \right) \quad \text{Equação (26)}$$

$$\beta = \frac{k_{B-A} \rho_p Q_{\max}}{v} \left( \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right) \quad \text{Equação (27)}$$

Em que:

$k_{B-A}$ : constante de velocidade de adsorção do modelo de Bohart-Adams ( $\text{mL mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ).

#### 2.4.5 Avaliação da qualidade dos ajustes dos modelos

A escolha do modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais de adsorção é baseada em funções de erro (funções objetivas) que avaliam o quanto a curva ajustada descreve bem os dados experimentais.<sup>240</sup> Algumas das funções mais utilizadas para avaliação da qualidade do ajuste dos dados experimentais aos modelos são o coeficiente de determinação ( $R^2$ ), coeficiente de determinação ajustado ( $R^2_{\text{adj}}$ ), o qui-quadrado ( $\chi^2$ ), qui-quadrado reduzido ( $\chi^2_{\text{red}}$ ) e a soma dos quadrados dos resíduos ( $RSS$ ).

O coeficiente de determinação representa uma medida da concordância dos dados experimentais com o previsto pelo modelo, sendo, portanto, uma medida da qualidade do ajuste do modelo. Quanto mais próximo de 1, melhor o ajuste pois, significa que os valores experimentais estão muito próximos aos calculados pelo modelo. O valor do coeficiente de determinação pode ser calculado pela [Equação \(28\)](#):<sup>241,242,243</sup>

$$R^2 = 1 - \frac{\sum(q_m - q_e)^2}{\sum(q_m - \bar{q}_e)^2} \quad \text{Equação (28)}$$

Em que:

$q_m$ : capacidade de adsorção obtida pelo modelo ( $\text{mmol g}^{-1}$  ou  $\text{mg g}^{-1}$ );

$q_e$ : capacidade de adsorção no equilíbrio obtida experimentalmente ( $\text{mmol g}^{-1}$  ou  $\text{mg g}^{-1}$ );

$\bar{q}_e$ : média dos valores de  $q_e$  obtidos experimentalmente ( $\text{mmol g}^{-1}$  ou  $\text{mg g}^{-1}$ ).

A função de erro  $R^2_{\text{adj}}$ , é baseada no valor de  $R^2$  e leva em consideração o número de graus de liberdade, em que quanto mais próximo o resultado de 1, melhor o ajuste, podendo ser calculado pela [Equação \(29\)](#):

$$R^2_{\text{adj}} = 1 - \frac{(1 - R^2)(N - 1)}{(N - p - 1)} \quad \text{Equação (29)}$$

O teste estatístico qui-quadrado é utilizado para avaliar quantitativamente a relação entre o resultado de um experimento e a distribuição esperada para o fenômeno, sendo representado pela [Equação \(30\)](#):<sup>244</sup>

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(q_e - \hat{q}_e)^2}{\hat{q}_e} \quad \text{Equação (30)}$$

Em que:

$q_e$ : valor obtido experimentalmente;

$\hat{q}_e$ : valor estimado pelo modelo;

$n$ : número de dados experimentais.

Se os valores preditos pelo modelo forem próximos aos valores obtidos experimentalmente,  $\chi^2$  será um número próximo de zero, caso contrário, se forem muito diferentes, o valor obtido será um número muito maior do que zero. Portanto, quanto menor o valor de  $\chi^2$ , melhor o modelo se ajusta aos dados experimentais.<sup>242,243</sup>

O valor  $\chi^2_{red}$  é baseado no valor  $\chi^2$  e leva em consideração o número de graus de liberdade, podendo ser obtido pela [Equação \(31\)](#):

$$\chi^2_{red} = \frac{\chi^2}{v} \quad \text{Equação (31)}$$

Em que:

$\chi^2$ : qui-quadrado [[Equação \(30\)](#)];

$v$ : número de graus de liberdade ( $v = N - P$ ), que depende do número de observações experimentais ( $N$ ) e do número de variáveis do modelo ( $P$ ).

A *RSS* refere-se ao que não é explicado pelo modelo, cuja estimativa busca pelo seu menor valor. A *RSS* indica a soma das diferenças quadráticas entre o valor de cada observação e valor estimado pelo modelo e é calculada pela [Equação \(32\)](#):

$$RSS = \sum_{i=1}^n (q_e - \hat{q}_e)^2 \quad \text{Equação (32)}$$

A escolha do modelo apropriado, do ponto de vista estatístico, é extremamente importante na análise de dados.<sup>245</sup> Busca-se o modelo que envolva o mínimo de parâmetros possíveis a serem estimados (menor custo computacional), descreva bem as observações experimentais e permita a estimativa correta de parâmetros importantes para análise de desempenho do sistema de adsorção. Nesta linha, diversos critérios para seleção de modelos

são apresentados na literatura, dentre eles, os baseados no máximo da função de verossimilhança (MFV) são os mais utilizados, com maior ênfase no Critério de Informação de Akaike (AIC).<sup>245,246,247</sup>

De acordo com Akaike<sup>248</sup>, o melhor modelo será o que estiver à menor distância do processo probabilístico que gerou os dados, ou seja, aquele que se aproxima dos dados com a menor perda de informação. Assim, tem-se que a curva que apresentar o menor valor de AIC terá maior probabilidade de ajustar os dados experimentais, uma vez que ela representará uma maior qualidade e simplicidade, segundo este critério. O AIC é calculado a partir da Equação (33):

$$AIC = N \ln \left( \frac{RSS}{N} \right) + 2N_p \left( \frac{2N_p(N_p+1)}{N-N_p-1} \right) \quad \text{Equação (33)}$$

Em que:

$N$ : número de dados experimentais;

$N_p$ : número de parâmetros do modelo;

$RSS$ : soma dos quadrados dos resíduos.

#### 2.4.6 Calorimetria de titulação isotérmica

Uma molécula quando é adsorvida na superfície de um adsorvente geralmente absorve ou libera energia na forma de calor, como resultado do rompimento e formação de novas interações intermoleculares. Essa energia pode ser quantificada por meio de um calorímetro, fornecendo informações termodinâmicas sobre as interações envolvidas no processo.<sup>249</sup>

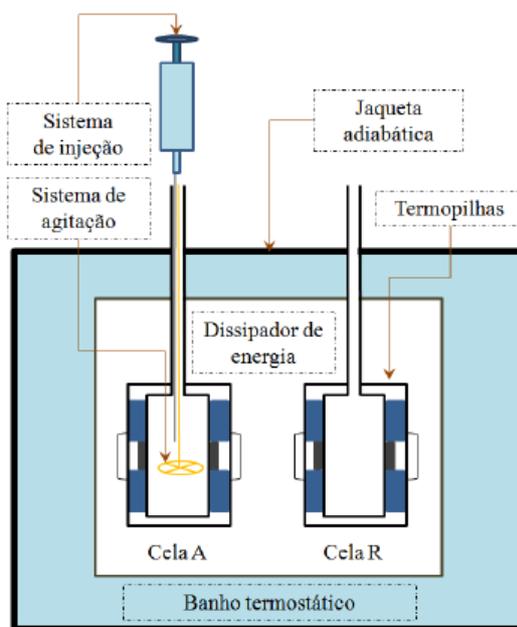
A calorimetria de titulação isotérmica (ITC) tem sido utilizada para estudos termodinâmicos de adsorção, uma vez que possibilita a investigação dos fenômenos que envolvem absorção e liberação de energia durante a adsorção de solutos em superfícies de sólidos dispersos em soluções aquosas.<sup>250</sup> Em função dos objetivos do estudo realizado neste trabalho, utilizou-se a ITC para determinar a variação de entalpia associada ao processo de adsorção do corante AOR sobre a superfície do BTEA.

Essa técnica permite obter a entalpia de adsorção ( $\Delta_{\text{ads}}H$ ) em função do grau de recobrimento ( $\theta$ ) e a entalpia de adsorção padrão ( $\Delta_{\text{ads}}H^\circ$ ). Além disso, a ITC é uma técnica robusta, de alta sensibilidade e não apresenta artefatos experimentais.

Os experimentos são realizados por meio de titulação em um equipamento que utiliza duas celas, uma de amostra (Cela A) e outra de referência (Cela R). Na Cela A adiciona-se a amostra de adsorvente (sólido) juntamente com o solvente, sendo este o mesmo utilizado para

a preparação da solução de adsorvato. A Cella R é preenchida com o solvente, mas sem a presença do adsorvente. Ambas as celas se encontram em equilíbrio térmico com suas vizinhanças num ambiente de temperatura altamente controlada por banho termostático e dentro de uma jaqueta adiabática. O aparato de um sistema de ITC é ilustrado na [Figura 14](#).

**Figura 14** - Esquema do calorímetro de titulação isotérmica



Fonte: [Ferreira<sup>251</sup>](#)

As adições consecutivas de solução concentrada de adsorvato são realizadas na Cella A em tempos pré-definidos com o auxílio de uma seringa de alta precisão, cujo sistema de injeção é completamente automatizado. Os processos termodinâmicos envolvendo rompimento e formação de novas interações intermoleculares ocorrem quando o titulante é adicionado, alterando a temperatura do sistema. Sensores registram a diferença de temperatura entre as celas de amostra e referência. Para restabelecer o equilíbrio térmico, uma quantidade de energia na forma de calor ( $q$ ) flui entre o sistema e a vizinhança, a qual é detectada por termopilhas localizadas entre a cela de amostra e um dissipador de energia que fica à sua volta. O fluxo de calor flui através das termopilhas, gerando uma diferença de potencial elétrico proporcional à variação de temperatura entre os seus terminais. A partir dos dados obtidos, obtêm-se um gráfico de potência em função do tempo, que fornece o valor de  $q$  pela integração das deflexões ocorridas na curva obtida.<sup>250</sup>

Como o calorímetro opera sob a condição de pressão constante, a quantidade de energia na forma de calor medida corresponde à variação de entalpia envolvida no processo

termodinâmico. A variação de entalpia padrão de adsorção é determinada considerando a diluição infinita.<sup>250,251</sup>

### 3 JUSTIFICATIVA

Essa dissertação tem como proposta utilizar um material sintetizado pelo grupo de pesquisa GFQO (Grupo de Físico-Química Orgânica, Departamento de Química, Universidade Federal de Ouro Preto) que possibilita transformar o maior resíduo agroindustrial do país, o bagaço de cana-de-açúcar, em um produto de maior valor agregado, por meio de uma modificação química, visando a adsorção de AOR de soluções contaminadas e a remoção de cor em efluentes industriais. Sabe-se que azocorantes causam impacto em todo ecossistema e possui efeito deletério à saúde humana. Assim, o trabalho apresenta benefício duplo, uma vez que proporciona além do tratamento de água e efluentes, o gerenciamento de resíduos, corroborando para uma economia circular.

As indústrias têxteis normalmente utilizam tratamentos tradicionais, como a tecnologia de lodos ativados, antes do lançamento dos efluentes nos corpos hídricos, entretanto, a recalitrância e baixa biodegradabilidade dos corantes faz com que a coloração permaneça, sendo necessária a aplicação de tratamentos adicionais para a redução da cor.

Na literatura existem diversos métodos para a remoção de corantes, porém percebe-se a necessidade de tratamentos alternativos, econômicos, de fácil aplicabilidade industrial, que sejam eficientes e apresentem elevada capacidade de remoção. Neste contexto, a biossorção apresenta vantagens proeminentes, ao passo que, além dos benefícios mencionados, o biossorvente possui estabilidade química e física, possibilidade de reutilização e reinserção na indústria para tratamento de efluentes têxteis (de caráter aniônico), aumentando a viabilidade econômica do processo. Assim, o projeto em questão propõe uma solução viável à problemática apresentada, otimizando os tratamentos existentes.

Justifica-se a relevância do estudo com o bioadsorvente aplicado em batelada e em coluna de leito fixo, processo contínuo amplamente utilizado em escala real em diversas indústrias de base por ter uma operação simples e por ser eficaz para ciclos de adsorção/dessorção, viabilizando aplicação real.

A revisão de literatura e a análise bibliométrica na base de dados principal da *Web of Science* revelou que não há trabalhos publicados relacionados à adsorção em coluna de leito fixo do AOR. A equação de busca utilizada foi bem ampla, TS = ((fixed-bed column) AND (remazol golden yellow OR Reactive Orange)), justamente para que nenhum artigo de interesse fosse desprezado. Assim, o trabalho fornece informações inéditas sobre a temática que pode apresentar benefícios científicos, tecnológicos, econômicos e ambientais.

Por fim, essa dissertação ainda contempla o estudo do bioadsorvente para tratamento de um efluente têxtil, buscando assim uma aplicação real do bioadsorvente para o tratamento de resíduos líquidos resultantes de processos industriais, visando a remoção de cor do sistema na etapa de polimento.

## 4 OBJETIVOS

### 4.1 Objetivos gerais

O objetivo geral deste trabalho foi estudar a adsorção de um corante de amplo uso na indústria têxtil nacional, o Amarelo Ouro Remazol RNL, em bagaço de cana-de-açúcar quimicamente modificado com epícloridrina e trietilamina, a fim de buscar uma alternativa eficiente e sustentável para o tratamento de efluentes de indústrias têxteis.

### 4.2 Objetivos específicos

A fim de alcançar este objetivo geral, as seguintes etapas foram necessárias:

- Realizar a síntese e a caracterização química, estrutural e morfológica do material modificado quimicamente e do bagaço de cana de açúcar *in natura*;
- Avaliar a capacidade de adsorção do biomaterial sintetizado (BTEA) em função da dosagem, velocidade de agitação e pH e determinar os parâmetros de cinética, equilíbrio e termodinâmicos envolvidos na adsorção do corante AOR em batelada, investigando também a possibilidade de reutilização do BTEA;
- Aplicar o BTEA em processo de adsorção em contínuo, em coluna de adsorção de leito fixo, para remoção de AOR em soluções aquosas monocomponente;
- Aplicar o BTEA em sistemas de adsorção em batelada e em contínuo (coluna de leito fixo) para um efluente de indústria têxtil.

## 5 MATERIAL E MÉTODOS

### 5.1 Reagentes

O bagaço de cana-de-açúcar (BC) e o corante Amarelo Ouro Remazol (AOR) foram doados por um alambique de Conselheiro Lafaiete e uma indústria têxtil de Itabirito, respectivamente, ambas localizadas no Estado de Minas Gerais, Brasil.

Para a modificação química do BC, ensaios de adsorção e caracterização do efluente real foram utilizados os solventes e reagentes descritos a seguir, com respectivos fornecedores.

A epiclorigrina (EPI), a trietilamina (TEA) e a solução de carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (3,20 mmol  $\text{L}^{-1}$ )/bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$  (1,00 mmol  $\text{L}^{-1}$ )) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. A acetona ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ), *N,N*-dimetilformamida (DMF,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ ), éter dietílico ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ), dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), sulfato de prata ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ), sulfato ferroso amoniacal ( $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ) e ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) foram obtidos da Synth (Brasil). O etanol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ), cicloexano ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ), ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), hidróxido de sódio (NaOH) e o cloreto de sódio (NaCl) foram adquiridos da Neon (Brasil) e o cloreto de cálcio anidro ( $\text{CaCl}_2$ ) foi obtido da Alphatec (Brasil). Para filtração utilizou-se papel de filtro quantitativo faixa preta (JP-41, 12,5 cm de diâmetro, conteúdo de cinzas de 0,00009 g e gramatura de 80 g  $\text{cm}^2$ ) adquirido da JProLab (Brasil).

A água ultrapura ( $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ) utilizada no preparo de todas as soluções foi produzida por um sistema de ultrapurificação de água (Millipore, modelo Milli-Q Simplicity®).

### 5.2 Síntese do bagaço de cana modificado

#### 5.2.1 Preparação do bagaço de cana de açúcar

O bagaço de cana (BC) foi seco e moído em um moinho de facas (De Leo, modelo Willey). Após a moagem, o BC foi classificado granulometricamente com o auxílio de um agitador eletromagnético (Bertel, modelo 2713). A fração de 100 mesh (0,149 mm) foi selecionada, transferida para um béquer de 5 L e suspensa em água destilada sob agitação magnética a uma temperatura de 70°C por 1 h, com o objetivo de remover os compostos solúveis em água, como os açúcares residuais. Em seguida, o BC foi lavado com etanol 95% e seco em estufa à 90°C (FANEM, modelo 515 C).

Para a remoção dos extrativos e os compostos fenólicos (provenientes da degradação da lignina durante a moagem), utilizou-se um extrator Soxhlet, com uma mistura de cicloexano e

etanol, na proporção volumétrica de 1:1, por um período de 4 h. Em seguida, o material foi seco em estufa a 90°C e armazenado em dessecador a temperatura ambiente.

### **5.2.2 Preparo dos reagentes e vidrarias**

Para a se obter o maior rendimento possível na síntese proposta neste trabalho, os reagentes foram previamente purificados. Para isso, adicionou-se peneira molecular 3Å previamente ativada em mufla a 150°C por 2 h no solvente *N,N*-dimetilformamida (DMF) e realizou-se a purificação da trietilamina (TEA) por meio de um refluxo com micropérolas de hidróxido de sódio (NaOH) pelo período de 3 h e, em seguida, a TEA foi destilada por meio de destilação fracionada para ser utilizada posteriormente na síntese. O BC utilizado na modificação química foi lavado previamente com acetona em um sistema de filtração sob pressão reduzida e seco em estufa, com o objetivo de remover a umidade do mesmo. As vidrarias e demais materiais que foram utilizados na síntese, como balão bitubulado de fundo redondo, funil, condensador de bolas e barra magnética, também foram lavados com acetona, garantindo, dessa forma, que todo o sistema estivesse em meio anidro.

### **5.2.3 Modificação química do bagaço de cana-de-açúcar com epícloridrina e trietilamina**

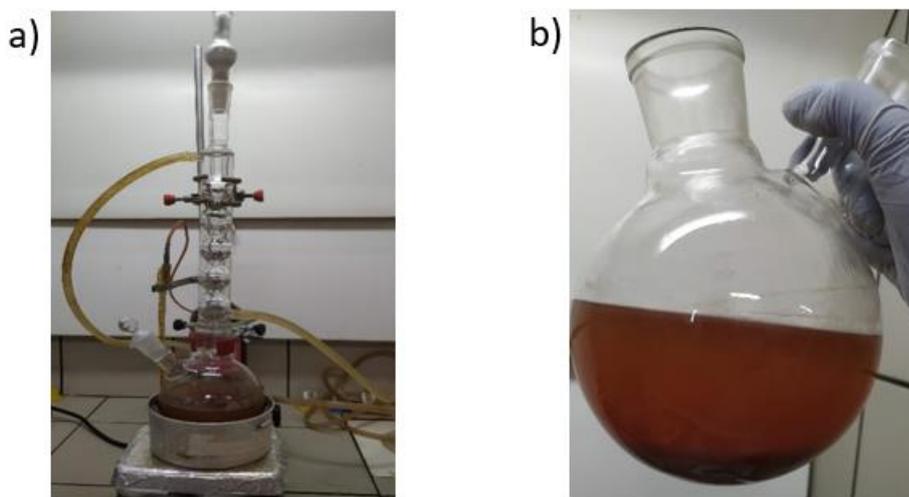
A síntese do bagaço de cana modificado quimicamente com EPI e TEA para produção do material denominado BTEA foi realizada conforme as condições ótimas determinadas pelos modelos de regressão construídos em cada etapa de otimização multivariada desenvolvido por [Maia<sup>174</sup>](#).

Primeiramente pesaram-se 10,50 g de BC em um balão bitubulado de fundo redondo de 1 L e, em seguida, adicionaram-se 211,0 mL de DMF anidra e 135,0 mL de EPI. Um condensador de bolas conectado a um bulbo contendo o agente secante cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>) em pó foi acoplado ao balão. O sistema foi mantido sob refluxo e com agitação magnética constante de 400 RPM por 30 min, em um banho de óleo de canola pré-aquecido a 100°C em chapa aquecedora com termostato (Corning®, modelo PC-420D).

Após o tempo pré-estabelecido, adicionaram-se 232,0 mL de TEA lentamente à suspensão por meio de um funil de adição com equalizador acoplado ao balão bitubulado, sendo que a suspensão mantida sob agitação constante de 500 RPM durante a adição e após a adição da TEA, por um período de 2 h, a uma temperatura de 100°C.

O sistema utilizado na síntese e o balão com o BTEA já sintetizado após as 2 h de reação são ilustrados nas Figuras 15a e 15b, respectivamente.

**Figura 15** - Sistema utilizado para a modificação química do BC (a) e balão de reação com BTEA logo após a síntese e antes da etapa de elaboração/purificação (b)



Fonte: Autoria própria

Por fim, o bagaço de cana modificado foi separado da suspensão por filtração sob pressão reduzida e lavado com água destilada, ácido clorídrico (HCl)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , água destilada novamente, etanol 95% e éter dietílico, visando remover os solventes e reagentes não consumidos na reação. O BTEA foi seco à temperatura de  $35^\circ\text{C}$  em uma estufa sob pressão reduzida (Marconi, modelo MA030/12) por 36 h e armazenado em um dessecador para evitar contato com a umidade do ar, para depois ser pesado para a determinação do ganho de massa por gravimetria.

Baseando-se nos princípios da economia circular e da Química verde, buscou-se utilizar, sempre que possível, reagentes provenientes de fontes sustentáveis, além de reduzir ou trocar os solventes por outras opções mais verdes, bem como minimizar a produção de resíduos.

Nesse sentido, a epiclorigrina pode ser produzida por base biológica a partir de glicerol renovável, principal subproduto da fabricação do biodiesel. A trietilamina pode ser sintetizada utilizando-se o bioetanol e a amônia, sendo ambos recursos renováveis. Outros solventes como a água, o etanol, a acetona, dentre outros, foram selecionados também com esse objetivo. A DMF utilizada na síntese não é considerada um solvente verde, possui efeito tóxico e é possivelmente carcinogênico para humanos, assim visando minimizar ao máximo seu uso e desenvolver um processo mais sustentável, é possível recuperá-la após a síntese do BTEA por meio de uma destilação fracionada, e assim reutilizá-la posteriormente. Também é possível recuperar o etanol e a acetona utilizados na lavagem das vidrarias e do BTEA por destilação.

Outra vantagem apresentada pela síntese é o curto tempo das reações para a produção do BTEA quando comparado ao tempo demandado para síntese de produtos similares realizada por outras técnicas, atendendo outro quesito da Química verde, da busca de eficiência de energia, diminuindo o impacto ambiental e econômico causado pelo consumo de energia em um processo químico.

### 5.3 Caracterização do BC e BTEA

A caracterização física, química e funcional do bioadsorvente envolve uma variedade de técnicas analíticas. O BC e o BTEA foram caracterizados por: ganho de massa, ponto de carga zero (PCZ), análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e cloro, espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR), análise térmica (TGA e DTG), área de superfície específica e distribuição de tamanho de poros (BET), difração de raios-X (DRX) e ressonância magnética nuclear (RMN) de carbono ( $^{13}\text{C}$ ) no estado sólido.

#### 5.3.1 Ganho de massa

O ganho de massa do BTEA foi determinado comparando-se a massa do bagaço de cana (BC) antes e após a modificação química (BTEA), conforme a [Equação \(34\)](#):

$$GM/(\%) = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100 \quad \text{Equação (34)}$$

Em que:

$GM$ : é a porcentagem de ganho de massa do material após modificação (%);

$m_i$ : é a massa inicial do BC (g);

$m_f$ : é a massa do BTEA (g).

#### 5.3.2 Análise elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio

A análise elementar foi utilizada para a determinação da composição química do BC e do BTEA, fornecendo o teor de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) contido na estrutura dos materiais. A técnica é baseada no método de Pregl-Dumas, em que as amostras são sujeitas à combustão em uma atmosfera de oxigênio puro, e os gases resultantes dessa combustão são quantificados em um detector TCD (detector de condutividade térmica).

As análises foram realizadas em duplicata, utilizando um analisador elementar CHN modelo 2400, Serie II da marca Perkin Elmer, localizado no Centro Analítico de Instrumentação do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP).

### 5.3.3 Análise elementar de cloro (Cl)

O teor de cloro foi determinado pelo método de Schöniger, que consiste na combustão das amostras orgânicas, possibilitando a quantificação por meio da volumetria de precipitação.<sup>252</sup>

Pesaram-se  $10,0 \pm 0,1$  mg do BTEA em um papel de filtro com baixo teor de cinzas, envolvendo a amostra, o qual foi suspenso em um frasco Erlenmeyer com 5,0 mL de água deionizada, 25 gotas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  35% ( $\text{m m}^{-1}$ ) e 25 gotas de solução de  $\text{NaOH}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Um fluxo de oxigênio ultrapuro passou pelo frasco Erlenmeyer e em seguida queimou-se a amostra no frasco selado. Os gases foram gradualmente absorvidos pela solução e após 24 h, tempo utilizado visando garantir a combustão completa e absorção total dos gases pela solução, o frasco foi aberto e lavado com 25,0 mL de etanol, em seguida adicionou-se uma gota de azul de bromofenol 0,1%, gotas de  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  suficientes para ajustar o pH para abaixo de 4,5 e 1,0 mL de solução de difenilcarbazona 0,1%, realizando-se, por fim, a titulação com  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ . A análise elementar de cloro foi realizada em duplicata pelo Centro Analítico de Instrumentação do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP).

### 5.3.4 Determinação da quantidade total de funções ácidas

A quantidade de funções ácidas (fenóis e ácidos carboxílicos) presente no bagaço de cana antes e após a modificação química foi determinada por retrotitulação ácido-base. Inicialmente pesou-se  $0,100 \pm 0,001$  g de BC e BTEA em frascos Erlenmeyer de 250 mL. Em seguida, transferiram-se 100,0 mL de solução padronizada de  $\text{NaOH}$  ( $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$ ) para os frascos Erlenmeyer. Os frascos foram então colocados em uma incubadora de agitação orbital (Marconi, modelo MA-830), em temperatura controlada de  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$  por 1 h a 130 RPM. Após o tempo pré-determinado, as suspensões foram separadas por filtração simples em papel filtro quantitativo JP-41 e alíquotas de 20,00 mL foram pipetadas em frascos Erlenmeyer de 125 mL. As alíquotas foram tituladas com solução padronizada de  $\text{HCl}$  ( $0,0132 \text{ mol L}^{-1}$ ) e o indicador de ponto de viragem utilizado foi a fenolftaleína. As determinações foram realizadas em triplicata para cada amostra. A quantidade de funções ácidas em cada material foi calculada pela [Equação \(35\)](#):

$$n_{\text{funções ácidas}}/(\text{mmol } g^{-1}) = \frac{(C_{\text{NaOH}}V_{\text{NaOH}}) - (5C_{\text{HCl}}V_{\text{HCl}})}{m_{\text{BTEA}}} \quad \text{Equação (35)}$$

Em que:

$C_{\text{NaOH}}$ : concentração da solução de NaOH ( $\text{mmol L}^{-1}$ );

$C_{\text{HCl}}$ : concentração da solução de HCl ( $\text{mmol L}^{-1}$ );

$V_{\text{NaOH}}$ : volume da solução de NaOH (L);

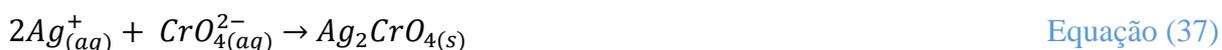
$V_{\text{HCl}}$ : volume da solução de HCl utilizado na titulação do excesso de NaOH não reagido (L);

$m_{\text{BTEA}}$ : massa de BTEA (g).

### 5.3.5 Determinação da quantidade de funções amônio quaternário

A volumetria de precipitação utilizando o Método de Mohr e a titulação condutimétrica de precipitação foram utilizadas para a obtenção da quantidade de cloro que se encontra na forma de contra íon cloreto do grupo amônio quaternário em BTEA. Para o método de Mohr pesou-se  $0,100 \pm 0,001$  g do BTEA em um frasco Erlenmeyer de 250 mL, colocando-o em contato com 100,0 mL de água deionizada, por 1 h em incubadora de agitação orbital (Marconi, modelo MA-830), em temperatura controlada de  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$  a 130 RPM. Em seguida, realizou-se a titulação da amostra com uma solução padronizada de nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ), em que foi utilizada solução de cromato de potássio ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) 5%  $\text{m v}^{-1}$  como indicador. Adicionou-se carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) para manter o pH da solução entre 6,50 e 10,50, faixa em que o método funciona de forma eficiente.

Essa titulação usa as diferenças de solubilidade do cloreto de prata ( $\text{AgCl}$ ) e do cromato de prata ( $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ) para determinação do ponto final da titulação.



O cloreto existente na amostra é consumido pelo  $\text{AgNO}_3$  formando o precipitado branco  $\text{AgCl}$ , que apresenta constante de equilíbrio para precipitação de  $K_{\text{ps}} = 1,8 \times 10^{-10}$ . Quando o cloreto não estiver mais presente no meio, o titulante reage com o  $\text{CrO}_4^{2-}$  (indicador), precipitando na forma de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , que apresenta  $K_{\text{ps}} = 1,1 \times 10^{-12}$ , um sal de coloração vermelho-tijolo, determinando o fim da titulação. Um experimento controle foi realizado empregando apenas água deionizada sem a presença de BTEA. A quantidade de cloro (contra íon cloreto) foi determinada pela [Equação \(38\)](#):

$$n_{\text{Cl}} / (\text{mmol g}^{-1}) = n_{\text{Ag}} = \frac{C_{\text{Ag}}(V_{\text{Ag}} - V_{\text{branco}})}{m_{\text{BTEA}}} \quad \text{Equação (38)}$$

Em que:

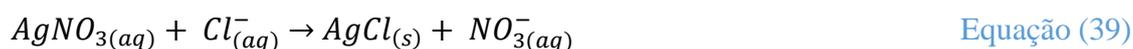
$C_{Ag}$ : concentração da solução de  $AgNO_3$  ( $mmol L^{-1}$ );

$V_{Ag}$ : volume da solução de  $AgNO_3$  (L);

$V_{branco}$ : volume da solução de  $AgNO_3$  utilizado na titulação da água deionizada (branco) (L);

$m_{BTEA}$ : massa de BTEA (g).

Em paralelo, uma titulação condutimétrica foi realizada, a qual se baseia nas variações da condutância devido às variações das concentrações espécies iônicas que participam da reação envolvida. Assim, a variação da condutividade do meio devido à reação entre o  $AgNO_3$  (titulante) e o titulado ( $Cl^-$ ) provoca uma alteração significativa na inclinação ou uma descontinuidade da curva para que o ponto de equivalência (PE) possa ser detectado. Uma vez que não há mais  $Cl^-$  no meio para reagir, o excesso de  $Ag^+$  e de  $NO_3^-$  faz com que a condutividade do meio aumente. O ponto de equivalência é apresentado na [Equação \(39\)](#):



O procedimento experimental realizado é descrito a seguir. Pesou-se  $0,100 \pm 0,001$  g de BTEA que foi colocado em contato com 300 mL de água deionizada. Utilizou-se uma cuba de vidro encamisada que era mantida em  $25,0 \pm 0,1^\circ C$  por um banho termostático com circulação de água em temperatura controlada. A cuba contendo a suspensão de BTEA foi colocada sob agitação magnética por 1 h antes do início do experimento, e mantida nessas condições durante toda a titulação. A amostra foi titulada com solução padronizada de  $AgNO_3$  ( $0,0056 mmol L^{-1}$ ) com incrementos de 0,50 mL inicialmente e de 0,20 mL próximo ao ponto de equivalência, utilizando-se uma bureta de 50,00 mL. Os volumes e os valores de condutividade, pH e potenciais foram registrados. Para corrigir a condutividade devido ao aumento do volume da suspensão pela adição do titulante, utilizou-se a [Equação \(40\)](#):

$$K_{corrigida} = K \frac{(V_i + V)}{V_i} \quad \text{Equação (40)}$$

Em que:

$K$  e  $K_{corrigida}$ : condutividade medida e corrigida, respectivamente ( $\mu S cm^{-1}$ );

$V_i$ : volume inicial do titulado (mL);

$V$ : volume da alíquota adicionada de titulante (mL).

A curva de titulação condutimétrica foi construída usando a condutividade corrigida em função do volume gasto do titulante  $AgNO_3$ . O gráfico corresponde a retas determinadas por

regressão linear com inclinações diferentes, que extrapoladas para o ponto de interseção fornecem o ponto de equivalência (PE) da titulação. Tem-se que após o PE, a condutividade aumentou invariavelmente. O teste de Critério de Informação de Akaike (AIC) foi utilizado na otimização para determinar as melhores retas para o gráfico e obtenção do volume no PE. A quantidade de cloro na forma de contra íons cloreto foi determinada pela [Equação \(41\)](#):

$$n_{Cl} / (\text{mmol } g^{-1}) = n_{Ag} = \frac{C_{Ag}(V_1 - V_{controle})}{m_{BTEA}} \quad \text{Equação (41)}$$

Em que:

$C_{Ag}$ : concentração da solução de  $\text{AgNO}_3$  ( $\text{mol L}^{-1}$ );

$V_1$ : volume da solução de  $\text{AgNO}_3$  no PE obtido pelo ponto de interseção da extrapolação das retas (L);

$V_{controle}$ : volume da solução de  $\text{AgNO}_3$  utilizado na titulação da água deionizada (experimento controle) (L);

$m_{BTEA}$ : massa de BTEA (g).

### 5.3.6 Difração de raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X foi utilizada para determinar o grau de cristalinidade do BC e do BTEA. As análises foram realizadas utilizando um difratômetro Rigaku, modelo MiniFlex 600, equipado com goniômetro do tipo  $\theta:2\theta$  baseado na geometria de Bragg-Brentano, com fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), operando a uma voltagem de 30 KeV e corrente de 15 mA. Os difratogramas foram obtidos com uma varredura de 4 a  $70^\circ$  e velocidade de varredura de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ . Os perfis dos picos foram integrados usando-se o programa computacional OriginPro<sup>TM</sup> (OriginLab, versão 2018).

O grau de cristalinidade ( $X_C$ ) é um parâmetro comumente utilizado para quantificar a quantidade de celulose cristalina presente em materiais lignocelulósicos e geralmente é aplicado para avaliar mudanças estruturais após pré-tratamentos ou modificações químicas, como a utilizada no presente estudo.<sup>253</sup>

Com o intuito de calcular o valor de  $X_C$  dos materiais a partir dos dados de DRX, utilizou-se a relação entre as áreas dos picos cristalinos característicos da celulose I, cujos principais sinais de difração em  $2\theta$  foram identificados em aproximadamente  $15,3^\circ$ ,  $16,7^\circ$ ,  $23,0^\circ$  e  $34,4^\circ$ , correspondentes aos planos de difração 101,  $\overline{101}$ , 002 e 040, respectivamente, e a fração amorfa.<sup>254</sup> O valor de  $X_C$  foi calculado por meio da [Equação \(42\)](#):

$$X_C = \left( \frac{A_{Cr}}{A_{Cr} + A_{Am}} \right) \times 100$$

Equação (42)

Em que:

$X_C$  = grau de cristalinidade (%);

$A_{Cr}$  = soma das áreas gaussianas integradas correspondentes aos picos cristalinos;

$A_{Am}$  = área gaussiana integrada correspondente a região amorfa;

### 5.3.7 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier foi empregada para estudar as estruturas químicas do BC, BTEA, BTEA com AOR adsorvido no início, aclave e patamar da isoterma e BTEA após dessorção do AOR no último ciclo da coluna de leito-fixo. O equipamento utilizado foi o espectrômetro de infravermelho ABB Bomen, modelo MB 3000 (Quebec, Canada), localizado no Laboratório de Espectroscopia no Infravermelho do Departamento de Química – UFOP. As amostras de BC, BTEA, BTEA após dessorção do corante AOR e o KBr (grau espectroscópico) foram secas e pesadas em uma proporção 2% ( $\text{m m}^{-1}$ ). Em seguida, a mistura foi macerada, homogeneizada e prensada em uma prensa hidráulica (Pike Technologies, modelo 181-1110) na forma de pastilha de 13 mm com seis toneladas de pressão durante aproximadamente um minuto. As amostras do BTEA, BTEA com AOR adsorvido no início, aclave e da isoterma foram analisadas no modo ATR. Todos os materiais foram analisados no modo transmitância, na resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , com 32 varreduras na faixa espectral de 400 a  $4000 \text{ cm}^{-1}$ .

### 5.3.8 Ressonância Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ no estado sólido (RMN $^{13}\text{C}$ )

A técnica de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  tem sido utilizada principalmente na avaliação qualitativa e semiquantitativa de amostras, sendo considerada uma potente técnica na estimativa da quantidade relativa de grupos orgânicos funcionais, como estruturas alifáticas, aromáticas, fenólicas e carboxílicas presentes no material analisado.

As análises de RMN  $^{13}\text{C}$  no estado sólido foram realizadas para o BC e o BTEA. Os espectros foram obtidos em um equipamento da Bruker, modelo Avance 400, operado em uma frequência de 100,5 MHz para  $^{13}\text{C}$ , localizado no Instituto de Física da Universidade de São Paulo (USP).

### 5.3.9 Área de superfície específica e distribuição de tamanho de poros

As análises de área superficial do BC e BTEA foram realizadas em um equipamento da marca Quantachrome®, modelo Nova Station, localizado no Departamento de Química, da Universidade Federal de Viçosa. Para a caracterização, 0,33 g das amostras foram degaseificadas a 70°C durante 4 h antes da medição. O método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) foi utilizado para determinar área de superfície específica, enquanto o diâmetro médio dos poros, o volume dos poros e o diâmetro máximo dos poros foi determinado pelo método de Barrett, Joyner e Halenda (BJH). A classificação dos poros foi feita de acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) (Tabela 9).

**Tabela 9** - Classificação dos poros de acordo com seu tamanho segundo a IUPAC.<sup>255</sup>

<b>Classificação</b>	<b>Tamanho do poro</b>
Microporos	Poros < 20 Å de diâmetro
Mesoporos	Poros com diâmetro entre 20 e 500 Å
Macroporos	Poros > 500 Å de diâmetro

Fonte: Liu<sup>255</sup>

### 5.3.10 Mecânica quântica molecular

A relação entre propriedades macroscópicas da matéria e a natureza microscópica do movimento atômico-molecular é uma questão importante principalmente em sistemas de adsorção, ajudando na compreensão dos fenômenos que ocorrem entre adsorvato e adsorvente. Assim, a mecânica molecular foi utilizada para obter informações estruturais do corante Amarelo Ouro Remazol. O UFF (Universal Force Field) foi utilizado para estimar a geometria da molécula, sendo este um campo de força universal que pretende descrever a maior parte das ligações químicas, de forma a se obter geometrias mais próximas às dos sistemas reais. O programa computacional Avogadro (SourceForge, versão 1.2.0) foi a ferramenta usada para a construção, edição, visualização e análise dos dados moleculares e químicos do corante AOR.

### 5.3.11 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica de análise térmica na qual a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. A curva resultante fornece informações quanto à estabilidade térmica da amostra inicial e de algum produto intermediário que possa ser formado. A DTG, derivada da análise termogravimétrica,

fornece a derivada da mudança de massa em função da temperatura. Assim, a definição de picos e vales na curva de DTG é utilizada para determinar as etapas de decomposição do material em questão.

As análises de TGA/DTG do BC e do BTEA foram realizadas em um analisador termogravimétrico (TA Instruments, modelo TGA-Q500), localizado no Centro Analítico de Instrumentação do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP).

As amostras foram aquecidas de 25°C a 800°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup> sob atmosfera oxidante de ar sintético.

### 5.3.12 Determinação do ponto de carga zero (PCZ)

O ponto de carga zero (PCZ) é o valor de pH em que a carga líquida total da fase sólida é nula.<sup>256</sup> Uma das formas de determiná-lo baseia-se no método de adição de sólidos, proposto por [Balistrieri e colaboradores](#)<sup>257</sup>. O método consiste em usar uma solução de NaCl (0,1 mol L<sup>-1</sup>) como eletrólito de fundo, ajustada em diferentes valores de pH (de 1,00 a 10,00) por meio da adição de gotas de soluções de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> ou NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Em frascos Erlenmeyer de 125 mL pesaram-se 50,0 ± 0,1 mg do bioadsorvente BTEA e, em seguida, uma alíquota de 50 mL de cada solução de NaCl com pH ajustado foi pipetada para os frascos, os quais foram transferidos para uma incubadora de agitação orbital (Tecnal, modelo TE-424), sendo mantidos sob agitação constante de 200 RPM por um período de 48 h, em temperatura controlada de 25,0 ± 0,1°C. Após 48 h, o pH final (de equilíbrio) de cada solução foi aferido utilizando um pHmetro digital (Hanna Instruments, modelo HI 223), obtendo-se os valores de ΔpH a partir da diferença entre os valores de pH<sub>i</sub> e pH<sub>f</sub> de cada amostra. O valor de pH<sub>PCZ</sub> foi determinado pelo ponto de interseção da curva com a abscissa (ΔpH = 0) no gráfico de ΔpH versus pH<sub>i</sub>.

## 5.4 Estudos de adsorção

Os estudos de adsorção empregando o BTEA foram realizados inicialmente em batelada para avaliar o desempenho e obter as propriedades do sistema de adsorção BTEA-AOR. Todos os ensaios foram em sistemas aquosos monocomponente constituídos de solução de AOR, com exceção do ensaio competitivo.

Os estudos em batelada foram realizados em uma incubadora de agitação orbital (Tecnal, modelo TE-424), em temperatura controlada de 25,0 ± 0,1°C, em duplicata. O adsorvente foi pesado em uma balança analítica (Shimadzu, modelo Libror AEG-45SM), em

frascos de vidro cilíndricos (1,8 mm de altura × 2,2 mm de diâmetro), que foram adicionados em frascos Erlenmeyer de 250 mL, que já continham 100,0 mL da solução de corante previamente pipetada e termostatizada a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ . A temperatura de  $25^\circ\text{C}$  foi selecionada com o intuito de empregar os conceitos da economia circular e química verde, que busca utilizar condições mais brandas de aquecimento, que no caso empregando a temperatura ambiente. Conforme já mencionado, busca-se diminuir o impacto ambiental e econômico causado pela geração de energia em um processo.

Após o tempo definido de adsorção, os frascos Erlenmeyer foram retirados da incubadora e mantidos em repouso para separação das fases sólida e líquida, sendo coletada somente a solução de AOR sobrenadante para determinação da concentração de AOR.

A quantificação do corante AOR foi realizada em um espectrofotômetro UV-VIS (Biospectro, modelo SP-220). As leituras das absorvâncias foram feitas no comprimento de onda de máxima absorção do AOR, em 411 nm, valor esse determinado previamente por uma varredura espectral de 350 a 800 nm. A curva analítica foi realizada em sete níveis de concentração de AOR: 1,0; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 e 50,0  $\text{mg L}^{-1}$ , diluída em água ultrapura.

As soluções de corante foram sempre preparadas no dia do experimento, evitando assim a degradação do AOR, e feitas com água ultrapura em pH ajustado com soluções de HCl ( $0,1\text{mol L}^{-1}$ ) ou NaOH ( $0,1\text{mol L}^{-1}$ ), medidas em um medidor de potencial hidrogeniônico (Hanna Instruments, modelo HI 223).

A capacidade de adsorção ( $q_e$ ) do BTEA foi calculada pela [Equação \(43\)](#):

$$q_e = (C_i - C_e) \frac{V}{m} \quad \text{Equação (43)}$$

Em que:

$C_i$ : concentração inicial ( $\text{mmol L}^{-1}$ );

$C_e$ : concentração de equilíbrio após a adsorção ( $\text{mmol L}^{-1}$ );

$V$ : volume da solução (L);

$m$ : massa do adsorvente BTEA (g).

A adsorção foi avaliada em função da dosagem de adsorvente, velocidade de agitação, pH da solução, tempo, concentração inicial de corante e capacidade de reuso (dessorção e re-adsorção). De posse dos dados obtidos em batelada, foi feito o planejamento e estudo em coluna de leito fixo.

#### 5.4.1 Estudo exploratório de adsorção

Inicialmente foi realizado um estudo exploratório de adsorção de AOR em bagaço de cana *in natura* (BC) e em BTEA, para verificar a aplicabilidade do novo material sintetizado e justificar a necessidade de modificação química no bagaço de cana para remoção do corante, uma vez que, caso o BC já adsorvesse naturalmente o AOR, a alteração da superfície do bagaço de cana com a inserção de novos grupos funcionais seria dispensável.

Para isso, utilizou-se  $20,0 \pm 0,1$  mg do BC ou do BTEA e realizou-se o ensaio em triplicata, com uma solução de  $0,58 \text{ mmol L}^{-1}$  ( $300,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) de AOR e um tempo de contato de 24 h, sob agitação de 130 RPM, sendo as demais condições e procedimentos utilizados descritos na [Seção 5.4](#).

#### 5.4.2 Estudo de adsorção em função da dosagem de BTEA

A influência da dosagem do adsorvente BTEA sobre o processo de adsorção do corante AOR foi avaliada. Massas de 10,0, 20,0, 30,0, 40,0, 50,0, 60,0 e 70,0 mg de BTEA foram pesadas e utilizou-se uma solução de corante de concentração de  $0,58 \text{ mmol L}^{-1}$  em pH 7,00, sendo o tempo de contato entre o corante e o BTEA de 24 h. Os demais procedimentos foram realizados como mencionado na [Seção 5.4](#).

A capacidade de adsorção do BC ou do BTEA foi obtida pela [Equação \(43\)](#) e porcentagem de remoção foi calculada utilizando a [Equação \(4\)](#):

$$R/\% = \left( \frac{C_i - C_e}{C_i} \right) 100 \quad \text{Equação (44)}$$

Em que:

$C_i$ : concentração inicial de AOR ( $\text{mmol L}^{-1}$ );

$C_e$ : concentração de AOR no equilíbrio ( $\text{mmol L}^{-1}$ ).

#### 5.4.3 Estudo de adsorção em função da velocidade de agitação

Estudou-se a influência da velocidade de agitação na adsorção do AOR em BTEA em cinco diferentes valores, 50, 100, 130, 150 e 200 RPM. Os experimentos foram realizados utilizando-se  $20,0 \pm 0,1$  mg do adsorvente, massa esta definida de acordo com os resultados obtidos no ensaio de dosagem de BTEA, solução de  $300 \text{ mg L}^{-1}$  ( $0,58 \text{ mmol L}^{-1}$ ) de AOR em pH 7,00, por um tempo de 24 h. O restante da metodologia está descrito na [Seção 5.4](#).

#### 5.4.4 Estudo de adsorção em função do pH da solução

Os ensaios realizados para avaliar a capacidade de adsorção em função do pH da solução foram feitos utilizando-se soluções de concentração de  $0,58 \text{ mmol L}^{-1}$  de AOR ajustadas em diferentes valores de pH, sendo: 2,00; 3,00; 4,00; 5,00; 6,00; 7,00; 8,00; 9,00 e 10,00. Utilizou-se o tempo de contato entre o corante e o BTEA de 24 h.

As condições experimentais estão descritas [Seção 5.4](#), sendo que foi utilizada a melhor dosagem ( $0,2 \text{ g L}^{-1}$ ) e velocidade de agitação (50 RPM), ambos determinados de acordo com os experimentos descritos nas [Seções 5.4.2 e 5.4.3](#), respectivamente.

#### 5.4.5 Cinética de adsorção

Os modelos de cinética são utilizados para avaliar como o processo de adsorção ocorre ao longo do tempo, sendo este estudo fundamental para o dimensionamento ideal da coluna de leito fixo, bem como a vazão de alimentação da mesma.

O experimento de adsorção em função do tempo de contato foi conduzido em pH 7,00, utilizando uma massa de  $20,0 \pm 0,1 \text{ mg}$  de BTEA e velocidade de agitação de 50 RPM, valores estes definidos pelos resultados obtidos nos experimentos descritos nas [Seções 5.4.4, 5.4.2 e 5.4.3](#), respectivamente, e a concentração da solução de AOR foi de  $0,58 \text{ mmol L}^{-1}$ . Os tempos de contato utilizados no estudo foram 10, 17, 25, 35, 40, 55, 70, 90, 120, 150, 180, 240, 300, 360, 540, 720, 840, 960, 1080, 1200, 1300 e 1440 min. Os demais procedimentos foram realizados conforme descrito na [Seção 5.4](#).

O tempo de equilíbrio foi determinado por meio da análise gráfica. Os dados de cinética obtidos foram ajustados utilizando-se os modelos de pseudo primeira ordem (PPO), pseudo segunda ordem (PSO), difusão intrapartícula (Weber e Morris) e Boyd.<sup>192,195,196,202</sup> Para determinar os parâmetros cinéticos, os dados experimentais foram modelados por meio de análise de regressão não linear. O uso da metodologia de linearização em modelos de adsorção pode implicar em erro na estimativa dos parâmetros e, portanto, devido a isso optou-se pela sua forma não linear.<sup>258</sup> Utilizou-se o programa computacional OriginPro® (OriginLab, versão 2018), com o algoritmo de interação Levenberg-Marquardt e o método de peso para o tratamento estatístico, que é usado com o intuito de minimizar o valor do chi-quadrado ( $\chi^2$ ) para se obter o melhor ajuste. O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e chi-quadrado reduzido ( $\chi^2_{\text{red}}$ ) foram usados para medir a qualidade da análise por regressão não linear e definir o melhor modelo que descreve a cinética de adsorção de AOR em BTEA.<sup>259,260</sup>

### 5.4.6 Isoterma de adsorção

Para o estudo da adsorção de AOR em BTEA em função da concentração inicial, a razão adsorvato/adsorvente foi alterada progressivamente, mantendo-se constante a massa do adsorvente (20 mg, [Seção 5.4.2](#)), por meio do aumento da concentração do adsorvato na solução.

No experimento foram preparadas soluções de AOR de 0,01; 0,03; 0,05; 0,08; 0,10; 0,13; 0,18; 0,21; 0,26; 0,36; 0,46; 0,54; 0,64; 0,72; 0,80; 0,90; 1,03; 1,16; 1,21 e 1,29 mmol L<sup>-1</sup>. Para obtenção das diversas concentrações, as soluções foram preparadas utilizando duas buretas de 100,00 mL, uma para adicionar corante concentrado e outra para adicionar água de pH 7 (valor de pH definido de acordo com os resultados dos experimentos descritos na [Seção 5.4.4](#)). A velocidade de agitação adotada foi de 50 RPM e o tempo de equilíbrio foi de 12 h, valores estes definidos pelos resultados obtidos nas [Seções 5.4.3 e 5.4.5](#), respectivamente. As demais condições experimentais utilizadas estão descritas na [Seção 5.4](#).

As isotermas de adsorção de AOR em BTEA foram ajustadas empregando-se os modelos de Langmuir, Sips, Redlich-Peterson (R-P) e Dubinin-Radushkevich (D-R).<sup>212,215,220,224,226</sup> As modelagens foram realizadas utilizando o programa computacional OriginPro<sup>®</sup> (OriginLab, versão 2018), em que foi empregado o algoritmo de interação Levenberg-Marquardt para o ajuste e minimização do valor do chi-quadrado ( $\chi^2$ ). Não foi realizada a regressão linear para evitar que a linearização das equações gerasse propagação de erros.<sup>258</sup> O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e chi-quadrado reduzido ( $\chi^2_{\text{red}}$ ) foram usados para medir a qualidade da análise por regressão não linear e definir o melhor modelo que descreve o processo de adsorção de AOR em BTEA.<sup>258,261</sup>

### 5.4.7 Estudo de regeneração e reuso do BTEA

#### 5.4.7.1 Carregamento do BTEA com corante

Para o estudo da regeneração e reuso do BTEA foi realizado primeiramente um ensaio de adsorção utilizando uma condição do patamar da isoterma de adsorção, em que a concentração inicial de AOR foi de 1,63 mmol L<sup>-1</sup> (845,0 mg L<sup>-1</sup>) em pH 7,00, adotando-se 60 mg de adsorvente, velocidade de agitação de 50 RPM e tempo de equilíbrio de 14 h. A razão adsorvato/adsorvente foi mantida proporcionalmente em relação ao aumento da massa de BTEA. O corante presente no sobrenadante de cada frasco Erlenmeyer foi quantificado, conforme descrito na [Seção 5.4](#), e a quantidade adsorvida foi determinada. Em seguida,

filtraram-se as amostras, para separação do adsorvente, que foi tratado para os estudos posteriores de dessorção e re-adsorção.

O tratamento do BTEA para reuso foi feito por várias lavagens com água deionizada, utilizando filtração simples (papel de filtro JP-41). Alíquotas do filtrado foram recolhidas periodicamente e analisadas por espectrofotometria na região do UV-VIS até que não houvesse mais AOR na solução final. Em seguida, o material foi seco em estufa sob pressão reduzida a  $35,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$  por aproximadamente dois dias.

#### 5.4.7.2 Agentes de dessorção

Realizaram-se estudos de dessorção do BTEA carregado com AOR, em que foram testados quatro agentes de dessorção, sendo dois ácidos ( $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$ ), uma base ( $\text{NaOH}$ ) e um sal ( $\text{NaCl}$ ), em três concentrações diferentes (0,1; 0,01 e 0,001 mol  $\text{L}^{-1}$ ), para verificar o comportamento da dessorção do AOR de BTEA em diversos meios. Também foi realizado um ensaio com água destilada, sem a adição de agente de dessorção, como experimento controle.

Para realização dos experimentos mediram-se massas de  $20,0 \pm 0,1$  mg do BTEA carregado com AOR, as quais foram transferidas para frascos Erlenmeyer de 50 mL que continham 20,0 mL de solução aquosa de cada agente de dessorção, já termostatizados a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ . O ensaio foi mantido sob agitação de 50 RPM por 6 h. Os demais procedimentos experimentais para quantificação do experimento foram realizados conforme descrito na [Seção 5.4](#).

A eficiência de dessorção foi calculada pela [Equação \(45\)](#).

$$E_{des}/(\%) = \left( \frac{C_e V}{Q_{T,max} m'_{BTEA}} \right) 100 \quad \text{Equação (45)}$$

Em que:

$E_{des}$ : eficiência de dessorção (%);

$C_e$ : concentração de AOR no equilíbrio na solução de dessorção ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$V$ : volume da solução de dessorção (L);

$Q_{T,max}$ : capacidade máxima de adsorção obtida no carregamento de BTEA com AOR ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$m'_{BTEA}$ : quantidade de BTEA contida na massa de material carregado ( $\text{BTEA} + \text{AOR} = m_{\text{BTEA}+\text{AOR}}$ ) utilizada no estudo de dessorção (g).

A massa de BTEA no material carregado com AOR,  $m'_{BTEA}$ , pode ser calculada utilizando a [Equação \(46\)](#):

$$m'_{BTEA}/(g) = \frac{m_{BTEA+AOR}}{\left(\frac{Q_{T,max}}{1000}\right)+1} \quad \text{Equação (46)}$$

Analisaram-se os resultados obtidos pelos diversos agentes de dessorção nas três concentrações e aquele que apresentou a maior eficiência de dessorção foi selecionado para o estudo da cinética de dessorção.

#### 5.4.7.3 Cinética de dessorção

O ensaio de cinética de dessorção foi realizado adicionando-se  $20,0 \pm 0,1$  mg de BTEA carregado com AOR em frascos Erlenmeyer contendo 100,0 mL de solução de  $\text{HNO}_3$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), agente de dessorção selecionado por ter apresentado os melhores resultados de eficiência de dessorção, conforme descrito na [Seção 5.4.7.2](#).

As soluções foram mantidas sob agitação de 50 RPM, em temperatura de  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$  por diferentes intervalos de tempo, 0,5, 1, 3, 6, 12, 24 e 48 h. A quantificação do AOR foi realizada conforme descrito na [Seção 5.4](#).

Após a quantificação das amostras no espectrofotômetro de UV-VIS o adsorvente foi separado da solução de dessorção por filtração simples em papel de filtro quantitativo JP-41 e realizaram-se lavagens com água deionizada para remoção do  $\text{HNO}_3$  que ainda estivesse presente na superfície do BTEA. Em seguida, o material foi seco em estufa sob pressão reduzida a  $35,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$  por aproximadamente dois dias.

#### 5.4.7.4 Re-adsorção

Para avaliar a capacidade de reuso do BTEA, um novo processo de adsorção foi feito reutilizando o adsorvente do ensaio de dessorção. Após ser lavado e secado em estufa, mediram-se  $20,0 \pm 0,1$  mg do BTEA dessorvido e, em seguida, as massas foram transferidas para frascos Erlenmeyer contendo 100,0 mL de solução com concentração de  $0,54 \text{ mmol L}^{-1}$  ( $281,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) de AOR (relativa à concentração inicial e sua respectiva concentração de equilíbrio do patamar da isoterma de adsorção), em pH 7,00. As demais condições e procedimentos utilizados foram iguais às do ensaio de carregamento do BTEA com AOR ([Seção 5.4.7.1](#)).

A eficiência da re-adsorção foi obtida pela [Equação \(47\)](#):

$$E_{re-ads}/(\%) = \left(\frac{Q_{e,re-ads}}{Q_{T,max}}\right) 100 \quad \text{Equação (47)}$$

Em que:

$Q_{T,max}$ : capacidade máxima de adsorção obtida no carregamento de BTEA com AOR, antes do ensaio de dessorção ( $mg\ g^{-1}$ );

$Q_{e,red-ads}$ : capacidade de adsorção do BTEA após o processo de dessorção ( $mg\ g^{-1}$ ).

O valor de  $Q_{e,red-ads}$  foi calculado pela [Equação \(48\)](#):

$$Q_{e,red-ads}/(mg\ g^{-1}) = \left( \frac{w'_A + w''_A}{m_{BTEA}} \right) \quad \text{Equação (48)}$$

Em que:

$w'_A$ : massa de AOR não dessorvida de BTEA após a dessorção (g);

$w''_A$ : massa de AOR adsorvida em BTEA após a re-adsorção (g).

Para o cálculo dos valores de  $w'_A$  e  $w''_A$  utilizou-se as [Equações \(49\) e \(50\)](#):

$$w'_A = \left[ (m_{BTEA+AOR} - m'_{BTEA}) \left( 1 - \frac{E_{des}}{100} \right) \right] 1000 \quad \text{Equação (49)}$$

$$w''_A = (C_i - C_e) V \quad \text{Equação (50)}$$

#### 5.4.8 Estudo de adsorção competitiva

Avaliou-se a adsorção do AOR em BTEA em um meio competitivo com soluções compostas pelo corante (AOR) e sulfato ( $SO_4^{2-}$ ), preparadas a partir do sulfato de sódio ( $Na_2SO_4$ ) para verificar o comportamento e eficiência do adsorvente em uma mistura.

Neste estudo utilizaram-se três proporções de AOR e  $Na_2SO_4$ , sendo elas 75% e 25%, 25% e 75%, e 50% e 50% e, além disso, foi feito também um ensaio somente com AOR para comparação.

Os cálculos foram realizados de forma que o corante AOR estivesse sempre em concentração inicial equivalente àquela do patamar da isoterma de adsorção. Desta forma, 100% de AOR equivaliu a 2,00 mmol do corante, 75% 1,50 mmol, 50% 1,00 mmol e 25% 0,50 mmol e, conseqüentemente, a mesma quantidade de matéria foi utilizada para o sal ( $Na_2SO_4$ ) de acordo com a proporção da solução aquosa preparada.

O procedimento experimental foi o mesmo adotado nos demais ensaios de adsorção, conforme descrito na [Seção 5.4](#), entretanto adicionando-se também em cada frasco Erlenmeyer a massa de  $Na_2SO_4$  equivalente às proporções citadas. As demais condições utilizadas foram  $20,0 \pm 0,1$  mg de BTEA, pH 7,00, velocidade de agitação de 50 RPM e tempo de contato entre o adsorvente e adsorvatos de 14 h, sendo que cada experimento foi realizado em triplicata.

#### 5.4.9 Adsorção em coluna de leito fixo

Os estudos de adsorção em coluna de leito fixo foram feitos com base nos procedimentos descritos e desenvolvidos por [Xavier<sup>232</sup>](#). Uma coluna de vidro encamisada com dimensões de 1,0 cm de diâmetro interno e 10,0 cm de altura foi empacotada com 500 mg de BTEA, gerando uma altura de leito de 2,2 cm. Os espaços onde não havia adsorvente foram com preenchidos com esferas e lã de vidro. Uma foto da coluna empacotada utilizada nos estudos é mostrada na [Figura 16](#).

Uma solução de AOR de concentração inicial suficiente para saturar a coluna ( $198 \text{ mg L}^{-1}$  ou  $0,350 \text{ mmol L}^{-1}$ ) foi percolada no leito por meio de um fluxo ascendente com o auxílio de uma bomba peristáltica, na vazão de  $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ , por um período de 810 min, tempo esse o suficiente para atingir o ponto de ruptura. Para o controle da temperatura da solução de corante e da coluna de leito fixo foi utilizado um banho termostático com recirculação de água (Marconi, modelo MA470), a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ . As condições experimentais do ensaio de adsorção em coluna de leito fixo foram definidas com bases nos experimentos de cinética e equilíbrio (isoterma) em batelada.

**Figura 16** - Coluna empacotada com BTEA para estudos de adsorção em coluna de leito fixo



**Fonte:** Autoria própria

A coleta das amostras efluentes à coluna foi feita nos seguintes intervalos de tempo: 40 min nos primeiros 240 min, 25 min no período de 240 a 540 min e 30 min no período de 540 a 810 min. A concentração de AOR nas soluções foi determinada por espectrofotometria na região do UV-VIS e a quantidade do corante adsorvido na coluna foi calculada por meio da integração da área sob a curva de ruptura. A capacidade de adsorção do corante em estudo na coluna de leito fixo foi calculada usando a [Equação \(51\)](#):

$$q_e = \frac{C_i V}{1000 m_{BTEA}} \int_0^t \left(1 - \frac{C_t}{C_i}\right) dt \quad \text{Equação (51)}$$

Em que:

$C_i$ : concentração inicial do AOR na solução afluyente à coluna ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$C_t$ : concentração do AOR na solução efluente ( $\text{mg L}^{-1}$ ) à coluna no tempo  $t$  (min);

$m_{BTEA}$ : massa do BTEA empacotado na coluna (g);

$V$ : vazão volumétrica da fase fluida ( $\text{mL min}^{-1}$ ).

A determinação do valor de  $Q_{\max}$  para o BTEA foi feita considerando-se o tempo demandado para saturar a coluna ( $t_s$ ), ou seja, quando  $C_t/C_i$  for igual a 1.

Após operar a coluna de leito fixo por 810 min, a solução de AOR foi substituída por água ultrapura, com o intuito de lavar a coluna removendo o corante não adsorvido pelo BTEA. Alíquotas do efluente à coluna foram recolhidas periodicamente e analisadas por espectrofotometria na região do UV-VIS até que não houvesse mais AOR na solução final.

Depois de verificar a ausência de AOR no efluente, a água ultrapura foi substituída pela solução dessorvente de  $\text{HNO}_3$ , de concentração  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , condição essa estabelecida pelo estudo em batelada de reuso do BTEA. A vazão utilizada foi de  $10 \text{ mL min}^{-1}$  e a temperatura foi regulada em  $25^\circ\text{C}$  pelo banho termostático, por um período de 240 min. Os tempos de coleta do efluente foram 5 min nos primeiros 30 min, 10 min até atingir 60 min, e 15 min no restante de tempo até completar os 240 min de operação, conforme planejado, e a concentração de AOR na solução efluente à coluna determinada por espectrofotometria na região do UV-VIS.

Após a dessorção, a coluna de leito fixo foi novamente lavada com água ultrapura até que o pH do efluente à coluna atingisse o mesmo pH da água afluyente, visando remover todo o  $\text{HNO}_3$  residual.

Para o cálculo da quantidade de AOR dessorvido da coluna de leito fixo foi feito um gráfico  $C_A$  contra o tempo de coleta, em que a área sob a curva de dessorção multiplicada pela vazão forneceu a quantidade de AOR dessorvido. O cálculo da eficiência de dessorção foi feito usando a [Equação \(52\)](#):

$$E_{des}/(\%) = \left(\frac{q_{A,des}}{q_{A,ts}}\right) 100 \quad \text{Equação (52)}$$

Em que:

$q_{A,des}$ : quantidade de AOR dessorvido da coluna de leito fixo (mg);

$q_{A,ts}$ : quantidade de AOR retido na coluna no tempo de saturação ( $t_s$ ) ( $C_t/C_0 = 1$ ) (mg).

Para obtenção do valor da quantidade de corante que ficou retido na coluna no tempo de saturação utilizou-se a [Equação \(53\)](#).

$$Q_{max} = q_{A,ts} m_{BTEA} \quad \text{Equação (53)}$$

Os procedimentos de adsorção/dessorção do AOR em coluna de leito fixo anteriormente descritos foram realizados por três vezes, concluindo assim três ciclos completos e sucessivos de adsorção/dessorção.

Para a obtenção da eficiência de re-adsorção, utilizou-se o primeiro ciclo como referência para a capacidade máxima de adsorção do BTEA, a qual foi calculada pela [Equação \(47\)](#).

A zona de transferência de massa (*ZTM*) foi calculada utilizando a [Equação \(54\)](#):

$$ZTM/(cm) = \left(1 - \frac{t_r}{t_e}\right) Z \quad \text{Equação (54)}$$

Em que:

*ZTM*: zona de transferência de massa (cm);

$t_r$ : tempo de ruptura;

$t_e$ : tempo de exaustão;

Z: altura do leito.

Os dados obtidos nos ciclos de adsorção/dessorção em coluna de leito fixo foram modelados no programa computacional MatLab® (MathWorks, versão 2014), no qual foi utilizada a função algoritmo genético (ga), para convergência (solução de mínimo global) e otimização dos dados.

#### **5.4.10 Calorimetria de titulação isotérmica (ITC)**

Os efeitos térmicos resultantes da interação entre AOR e o BTEA foram acompanhados via titulação calorimétrica isotérmica, cujas medidas foram realizadas em um nanocalorímetro de titulação isotérmica, (TA Instruments, modelo TAM III), controlado pelo programa computacional *TAe Assistant*™. Os experimentos foram realizados em duplicata e em temperatura controlada de  $25,0000 \pm 0,0001^\circ\text{C}$ . Utilizaram-se duas celas de reação, uma de amostra e a outra de referência, de aço inoxidável de volume total igual a 4,00 mL. Em cada

ensaio de titulação foi adicionado 5,00 mg de BTEA e 2,70 mL do solvente (água em pH 7,00) à cela de amostra. A cela de referência foi preenchida apenas com o solvente.

O titulante foi uma solução de AOR com concentração 9,00 g L<sup>-1</sup> em pH 7,00, que foi preparada com o mesmo solvente utilizado para preencher a cela de referência. Antes dos ensaios, as soluções foram desgaseificadas por 10 min para evitar a formação de bolhas no interior das celas calorimétricas.

Para o procedimento de titulação, 20 injeções consecutivas de 10 µL da solução titulante foram realizadas no interior da cela de amostra por meio de uma seringa Hamilton de volume total igual a 500 µL, controlada por uma bomba de pistão, e o intervalo de tempo entre cada injeção foi de 180 min.

A suspensão na cela de amostra (adsorvente + solvente) foi mantida sob agitação de 180 RPM durante todo o experimento, com auxílio de um agitador de ouro do tipo hélice naval. Para cada sistema, a titulação da solução de AOR sobre a água pH 7,00 sem BTEA e a titulação da água pH 7,00 sobre a água com pH 7,00 + BTEA foram realizados como experimentos de branco.

Com os dados obtidos nos experimentos obteve-se um gráfico de potência em função do tempo, que forneceu a energia na forma de calor absorvido ou liberado ( $q$ ) pela integração das deflexões ocorridas na curva obtida após cada injeção.

A variação de entalpia de adsorção foi calculada pela [Equação \(55\)](#):

$$\Delta_{ads}H = \frac{\sum_{i=1}^m (q_{i,int} - q_{i,dil})}{\sum_{i=1}^m n_i} \quad \text{Equação (55)}$$

Em que:

$q_{i,int}$  e  $q_{i,dil}$ : energias na forma de calor, absorvida ou liberada, após cada injeção, para os experimentos realizados na presença e na ausência do BTEA, respectivamente (kJ);

$n_i$ : capacidade de adsorção estimada para cada injeção  $i$  (mg g<sup>-1</sup>).

Os valores de  $q_e$  e  $C_e$  para cada injeção no experimento são desconhecidos, então utilizou-se um método de cálculo iterativo para estimar esses parâmetros e, conseqüentemente, os valores de  $n_i$ , utilizando-se a função objetiva  $\Delta q_e$  ( $\Delta q_e = q_{e,exp} - q_{e,est}$ ) para minimização do erro. O valor de  $q_{e,exp}$  foi obtido pela equação de balanço de massa para a adsorção e valor de  $q_{e,est}$  foi calculado pela equação do modelo de isoterma que melhor descreveu os dados de equilíbrio, usando um valor estimado de  $C_e$ , que levou em conta o volume inicial de solvente na célula de amostra, o volume e a concentração da solução de corante adicionada a cada injeção

realizada. Uma minimização de  $\Delta q_e$  até  $\Delta q_e = 0,0001$  foi realizada utilizando o *solver add-in* do programa Microsoft Excel 2016, o que permitiu a estimativa do valor de  $C_e$  e, conseqüentemente, do valor de  $q_e$  simultaneamente para cada injeção.

O valor de  $C_i$  utilizado para se obter o valor de  $q_{e,exp}$  foi calculado por meio dos seguintes parâmetros experimentais: concentração da solução de soluto presente na seringa, volume inicial do solvente (água de pH 7,00) e volume total da solução de soluto injetada na cela da amostra após a  $i$ -ésima injeção. O valor de  $n_i$  associado a cada injeção foi calculado usando o valor estimado de  $q_e$  e a massa do adsorvente na cela de amostra.<sup>262</sup> A variação de entalpia padrão de adsorção foi obtida pela extrapolação da curva de  $\Delta_{ads}H$  em função de  $C_e$ , para  $C_e = 0$  (condição de diluição infinita).

#### 5.4.11 Termodinâmica de adsorção

Os parâmetros termodinâmicos de adsorção representados pelas variações de entalpia ( $\Delta_{ads}H^\circ$ ), entropia ( $\Delta_{ads}S^\circ$ ) e energia livre de Gibbs ( $\Delta_{ads}G^\circ$ ) padrão determinam se o processo de adsorção é espontâneo e se é exotérmico ou endotérmico, além de fornecer informações acerca do tipo de interação formada entre adsorvato e adsorvente.<sup>263,264,265</sup>

A variação da energia livre de adsorção Gibbs padrão ( $\Delta_{ads}G^\circ$ ) referente ao sistema de adsorção formado por BTEA e AOR pode ser calculada pela [Equação \(56\)](#).<sup>266</sup>

$$\Delta_{ads}G^\circ / (kJ mol^{-1}) = -RT \ln K_a \quad \text{Equação (56)}$$

Em que:

$R$ : constante dos gases ideais ( $8,314 J K^{-1} mol^{-1}$ );

$T$ : temperatura absoluta (K);

$K_a$ : constante de equilíbrio termodinâmico (adimensional).

A constante de equilíbrio  $K_a$  pode ser calculada a partir da constante de Langmuir, de acordo com a [Equação \(57\)](#):

$$K_a = \frac{b}{\gamma_e} \quad \text{Equação (57)}$$

Em que:

$b$ : constante de Langmuir ( $L mol^{-1}$ );

$\gamma_e$ : coeficiente de atividade no equilíbrio à 25°C.

O valor do coeficiente de atividade no equilíbrio ( $\gamma_e$ ) foi obtido segundo a equação de Davies, que é uma aproximação da lei de Debye-Hückel estendida, aplicável a forças iônicas de até  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , a qual é apresentada na [Equação \(58\)](#):<sup>267,268</sup>

$$\log \gamma_e = -0,5z^2 \left( \frac{\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}} - 0,3\mu \right) \quad \text{Equação (58)}$$

Em que:

$z$ : carga do corante AOR na solução em pH 7,00;

$\mu$ : força iônica da solução ( $\text{mol L}^{-1}$ ).

Por fim, para a obtenção da variação da entropia de adsorção padrão ( $\Delta_{ads}S^\circ$ ) foi utilizada a equação fundamental da termodinâmica, descrita na [Equação \(59\)](#):

$$\Delta_{ads}G^\circ = \Delta_{ads}H^\circ - T\Delta_{ads}S^\circ \quad \text{Equação (59)}$$

## 5.5 Estudo do uso de BTEA para o tratamento de efluente têxtil

Estudos de remoção de cor utilizando BTEA como adsorvente foram feitos em efluente real, realizando-se também a caracterização por meio de parâmetros físicos e químicos.

As amostras de efluente foram coletadas em uma indústria têxtil de beneficiamento de tecidos tingidos e estampados, localizada em Itabirito, Minas Gerais, Brasil. A empresa informou que o corante AOR faz parte de seu processo de produção.

Normalmente as indústrias utilizam tratamentos combinados para alcançar uma remoção adequada dos contaminantes.<sup>269</sup> A empresa em questão emprega uma primeira etapa de tratamento biológico (lodos ativados) e, em seguida, uma segunda etapa de tratamento físico-químico (coagulação-floculação).

O efluente foi recolhido após a etapa de tratamento biológico, devidamente armazenado em frascos vedados e guardado em geladeira ao abrigo de luz, para evitar a degradação precoce da matéria orgânica e inibir o crescimento de microrganismos.<sup>270</sup>

Um tratamento prévio para remoção de sólidos suspensos é tipicamente realizado em estações de tratamento e, não casualmente, torna-se indispensável nessa avaliação, haja visto que evita interferências indesejáveis tanto no processo adsortivo quanto na caracterização utilizada nesse estudo.<sup>271</sup>

É importante destacar que o processo adsortivo objetiva a remoção de poluentes específicos não removidos em etapas anteriores, tais como corantes e outros compostos orgânicos recalcitrantes, devendo-se remover sólidos suspensos e outros contaminantes com

processos convencionais ou alternativos mais apropriados e, dessa forma, a adsorção atua como uma etapa de polimento (etapa de adequação aos padrões de lançamento).<sup>272</sup>

Para a caracterização e realização dos ensaios adsorptivos, o efluente foi centrifugado por uma centrífuga da marca Marconi, modelo MA-1810, pelo tempo de 30 min a 5000 RPM, para remoção de sólidos suspensos.

A importância da caracterização do efluente se dá, pois, além do aspecto de coloração, esses efluentes apresentam vários outros produtos em sua composição, o que os torna muito complexos e difíceis de tratar.

Realizou-se a caracterização por pH, turbidez, cor (colorímetro) e varredura espectrofotométrica de absorção molecular no ultravioleta-visível (UV-VIS), como parâmetros de mensuração da cor do efluente, demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico total (TOC), como indicadores do teor de matéria orgânica, visando assim obter o perfil do efluente antes do ensaio de adsorção.

Após a caracterização, o efluente foi diluído cinco vezes para simular uma segunda etapa de tratamento físico-químico parcialmente eficiente, para então realizarem-se os ensaios de adsorção em batelada e em coluna de leito fixo, nos quais se estudou a remoção de corantes por adsorção em BTEA, verificando assim a sua aplicação e desempenho em estudo de caso aplicado.

## **5.5.1 Caracterização do efluente têxtil**

### *5.5.1.1 Análise de pH*

Para a adequada manutenção da vida aquática, o pH deve situar-se geralmente na faixa de 6,00 a 9,00, uma vez que muitos microrganismos são sensíveis a variações de pH além desses limites e a fotossíntese pode ser reduzida pela elevação acentuada do pH.<sup>273</sup> Além do que, é conhecido que o pH tem fortes influências nos processos de adsorção.<sup>274</sup>

De acordo com a resolução CONAMA Nº 430/2011, dentre outras condições e padrões, os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que estejam com o valor de pH entre 5,00 e 9,00.<sup>275,276</sup>

Devido a isso, pH do efluente têxtil foi medido utilizando-se um medidor de potencial hidrogeniônico, marca Hanna Instruments, modelo HI223, calibrado em quatro níveis: 4,01; 6,86; 9,18 e 10,02.

### 5.5.1.2 *Análise de Turbidez*

A turbidez é um dos parâmetros de qualidade para avaliação das características físicas da água. Ela pode ser definida como uma medida do grau de interferência à passagem de luz através do líquido. A alteração à penetração de luz na água decorre da presença de materiais em suspensão e em estado coloidal, dentre eles, partículas de areia fina, silte, argila, microrganismos, matéria orgânica e inorgânica.<sup>275,276</sup>

A determinação da turbidez do efluente foi realizada com um turbidímetro, marca PoliControl, modelo AP2000, que apresenta o princípio de medição nefelométrico, conforme recomendado pelo Standard methods for the examination of water and wastewater.<sup>276</sup> O sistema óptico do turbidímetro consiste em dois detectores internos, um a 90° e outro de luz transmitida, capazes de corrigir interferências decorrentes da cor dos materiais que absorvem a luz e compensar as flutuações de intensidade luminosa da lâmpada. A calibração foi realizada em quatro níveis: 0,02; 10; 100; 500 NTU (Padrão Formazina).

### 5.5.1.3 *Análise de Cor*

As características de cor e perfil de absorção espectrofotométrica foram utilizadas na avaliação da eficiência da aplicação da técnica de adsorção usando BTEA para a remoção de corantes do efluente industrial analisado.

A cor da água é produzida pela reflexão da luz em partículas minúsculas de dimensões inferiores a 1 µm (denominadas coloides) finamente dispersas, de origem orgânica ou mineral.

Devido à alta complexidade do efluente têxtil e o elevado número de corantes presentes no meio, não foi possível analisar somente a presença do AOR, realizada anteriormente por UV-VIS, em  $\lambda$  de 411 nm, optando-se então por utilizar duas metodologias distintas.

A primeira foi mensurar a cor verdadeira do sistema, que se distingue da cor aparente na qual consideram-se as partículas suspensas. Para isso foi utilizado o colorímetro da marca Del Lab, modelo DLA-Cor, cujo princípio é a determinação da cor espectrofotometricamente em uma faixa de comprimento de onda entre 450 e 465 nm, utilizando-se uma solução padrão de platina-cobalto (Pt-Co), calibrado em seis níveis: 5, 10, 50, 100, 200 e 500 unidades de cor (UC), de acordo com procedimento descrito no Standard Methods for the examination of water and wastewater.<sup>276</sup>

A outra metodologia utilizada na avaliação da remoção dos corantes do efluente foi a comparação entre as varreduras espectrais de absorção molecular no visível dos efluentes antes e depois da adsorção. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro UV-VIS, marca

Thermo Scientific, modelo Genesys 150, e as varreduras foram realizadas na faixa de 350 a 800 nm.

#### 5.5.1.4 *Demanda química de oxigênio (DQO): refluxo fechado*

Os efluentes de indústrias que utilizam corantes em seus processos de produção, além do aspecto de coloração apresentam vários outros produtos em sua composição, tornando muito complexa a determinação de cada um individualmente, sendo muito frequentemente utilizados parâmetros globais de análise, dentre eles está a DQO (demanda química de oxigênio).

A DQO representa a quantidade de oxigênio necessária para estabilizar quimicamente a matéria orgânica de uma água residuária, sem a intervenção de microrganismos. Ela determina quanto de oxigênio é preciso para a oxidação química de substâncias biodegradáveis ou não, e uma elevada DQO significa que o material orgânico consome muito oxigênio no processo de degradação.

As medidas de DQO do efluente centrifugado e tratado pelo processo de adsorção em BTEA foram realizadas pelo método colorimétrico de refluxo fechado, conforme metodologia descrita no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.<sup>276</sup>

#### 5.5.1.5 *Demanda química de oxigênio (DQO): refluxo aberto*

A quantificação de DQO do efluente real sem centrifugação foi realizada utilizando a metodologia UNE 77004:2002, procedimento apropriado para amostras que contêm grande quantidade de sólidos em suspensão.

Em um tubo digestor adicionaram-se 10,0 mL do efluente, 20,0 mL de solução digestora ( $K_2Cr_2O_7$  0,2 mol L<sup>-1</sup>) e 30,0 mL de solução catalítica ( $Ag_2SO_4$  em  $H_2SO_4$  (10,0 g L<sup>-1</sup>)). Em seguida, acoplou-se o tubo digestor a um condensador de bolas e o sistema foi colocado em um bloco digestor, marca Tecnal, modelo 040/25, aquecido previamente a temperatura de  $151 \pm 2^\circ C$ , por 2 h. Após esse período, os tubos foram removidos do bloco digestor e transferidos para um suporte até atingirem temperatura ambiente. Em seguida, desacoplaram-se os condensadores e o conteúdo digerido foi transferido quantitativamente para um frasco Erlenmeyer de 1 L, no qual foram adicionados 440 mL de água destilada e 10 gotas do indicador ferroína.

Por fim, as soluções foram tituladas, sob agitação magnética, com solução normalizada de sulfato ferroso amoniacal (FAS), cujo ponto final da titulação foi caracterizado pelo aparecimento de coloração marrom. A análise foi realizada em duplicata e um branco também

foi feito, no qual adicionou-se no lugar do efluente, água ultrapura. O titulante, sulfato ferroso amoniacal foi preparado dissolvendo-se 200,0 g de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em 500 mL de água ultrapura e, em seguida, adicionaram-se, lentamente, 40,0 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (96%). Por fim, o volume da solução foi completado a 1,0 L com água ultrapura.

Para a normalização do FAS, adicionaram-se 10,0 mL de solução padrão de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (1 N ou  $0,17 \text{ mol L}^{-1}$ ), 30,0 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (96%) e completou-se o volume para 500 mL com água ultrapura. A solução foi titulada, assim como descrito anteriormente, e o volume de FAS consumido foi anotado.

O valor da normalização foi obtido pela [Equação \(59\)](#):

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \quad \text{Equação (59)}$$

Em que:

$C_1$ : concentração da solução padrão de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (1 N);

$V_1$ : volume da solução padrão utilizado (10,0 mL);

$C_2$ : concentração da solução FAS (N);

$V_2$ : volume de FAS gasto na titulação.

Por fim, a demanda química de oxigênio (DQO) do efluente foi calculada pela [Equação \(61\)](#):

$$\text{DQO}/(\text{mg g}^{-1}) = \left( \frac{V_b - V_a}{V_H} \right) 8000N \quad \text{Equação (61)}$$

Em que:

$V_b$ : volume de FAS gasto na titulação do branco (mL);

$V_a$ : volume de FAS gasto na titulação da amostra (mL);

$N$ : normalidade da solução de FAS (N);

$V_H$ : volume de amostra utilizado (mL);

8000 representa o fator de conversão do oxigênio expresso em mg.

#### 5.5.1.6 Carbono Orgânico Total

O carbono orgânico total (TOC) está relacionado a toda a matéria orgânica presente em uma amostra, fornecendo quantitativamente a soma de todos os átomos de carbono ligados em espécies orgânicas dissolvidas e não dissolvidas.

Em análises ambientais, o TOC é um parâmetro usado para avaliar a eficiência de um sistema de tratamento. Seu monitoramento pode revelar se a matéria orgânica foi efetivamente removida ou se foi apenas fragmentada, isto é, transformada em moléculas menores.<sup>277</sup>

As análises de TOC foram realizadas em um Analisador de Carbono Total (TOC-L), marca Shimadzu<sup>®</sup>, localizado no Laboratório de Química Tecnológica e Ambiental do Departamento de Química da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP).

O equipamento utiliza o método indireto de determinação de TOC, no qual o carbono total (TC) é medido pela oxidação do carbono presente e o carbono inorgânico (IC) é medido na purga do gás de tratamento ácido ou por decomposição após a eliminação do CO<sub>2</sub>, pela diferença das duas análises obtêm-se o valor de TOC.

#### 5.5.1.7 *Quantificação dos ânions*

Para quantificar os ânions cloreto, nitrato, fosfato, sulfato, fluoreto, presentes no efluente utilizou-se um cromatógrafo de íons, marca Methrom, equipado com amostrador automático e detector de condutividade. A separação cromatográfica foi realizada em coluna Metrosep A Supp 5 – 150 × 4.0 mm (Methrom<sup>®</sup>), equipada com uma pré-coluna, mantida em um forno a 30°C e volume de injeção de 10 µL. A fase móvel foi uma solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3,20 mmol L<sup>-1</sup>) e NaHCO<sub>3</sub> (1,00 mmol L<sup>-1</sup>) com fluxo isocrático de 0,7 mL min<sup>-1</sup>. Utilizou-se um padrão multielementar para preparação das curvas analíticas que foi realizada em sete níveis de concentração, de 1 a 20 mg L<sup>-1</sup>, diluída em água ultrapura.

### 5.5.2 **Adsorção de corantes presentes em efluente industrial têxtil em BTEA**

Para verificar a eficácia do BTEA para adsorção de corantes presentes em efluente têxtil foram realizados ensaios de remoção de cor por meio de adsorções em batelada e em coluna de leito fixo.

Após o pré-tratamento descrito na [Seção 5.5](#), realizou-se o ensaio de adsorção em batelada, em triplicata, nas condições otimizadas pelos ensaios de adsorção monocomponente de AOR em BTEA, em uma incubadora com agitação orbital marca Tecnal, modelo TE-424. No experimento utilizaram-se 100,0 mL do efluente têxtil, 20,0 ± 0,1 mg de BTEA, velocidade de agitação de 50 RPM, tempo de contato de 14 h e temperatura controlada de 25,0 ± 0,1°C. O pH do efluente não foi ajustado. Ao final do experimento o sobrenadante foi recolhido e analisado por colorimetria, e a cor antes de depois do tratamento comparada, conforme metodologias descritas na [Seção 5.5.1.3](#).

O estudo de adsorção em coluna de leito fixo foi feito de forma similar aos realizados com as soluções sintéticas do corante AOR, conforme descrito na [Seção 5.4.9](#), com a diferença de que foi utilizado o efluente têxtil real como solução afluente à coluna e os intervalos de tempo de coleta de amostras do efluente à coluna foram de 20 min, sendo que o período total de amostragem foi de 10 h. A caracterização final da cor, realizada por ambas as metodologias presentes na [Seção 5.5.1.3](#), foi realizada para cada ponto coletado (efluente) e a cor da solução efluente comparada com a solução eluente (afluente) à coluna.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 Modificação química do bagaço de cana com trietilamina (BTEA)

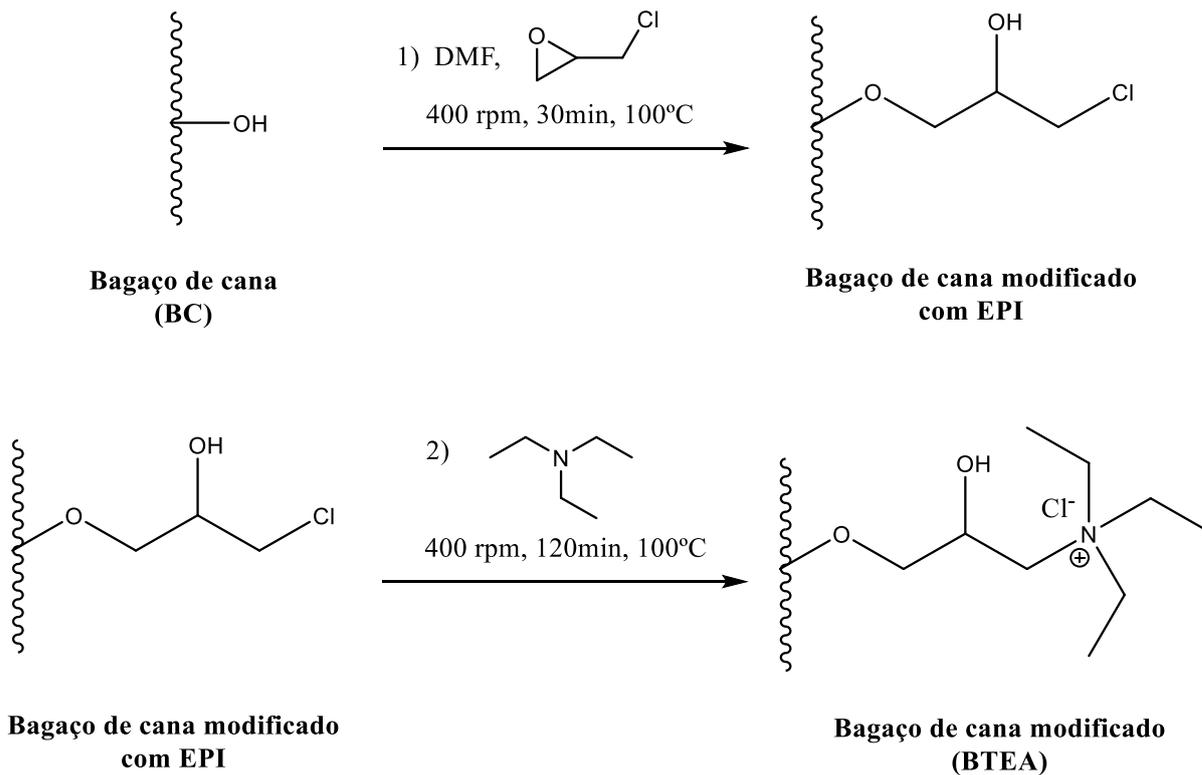
A modificação do bagaço de cana-de-açúcar (BC) foi realizada em duas etapas, em uma reação *one-pot*. Na primeira etapa realizou-se a introdução da EPI no suporte sólido, reagente que atua como um agente de ligação, por meio de um ataque do tipo  $S_N2$  envolvendo os grupos hidroxila do suporte sólido (grupos hidroxila da celulose, hemiceluloses e lignina) e o anel de epóxido da EPI. Epóxidos apresentam grande tensão anelar (ângulos internos de  $60^\circ$ ) e, devido a isso, o ataque nucleofílico é facilitado a fim de liberar tal tensão. Assim, nessa reação ocorre abertura do anel epóxi, produzindo uma ligação éter estável em uma ampla faixa de pH. Como a reação foi feita sem adição de catalisador ácido ou básico, o ataque nucleofílico dos átomos de oxigênio dos grupos hidroxila pode ocorrer nos carbonos mais ou menos substituídos do anel de epóxido da EPI, podendo ocasionar em duas estruturas diferentes. Todavia, o ataque nucleofílico ao carbono menos impedido estericamente deve ser o mais favorecido nas condições reacionais empregadas neste trabalho. A reação normalmente envolve os grupos hidroxila menos impedidos estericamente do bagaço de cana, que no caso em questão são os grupos hidroxila primários ligados ao carbono C-6 das unidades de AGU das cadeias de celulose e grupos hidroxila primários e fenólicos da lignina.

Utilizou-se o solvente orgânico polar aprótico DMF para favorecer a reação  $S_N2$ , uma vez que os pares de elétrons não ligantes dos átomos fortemente eletronegativos do solvente estabilizam bem as cargas parciais positivas desenvolvidas nos grupos hidroxila protonados após o ataque nucleofílico do átomo de oxigênio a um dos carbonos do anel de epóxido da EPI, o que resulta em uma menor energia do estado de transição da reação.

Para a etapa seguinte, adicionou-se a TEA ao meio reacional, de modo que o ataque nucleofílico do átomo de nitrogênio da amina terciária ocorre no carbono eletrofílico do grupo clorometileno, introduzido na primeira etapa, produzindo-se então uma função amônio quaternário. A TEA foi adicionada no meio reacional em excesso para garantir que o nucleófilo (TEA) estivesse em quantidade molar superior ao eletrófilo, uma vez que a velocidade de uma reação bimolecular é dependente da concentração do nucleófilo e do substrato, em que ambas as espécies estão presentes no estado de transição. Assim, quando a quantidade de matéria do TEA aumenta, a reação  $S_N2$  envolvendo a substituição do átomo de cloro pelo átomo de nitrogênio da TEA é favorecida. Os átomos de cloro deslocados pela TEA na reação  $S_N2$  permanecem no bagaço de cana modificado na forma de contra-íons do grupo amônio quaternário, cuja presença foi confirmada pela análise elementar de cloro.<sup>174</sup>

A rota da síntese empregada para a produção do BTEA é apresentada na [Figura 17](#). Ressalta-se que a ordem da síntese deve ser a mencionada visto que a aaminação das fibras do bagaço é estritamente dependente da efetiva introdução da EPI no suporte sólido. Uma foto do produto final da síntese é mostrada na [Figura 18](#), sendo que foram obtidas 13,57 g de BTEA.

**Figura 17** - Rota da síntese do bioadsorvente BTEA



Fonte: Adaptado de [Maia<sup>174</sup>](#)

**Figura 18** - Produto final da síntese - BTEA



Fonte: autoria própria

## 6.2 Caracterização

### 6.2.1 Ganho de massa

Os ganhos de massa obtidos após a modificação química do bagaço de cana para produção do BTEA no presente trabalho e no estudo realizado por [Maia<sup>174</sup>](#), para fins de comparação, são apresentados na [Tabela 10](#).

**Tabela 10** - Ganhos de massas determinados para a obtenção do BTEA neste trabalho e na literatura

<i>GM (%)</i>	<b>Referência</b>
27,78%	<a href="#">Maia<sup>174</sup></a>
28,47%	Este trabalho

Fonte: Autoria própria

Ao confrontar os resultados obtidos por [Maia<sup>174</sup>](#) e os obtidos no presente trabalho, percebe-se que os ganhos de massa são muito próximos, havendo uma diferença de apenas 2,5%. Esse resultado comprova a elevada reprodutibilidade da síntese, sendo esta uma resposta favorável visando a aplicação industrial do BTEA.

### 6.2.2 Análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e cloro

As porcentagens de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e cloro (Cl) obtidas pela análise elementar do bagaço de cana *in natura* (BC) e do bagaço de cana modificado (BTEA) são apresentadas na [Tabela 11](#).

**Tabela 11** - Resultados da análise elementar de C, H, N e Cl para o BC e o BTEA

<b>Material</b>	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>	<b>N (%)</b>	<b>Cl (%)</b>
BC	44,4 ± 0,1	6,1 ± 0,2	0,23 ± 0,01	-
BTEA	44,8 ± 0,1	6,7 ± 0,2	1,57 ± 0,03	3,81 ± 0,04

Fonte: Autoria própria

Ao analisar os dados obtidos verifica-se um pequeno aumento do teor de carbono de 44,40% no BC para 44,84% no BTEA e no teor de hidrogênio, de 6,06% no BC para 6,74% no BTEA proveniente da contribuição da TEA inserido no bagaço de cana (C: 71,21%; H: 14,94%; N: 13,85%), uma vez que a mesma possui maior teor de carbono e hidrogênio do que o BC. A EPI (C: 38,94%; H: 5,04%; Cl: 38,32%; O: 17,70%) por possuir o teor um pouco menor de carbono e hidrogênio quando comparado ao BC corrobora para a diminuição percentual de carbono e hidrogênio.

Destaca-se o aumento de 0,23% (0,164 mmol g<sup>-1</sup>) de nitrogênio no BC para 1,57% (1,12 ± 0,02 mmol g<sup>-1</sup>) no BTEA representando um acréscimo de 0,96 ± 0,05 mmol g<sup>-1</sup> de

nitrogênio na estrutura do material, devido à introdução dos grupos amônio quaternário na reação com TEA. Outra mudança importante que foi observada foi o aumento no teor de cloro em BTEA para 3,81% ( $1,08 \pm 0,01 \text{ mmol g}^{-1}$ ), quantidade esta adquirida pela adição da EPI ao BC. Considerando-se que a reação de substituição nucleofílica da etapa 2 da síntese de BTEA deveria levar a um material quimicamente modificado com uma relação Cl/N de 1:1, considerando que todos os átomos de cloro fossem substituídos por átomos de nitrogênio, o resultado da relação Cl/N obtido neste trabalho ( $\text{Cl/N} = 0,96 \pm 0,02$ ) significa que praticamente todos os átomos de cloro da EPI inseridos na primeira etapa da reação foram substituídos pelos átomos de nitrogênio da TEA. Dessa forma os átomos de cloro se mantiveram na estrutura do bagaço de cana na forma de contra íons, conforme esperado. Os resultados obtidos indicaram a eficácia da reação, uma vez que eles comprovaram a aminação do BC por meio da adição da TEA e também confirmaram a presença dos átomos de cloro provenientes da EPI na estrutura do bagaço de cana, sugerindo que a síntese proposta foi bem-sucedida.

### **6.2.3 Determinação da quantidade de funções ácido carboxílico e funções amônio quaternário**

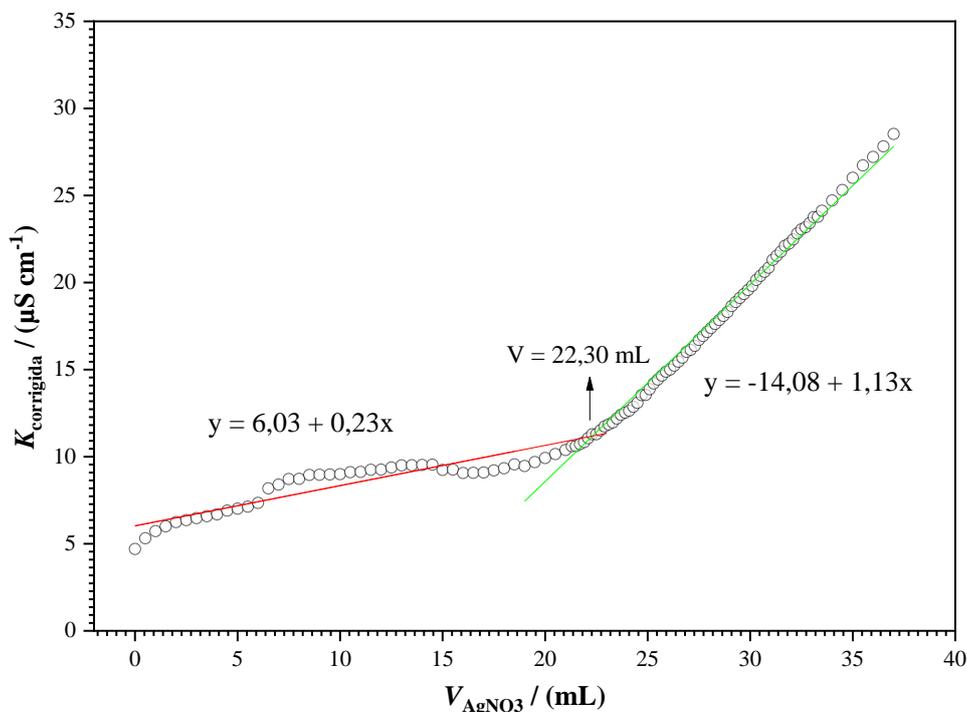
A importância da determinação da quantidade de funções ácido é averiguar o possível efeito antagônico na adsorção do corante AOR em BTEA, uma vez que, assim como o corante em estudo, os grupos ácidos estão desprotonados em pH acima de 8, podendo gerar uma repulsão eletrostática com o adsorvato. Para verificar se houve aumento ou diminuição da quantidade de funções ácido carboxílico do material modificado em relação ao BC *in natura*, a retrotitulação foi realizada para ambos os materiais.

Os resultados obtidos para a quantidade de funções ácido do BC não modificado foi de  $2,2 \pm 0,2 \text{ mmol g}^{-1}$  e do BTEA foi de  $2,29 \pm 0,05 \text{ mmol g}^{-1}$ , logo a modificação química, estatisticamente, não alterou a quantidade de grupos ácidos na superfície do bagaço de cana.

A análise elementar fornece o teor total de nitrogênio e cloro presente no bagaço de cana, incluindo inclusive o solvente residual nitrogenado (DMF) e o nitrogênio de proteínas, por exemplo. Então, para se obter uma estimativa mais precisa da quantidade de funções amônio quaternário inseridas em BTEA, utilizaram-se os métodos de titulação de precipitação pelo método de Mohr e de titulação condutimétrica. Esses métodos foram realizados para se obter a quantidade de ânions cloreto na forma de contra íon do grupo amônio quaternário presente em BTEA, e assim, se obter indiretamente a quantidade funções amônio quaternário que foram inseridas em BTEA.

A curva de titulação condutimétrica do BTEA suspenso em água, suspensão essa titulada com solução padronizada de  $\text{AgNO}_3$  ( $5,57 \text{ mmol L}^{-1}$ ) é apresentada na [Figura 19](#).

**Figura 19** - Curva de titulação condutimétrica do BTEA com solução aquosa de  $\text{AgNO}_3$  ( $5,57 \text{ mmol L}^{-1}$ )



Fonte: Autoria própria

Para definir quais as melhores retas que descrevem o sistema, utilizou-se a função AIC, a qual apresentou o menor valor (-131) para as duas retas apresentadas na [Figura 19](#). A tentativa de segmentar a primeira reta em várias regiões apresentou AIC maior (7,58). Logo, pelo critério estatístico, tem-se que o sistema que apresentou o menor valor de AIC possui maior probabilidade de ajustar os dados experimentais, sendo o mesmo selecionado para o estudo em questão.

Na primeira região da curva ocorreu um aumento gradual na condutividade da solução devido à reação do  $\text{AgNO}_3$  com o cloreto presente na forma de contra íon do grupo amônio quaternário em BTEA, que gerou o precipitado  $\text{AgCl}$  e liberou o  $\text{NO}_3^-$  para a solução. Ao consumir todo o cloreto, verificou-se o ponto de equivalência e, a partir desse ponto, iniciou-se a segunda região da curva, na qual a condutividade da solução aumentou, tornando a curva mais inclinada, devido ao aumento da concentração de  $\text{Ag}^+$  e  $\text{NO}_3^-$  no meio aquoso. Para a obtenção do volume no PE, identificou-se a interseção das retas, a qual foi determinado em  $V_{\text{AgNO}_3} = 22,30 \text{ mL}$ . Portanto, a quantidade de funções amônio quaternário em BTEA é de  $1,23 \text{ mmol g}^{-1}$ . Pelo método de Mohr, o volume gasto de titulante foi de

$V_{\text{AgNO}_3} = 23,1 \pm 0,2$  mL, assim, obteve-se  $1,27 \pm 0,01$  mmol g<sup>-1</sup> de funções amônio quaternário em BTEA. O volume ( $V_{\text{branco}}$ ) utilizado para titular a água (branco) foi de 0,20 mL, sendo esse valor subtraído do volume no PE em ambos os métodos.

Comparando-se a quantidade de cloro (1,07 mmol g<sup>-1</sup>) obtida por meio da análise elementar e as quantidades obtidas pelos métodos de Mohr (1,27 mmol g<sup>-1</sup>) e condutimétrico (1,23 mmol g<sup>-1</sup>), é possível verificar que os valores foram bem próximos, considerando que todas as análises são feitas por via úmida e, conseqüentemente, têm um erro associado. Para não superestimar a quantidade de funções amônio quaternário inserida, o valor mínimo será considerado, o qual foi o obtido pela análise elementar, já discutido na seção anterior.

#### 6.2.4 Difração de raios-X (DRX)

As análises por difração de raios-X realizadas para as amostras de BC e BTEA mostraram que as fibras do bagaço de cana são compostas por regiões altamente ordenadas (cristalina) e menos desordenadas (amorfas).

No bagaço de cana-de-açúcar a celulose é o único componente, dentre os três principais da biomassa, que apresenta estrutura parcialmente cristalina da forma como está arranjado o complexo lignocelulósico. De acordo com a literatura, os picos cristalinos característicos da celulose I estão localizados em aproximadamente em valores de  $2\theta$  (ângulo de Bragg) de 15,5°, 16,5°, 22,5° e 35,0°. <sup>278,279,280</sup>

A principal característica que diferencia cada uma das formas polimórficas da celulose é a difração próxima aos valores de  $2\theta$  citados anteriormente, uma vez que o arranjo diferenciado das cadeias de celulose na fase cristalina reflete em mudanças acentuadas no valor de  $2\theta$ . <sup>281</sup>

Os difratogramas obtidos exibiram os padrões de difração com picos típicos da estrutura cristalina da celulose I, com os picos de maior intensidade e área em  $2\theta$  igual a 22,88° para o BC e  $2\theta$  igual a 22,70° para o BTEA, atribuídos ao plano de difração (002) da celulose I. Os dois primeiros picos de menor intensidade que se sobrepõem em valores de  $2\theta$  próximos de 15,0° e 17,0° são atribuídos aos planos de difração (101) e  $(\overline{101})$  e, por fim, o último sinal em  $2\theta$  igual a 35° é referente ao plano de difração (040).

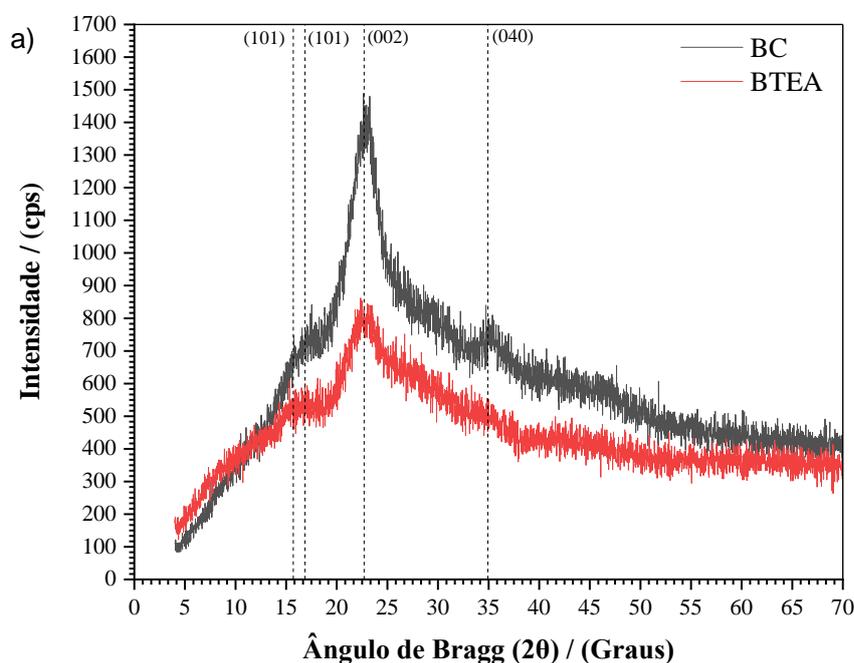
Os resultados obtidos por meio da integração dos espectros de DRX do BC e do BTEA são apresentados na [Tabela 12](#) e os espectros de DRX de BC e de BTEA são apresentados na [Figura 20](#).

**Tabela 12** - Picos cristalinos obtidos por difração de raios-X para BC e BTEA

BC		BTEA	
Ângulo de Bragg ( $2\theta$ )	Área Gaussiana (u.a.)	Ângulo de Bragg ( $2\theta$ )	Área Gaussiana (u.a.)
15,50	650	15,00	379,05
17,43	800	16,91	300
22,88	3500	22,70	1953,57
34,94	500	34,50	454,95

Fonte: Autoria própria

**Figura 20** - Difratogramas obtidos por DRX para BC e BTEA



Fonte: Autoria própria

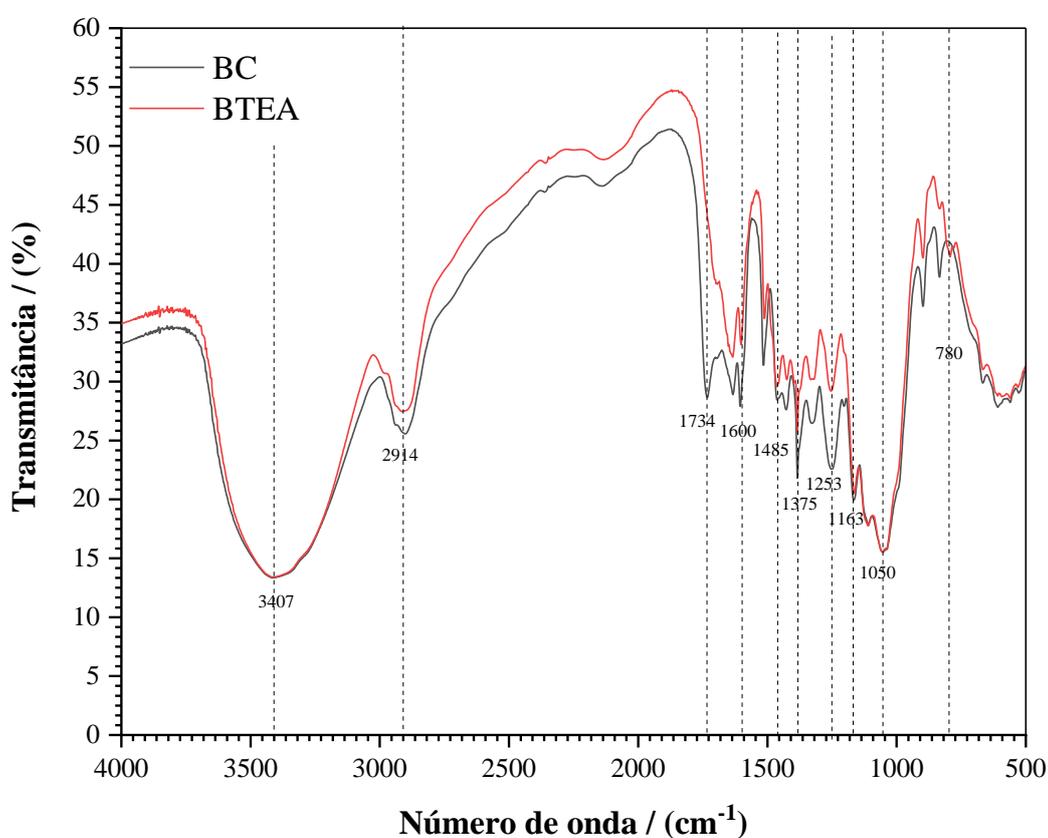
Não houve uma alteração relevante nos ângulos de Bragg onde apareceram os picos cristalinos e nenhum novo pico surgiu quando o BC e BTEA foram comparados. Entretanto, é possível observar que houve mudanças na intensidade e formato dos picos, além do grau de cristalinidade dos materiais, calculado com base nas áreas das regiões cristalinas e região amorfa. O valor de  $X_c$  foi de 27,46% para o BC e de 25,97% para o BTEA, indicando uma pequena redução no grau de cristalinidade do BC após a modificação química com EPI e TEA. Provavelmente, essa pequena alteração no valor de  $X_c$  foi devido a adição das unidades de EPI e TEA à estrutura do bagaço, levando a um aumento da distância entre as microfibras da celulose, aumentando assim a área amorfa.

## 6.2.5 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os materiais BC e BTEA foram submetidos à análise por espectroscopia na região do infravermelho para caracterização e comprovação da introdução dos novos grupos funcionais no bagaço de cana modificado.

Os espectros obtidos são apresentados na [Figura 21](#). Os grupos químicos, as posições das bandas e os tipos de vibração (estiramento ou deformação) identificados nos materiais BC e BTEA são listados na [Tabela 13](#).

**Figura 21** - Espectros vibracionais na região do infravermelho para o BC e o BTEA



Fonte: Autoria própria

De acordo com a literatura e os espectros de referência, as vibrações, estiramento e deformação simétrica e assimétrica, dos grupos metila e metileno (C(2sp<sup>3</sup>)-H) ligados ao nitrogênio quaternário são esperados em 3000-2840, 1485 e 1375 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, e conforme previsto, estão presentes no espectro do BTEA. Observam-se bandas em 1253 e 1163 cm<sup>-1</sup> referentes à deformação da ligação C-N, ao estiramento da ligação C-O de fenóis, e ao estiramento assimétrico característico das ligações C-N-C e C-O-C em 1050 cm<sup>-1</sup>. A presença dessas bandas pode sugerir a presença do grupo amônio quaternário proveniente da

TEA na estrutura do bagaço de cana modificado quimicamente, haja visto que as vibrações das ligações envolvendo os átomos de oxigênio e nitrogênio são bem próximas.<sup>282,283,284,285</sup>

**Tabela 13** – Grupos químicos, posições das bandas e tipos de vibração identificados nos espectros de infravermelho do BC e BTEA

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupos e comentários
3407	Banda forte e larga – Estiramento da ligação O–H
2914	Banda intensa – Átomos de carbono primários e secundários hibridizados em 2sp <sup>3</sup> . Estiramento da ligação C–H (alifático)
1734	Banda estreita e intensa – Estiramento da ligação C=O – éster
1600	Banda de intensidade média para fraca – Vibrações de ligações C=C núcleos aromáticos
1485	Banda fraca – Átomos de carbono primários e secundários hibridizados em 2sp <sup>3</sup> . Deformação da ligação C–H (alifático)
1375	Banda estreita de intensidade média – Deformação de CH <sub>3</sub> – característico de grupos metila
1253 e 1163	Bandas de intensidade média para forte – Estiramento e deformação da ligação C–N – amina alifática e/ou estiramento da ligação C–O de fénois
1050	Banda de intensidade média para forte – Estiramento assimétrico da ligação C–N–C e/ou C–O–C
780	Banda fraca e estreita – Estiramento da ligação C–Cl – cloreto de alquila primário e alifático

Fonte: Barbosa<sup>282</sup> Pigorsch<sup>283</sup>

A região espectral de 3300 cm<sup>-1</sup> é dominada por bandas de absorção ampla e intensa que se deve principalmente às fortes absorções de infravermelho de grupos O-H em diferentes ambientes químicos, que estão presentes na celulose, hemiceluloses e lignina contidos no bagaço de cana.

A banda observada em 780 cm<sup>-1</sup> é associada à vibração da ligação C-Cl e sua presença indica que alguns átomos de cloro provavelmente não foram substituídos por nitrogênios da TEA no bagaço de cana modificado quimicamente.<sup>282</sup>

As bandas entre 3000-2840, já mencionadas, como a 2914 cm<sup>-1</sup>, são atribuídas às vibrações de estiramento da ligação C(2sp<sup>3</sup>)-H em cadeia alifática, as quais também são provenientes dos demais átomos de carbono primários e secundários que fazem parte da estrutura do BC e BTEA, como grupos metileno (C(2sp<sup>3</sup>)H<sub>2</sub>) da celulose, metila (C(2sp<sup>3</sup>)H<sub>3</sub>) das hemiceluloses e metino (C(2sp<sup>3</sup>)-H) da lignina.

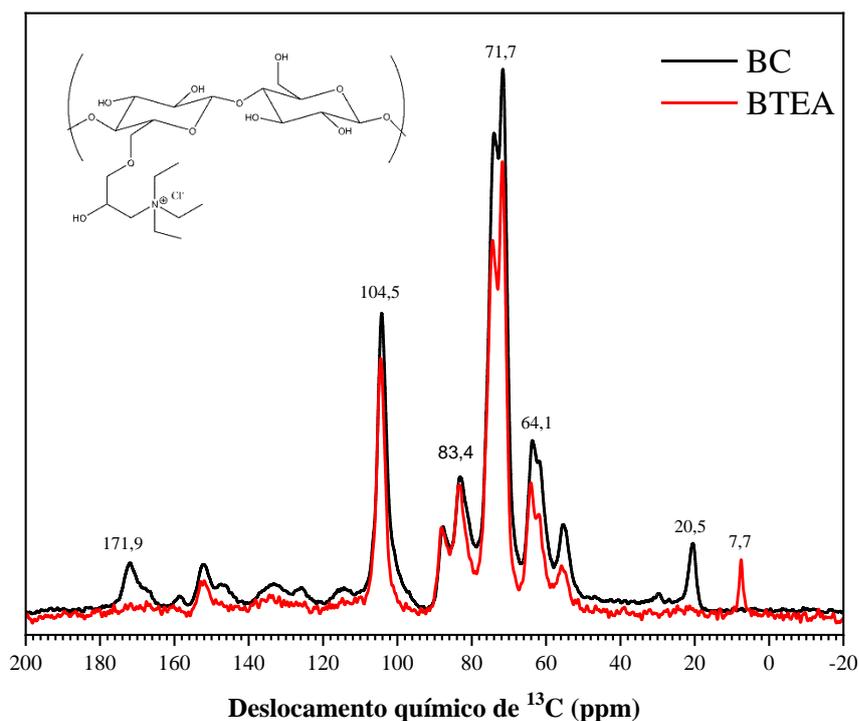
Por fim, a banda em 1600 cm<sup>-1</sup> é atribuída às vibrações da ligação C=C de núcleos aromáticos, devido à lignina presente no bagaço de cana.

Apesar da visualização de diversos sinais característicos da EPI e TEA, a superposição de bandas, devido à presença dos vários grupos existentes na estrutura do bagaço, não permite concluir precisamente sobre a modificação química proposta, sendo necessário o apoio das demais técnicas analíticas presentes nesse trabalho para confirmar se a síntese do BTEA foi bem-sucedida.

### 6.2.6 Ressonância Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ no estado sólido (RMN $^{13}\text{C}$ )

Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido das amostras de BC e do BTEA são apresentados na [Figura 22](#). Os sinais de maior interesse estão destacados para melhor visualização

**Figura 22** - Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  no estado sólido do BC e do BTEA



Fonte: Autoria própria

Os sinais observados no espectro de BC têm sido frequentemente relatados por outros pesquisadores que utilizam a técnica de RMN  $^{13}\text{C}$  no estudo e na caracterização do bagaço de cana, com picos típicos de celulose, hemiceluloses e lignina. [286,287,288](#)

Os sinais em 64,1, 71,7, 83,4 e 104,5 ppm são provenientes, respectivamente, de: carbonos C-6 da celulose; carbonos C-2, C-3 e C-5 da celulose e  $\text{OC}\gamma\text{H}_2$  da lignina; carbono C-4 da celulose e hemiceluloses; carbono C-1 de celulose. Verifica-se um pequeno deslocamento no sinal referente aos átomos de carbono C-6 da celulose, de 63,6 ppm no espectro de BC para

64,1 ppm no espectro de BTEA, devido a alteração no grupo ligado ao carbono C-6 (C-OH no BC para C-O-C no BTEA), sendo esse um indicativo da modificação química nessa posição, uma vez que praticamente não há deslocamento químico em C-2, C-3 da celulose do BC para o BTEA (aproximadamente 0,1 ppm). A modificação química tende a ocorrer na hidroxila ligada ao carbono 6 devido ao seu menor impedimento estérico sendo, portanto, mais reativa que as hidroxilas presentes nos átomos de carbono 2 e 3.

Comparando-se os sinais nos espectros de BC e BTEA, verificou-se que uma das principais alterações foi o aparecimento de um sinal em 7,7 ppm. Esse sinal é típico de grupos metila ( $\text{CH}_3$ ), em ambiente químico diferente dos grupos metila em unidades de xilana e arabinana nas hemiceluloses e, portanto, é atribuído aos grupos metila em  $\text{R-N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ , os quais estão ligados nitrogênio quaternário, confirmando a modificação química almejada. Os mesmos sinais no espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  foram reportados por [Maia<sup>174</sup>](#), que também trabalhou com o bioadsorvente BTEA.<sup>174</sup>

Outra diferença importante observada entre os espectros de BC e BTEA é o desaparecimento do sinal em 20,5 ppm no espectro de BTEA, antes existente no espectro de BC, o qual é proveniente de carbonos metílicos ( $\text{CH}_3$ ) de grupos acetila ( $\text{CH}_3\text{COO-R}$ ) nas hemiceluloses. Isso indica que houve uma desacetilação do BC, a qual pode ocorrer na presença de uma base como a TEA ou devido à solubilização das hemiceluloses durante a reação. Verificou-se também que o sinal em 171,9 ppm no espectro de BC não está presente no espectro de BTEA, sendo esse sinal resultante de grupos carbonila de derivados de ácido carboxílico ( $\text{R-COOH}$ ) e de derivados de ácido carboxílico ( $\text{R-COOR}$ ) de hemiceluloses. A supressão dos sinais em 20,5 e 171,9 ppm, ambos associados às hemiceluloses, comprova a hipótese de que o processo de modificação química pelo qual o BC foi submetido solubilizou parte das hemiceluloses presentes no BC.

Portanto, é possível concluir que os resultados obtidos por RMN  $^{13}\text{C}$  no estado sólido comprovaram a eficácia da síntese proposta para a modificação química do bagaço de cana por meio da reação one-pot com EPI e TEA em etapas sequenciais, embora a remoção das hemiceluloses não tenha sido planejada. Em estudos futuros, seria importante avaliar se as hemiceluloses foram quimicamente modificadas antes de serem solubilizadas, uma vez que derivados de hemiceluloses catiônicos possuem elevado valor de mercado.

### 6.2.7 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada visando obter informações acerca da estabilidade térmica e da composição química dos materiais BC e BTEA. As curvas de decomposição térmica obtidas são apresentadas na [Figura 23](#).

A derivada da curva termogravimétrica (DTG), na cor vermelha, auxilia na identificação dos eventos térmicos que ocorreram com os materiais, sendo que os picos de temperatura correspondem à taxa de decomposição máxima. Os dados de decomposição térmica do BC e BTEA são apresentados na [Tabela 14](#) e [Tabela 15](#), respectivamente.

Inicialmente é possível constatar uma pequena perda de massa em ambos os materiais (primeiro evento), de 5,03% e 5,43% para BC e BTEA, respectivamente. Essas perdas são atribuídas à vaporização de água (adsorvida) contida nas amostras (umidade do material) e, portanto, os dois materiais podem ser considerados termicamente estáveis até a temperatura de 106,7°C para o BC e 99,0°C para o BTEA.

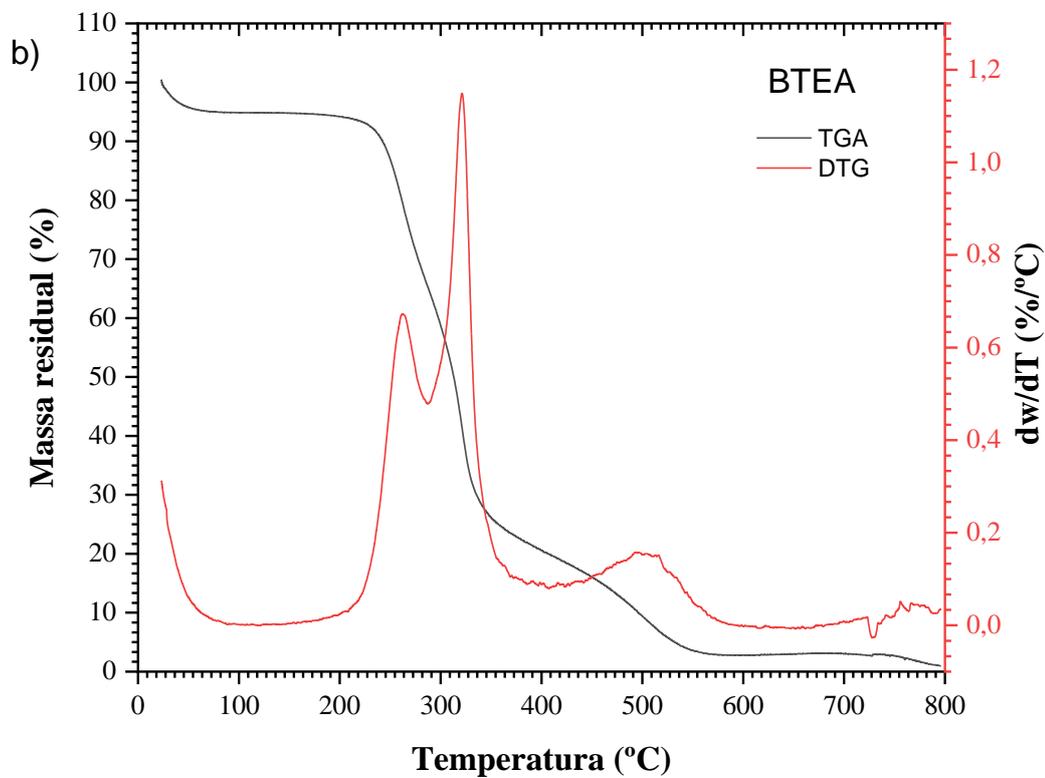
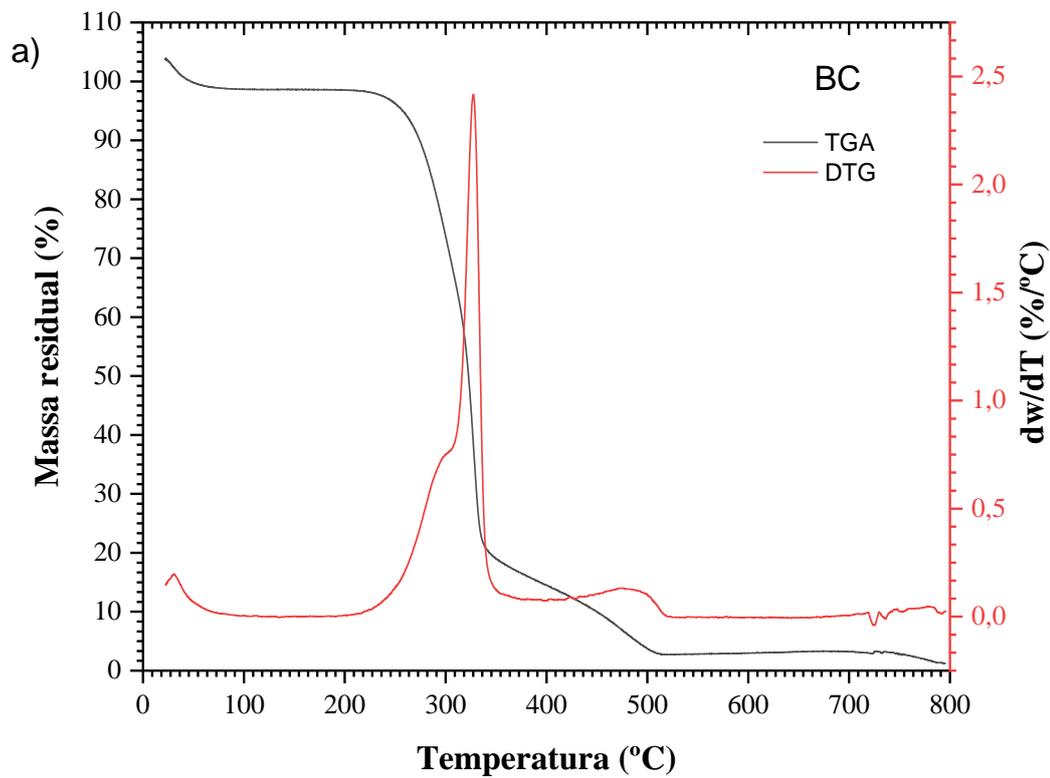
Como o bagaço de cana apresenta teores elevados de celulose, hemicelulose e lignina, os eventos térmicos de decomposição se sobrepõem, principalmente no intervalo entre 250 e 350°C. A degradação do BC se iniciou após a temperatura de 205°C e ocorreu de forma mais pronunciada até 521°C, quando a redução de massa foi de 98,90%. Já para o BTEA a decomposição se iniciou em aproximadamente 188°C e terminou próximo de 587°C, com uma perda de massa observada de 99,04%.

Pelos picos das curvas DTG verificam-se três eventos térmicos significantes após a perda da umidade dos materiais. Estes eventos (2, 3 e 4) mostraram temperaturas máximas em 295,6°C, 327,3°C e 483,3°C para o BC e 261,5°C, 321,6°C, e 505,2°C para o BTEA.

A degradação térmica da biomassa depende da proporção de massa de seus componentes principais. De acordo com [Elias e colaboradores<sup>259</sup>](#), o bagaço de cana-de-açúcar utilizado neste trabalho possui  $45,5 \pm 0,3\%$  de celulose,  $30,6 \pm 0,5\%$  de hemiceluloses e  $23,8 \pm 0,8\%$  de lignina do BC.<sup>259</sup>

De acordo com [Morais e colaboradores<sup>289</sup>](#), a faixa de temperatura de decomposição das hemiceluloses é de 190 a 300°C, a celulose se decompõe entre 250 e 350°C, com taxa de decomposição máxima em 330°C e, por fim, a faixa de temperatura de decomposição da lignina em comparação com a das hemiceluloses e da celulose é mais ampla, de 137 a 667°C.

Figura 23 - Curvas de TGA e DTG para (a) BC e (b) BTEA



Fonte: Autoria própria

**Tabela 14** - Dados termogravimétricos para decomposição térmica do BC

Evento térmico	Temperatura inicial (°C)	Temperatura máxima (°C)	Temperatura final (°C)	Perda de massa (%)
1	22,5	31,7	106,7	5,03
2	205,6	295,6	307,0	30,68
3	307,0	327,3	367,2	51,00
4	428,8	483,3	521,8	12,19
Resíduo	-	-	-	1,10

Fonte: Autoria própria

**Tabela 15** - Dados termogravimétricos para decomposição térmica do BTEA

Evento térmico	Temperatura inicial (°C)	Temperatura máxima (°C)	Temperatura final (°C)	Perda de massa (%)
1	23,4	23,4	99,0	5,43
2	188,9	261,5	287,4	29,88
3	287,4	321,6	433,4	47,62
4	433,4	505,2	587,4	16,11
Resíduo	-	-	-	0,96

Fonte: Autoria própria

O evento 2 está associado principalmente à degradação térmica das hemiceluloses. Esse composto possui estrutura amorfa ramificada, distribuída de forma aleatória e, portanto, possui uma energia de ativação para decomposição térmica mais baixa. Devido a isso, elas se decompõem mais facilmente em uma faixa de temperatura mais baixa quando comparadas à celulose e lignina.<sup>290</sup> De acordo com [Ru e colaboradores](#)<sup>291</sup> e [Wang e colaboradores](#)<sup>292</sup>, o evento 2 inclui a desacetilação de hemiceluloses e a clivagem de ligações aril-éter de lignina, que ocorrem facilmente na temperatura reportada devido à baixa estabilidade térmica. Além disso, os grupos metoxila ligados aos anéis aromáticos nas unidades fenilpropanóides na lignina também podem ser dissociados nessa etapa. Verifica-se que no segundo evento do BC a perda de massa foi de 30,68%, similar a porcentagem de hemiceluloses retratada por [Elias e colaboradores](#)<sup>259</sup>. O espectro de RMN do BTEA indica ter ocorrido uma remoção praticamente completa das moléculas de hemiceluloses e, portanto, o segundo evento com perda de massa de 29,88% provavelmente se deve aos grupos inseridos no BC pela modificação química proposta (EPI e TEA). Esta hipótese é suportada pelo valor próximo ao sugerido do ganho de massa obtido na síntese do BTEA (28,47%).

Com o aumento da temperatura ocorre a despolimerização e degradação térmica da celulose, identificado como evento 3. A celulose é o principal componente da parede celular da

biomassa e, portanto, o evento 3, com os maiores valores de perda de massa, correspondente aos picos em 327°C para o BC (51,00%) e em 321°C para o BTEA (47,21%), apresentaram valores de perda de massa próximos à quantidade de celulose estimada no BC por [Elias e colaboradores](#)<sup>259</sup>, sendo esta de 45,5%.<sup>291,292,293,294</sup> No evento 3, também pode ocorrer o rompimento das ligações C-C entre unidades estruturais de lignina, conduzindo a reações de descarbonilação e descarboxilação.<sup>295,296</sup>

O evento 4 é referente à última perda de massa em temperaturas máximas de degradação de 483,3°C para o BC e de 505,2°C para o BTEA. A literatura relata para esta região temperaturas de degradação entre 380 e 500°C, correspondente à eliminação de compostos aromáticos, podendo estar associada à degradação da lignina, uma vez que ela possui estrutura aromática mais complexa com muitas ligações inter cruzadas, que aumenta sua estabilidade térmica. A lignina é um componente de reforço da parede celular da biomassa, que se decompõe de forma gradual em uma ampla faixa de temperatura entre 137°C e 667°C.<sup>297,295</sup> Ela possui uma estrutura complexa e termicamente mais estável que as hemiceluloses e a celulose e, portanto, sua degradação total ocorre em temperaturas mais elevadas. Comparando-se os valores de perda de massa neste evento para BC (12,19%) e BTEA (16,11%) com os dados reportados por [Elias e colaboradores](#)<sup>259</sup> (23,8%), tem-se uma menor perda de massa nesse evento, entretanto, conforme mencionado, a lignina se degrada lentamente durante uma ampla faixa de temperatura, não somente no evento 4.<sup>299,300</sup>

Por fim, comparando-se os resíduos da queima dos materiais, foram obtidos valores semelhantes: 1,10% para BC e 0,96% para BTEA.

Não obstante, é importante salientar que o BTEA apresentou decomposição térmica em temperaturas mais baixas nos eventos térmicos 2 e 3 quando comparado ao BC, provavelmente devido aos grupos amônio quaternários inseridos no suporte sólido, sendo, portanto, possível inferir que o material BTEA após modificação química possui uma menor estabilidade térmica.

As diferenças entre as curvas TG/DTG para o BC e o BTEA reafirmam as alterações estruturais decorrentes da modificação química do bagaço de cana e sustentam, junto das demais análises e caracterizações dos materiais, que a reação de modificação química do bagaço de cana foi realizada com sucesso, devido ao perfil de degradação e porcentagens de perda de massa obtidos próximos dos resultados teóricos esperados.

### 6.2.8 Área de superfície específica e distribuição de tamanho de poros

O estudo da isoterma de adsorção de N<sub>2</sub> em BC e BTEA fornece informações qualitativas sobre o mecanismo de adsorção e quantitativas sobre estrutura porosa dos materiais. O tamanho do poro determina a acessibilidade das moléculas de adsorvato e, portanto, a distribuição de poros é uma importante propriedade na capacidade de adsorção do adsorvente. Os resultados obtidos para a determinação da área de superfície específica e distribuição de tamanho de poros de BC e BTEA estão apresentados na [Tabela 16](#).

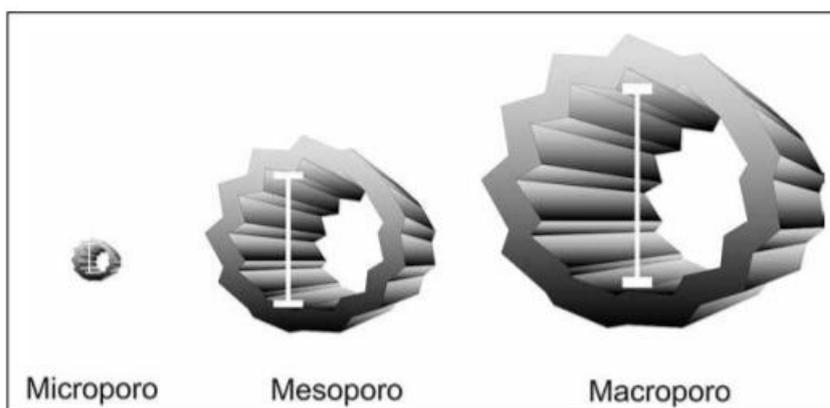
**Tabela 16** - Caracterização de áreas específicas e porosidade do BC e BTEA

Parâmetro	Material	
	BC	BTEA
Densidade (g cm <sup>-3</sup> )	1,52 ± 0,01	1,33 ± 0,03
Área superficial específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	1	2
Volume do poro (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0,003	0,003
Diâmetro máximo dos poros (Å)	370	342
Diâmetro médio dos poros (Å)	37	36

Fonte: Autoria própria

Observa-se que ambos os materiais apresentaram diâmetro médio de poros na faixa de 20 a 500 Å, o que os caracteriza como predominantemente mesoporosos. Materiais mesoporos e macroporosos são importantes nos processos de adsorção de moléculas maiores, como os corantes. Enquanto materiais microporosos proporcionam elevada capacidade de adsorção de moléculas de dimensões pequenas, como gases (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>)<sup>179</sup>. Para melhor visualização, na [Figura 24](#) é possível observar, em escala, a ordem de grandeza de microporos, mesoporos e macroporos.

**Figura 24** - Comparativo de tamanho de poros em escala micro, meso e macro



Fonte: Nascimento<sup>179</sup>

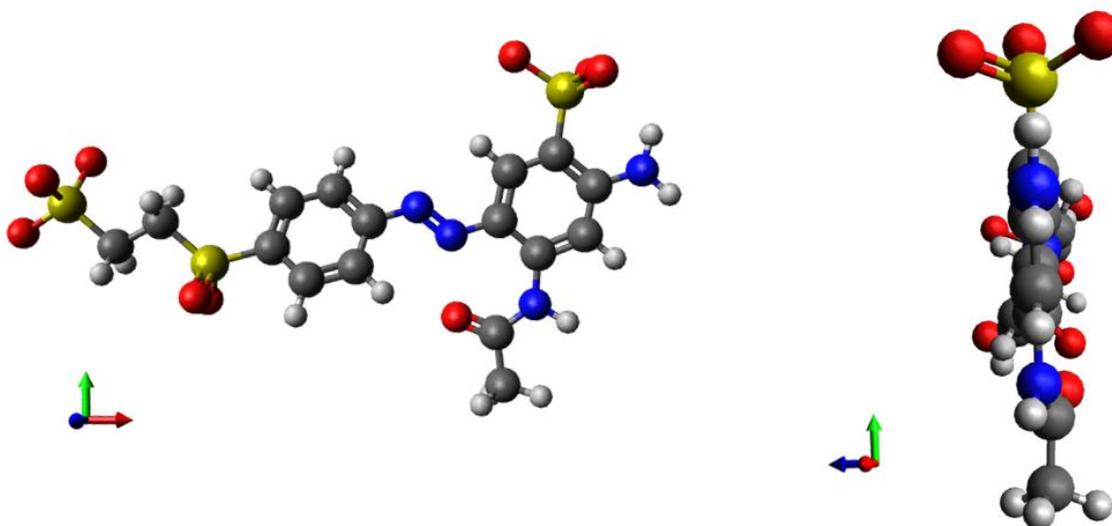
Analisando os valores obtidos nota-se um pequeno aumento na área de superfície específica do BC ( $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) para o BTEA ( $2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e uma pequena redução no diâmetro médio de poros, com  $37 \text{ \AA}$  no BC e  $36 \text{ \AA}$  no BTEA, indicando que houve uma pequena alteração nas propriedades texturais do BTEA em comparação com o BC. A área de superfície específica encontrada para os materiais foi pequena quando comparada àquela obtida para carvões ativados (considerado adsorventes universais), que apresentam valores de  $800$  a  $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

Apesar dos baixos valores obtidos é importante destacar que a maioria dos materiais utilizados na literatura para trabalhos em meio líquido são macro ou mesoporosos, em que a seletividade está mais relacionada às interações com os grupos superficiais e não com o tamanho de poro, assim como essa dissertação, que visa a melhoria da química de superfície do BC através da funcionalização com um sal quaternário de amônia.<sup>179</sup>

### 6.2.9 Mecânica quântica molecular

O modelo da estrutura molecular tridimensional do corante AOR obtido utilizando o programa computacional Avogadro é apresentado na [Figura 25](#).

**Figura 25** - Estrutura molecular tridimensional do corante AOR, os átomos de carbono, nitrogênio, oxigênio, enxofre, hidrogênio são apresentados nas cores cinza, azul, vermelho, amarelo e branco respectivamente



Fonte: Autoria própria

Foi possível realizar a mensuração de átomo a átomo da molécula, verificando-se as maiores extensões tanto longitudinalmente quanto transversalmente do corante AOR, sendo as dimensões do corante AOR calculadas de  $18,0$ ,  $9,3$  e  $6,4 \text{ \AA}$ . Devido ao fato do corante AOR ter

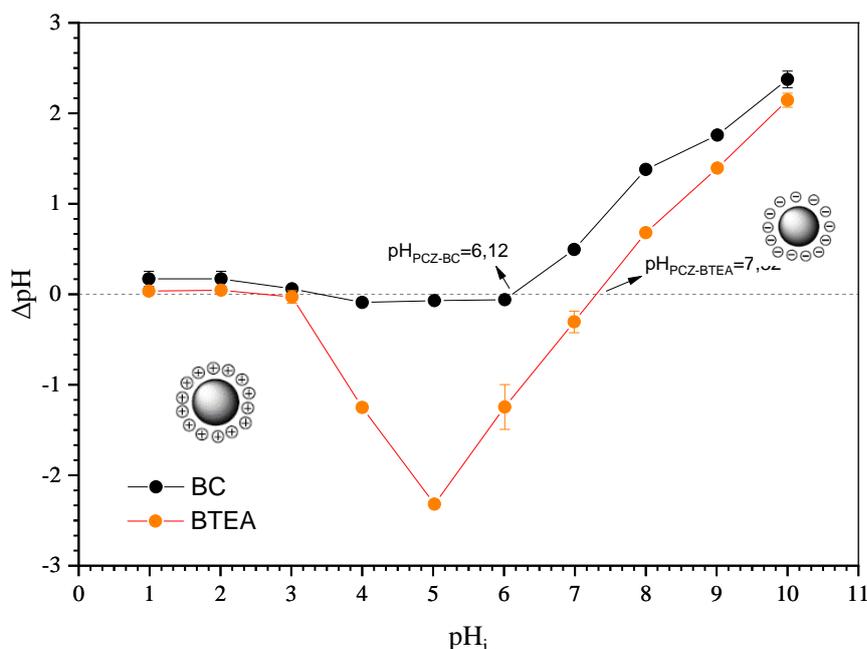
proporções menores do que o tamanho dos poros do BTEA, é possível que ocorra difusão do corante AOR nos poros do adsorvente BTEA.

### 6.2.10 Determinação do ponto de carga zero (PCZ)

O conhecimento do valor de pH requerido para que a carga líquida do adsorvente seja nula ( $pH_{PCZ}$ ) é determinante para a compreensão dos fatores que podem fazer com que uma superfície se torne positiva ou negativamente carregada em função de alterações no pH do meio.<sup>301</sup>

Desta forma, para se obter informações sobre o comportamento das cargas na superfície do BTEA em relação ao pH do meio, foi determinado o pH no ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ) do adsorvente BTEA e do BC. Os resultados dos ensaios são apresentados na [Figura 26](#).

**Figura 26** - Curva de  $\Delta pH$  versus  $pH_i$  para determinação do valor de  $pH_{PCZ}$



Fonte: Autoria própria

O gráfico de  $\Delta pH$  ( $pH_i - pH_f$ ) versus  $pH_i$  mostra que os valores de  $pH_{PCZ}$  obtidos para o BC e o BTEA foram de 6,12 e 7,32, respectivamente. Isto significa que neste valor de pH a carga total da superfície do material corresponde a zero e, conseqüentemente, torna-se parcialmente carregada negativamente ou positivamente de acordo com o valor de pH. Dessa forma, em soluções aquosas com valores de pH inferiores ao valor do  $pH_{PCZ}$  do adsorvente BTEA, os grupos funcionais ácido carboxílico e fenol presentes na superfície do material estão majoritariamente protonados, não contribuindo para repulsão eletrostática com os grupos

carregados negativamente no AOR. Além disso, a carga do grupo amônio quaternário não exibe dependência com o pH e, portanto, a interação eletrostática com substâncias aniônicas como o AOR é favorecida. Por outro lado, em soluções aquosas com valores de pH superiores ao valor do  $pH_{PCZ}$  (7,32), os grupos funcionais presentes na superfície do BTEA estão majoritariamente desprotonados e a carga superficial líquida passa a ser predominantemente negativa, favorecendo também a interação eletrostática com substâncias catiônicas. O corante utilizado no presente trabalho é aniônico e, portanto, espera-se que a adsorção seja mais favorecida em valores de pH abaixo do ponto de carga zero.

Como ressaltado anteriormente, o BTEA possui uma carga formal covalente positiva, proveniente do grupo amônio quaternário, sendo assim, independente do pH do meio e, portanto, o adsorvente sempre terá essa carga em sua estrutura.

É possível observar que o adsorvente após modificação química apresentou um valor de  $pH_{PCZ}$  maior (7,32) quando comparado ao bagaço de cana *in natura* (6,12), o que indica que a superfície do material se tornou mais positiva, conforme esperado, uma vez que o grupo amônio adicionado à estrutura é carregado positivamente. Os dados obtidos corroboram com as demais caracterizações, comprovando a efetividade da síntese na inserção do grupo funcional mencionado. A comparação entre o  $pH_{pcz}$  do BC e do BTEA é bastante favorável, uma vez que mostra a ampliação da faixa de pH de 6,12 para 7,32 para o emprego do adsorvente BTEA, devido a possibilidade de favorecimento da remoção do AOR por interação eletrostática.

## **6.3 Estudos de adsorção**

### **6.3.1 Estudo exploratório de adsorção**

Inicialmente foi realizado um estudo exploratório para avaliar a capacidade de adsorção do AOR em bagaço de cana *in natura*. O ensaio mostrou que a concentração inicial e final do corante se manteve igual mesmo após 24 h de experimento, não havendo, portanto, remoção de moléculas do AOR pelo bagaço de cana *in natura*. Esse resultado comprova que os grupos funcionais já presentes no BC, como os grupos hidroxila, não interagem de forma suficiente a promover a remoção do corante do meio aquoso e, portanto, não sendo capazes de adsorvê-lo. Assim, evidencia-se a necessidade de modificação química da estrutura do bagaço de cana por meio da inserção, por exemplo, de grupos funcionais carregados positivamente como o amônio quaternário, objeto dessa dissertação de mestrado, com o intuito de adsorver o corante AOR.

Após demonstrada a não efetividade do BC para remoção do corante de interesse, um novo estudo exploratório foi realizado, agora com o BTEA, para verificar se o adsorvente

sintetizado cumpre o propósito de adsorver o corante AOR. O resultado obtido do ensaio é apresentado na [Tabela 17](#).

**Tabela 17** - Ensaio exploratório de adsorção do AOR em BTEA

$q_{e,médio}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$q_{e,desvio}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	Remoção média (%)	Remoção desvio (%)
0,73	0,02	25,20	0,30

Fonte: Autoria própria

A capacidade máxima de adsorção do BTEA ( $q_e$ ) e a porcentagem de remoção do AOR são apresentadas na [Tabela 17](#). Os resultados do estudo indicam o potencial do BTEA para adsorção do corante AOR, com uma capacidade de adsorção elevada de aproximadamente 0,73 mmol g<sup>-1</sup>.

Com os dados promissores obtidos no ensaio exploratório justifica-se o estudo aprofundado do adsorvente BTEA para determinar a dosagem, velocidade de adsorção, tempo de contato e pH ótimo para o melhor desempenho do material. Além de estudos em função da concentração inicial de AOR para verificar a capacidade máxima de adsorção do BTEA e, por fim, possibilidade de reuso do adsorvente. Os resultados obtidos para cada estudo são apresentados nas seções subsequentes.

### 6.3.2 Estudo em função da dosagem

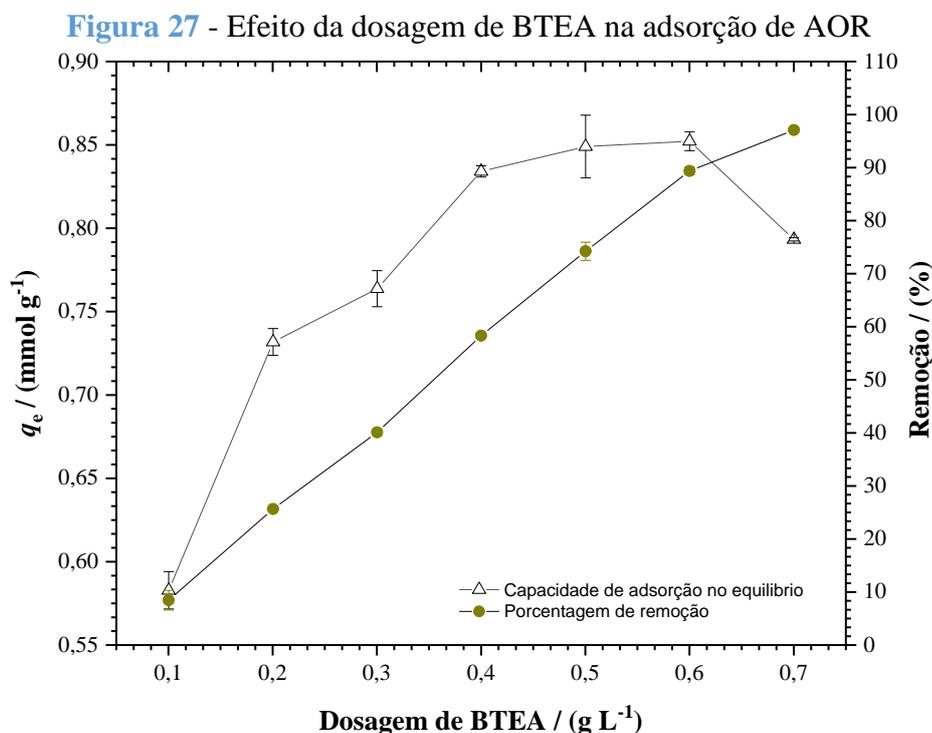
O estudo acerca da influência da quantidade de adsorvente por volume de solução no processo de adsorção do AOR foi realizado. Os resultados obtidos estão apresentados na [Figura 27](#), que ilustra a remoção do corante AOR em função da dosagem de BTEA.

A dose de adsorvente utilizada nos ensaios de adsorção em batelada é uma variável importante que afeta diretamente a capacidade de adsorção do material.

Ao se analisar a [Figura 27](#) é possível verificar que a capacidade de adsorção e a porcentagem de remoção respondem positivamente ao aumento da massa de adsorvente, sendo que tal fato pode ser explicado pelo aumento do número de sítios disponíveis para o processo de adsorção. Além disso, esse comportamento confirma a existência de uma elevada afinidade do corante AOR pelos sítios de adsorção de BTEA.

Na dose mais elevada de 0,70 g L<sup>-1</sup> ocorreu uma redução no valor de  $q_e$ , embora a porcentagem de remoção tenha aumentado. A explicação para esse comportamento é que como é possível observar no gráfico, já houve mais de 90% de remoção do AOR na dose de 0,60 g L<sup>-1</sup>, logo, havia uma pequena quantidade de corante disponível no meio para adsorção

em face ao número de sítios de adsorção disponíveis com um aumento da dose de  $0,60 \text{ g L}^{-1}$  para  $0,70 \text{ g L}^{-1}$ . Portanto, possível inferir que na dose de  $0,70 \text{ g L}^{-1}$ , a capacidade de adsorção foi mais baixa simplesmente por não haver corante suficiente na solução para preencher os sítios de adsorção disponíveis (menos que 10%).



Fonte: Autoria própria

No entanto, a dose de  $0,20 \text{ g L}^{-1}$  foi escolhida para ser utilizada nos estudos subsequentes de adsorção, por ter apresentado uma elevada capacidade de adsorção ( $0,73 \text{ mmol g}^{-1}$ ), uma vez que após essa dose não houve um aumento expressivo no valor de  $q_e$  ( $\sim 15\%$ ) e, também por essa dose proporcionar um equilíbrio entre a eficiência de remoção de AOR e uma economia de custos (menor dose de BTEA), visando uma aplicação real.

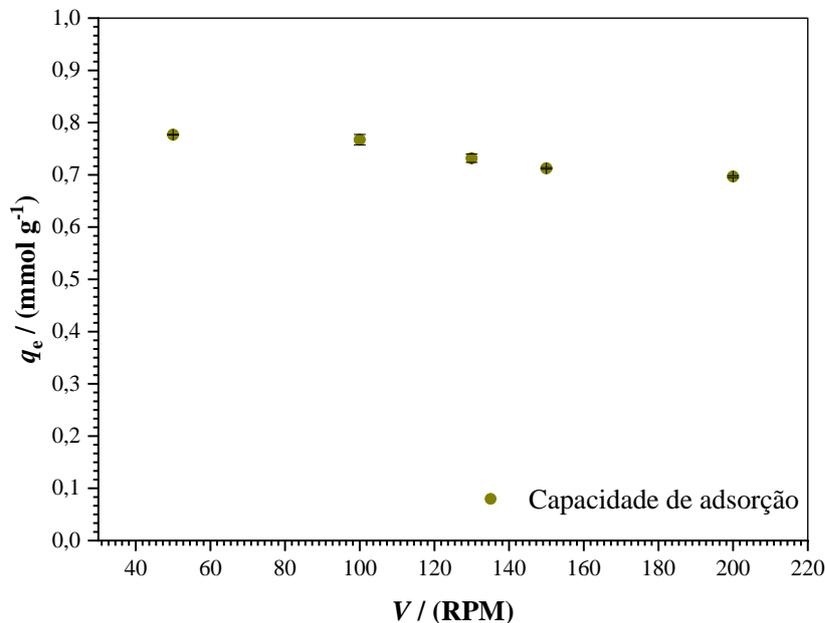
### 6.3.3 Estudo em função da velocidade de agitação

Este estudo teve como objetivo definir a melhor velocidade de agitação com a intenção de verificar o efeito da camada limite de moléculas de água que solvatam o BTEA no valor de  $q_e$ . Os resultados de capacidade de adsorção de AOR em função de cinco velocidades de agitação são apresentados na [Tabela 18](#) e [Figura 28](#).

Ao analisar os dados da [Tabela 18](#) é possível observar que não houve uma variação significativa entre as capacidades de adsorção do BTEA obtidas na faixa de velocidade

investigada (50 a 200 RPM), sendo a propagação de erro menor que 5% (desvio padrão relativo).

**Figura 28** - Efeito da velocidade de agitação na capacidade de adsorção de AOR



Fonte: Autoria própria

**Tabela 18** - Efeito da velocidade de agitação na adsorção de AOR

Velocidade de agitação (RPM)	$q_{e,\text{médio}}$ ( $\text{mmol g}^{-1}$ )	$q_{e,\text{desvio}}$ ( $\text{mmol g}^{-1}$ )	$q_{e,\text{médio}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$q_{e,\text{desvio}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )
50	0,78	-	403,9	0,3
100	0,77	0,01	399,0	5,2
130	0,73	0,01	381,5	4,2
150	0,71	-	370,5	0,8
200	0,70	0,01	362,2	4,2

Fonte: Autoria própria

Foi realizada uma regressão (simples) com o objetivo de estudar a relação entre as variáveis velocidade de agitação e capacidade de adsorção de AOR. Por meio dessa análise, avaliou-se a distribuição normal e a homoscedasticidade do modelo proposto. Os dados obtidos pelo programa computacional Action Stat, versão 3.7, encontram-se na [Figura 29](#).

Analisando os gráficos obtidos tem-se que pelo gráfico de resíduos padronizados contra os valores ajustados não há tendência visual de algum possível desvio, não havendo, portanto, ponto que tenha ultrapassado o sigma 3. No gráfico de resíduos contra os valores ajustados percebe-se que os resíduos estão bem distribuídos e no gráfico de resíduos contra a ordem de

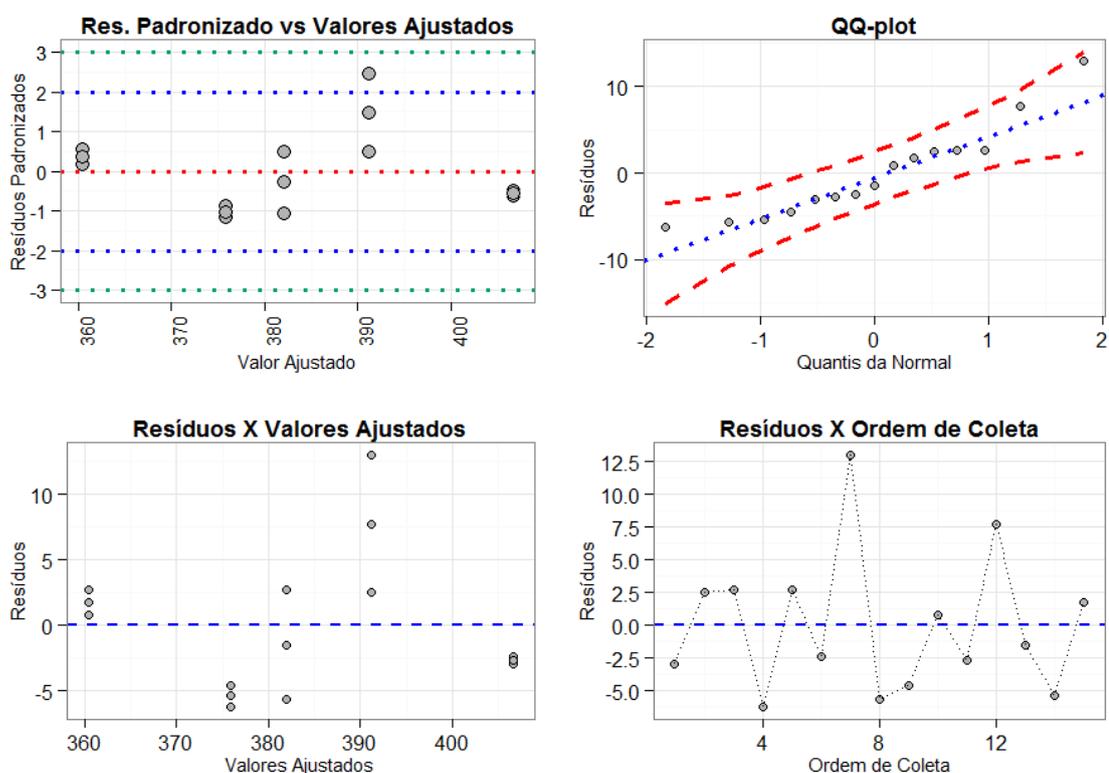
coleta verificou-se que não existe dependência entre os pontos. E por fim, no gráfico QQ Plot pode ser visualizado que os resíduos estão distribuídos de maneira normal. Para confirmar a normalidade do teste, foi realizado o teste de Anderson Darling, em que foram utilizadas as seguintes hipóteses:

$H_0$ : a distribuição dos resíduos é Normal;

$H_1$ : a distribuição dos resíduos não é Normal.

Como o  $p$ -valor (0,1912) do teste é maior que 0,05, a hipótese de normalidade dos resíduos no nível de significância de 5% não é rejeitada.

**Figura 29** - Gráfico da análise dos resíduos



Fonte: Autoria própria

**Tabela 19** - Teste de normalidade

Teste	Estatística	$p$ -valor
Anderson-Darling	0,4862	0,1912

Fonte: Autoria própria

Com a confirmação da normalidade, avaliou-se a homoscedasticidade da variância, que é medida da homogeneidade das variâncias dos resíduos gerados numa regressão. O teste realizado foi o Breusch Pagan, em que as hipóteses utilizadas foram:

$H_0$ : Variâncias dos níveis são iguais;

$H_1$ : Pelo menos uma variância diferente.

O resultado é apresentado na [Tabela 20](#).

**Tabela 20** - Teste de Homoscedasticidade – Breusch Pagan

<b>Estatística</b>	<b>GL</b>	<b>p-valor</b>
0,3421	1	0,5586

Fonte: Autoria própria

Como o  $p$ -valor (0,5586) do Teste de Breusch Pagan é maior que 0,05 (conforme proposto), a hipótese de igualdade das variâncias no nível de significância de 5% não é rejeitada. Logo, foi confirmada a distribuição homogênea dos resíduos na faixa de trabalho do estudo de velocidade de agitação, de 50 a 200 RPM.

À vista disso, a fim de padronizar as condições de operação para o processo de adsorção do AOR em BTEA, a velocidade de 50 RPM foi escolhida para ser utilizada em estudos posteriores, com o intuito de se utilizar os conceitos da economia circular e Química verde, minimizando o impacto ambiental e econômico causado pela utilização de energia em um processo.

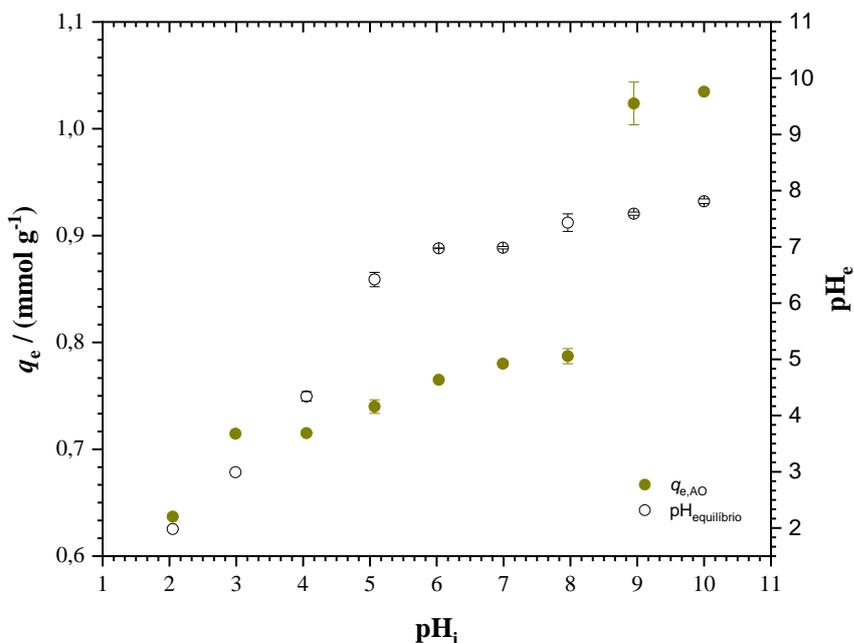
Assim, o resultado obtido apresenta vantagens, uma vez que o uso de menores velocidades de agitação leva a um menor consumo de energia com agitação excessiva do reator (tanque de adsorção) quando o processo de adsorção for feito em batelada em uma estação de tratamento de efluentes.

#### **6.3.4 Estudo em função do pH**

O efeito do pH do meio é um parâmetro significativo para explicar a eficiência do processo de adsorção em termos de atração de espécies ionizáveis por superfícies carregadas com cargas opostas às daquelas das espécies em solução, como no caso do BTEA e do AOR. Portanto, o estudo da influência do pH na adsorção do corante AOR pelo adsorvente BTEA foi avaliado variando-se o pH da solução na faixa de valores de 2,00 a 10,00.

Os valores de capacidade de adsorção no equilíbrio ( $q_e$ ) de AOR em BTEA em função do pH inicial da solução e a curva dos valores de pH no equilíbrio ( $pH_e$ ) em função do pH inicial ( $pH_i$ ) são apresentados na [Figura 30](#).

**Figura 30** - Capacidade de adsorção ( $q_e$ ) de AOR em BTEA e pH de equilíbrio ( $pH_e$ ) em função do pH inicial ( $pH_i$ ).



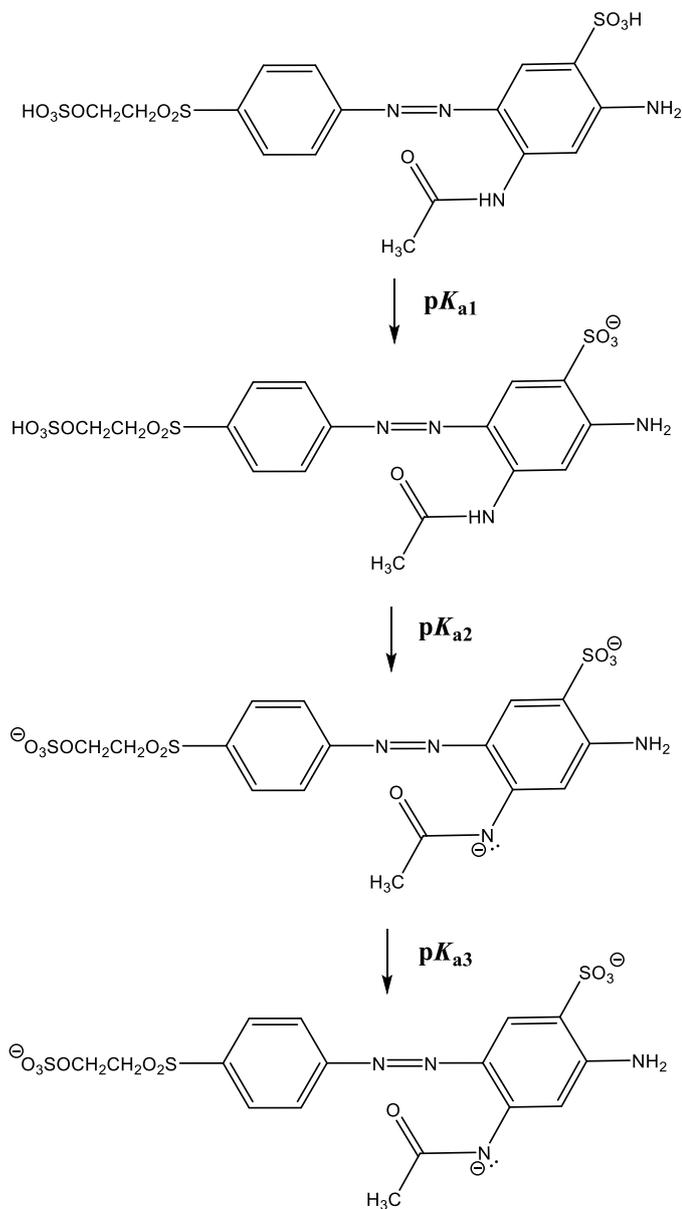
Fonte: Autoria própria

A escolha de se produzir o BTEA para a remoção do AOR foi o fato do material apresentar cargas positivas independentes do pH devido a presença de grupos amônio quaternário em sua estrutura. Esperava-se com isso que a adsorção do corante aniônico AOR não dependesse fortemente do pH do meio e, assim, ocorresse em uma ampla faixa de pH, inclusive em meio básico, uma vez que, os efluentes têxteis normalmente se enquadram nesses valores.

Como pode ser visto na [Figura 30](#), a capacidade de adsorção de AOR em BTEA cresceu com o aumento do pH da solução, de forma que os maiores valores de  $q_e$  se deram em meio básico (9 e 10), confirmando a influência e eficiência da carga formal positiva dos grupos amônio quaternários introduzida no bagaço de cana. Apesar do número de funções ácidas no BTEA ser elevado ( $2,29 \pm 0,05\ mmol\ g^{-1}$ ), praticamente o dobro das funções amônio quaternário, não houve redução da capacidade de adsorção do corante AOR devido à presença desses grupos, que em meios com valores de pH acima de 8 se tornam cada vez mais desprotonados, o que poderia gerar repulsão eletrostática com o corante que é aniônico.

Para elucidar o comportamento apresentado pelo corante AOR na [Figura 30](#), é necessário levar em conta a ionização do corante, sendo os valores de  $pK_a$  do AOR um fator determinante na capacidade de adsorção do mesmo. De acordo com [Teixeira e colaboradores](#)<sup>302</sup>, o AOR possui três valores de  $pK_a$ , devido à desprotonação dos grupos sulfato, sulfônico e amino em valores de pH de 3,00; 3,50 e 6,00 respectivamente, presentes em sua estrutura, conforme é apresentado na [Figura 31](#).

**Figura 31** - Esquema mostrando a desprotonação de grupos funcionais de natureza ácida do AOR ( $pK_{a1} = 3,00$   $pK_{a2} = 3,50$  e  $pK_{a3} = 6,00$ )



Fonte: Lucena<sup>303</sup>

Quando a solução aquosa apresenta  $\text{pH} < \text{p}K_{a1}$  (3,00), o corante AOR apresenta-se na forma totalmente protonada, ou seja, a molécula é predominantemente neutra, e na condição de  $\text{pH}$  2,00 verificou-se a menor capacidade de adsorção de AOR em BTEA em todo o estudo de adsorção em função do  $\text{pH}$ . Isso ocorreu provavelmente devido ao não favorecimento da remoção do corante AOR pelo adsorvente BTEA por meio de interações eletrostáticas. Por outro lado, um valor de  $q_e$  de  $0,64 \text{ mmol g}^{-1}$  foi obtido em  $\text{pH}$  2,00, indicando que o corante AOR foi provavelmente removido da solução pelo BTEA por meio de interações como íon-dipolo, ligação de hidrogênio, dipolo-dipolo, empilhamento  $\pi$  e dispersões de London.

Em seguida, verificou-se que o valor de  $q_e$  aumentou gradativamente com o aumento do  $\text{pH}$  da solução, o que pode ser explicado também pelos valores de  $\text{p}K_a$  do corante. No AOR, na faixa  $\text{p}K_{a1}(3,00) < \text{pH} < \text{p}K_{a2}(3,50)$  ocorre o aparecimento de uma carga negativa proveniente da desprotonação do grupo sulfônico e em  $\text{p}K_{a2} < \text{pH} < \text{p}K_{a3}$  (6,00), devido a desprotonação do grupo sulfato, há duas cargas negativas. Por último em  $\text{pH} > \text{p}K_{a3}$ , o corante AOR se encontra com a maior densidade de cargas negativas possível, uma vez que o grupo amida está desprotonado a partir desse  $\text{pH}$ , embora haja deslocalização da carga sob o átomo de nitrogênio do grupo acetoamino por meio de ressonância para o anel aromático e para a carbonila. Logo, o aumento no valor de  $q_e$  se deve à atração eletrostática entre as cargas negativas do corante e as cargas positivas do grupo amônio quaternário.

Acima de  $\text{pH}$  6,00 ( $\text{pH} > \text{p}K_{a3}$ ), as interações eletrostáticas entre os grupos aniônicos do corante ( $\text{R-SO}_3^-$  e  $\text{R-O-SO}_3^-$ ) e os sítios de adsorção do BTEA, carregados positivamente devido a carga formal presente no grupo amônio quaternário ( $\text{R-N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ ), são preponderantes, o que explica o acréscimo na capacidade de adsorção.

O aumento significativo de mais de 25% no valor de  $q_e$  que ocorreu entre o  $\text{pH}$  8,00 e o  $\text{pH}$  9,00 após o aparecimento de um aparente patamar, reforçado pela região de tamponamento do  $\text{pH}$  pelo BTEA a partir do  $\text{pH}$  5,00, verificado no gráfico de  $\text{pH}_i$  contra  $\text{pH}_e$ , sugere que pode ter ocorrido alguma modificação estrutural do corante AOR, como a conversão do corante na forma de hidrazona após a desprotonação do grupo acetoamino, ou a hidrólise do corante AOR pelo contato com solução mais alcalina, como a utilizada nesse estudo para o ajuste de  $\text{pH}$  ( $\text{NaOH} - 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ).<sup>304</sup>

De acordo com [Kimura e colaboradores](#)<sup>305</sup>, que trabalhou com corantes de estrutura similar ao AOR, uma reação de adição nucleofílica entre o corante-celulose pode ocorrer em meio básico, conforme [Equações \(62\) e \(63\)](#):





Em que o grupo reativo vinilsulfona (-SO<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>) reage preferencialmente com o grupo hidroxila do carbono C-6 da celulose. Tamirat e colaboradores<sup>306</sup>, que trabalharam com um azo corante semelhante ao AOR, também afirma que corantes reativos reagem com a fibra celulósica na presença de álcali para formar uma forte ligação química covalente entre o átomo de carbono da molécula de corante e o átomo de oxigênio do grupo hidroxila na celulose. A possibilidade de ocorrência dessa reação do corante AOR com os grupos hidroxila do BTEA não modificados quimicamente indicaria que a adsorção deste corante em pH > 9,00 não ocorre somente devido a atração eletrostática com a superfície do BTEA, mas também a uma possível reação de modificação química entre o corante AOR e BTEA (quimiossorção).

É importante ressaltar que se verifica uma capacidade de adsorção de 0,64 mmol g<sup>-1</sup> de AOR em BTEA, mesmo em meio ácido, quando o corante está completamente protonado e, isso se deve ao fato de que outras interações intermoleculares além da eletrostática devem ocorrer conforme discutido anteriormente. O fato da adsorção do AOR em BTEA não ser exclusivamente dependente do pH do meio poderia ser explicado pela existência de interações do tipo íon-dipolo entre os grupos amônio quaternário (R-N<sup>+</sup>(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) na superfície de BTEA e as moléculas de AOR, além de forças de van de Waals (ligação de hidrogênio, dipolo-dipolo e dispersões de London). Essas últimas interações são induzidas por dipolos elétricos criados na superfície do adsorvente, devido à presença de uma variedade de grupos funcionais que formam por exemplo, ligações de hidrogênio entre átomos de nitrogênio das moléculas de corante e o átomo de hidrogênio dos grupos hidroxila na superfície do BTEA, podendo ser um fator contribuinte para a adsorção.<sup>307</sup> Interações intermoleculares como π-π e empilhamento π entre os anéis aromáticos da lignina contida no BTEA e os anéis aromáticos presentes nas estruturas do corante também podem ocorrer, além das ligações de hidrogênio já citadas, formadas pelos grupos funcionais -OH, -NH<sub>2</sub> e -S=O, presentes na estrutura química do corante.

Apesar das maiores capacidades de adsorção ocorrerem em valores de pH maiores do que 9,00 selecionou-se o pH 7,00 para os estudos posteriores, uma vez que o objetivo deste trabalho foi aplicar o adsorvente em uma etapa de polimento, após o tratamento biológico (sistema de lodos ativados convencional) e o tratamento físico-químico (coagulação e floculação), eliminando qualquer quantidade residual de AOR no processo de tratamento feito na estação de tratamento de efluentes para descarte no corpo d'água receptor. Após a etapa de ajuste do pH, feita antes da etapa de tratamento biológico, e da etapa de coagulação e floculação, o efluente possui pH próximo de 7 e, portanto, uma aplicação mais adequada de BTEA ao

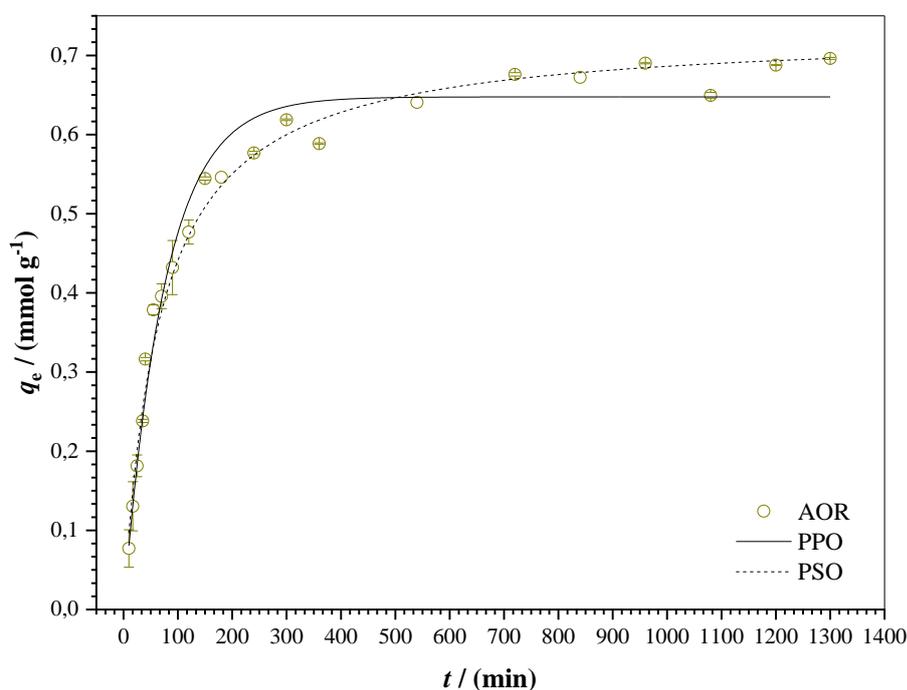
sistema de tratamento da indústria têxtil seria possível. Além disso, a não necessidade de ajuste de pH na aplicação real em indústria diminui a utilização de reagentes, bem como a produção de resíduos, além da redução de custos, atendendo assim os princípios da economia circular.

### 6.3.5 Cinética de adsorção

O estudo para determinar o efeito do tempo de contato na adsorção de AOR em BTEA e verificar a eficiência de remoção do adsorvente foi realizado, sendo que esse ensaio é extremamente relevante pois, fornece informações sobre os mecanismos do processo de adsorção.

Os resultados de capacidade de adsorção em função do tempo de contato obtidos no estudo de cinética e os ajustes dos modelos de PPO e PSO aos dados experimentais são apresentados na [Figura 32](#). Os parâmetros de regressão utilizados para avaliar a qualidade estatística dos modelos investigados e os parâmetros de cinética estimados pelos modelos são apresentados na [Tabela 22](#).

**Figura 32** - Cinética de adsorção de AOR em BTEA ajustada pelos modelos de PPO e PSO



Fonte: Autoria própria

A curva de capacidade de adsorção em função do tempo apresentada na [Figura 32](#) indica um aumento da quantidade adsorvida de AOR em BTEA com o aumento do tempo de contato até estabelecimento do equilíbrio, permitindo estimar a capacidade máxima de adsorção. O tempo de equilíbrio obtido para a adsorção de AOR em BTEA foi de 720 min.

Inicialmente existe uma grande quantidade de sítios de adsorção disponível na superfície de BTEA para adsorção, entretanto, à medida que o tempo passa, os sítios de adsorção vão sendo preenchidos até que ocorra a saturação da superfície, com a taxa de adsorção diminuindo drasticamente.<sup>308</sup>

**Tabela 21** - Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos modelos de cinética de PPO e PSO aos dados experimentais de adsorção

Parâmetros estimados	Amarelo Ouro Remazol (AOR)
$t_e$ (min)	720
$q_{e,exp}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	0,68 ± 0,01
<b>Pseudo primeira ordem</b>	
$q_{e,est}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	0,65 ± 0,01
$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,013 ± 0,001
$h$ (mmol g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,009 ± 0,001
$R^2$	0,9866
$\chi^2_{red}$	0,0021
<b>Pseudo segunda ordem</b>	
$q_{e,est}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	0,73 ± 0,01
$k_2$ (g mmol min <sup>-1</sup> )	0,021 ± 0,002
$h$ (mmol g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,0152 ± 0,005
$R^2$	0,9898
$\chi^2_{red}$	0,0016

Fonte: Autoria própria

Analisando os dados apresentados na **Tabela 21** é possível verificar que ambos os modelos PPO e PSO descreveram bem a cinética de adsorção, com ajustes muito próximos. O modelo de PSO apresentou um valor de  $R^2$  de 0,9898 e um valor de  $\chi^2_{red}$  de 0,0016, comparado ao modelo de PPO que apresentou um valor de  $R^2$  de 0,9866 e um valor de  $\chi^2_{red}$  de 0,0021. Já o valor da capacidade de adsorção no equilíbrio estimada ( $q_{e,est}$ ) pelo PPO está mais próxima da capacidade de adsorção no equilíbrio experimental ( $q_{e,exp}$ ), quando comparado ao modelo de PSO.

No modelo de cinética de PPO, a taxa de adsorção é dependente de uma equação de primeira ordem e sugere que a molécula de adsorvato reage com um sítio ativo na superfície do material adsorvente, em que a taxa de adsorção do soluto com o tempo é diretamente proporcional à diferença entre a quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio e a quantidade

adsorvida em determinado tempo.<sup>308,309</sup> No modelo de cinética de PSO, a taxa de adsorção é dependente de uma equação de segunda ordem com base na adsorção de adsorvato, que sugere que a molécula de adsorvato reage com dois sítios ativos do adsorvente.<sup>308,309,310,311</sup> O modelo indica que a etapa que controla a velocidade de adsorção envolve o compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato, ocasionando a formação de uma forte ligação entre eles, que pode ser uma ligação covalente ou complexo de esfera interna, por exemplo, e que pode ser irreversível ou mesmo parcialmente reversível.<sup>312,313,314</sup>

Os modelos de cinética de PPO e PSO podem não descrever todo o processo de adsorção, pois eles são os modelos de reação e, portanto, não elucidam os mecanismos de transferência de massa. Então, o modelo fenomenológico de difusão intrapartícula foi utilizado para auxiliar a explicar os dados experimentais de cinética de adsorção de AOR em BTEA e identificar as etapas de transferência de massa envolvidas na adsorção e avaliar a etapa limitante da velocidade da adsorção.<sup>315</sup>

A multilinearidade exibida pelos dados de cinética de adsorção de AOR em BTEA, apresentadas na [Figura 33](#), sugere que a adsorção ocorreu em mais de uma etapa. Dois ajustes foram propostos para o modelo difusão intrapartícula aos dados experimentais, um com dois segmentos de reta (L-L) e outro com três segmentos de reta (L-L-L). Para definir qual ajuste melhor descreve o processo de adsorção, utilizou-se o critério de informação de Akaike (AIC), que consiste em um método estatístico usado para comparar modelos com diferentes números de parâmetros, em que quanto menor o valor de AIC, melhor ajuste dos dados experimentais ao modelo.<sup>316</sup> Ao analisar os resultados obtidos, verificou-se que o modelo L-L-L apresentou o menor valor de AIC, com valor de -154, contra -144 do modelo L-L, logo, o modelo de três segmentos é o mais provável de estar correto. Além disso, de acordo [Piccin e colaboradores](#)<sup>317</sup>, os valores de AIC podem ser comparados por meio da razão de evidência ( $R_e$ ), definida pela [Equação \(64\)](#):

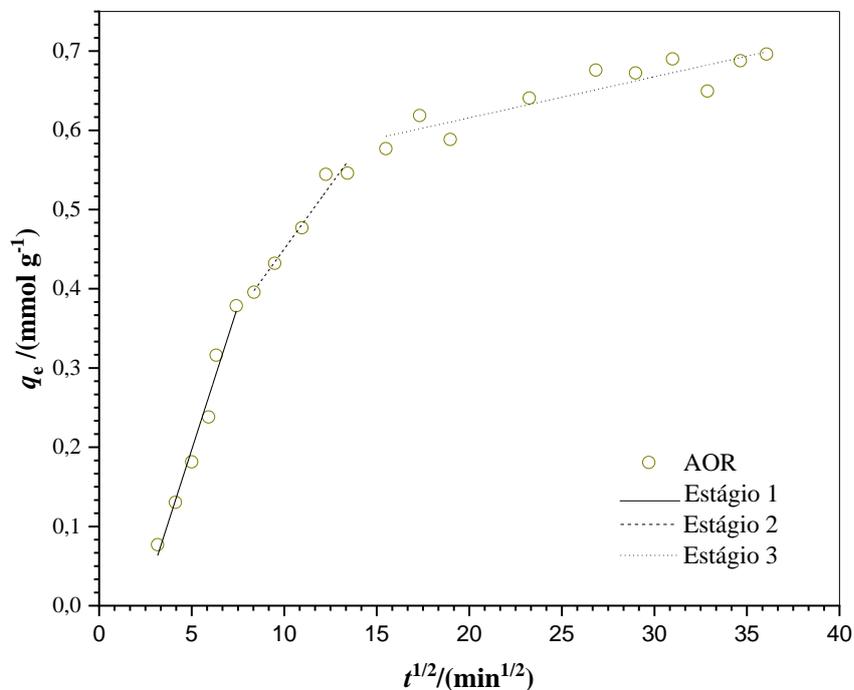
$$R_e = \left( \frac{1}{e^{-0,5\Delta}} \right) \quad \text{Equação (64)}$$

Em que  $\Delta$  representa o valor absoluto da diferença de AIC entre os dois modelos. O cálculo de  $R_e$  mostrou que o modelo L-L-L é 148,41 vezes mais provável que o modelo L-L, em relação aos dados experimentais.

Os dados de cinética avaliados a partir do modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris são apresentados na [Figura 33](#), cujo gráfico representa o processo de adsorção de AOR

em BTEA em três etapas. Os valores dos parâmetros ajustados do modelo L-L-L são apresentados na [Tabela 22](#).

**Figura 33** - Difusão intrapartícula para adsorção de AOR em BTEA



Fonte: Autoria própria

**Tabela 22** - Parâmetros obtidos a partir do ajuste do modelo de difusão intrapartícula aos dados experimentais

Difusão intrapartícula <sup>1</sup> – (modelo L-L-L)		
AIC	-154	
Estágio 1	$k_{d,1}$ (mmol g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	0,07 ± 0,01
	$C$ (mmol g <sup>-1</sup> )	-0,17 ± 0,01
	$R^2_{adj}$	0,9683
Estágio 2	$k_{d,2}$ (mmol g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	0,03 ± 0,01
	$C$ (mmol g <sup>-1</sup> )	0,13 ± 0,04
	$R^2_{adj}$	0,9475
Estágio 3	$k_{d,3}$ (mmol g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	0,001
	$C$ (mmol g <sup>-1</sup> )	0,51 ± 0,03
	$R^2_{adj}$	0,7824

<sup>1</sup>  $k_d$  é o coeficiente de difusão intrapartícula;  $C$  é uma constante de integração, muitas vezes relacionada à espessura da camada limite.

Fonte: Autoria própria

A primeira etapa representa a transferência de massa do seio da solução através da camada limite, camada esta de moléculas de solvente que envolvem as partículas do material adsorvente, correspondendo, portanto, à difusão externa do corante AOR. A segunda etapa representa a difusão intrapartícula das moléculas do corante na superfície e nos poros do BTEA. E a etapa final representa a saturação dos sítios de adsorção na superfície e nos poros de BTEA, quando a difusão intrapartícula começa a diminuir de velocidade devido à redução da concentração do soluto na solução e à menor disponibilidade de sítios para adsorção.<sup>318,319,320</sup>

Os valores da constante de difusão intrapartícula ( $k_d$ ) e da constante relacionada à espessura da camada limite ( $C$ ) foram obtidos a partir da inclinação e a interseção das retas com o eixo  $y$ , respectivamente. Comparando-se os valores de  $k_d$  dos três segmentos, percebe-se que aquele que apresentou a maior inclinação foi o primeiro estágio. Esse fato pode ser uma consequência da forte atração eletrostática inicial entre as moléculas de corante, carregadas negativamente, com a superfície de BTEA, carregada positivamente. Os valores das constantes de difusão intrapartícula de cada etapa mostram que a velocidade de adsorção se torna mais lenta com o passar do tempo com  $k_{d,1} > k_{d,2} > k_{d,3}$ . Verificou-se que na primeira etapa do processo, o coeficiente linear ( $C$ ) é diferente de zero e isso indica que a velocidade de adsorção do AOR no BTEA é inicialmente controlada pela difusão no filme e depois pela difusão intrapartícula. O valor de  $C$  fornece informações sobre a resistência à difusão e à espessura da camada limite, quanto maior for o valor de  $C$  maior será o efeito da camada de solvente que envolve o material adsorvente.

A difusão no interior dos poros pode ocorrer por três mecanismos distintos que podem ser identificados como difusão molecular, de Knudsen e superficial. A difusão molecular ocorre em poros grandes, cuja condição essencial para a sua ocorrência é a do tamanho dos poros ser pelo menos dez vezes o livre percurso médio das moléculas. A difusão de Knudsen ocorre devido à reduzida dimensão dos poros e é caracterizada pela colisão das moléculas com as paredes dos poros do adsorvente. A difusão superficial, assim como a de Knudsen, é significativa apenas em poros de dimensão reduzida, neste processo o transporte de massa realiza-se através das superfícies, e ocorre em poros com diâmetro de moléculas da mesma ordem de grandeza do diâmetro dos poros.<sup>183,321</sup>

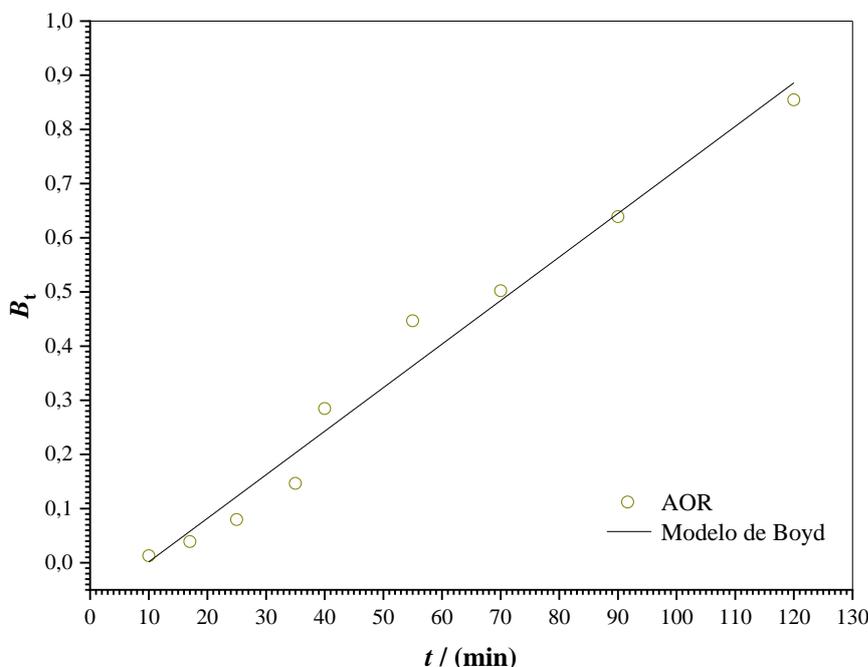
De acordo os dados de distribuição de tamanho de poros, o tamanho médio e máximo dos poros do BTEA é de 36,41 e 342,0 Å respectivamente, e as dimensões calculadas pela mecânica molecular do AOR são 18,0 9,3 e 6,4 Å, devido a isso a adsorção pode ocorrer pelas três difusões descritas anteriormente. A razão entre o tamanho médio e máximo dos poros de

BTEA e o tamanho do corante AOR indica que a difusão possui maior limitação para a média dos poros (razão  $\ll 10$ ), entretanto a limitação é bem menor para os poros maiores de BTEA (razão  $> 10$ ). As difusões de Knudsen e superficial são consideradas difusões mais lentas devido à razão tamanho de poro/tamanho da molécula adsorvato.

Os dados de cinética experimentais também foram analisados utilizando o modelo de cinética de Boyd. Esse modelo descreve o comportamento do sistema em relação à etapa limitante da velocidade do processo de adsorção e é aplicado para distinguir entre a difusão no poro e no filme e ajudar na determinação da etapa limitante da velocidade de adsorção.<sup>322</sup>

Os resultados obtidos pelo ajuste do modelo de Boyd para a adsorção de AOR em BTEA e seus respectivos parâmetros estimados são apresentados na [Figura 34](#) e [Tabela 23](#).

**Figura 34** - Modelo de Boyd para adsorção de AOR em BTEA



**Fonte:** Autoria própria

Verificou-se que o gráfico apresentado na [Figura 34](#) é linear ( $R^2 = 0,9746$ ) e, quando isso ocorre, a inclinação é igual a constante de Boyd ( $B$ ). O valor de  $B$  obtido é próximo de zero, sugerindo que a transferência de massa externa desempenha um papel importante na adsorção do corante AOR.<sup>261</sup> A constante de Boyd ( $B$ ) e o raio da partícula do BTEA ( $7,45 \times 10^{-5}$  m) foram utilizados para calcular o coeficiente de difusão efetivo ( $D_i$ ), obtendo-se o valor de  $D_i$  de  $4,50 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ min}^{-1}$ . Comparando-se com o valor de  $D_i$  de  $1,70 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ min}^{-1}$  obtido por [Maia<sup>174</sup>](#), que trabalhou com adsorção de As(V), a velocidade de difusão do AOR foi bem menor (cerca de 100 vezes), provavelmente devido à molécula do corante AOR

(18,0 Å × 9,3 Å × 6,4 Å) possuir dimensões superiores às do As(V) (4,50 Å, tamanho do íon hidratado). É possível observar que o gráfico de Boyd possui comportamento linear até 120 min e a reta obtida tende para a origem do gráfico, porém não a cruza, apresentando valor de interseção de  $-0,08 \pm 0,03$ , o que implica que a transferência de massa na camada limite e a difusão no poro controlam a velocidade de adsorção do corante AOR no BTEA, o que corrobora os resultados obtidos pelo modelo de Weber e Morris.<sup>323</sup>

**Tabela 23** - Parâmetros obtidos a partir do ajuste do modelo de Boyd aos dados experimentais de adsorção de AOR em BTEA

<b>Boyd</b>	
<i>B</i>	$0,008 \pm 0,001$
<i>R</i> <sup>2</sup>	0,9746
<i>D<sub>i</sub></i> (m <sup>2</sup> min <sup>-1</sup> )	$(4,5 \pm 0,6) \times 10^{-12}$

Fonte: Autoria própria

### 6.3.6 Isoterma de adsorção

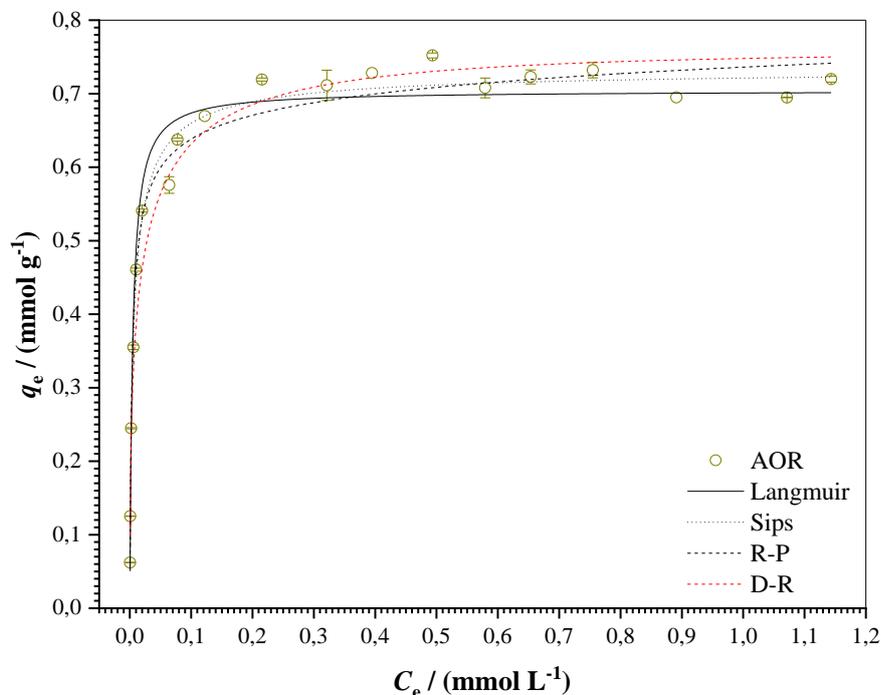
Isotermas de adsorção descrevem a relação entre a quantidade de adsorvato removido pelo adsorvente e a concentração do adsorvato remanescente na solução, auxiliando na determinação da capacidade de adsorção do material. Exercem um papel importante na análise e entendimento dos sistemas de adsorção, ajudando principalmente no entendimento da interação e afinidade entre adsorvato e adsorvente. Diante disso, o estudo em função da concentração inicial de AOR foi realizado para obtenção da isoterma de adsorção.

O formato da isoterma é determinado pelas interações adsorvato/adsorvente. A isoterma de adsorção do corante AOR em BTEA e os ajustes dos modelos aos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente são apresentados na [Figura 35](#). Os parâmetros utilizados para avaliar a qualidade estatística dos modelos investigados e os parâmetros estimados pelos modelos ajustados aos dados de equilíbrio são apresentados na [Tabela 24](#).

De acordo com os modelos propostos por [Giles e colaboradores](#)<sup>208</sup>, a isoterma obtida pode ser classificada como classe L, subgrupo 2. O modelo L2 indica a formação de uma monocamada saturada de moléculas de soluto sobre a superfície do adsorvente e que a afinidade de adsorção cresce com o aumento da concentração do corante AOR até a saturação da superfície de BTEA, ou seja, a capacidade de adsorção é limitada pelo número de sítios ativos disponíveis na superfície do adsorvente. O formato da isoterma evidencia o comportamento

favorável do processo de adsorção de AOR em BTEA, pois mesmo em baixas concentrações foram observadas quantidades consideráveis de corante adsorvidas no adsorvente.<sup>307,324</sup>

**Figura 35** - Isoterma de adsorção do corante AOR em BTEA



Fonte: Autoria própria

Analisando os resultados apresentados na [Tabela 24](#) é possível constatar que os quatro modelos utilizados descreveram bem os dados de equilíbrio de adsorção, pois apresentaram elevados valores de  $R^2_{\text{adj}}$ , superiores a 0,98, e baixos valores de  $\chi^2_{\text{red}}$ .

O parâmetro  $Q_{\text{max,exp}}$  é um dos mais importantes a ser analisado nesse estudo, uma vez que reflete o quanto o material é eficaz no seu propósito e o quanto o modelo é capaz de prever os dados de capacidade de adsorção obtidos experimentalmente. O material apresentou um valor relevante de  $q_{e,\text{exp}}$  de  $0,71 \text{ mmol g}^{-1}$  para o corante AOR, e dentre os modelos estudados, o modelo de Langmuir foi o que apresentou o valor mais próximo de capacidade de adsorção máxima estimada ( $0,70 \text{ mmol g}^{-1}$ ) em comparação a capacidade de adsorção experimental.

A constante de Langmuir ( $b$ ), presente também no modelo Sips, está relacionada com a afinidade entre adsorvato/adsorvente, sendo que o elevado valor obtido ( $221 \text{ L mmol}^{-1}$ ) indica uma elevadíssima afinidade entre o corante AOR e sítios de adsorção do BTEA.

**Tabela 24** - Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos modelos de isoterma aos dados de equilíbrio de adsorção do corante AOR em BTEA

<b>Parâmetros estimados</b>	<b>Amarelo Ouro Remazol</b>
$q_{e,exp}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	0,71 ± 0,01
<b>Langmuir</b>	
$Q_{max,est}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	0,70 ± 0,01
$b$ (L mmol <sup>-1</sup> )	221 ± 24
$R^2_{adj}$	0,9864
$\chi^2_{red}$	0,0031
<b>Sips</b>	
$Q_{max,est}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	0,74 ± 0,01
$b$ (L mmol <sup>-1</sup> )	170 ± 18
$n$	1,3 ± 0,1
$R^2$	0,9943
$\chi^2_{red}$	0,0013
<b>Redlich-Peterson (R-P)</b>	
$Q_{max,est}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	0,74 ± 0,01
$K_R$ (L g <sup>-1</sup> )	211 ± 24
$a_R$ (L mmol <sup>-1</sup> )	286 ± 31
$\beta$	0,95 ± 0,01
$R^2_{adj}$	0,9924
$\chi^2_{red}$	0,0017
<b>Dubinin-Radushkevich (D-R)</b>	
$Q_{max,est}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	0,76 ± 0,02
$\beta$ (mmol <sup>2</sup> kJ <sup>-2</sup> )	0,0053 ± 0,0003
$E /$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	9,778 ± 0,005
$R^2_{adj}$	0,9835
$\chi^2_{red}$	0,0038

Fonte: Autoria própria

O modelo de D-R nos fornece a informação a respeito da energia característica de adsorção ( $E$ ), sendo que o valor obtido foi de 9,778 kJ mol<sup>-1</sup>. A partir de uma série de dados de adsorção de diferentes adsorvatos (moléculas orgânicas) em diferentes adsorventes microporosos obtidos de matéria-prima carbonácea, o valor de  $E$  poderia ser usado para

distinguir entre fisio e quimiossorção. Quando  $E < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , a adsorção tem sido considerada como sendo de natureza física e quando  $E$  tem valor entre 8-16  $\text{kJ mol}^{-1}$ , a adsorção tem sido considerada como sendo de natureza química.<sup>325</sup> Portanto, de acordo com o valor de  $E$  obtido neste trabalho, a adsorção do corante AOR em BTEA poderia ser classificada como quimiossorção. No entanto, o estudo de calorimetria de titulação isotérmica (Seção 6.3.11) abordará com mais profundidade a energia envolvida no sistema BTEA-AOR.

A capacidade máxima de adsorção do AOR obtida foi  $0,71 \text{ mmol g}^{-1}$  e quando comparada à quantidade de nitrogênio inserida no bagaço ( $0,96 \text{ mmol g}^{-1}$ ), verifica-se que parte dos grupos amônio quaternário pode não estar envolvida na adsorção do corante AOR ou o corante AOR está sendo adsorvido por meio de interação com mais de um grupo amônio quaternário. Provavelmente os grupos sulfonato e/ou sulfato contidos na estrutura do corante AOR interagem com as cargas positivas das funções amônio quaternário presentes na superfície do BTEA. Com o aumento da concentração de corante na solução, os sítios de interação são preenchidos, ocorrendo uma saturação e, portanto, não é mais observado um aumento na remoção do corante AOR, como indicado pelo aparecimento de um patamar na isoterma de adsorção. A razão  $n_{\text{R-N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3}/Q_{\text{max,AOR}}$  indica que 1,35 sítios de adsorção ( $\text{R-N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ ) podem estar envolvidos na adsorção de cada molécula do corante AOR. Outra possibilidade é que devido a efeitos estéricos, outras moléculas de AOR não estejam conseguindo se aproximar dos sítios de adsorção desocupados.

Analisando o modelo de R-P, verifica-se que o valor de  $\beta$  foi muito próximo de 1. Quando o valor de  $\beta$  é igual a 1, o modelo de R-P se reduz ao modelo de Langmuir. Portanto, valor de  $\beta$  obtido neste estudo de  $0,95 \pm 0,01$  indica que o sistema de adsorção tende a ser mais homogêneo, sendo, portanto, possível descrevê-lo pela isoterma de Langmuir. No entanto, isso não significa que o sistema de adsorção em estudo segue os pressupostos do modelo de Langmuir, uma vez que a superfície de BTEA é formada por diferentes sítios de adsorção com diferentes afinidades pelo corante AOR.

A isoterma de Sips é uma combinação das isotermas de Langmuir e Freundlich e, nesse modelo, o parâmetro  $n$  é um indicativo da heterogeneidade do sistema de adsorção. Quando esse parâmetro é diferente de 1, indica-se que o sistema é heterogêneo e quando equivale a 1, o sistema é homogêneo e, nesse caso, a isoterma de Sips se reduz a isoterma de Langmuir. O valor de  $n$  estimado pelo modelo foi de 1,3, o que indica que o sistema possui um certo grau de heterogeneidade conforme previsto pelo modelo de R-P.<sup>326</sup>

No entanto, as discussões acerca dos modelos de isoterma de adsorção e, se o sistema de adsorção em estudo (BTEA-AOR) pode ou não ser descrito por um ou outro modelo e conseqüentemente se seus pressupostos são válidos ou não, ainda precisam ser melhor subsidiadas pelos resultados dos experimentos de ITC, como será apresentado na [Seção 6.3.11](#).

### **6.3.7 Relevância dos resultados e comparação com bioadsorventes da literatura**

Diversos bioadsorventes preparados a partir de biomassa para remoção do corante AOR, em batelada, relatados na literatura e que poderiam ser comparados ao adsorvente sintetizado nesse trabalho são apresentados na [Tabela 25](#). Observa-se que a isoterma de Langmuir ajustou a maioria dos sistemas de adsorção apresentados na [Tabela 25](#), assim como aquele em estudo neste trabalho. Além disso, o modelo de PSO ajustou todos os dados de cinética dos sistemas de adsorção apresentados na [Tabela 25](#).

Analisando-se as condições experimentais e resultados de capacidade de adsorção dos materiais adsorventes apresentados na [Tabela 25](#), torna-se notório o potencial apresentado pelo BTEA para adsorção do corante AOR, uma vez que BTEA demonstrou resultados melhores que a maioria dos trabalhos reportados na literatura. Em termos de processo, eficiência e custo/benefício, o BTEA apresenta vantagens sobressalentes sobre os demais materiais, uma vez que, todos os estudos utilizaram uma maior dosagem de adsorvente, com maior velocidade de agitação, além de que na maioria dos estudos foi necessário realizar um ajuste de pH, que gera uma etapa adicional e aumenta os custos do processo de adsorção. A principal desvantagem apresentada pelo BTEA foi o tempo de equilíbrio obtido no estudo de cinética, de 720 min, menor somente do que o trabalho em que também foi utilizado o bagaço de cana. No entanto, cabe destaque o fato de que em cerca de 300 min já se tem um elevado valor de capacidade de adsorção, que varia pouco até atingir o equilíbrio.

Para verificar a possibilidade de reuso do biossorvente, que viabilizaria ainda mais o processo, foram feitos estudos de dessorção, conforme será apresentado na seção a seguir. Esta dissertação ainda abrange estudos de adsorção em coluna de leito fixo ([Seção 6.3.10](#)), que não foram realizados pelos trabalhos apresentados na [Tabela 25](#). Desta forma, não é possível realizar a comparação da capacidade de adsorção em fluxo contínuo. É importante enfatizar que o estudo desenvolvido em coluna para remoção de AOR é uma das contribuições à literatura que será fornecida por este trabalho, uma vez que até o momento, não há estudos que abrangem esse sistema para o AOR.

**Tabela 25** - Capacidades de adsorção para remoção do corante AOR utilizando bioadsorventes preparados a partir de biomassa (continua)

Material adsorvente	pH	Velocidade de agitação (RPM)	$T$ (°C)	Faixa de concentração (mg L <sup>-1</sup> ) e modelo isoterma	Granulometria (mm)	Dosagem (g L <sup>-1</sup> )	Tempo de equilíbrio (min)	Modelo de Cinética	$Q_{\max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	Referência
Alga verde ( <i>Chlorella vulgaris</i> )	2,0	150	25,0	10-200 Langmuir	-	1,0	300	PSO	71,9	327
Carvão ativado de casca de coco	4,6	-	30,0	3000 Langmuir-Freundlich	1,70	25-250	180	-	480,0	328
Resíduos de pericarpo de <i>Gloriosa superba</i>	7,0	150	30,0	10-50 Langmuir	0,125-0,250	2,0	165	PSO	21,72	329
Fungo <i>Alternaria raphani</i> tratado	7,0	150	30,0	10-50 Langmuir	-	20	90	PSO	28,74	330
BC modificado com anidrido acético e trietilenotetramina	2,0	-	25,0	50-500 Langmuir	0,07	0,5	1000	PSO	305,1	167
Casca de amendoim	2,0	300	25,0	20-120 Langmuir e Fritz-Schlunder	0,4	2,50	180	PSO	15,4	331
Casca de laranja	2,0	300	25,0	20-110 Langmuir e Fritz-Schlunder	0,4	2,50	180	PSO	5,6	331

**Tabela 25** - Capacidades de adsorção para remoção do corante AOR utilizando bioadsorventes preparados a partir de biomassa (fim)

Material adsorvente	pH	Velocidade de agitação (RPM)	$T$ (°C)	Faixa de concentração (mg L <sup>-1</sup> ) e modelo isoterma	Granulometria (mm)	Dosagem (g L <sup>-1</sup> )	Tempo de equilíbrio (min)	Modelo de Cinética	$Q_{\max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	Referência
Carvão ativado de serragem de <i>Pinus elliottii</i> preparado quimicamente com ZnCl <sub>2</sub>	10,0	200	25,0	200-1300 Langmuir	-	0,5	-	-	445,2	332
Mesocarpo de coco verde	2,0	300	25,0	20-120 Freundlich	0,4	2,5	180	PSO	9,6	333
Casca de banana	2,0	300	25,0	20-125 Freundlich	0,4	2,5	180	PPO e PSO	14,7	333
Folha da <i>Montrichardia linifera</i> tratada com ácido sulfúrico	-	-	25,0	50-1000 Temkin	-	10,0	60	PSO	73,92	334
Quitosana extraída de casca de camarão funcionalizada com nanopartículas magnéticas	4,0	250	25,0	20-100 Freundlich	-	5,0	10	PSO	95,23	335
BC modificado com EPI e TEA	7,0	50	25,0	6,67-669,69 Langmuir	0,149	0,2	720	PPO e PSO	369,2	<b>Este trabalho</b>

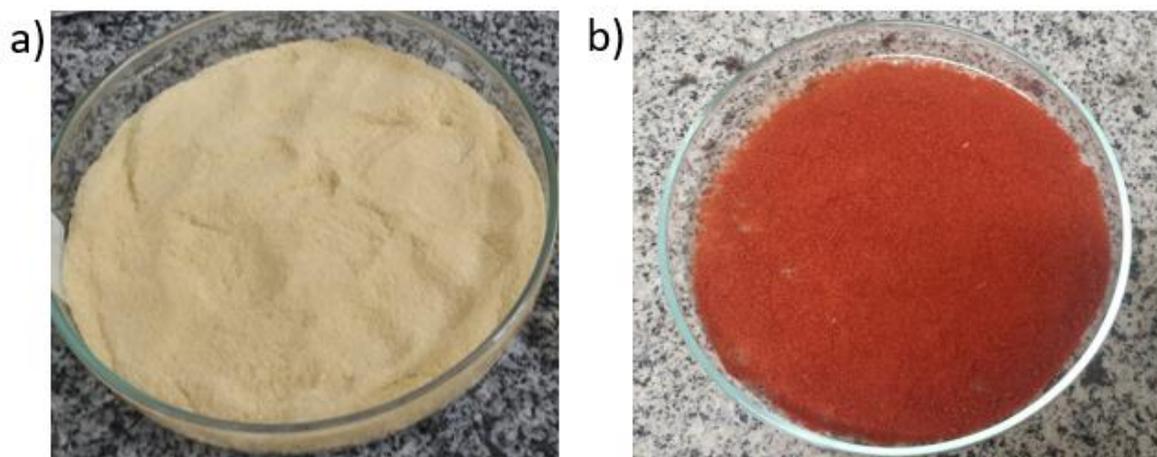
Fonte: Autoria própria

### 6.3.8 Estudo de regeneração e reuso

#### 6.3.8.1 Agentes de dessorção

Estudos de dessorção foram feitos para avaliar a possibilidade de recuperação e reutilização do BTEA e investigar o mecanismo de adsorção. Para realização dos ensaios de dessorção, o adsorvente BTEA foi inicialmente saturado com solução aquosa de AOR e, posteriormente, foram testados quatro agentes de dessorção, abrangendo a classe dos ácidos, bases e sais, em três concentrações distintas, para verificar a melhor eficiência de dessorção. Imagens do BTEA antes e depois do ensaio de carregamento do adsorvente com o corante AOR são mostradas na [Figura 36](#). Os resultados obtidos nos ensaios com os agentes de dessorção são apresentados na [Tabela 26](#) e na [Figura 37](#).

**Figura 36** - BTEA (a) antes da adsorção com AOR (b) após o carregamento com o AOR



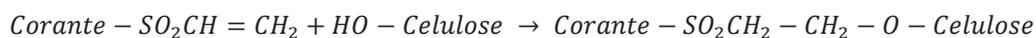
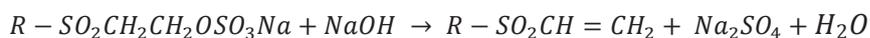
**Fonte:** Autoria própria

O experimento realizado apenas com água, considerado como um experimento controle, resultou em uma baixa capacidade de remoção de AOR de BTEA, de apenas 0,34%. Caso o corante AOR fosse dessorvido somente pela água, provavelmente a adsorção do corante AOR nos sítios de adsorção do BTEA teria ocorrido por meio de interações muito fracas.

De acordo com os dados mostrados na [Tabela 26](#) é possível constatar que não houve remoção completa do corante por qualquer solução contendo os agentes de dessorção, indicando que fortes interações estão presentes entre adsorvato e adsorvente.<sup>336</sup>

A maior eficiência de dessorção do corante AOR foi obtida em solução ácida de  $\text{HNO}_3$  e na maior concentração testada, de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , e a menor eficiência de dessorção foi obtida em solução básica, de NaOH, não sendo, portanto, favorecida a dessorção em meio básico. Uma hipótese a respeito da dessorção em meio básico é que o corante AOR na presença de NaOH,

conforme apresentado no estudo de adsorção em função do pH da solução (Seção 6.3.4), pode sofrer a seguinte reação:



Esta reação poderia levar ao desfazimento de interações eletrostáticas entre o AOR e o BTEA devido a perda do grupo sulfato, mas poderia levar também a formação de novas ligações covalentes entre o AOR e o BTEA, por meio da adição nucleofílica de um átomo de oxigênio de um grupo hidroxila do BTEA ao carbono metilênico (eletrofílico) da dupla ligação carbono-carbono. Há também possibilidade de o meio alcalino favorecer a hidrólise da ligação éter formada entre o oxigênio do que era um grupo hidroxila de BTEA e o corante AOR (mais provável de ocorrer em valores de pH superiores a 10 e de cinética mais rápida em meios mais alcalinos (12-14)). Caso o corante AOR esteja adsorvido em parte por meio de interações eletrostáticas, os íons  $HO^-$  poderiam substituir o corante AOR nos sítios carregados positivamente do BTEA por meio de troca aniônica. Entretanto, a troca aniônica provavelmente não seria tão favorecida pelo fato do corante AOR ter duas cargas negativas que levam à formação de uma interação eletrostática mais forte com o BTEA do que com o  $HO^-$ . Além disso, o corante AOR pode interagir com mais de um sítio de adsorção do adsorvente, o que justificaria a menor capacidade de dessorção do NaOH dentre os agentes de dessorção avaliados.

Em contraste, a solução de  $HNO_3$  mostrou habilidade superior de dessorção do corante AOR, uma vez que em pH ácido, menor que 3 ( $pH < pK_{a1}$ ), os grupos sulfônicos e sulfato do corante AOR estão protonados, desfazendo-se assim as interações eletrostáticas entre o corante e os grupos amônio quaternário do BTEA, resultando em um melhor desempenho de dessorção para esse agente. Neste caso, é possível que o corante AOR seja dessorvido devido à protonação dos grupos sulfônicos e sulfato e o ânion nitrato possa substituir o corante AOR interagindo com os sítios ativos do BTEA (grupos amônio quaternário).

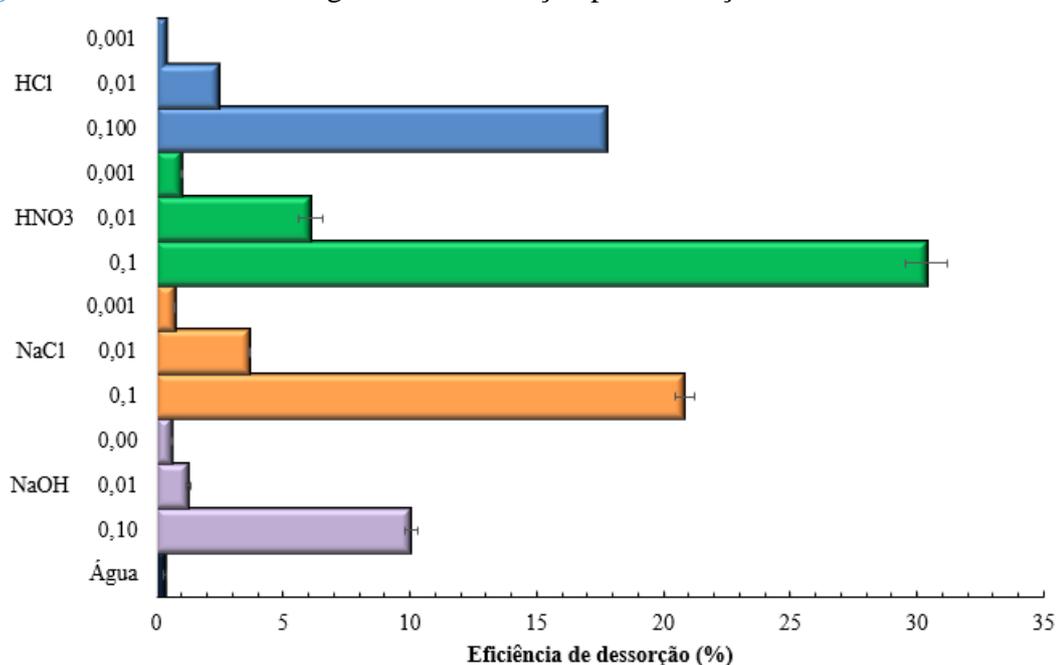
É importante ressaltar que a eficiência máxima de dessorção não ultrapassou 56% (ver Seção 6.3.8.2), logo, dentre as moléculas que permaneceram adsorvidas em BTEA, provavelmente ocorreram interações complexas entre os sítios de adsorção do adsorvente e os grupos funcionais do corante AOR, sendo difícil afirmar, qual foi o tipo de ligação/interação que permaneceu inalterada e que consequentemente impediu a obtenção de uma maior eficiência de dessorção.<sup>337</sup>

**Tabela 26** - Eficiência dos agentes de dessorção para remoção do corante AOR de BTEA

Agentes de dessorção	Concentração (mol L <sup>-1</sup> )	Eficiência de dessorção (%)
Água	-	-
	-	0,34 ± 0,07
	-	-
NaOH	0,1	10,0 ± 0,3
	0,01	1,27 ± 0,11
	0,001	0,60 ± 0,01
HNO <sub>3</sub>	0,1	30,4 ± 0,8
	0,01	6,1 ± 0,5
	0,001	0,98 ± 0,01
HCl	0,1	17,7 ± 0,5
	0,01	2,53 ± 0,01
	0,001	0,45 ± 0,04
NaCl	0,1	20,8 ± 0,4
	0,01	3,68 ± 0,05
	0,001	0,74 ± 0,01

Fonte: Autoria própria

**Figura 37** - Eficiência dos agentes de dessorção para remoção do corante AOR de BTEA



Fonte: Autoria própria

Com base na eficiência de dessorção obtida selecionou-se o agente de dessorção  $\text{HNO}_3$  em concentração  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  para os estudos subsequentes de dessorção.

### 6.3.8.2 Cinética de dessorção

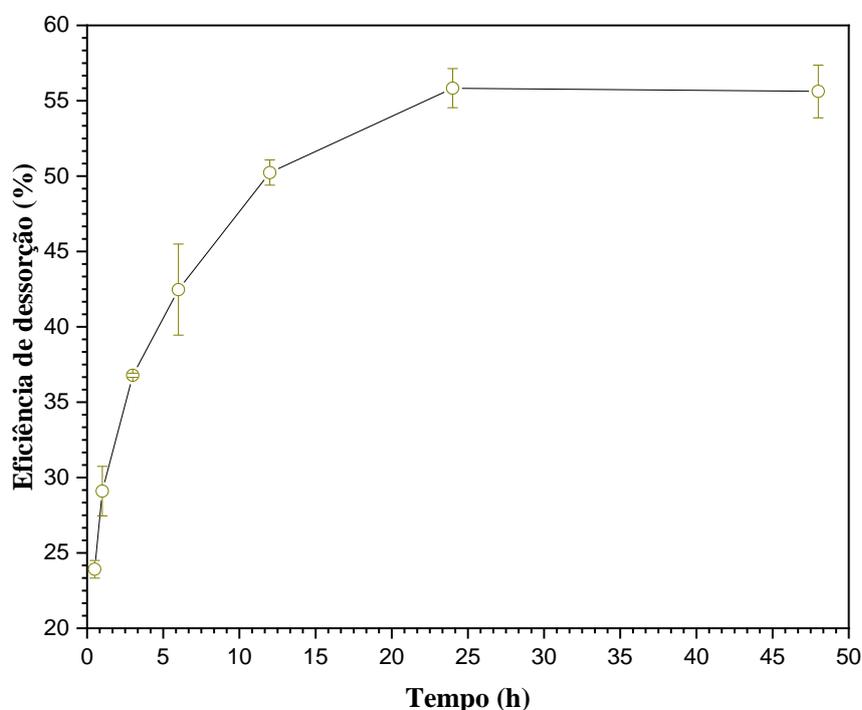
Os estudos de cinética de dessorção são importantes para entender o comportamento do processo de dessorção e determinar o tempo necessário para atingir o equilíbrio. Diferentemente do ensaio com os agentes de dessorção realizado anteriormente, utilizaram-se 100 mL de solução de dessorção ( $\text{HNO}_3 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), o que aumentou significativamente a eficiência de dessorção do corante AOR de BTEA. Os tempos de contato entre o BTEA carregado e o agente de dessorção foram de 0,5, 1, 3, 6, 12, 24 e 48 h. Os resultados obtidos no ensaio de cinética são apresentados na [Tabela 27](#) e [Figura 38](#).

**Tabela 27** - Eficiência de dessorção do corante AOR de BTEA em função do tempo de contato

Tempo (h)	0,5	1	3	6	12	24	48
$E_{\text{des}}$ (%)	$23,9 \pm 0,6$	$29 \pm 2$	$36,8 \pm 0,1$	$42 \pm 3$	$50,2 \pm 0,8$	$56 \pm 1$	$56 \pm 2$

Fonte: Autoria própria

**Figura 38** - Cinética de dessorção do corante AOR de BTEA



Fonte: Autoria própria

Ao analisar o comportamento cinético verifica-se que nos primeiros 30 min a eficiência de dessorção foi de 23,9%. Entre 0,5 e 24 h o crescimento no percentual de dessorção ocorreu de forma gradual e a cada intervalo de tempo estudado percebeu-se um aumento de aproximadamente 7%, até que a partir de 24 h o equilíbrio foi atingido, no qual a eficiência de dessorção máxima alcançada foi 56%.

A partir do perfil da curva de cinética obtido é possível sugerir que o processo de dessorção do corante da superfície do BTEA pode ter ocorrido em duas etapas. Uma primeira etapa rápida de dessorção ocorreu no período inicial (até 150 min,  $E_{des}$  de ~36%) e provavelmente poderia estar relacionada a remoção do corante AOR mais fracamente adsorvido ou adsorvido na superfície de BTEA. Uma segunda etapa mais lenta ocorreu logo em seguida (> 150 min,  $E_{des}$  de ~56%) e poderia estar associada à difusão de moléculas de AOR adsorvidas nos poros, com o percentual de dessorção aumentando mais lentamente devido à maior dificuldade de transferência de massa do corante AOR do interior dos poros para a solução.

Além disso, observou-se que, mesmo após 48 h, não ocorreu uma remoção completa do corante AOR e, conforme já hipotetizado, é possível que a dessorção do corante AOR não seja controlada somente por interações eletrostáticas, havendo, portanto, interações mais fortes que não são rompidas nas condições de dessorção estudadas nesse trabalho.

### **6.3.8.3 Re-adsorção**

Um novo ensaio de dessorção de BTEA foi realizado em solução de dessorção composta por  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  no tempo de 24 h para se obter um valor médio da eficiência de dessorção  $E_{des}$  para o corante AOR, sendo esta de  $49 \pm 2\%$ . Posteriormente, um novo estudo de adsorção foi realizado no material BTEA após a dessorção, com o objetivo de avaliar uma possível reutilização do BTEA para a remoção do corante AOR, mesmo que os sítios de adsorção do BTEA tenham sido parcialmente regenerados. Neste estudo, um valor de  $E_{re-ads}$  de  $45,7 \pm 0,5\%$  foi obtido.

O valor de  $E_{re-ads}$  obtido está de acordo com o esperado, uma vez que após o ensaio de dessorção, o BTEA apresentava aproximadamente 50% dos sítios ativos disponíveis. Logo, observou-se que a eficiência de re-adsorção foi bem próxima à eficiência de dessorção, ou seja, praticamente a mesma quantidade de corante que dessorvida foi re-adsorvida. Dessa forma, é possível concluir que as moléculas de corante AOR que ficaram fixadas nos sítios de adsorção de BTEA não atuaram prejudicando ou favorecendo a re-adsorção, isto é, as moléculas de AOR não atuaram como novos sítios de adsorção para novas moléculas de AOR.

Como foi possível observar, a dessorção do corante AOR de BTEA não foi totalmente efetiva, entretanto, apesar de não ter ocorrido uma dessorção completa, os resultados encontrados são promissores e comprovam a eficiência na reutilização do bioadsorvente. Alguns resultados de dessorção de AOR obtidos em diversos estudos com diferentes bioadsorventes são apresentados na [Tabela 28](#). Nesta tabela é possível observar que na maioria dos trabalhos também não houve uma dessorção completa do corante AOR.

**Tabela 28** - Dessorção do corante AOR de bioadsorventes preparados a partir de biomassa

Material adsorvente	Agente de dessorção	Tempo (min)	Dessorção (%)	Referência
Casca de amendoim	NaOH ( $10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> )	240	85,8	<a href="#">331</a>
Casca de laranja	NaOH ( $10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> )	240	64,1	<a href="#">331</a>
Quitosana extraída de casca de camarão funcionalizada com nanopartículas magnéticas	Solução de NaOH (1,0 mol L <sup>-1</sup> ) em etanol	60	98,0	<a href="#">335</a>
Resíduos de pericarpo de <i>Gloriosa superba</i>	NaOH (0,6 mol L <sup>-1</sup> )	-	~57	<a href="#">329</a>
Fungo <i>Alternaria raphani</i> tratado	NaOH (0,6 mol L <sup>-1</sup> )	-	~70	<a href="#">330</a>

Fonte: Autoria própria

### 6.3.9 Estudo de adsorção competitivo

Um dos objetivos dessa pesquisa é a aplicação do BTEA para tratamento de efluente têxtil, visando a remoção de azo corantes, como o AOR. No entanto, na caracterização do efluente têxtil foi observado um elevado teor de sulfato, oriundo da etapa de ajuste do pH na entrada do efluente na estação de tratamento, antes da etapa de tratamento biológico. Considerando a possível interação entre os grupos funcionais de amônio quaternário do BTEA, de carga positiva, e as moléculas de azo corante, de carga negativa, na presença do ânion sulfato pode ocorrer uma competição pelos sítios de adsorção do BTEA envolvendo as espécies aniônicas (azo corantes e sulfato), uma vez ambos estão presentes no efluente têxtil.

Nesse contexto, uma solução multicomponente pode exibir três possíveis tipos de efeitos em condições adsorção competitiva: a) sinergismo: a capacidade de adsorção aumenta, isto é, a capacidade de adsorção em sistema multicomponente é maior do que em sistema monocomponente; b) a capacidade de adsorção diminui, isto é, a capacidade de adsorção em sistema multicomponente é menor do que em sistema monocomponente; c) não ocorre

interação: a mistura multicomponente não tem efeito sobre a capacidade de adsorção de cada corante quando comparado ao ensaio monocomponente.<sup>338</sup>

Para verificar o comportamento do BTEA na remoção de AOR na presença de ânions sulfato realizou-se um estudo competitivo em diversas proporções dos adsorvatos. Os resultados obtidos no ensaio são apresentados na [Tabela 29](#).

**Tabela 29** - Capacidade de adsorção ( $q_e$ ) de AOR em BTEA no ensaio competitivo com ânions sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ )

<b>Proporção de AOR</b>	100%	75%	50%	25%
<b>Proporção de <math>\text{SO}_4^{2-}</math></b>	0%	25%	50%	75%
<b><math>q_e</math> (<math>\text{mmol g}^{-1}</math>)</b>	$0,71 \pm 0,02$	$0,68 \pm 0,03$	$0,69 \pm 0,02$	$0,73 \pm 0,02$

Fonte: Autorial própria

O comportamento geral observado foi que a remoção do corante não diminuiu ou aumentou (não houve diferença estatisticamente significativa), quando os dois componentes estão presentes em solução, mesmo em proporções de sulfato superiores. Assim, as quantidades adsorvidas de corante AOR em BTEA permaneceram praticamente inalteradas em comparação com as capacidades de adsorção monocomponente, podendo-se inferir que o efeito da mistura é de não ocorrência de interação sinérgica ou antagônica.

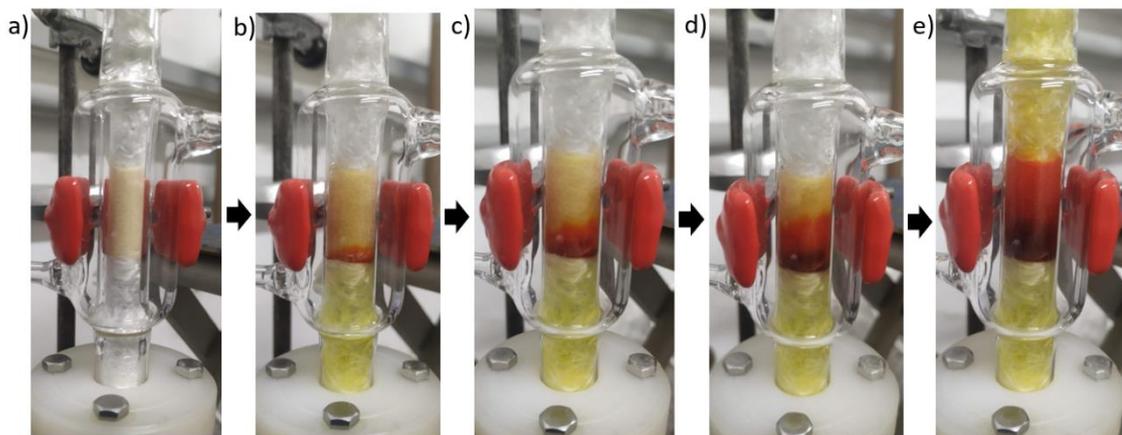
### 6.3.10 Adsorção em coluna de leito fixo

Experimentos de adsorção em coluna de leito fixo foram realizados para verificar o potencial do BTEA quando aplicado em sistemas contínuos para remoção do corante AOR. Para se ter uma melhor visualização do ensaio e das respostas obtidas, são apresentadas imagens da coluna de leito fixo do início ao final do experimento de adsorção na [Figura 39](#).

O desempenho da coluna de leito fixo está intimamente relacionado com o comprimento e com a forma da zona de transferência de massa (ZTM) que se desenvolve na coluna durante a adsorção. A ZTM pode ser considerada como uma região dentro da coluna em que a concentração do adsorvato varia de 90% a 5% do seu valor de alimentação. Esta é a região onde a maior parte da transferência de massa ocorre.<sup>179</sup>

No final do processo de adsorção em coluna de leito fixo a curva de ruptura reflete a forma da ZTM. Quanto mais aberto (menos inclinada) é o formato da curva, maior é a resistência à transferência de massa, ao passo que a curva se torna mais fechada (mais inclinada) à medida que a resistência à transferência de massa diminui.<sup>179</sup>

**Figura 39** - Ensaio de adsorção em coluna de leito fixo com solução AOR, nos tempos de a) 0 min, b) 30 min, c) 3 h, d) 6 h e e) 12 h



Fonte: Autoria própria

Os ensaios em coluna de leito fixo para a obtenção das curvas de ruptura foram conduzidos conforme descrito na [Seção 5.4.9](#), cujo gráfico é obtido pela razão entre a concentração de saída na coluna e a concentração de entrada ( $C_t/C_0$ ) em função do tempo de percolação do fluido através do leito fixo ( $t$ ).

Os modelos originais de Thomas e de Bohart-Adams foram testados na tentativa de prever os resultados experimentais e de se obter maiores informações acerca do processo de adsorção do corante AOR em BTEA em coluna de leito fixo. As curvas de ruptura obtidas para três ciclos de adsorção do corante AOR em BTEA são apresentados na [Figura 40](#) e os parâmetros estimados pelo ajuste de cada modelo aos dados experimentais são apresentados na [Tabela 30](#).

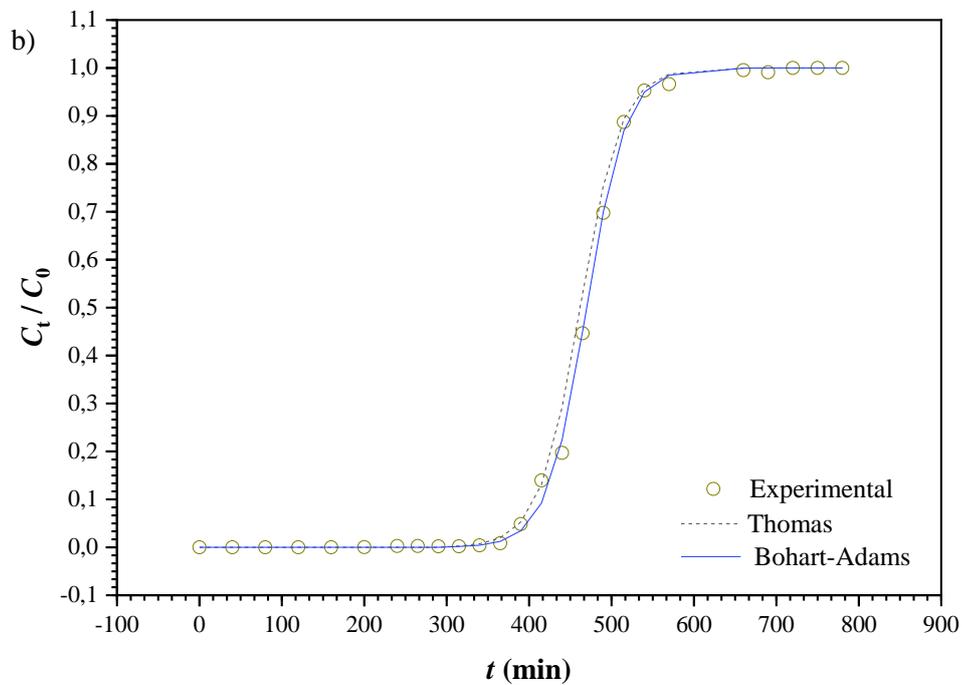
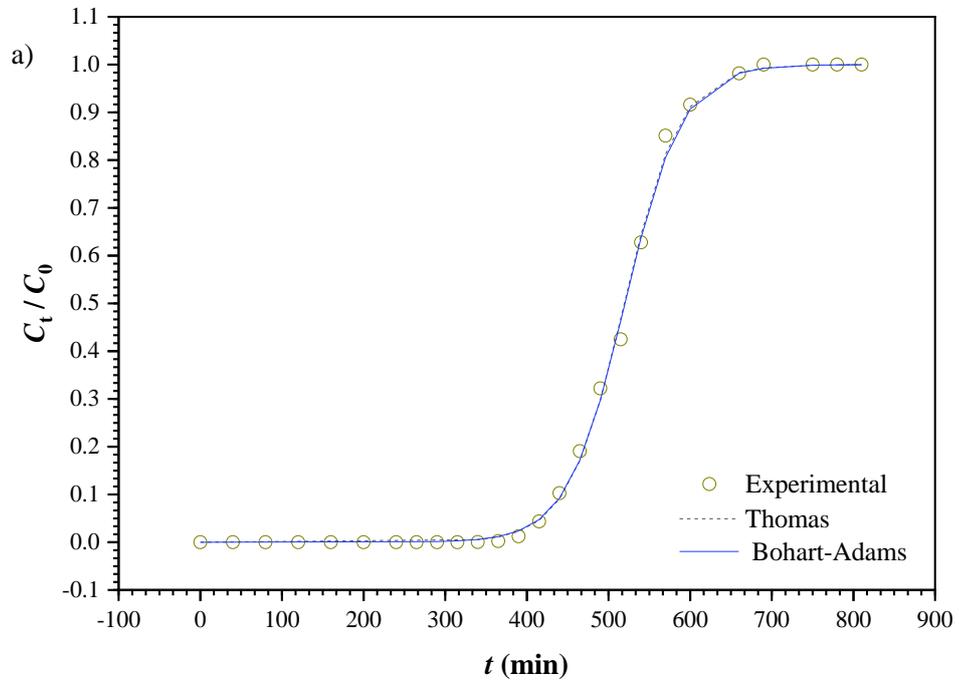
Analisando os resultados obtidos e apresentados na [Tabela 30](#), verifica-se que os dois modelos apresentaram ótimos ajustes, com valores acima de 0,99 para os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e baixos erros quadráticos médios ( $RMSE$ ), em todos os ciclos.

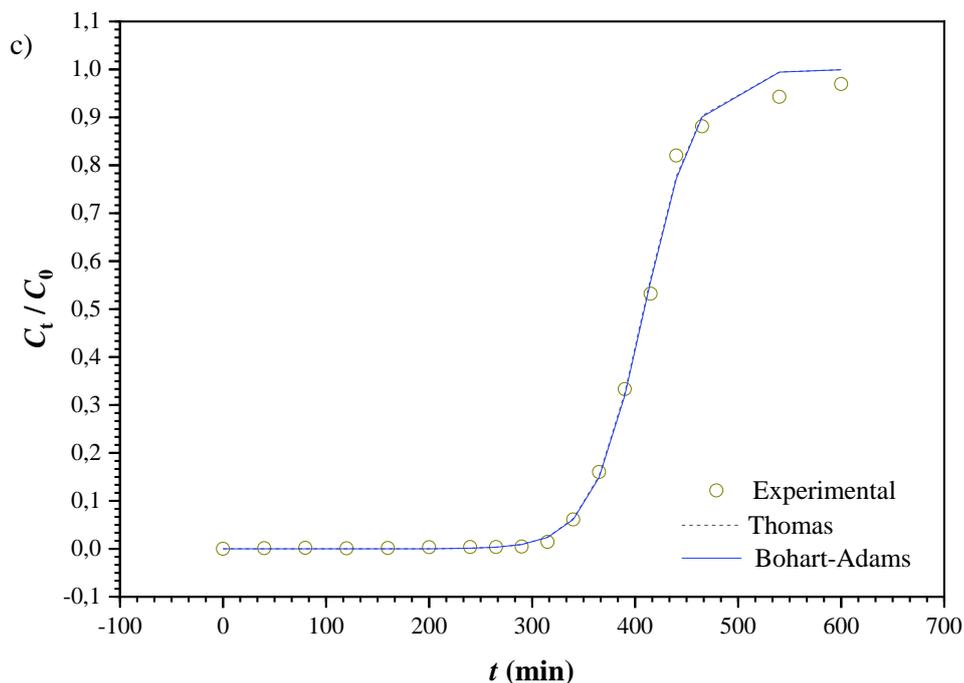
As capacidades de adsorção previstas pelos modelos ( $Q_{max}$ ) nos três ciclos foram próximas às obtidas experimentalmente, com erros menores que 3% no primeiro ciclo, 5% no segundo ciclo e 6,5% no último ciclo.

Os excelentes ajustes do modelo de Thomas aos dados experimentais podem ser explicados pelo fato do modelo de Thomas se basear no pressuposto de que o processo de adsorção segue a isoterma de Langmuir, e como visto na [seção 6.3.6](#), esse modelo descreveu bem os dados de equilíbrio do sistema BTEA/AOR.<sup>339</sup> O modelo de Thomas considera ainda que as propriedades físicas do adsorvato e do adsorvente são constantes durante o processo de adsorção e estabelece que a adsorção não é limitada pela cinética de reação (etapa de interação

entre o adsorvato e o sítio de adsorção) e sim pela transferência de massa na interface sólido-líquido.<sup>340</sup>

**Figura 40** - Curvas de ruptura para adsorção do corante AOR em BTEA: a) primeiro ciclo, b) segundo ciclo e c) terceiro ciclo





Fonte: Autoria própria

**Tabela 30** - Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos modelos de Thomas e Bohart-Adams aos dados experimentais para três ciclos de adsorção de AOR em BTEA em coluna de leito fixo

<b>Experimental</b>			
<b>Parâmetros estimados</b>	<b>1º ciclo</b>	<b>2º ciclo</b>	<b>3º ciclo</b>
$Q_{\max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	422,3	371,0	331,8
<b>Modelo de Thomas</b>			
$k_{Th}$ (mL min <sup>-1</sup> mg <sup>-1</sup> )	0,16	0,22	0,23
$Q_{\max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	415,3	355,4	313,7
<i>RMSE</i>	0,0177	0,0323	0,0207
$R^2$	0,9982	0,9947	0,9969
<b>Modelo de Bohart-Adams</b>			
$k_{B-A}$ (mL min <sup>-1</sup> mg <sup>-1</sup> )	0,16	0,23	0,23
$Q_{\max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	410,9	356,7	310,0
<i>RMSE</i>	0,0141	0,0141	0,0202
$R^2$	0,9989	0,9990	0,9970

Fonte: Autoria própria

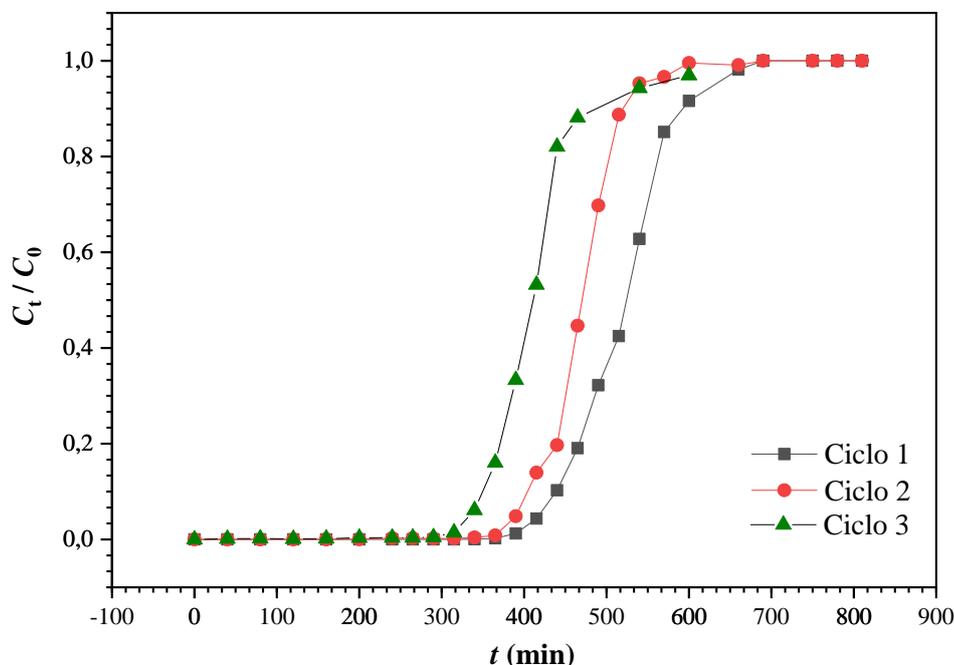
O modelo de Bohart-Adams assume que a taxa de adsorção é proporcional ao número de sítios de adsorção disponíveis e à concentração das espécies adsorvidas. O modelo não considera a dispersão axial e é adequado para sistemas de adsorção com comportamento de equilíbrio de alta afinidade (isoterma tipo “caixa”), classificação L2 de acordo com [Giles e colaboradores](#).<sup>207,208,341</sup>

O valor das constantes de velocidade de adsorção de Thomas ( $k_{Th}$ ) e de Bohart-Adams ( $k_{B-A}$ ) foram praticamente iguais. Essas constantes incluem os efeitos de transferência de massa do corante AOR da fase fluida para a superfície do BTEA, a difusão intrapartícula do corante AOR nos poros do adsorvente e a adsorção do corante propriamente dita.<sup>186,342</sup> O modelo de Thomas obedece a uma cinética de segunda ordem e desconsidera dispersão axial, enquanto que o modelo de Bohart-Adams assume uma cinética de reação quasi-química e também desconsidera a dispersão axial.<sup>343,344</sup> Verifica-se que a isoterma de Langmuir se aproxima de uma isoterma retangular quando o valor de  $bC_0 \gg 1$  e, nessas condições, os modelos de Thomas e Bohart-Adams se igualam.<sup>236</sup> Sabe-se que o modelo de Thomas assume o modelo de isoterma de Langmuir para descrever os dados de equilíbrio de adsorção e que o modelo de Bohart-Adams assume uma isoterma retangular (tipo “caixa”) para descrever os dados de equilíbrio de adsorção. Pelos dados experimentais obtidos nesse trabalho, em que a constante de Langmuir obtida foi de  $220 \text{ L mmol}^{-1}$  e a concentração da solução de AOR alimentada a coluna de leito fixo de  $0,350 \text{ mmol L}^{-1}$ , então o valor de  $bC_0$  estimado foi de 77, ou seja, a condição de  $bC_0 \gg 1$  é válida. Consequentemente, nas mesmas condições, a constante cinética de pseudo segunda ordem do modelo de Thomas aproxima-se da constante cinética quasi-química do modelo de Bohart-Adams, o que explica os valores semelhantes de  $k_{Th}$  e  $k_{B-A}$  e, portanto, os modelos de Thomas e Bohart-Adams forneceram previsões praticamente idênticas para a curva de ruptura nos três ciclos de adsorção.<sup>186,232</sup> Assim, pode-se afirmar que ambos os modelos foram capazes de descrever as curvas de ruptura. Os parâmetros estimados pelos modelos estão de acordo com as curvas experimentais e são fisicamente consistentes.

Com o objetivo de avaliar a possível reutilização do BTEA no processo de remoção do corante AOR, foram realizados três ciclos completos de adsorção-dessorção em coluna de leito fixo, cujas modelagens já foram discutidas. Esse estudo é importante para aplicações industriais, devido à redução dos custos do processo com a reutilização do BTEA em vários ciclos de adsorção, mesmo que a capacidade de adsorção a partir do segundo ciclo seja reduzida em comparação com o primeiro devido à dessorção incompleta. As curvas de ruptura

comparativas para os ciclos estão apresentadas na [Figura 41](#). Os resultados de eficiência de adsorção/dessorção/re-adsorção obtidos são apresentados na [Tabela 31](#) e [Figura 42](#).

**Figura 41** - Curvas de ruptura comparativas entre os três ciclos de adsorção



Fonte: Autoria própria

**Tabela 31** - Resultados obtidos para três ciclos de adsorção-dessorção do corante AOR em coluna de leito fixo empacotada com BTEA

Parâmetros estimados <sup>1</sup>	Ciclos de adsorção-dessorção		
	1º ciclo	2º ciclo	3º ciclo
$q_A$ (mg)	211,1	185,5	165,9
$q_{A,des}$ (mg)	124,3	132,6	113,4
$Q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	422,3	371,0	331,7
$E_{re-ads}$ (%)	-	87,86%	78,56%
$E_{des}$ (%)	58,87%	71,50%	68,39%
ZTM (cm)	0,82	0,90	0,99

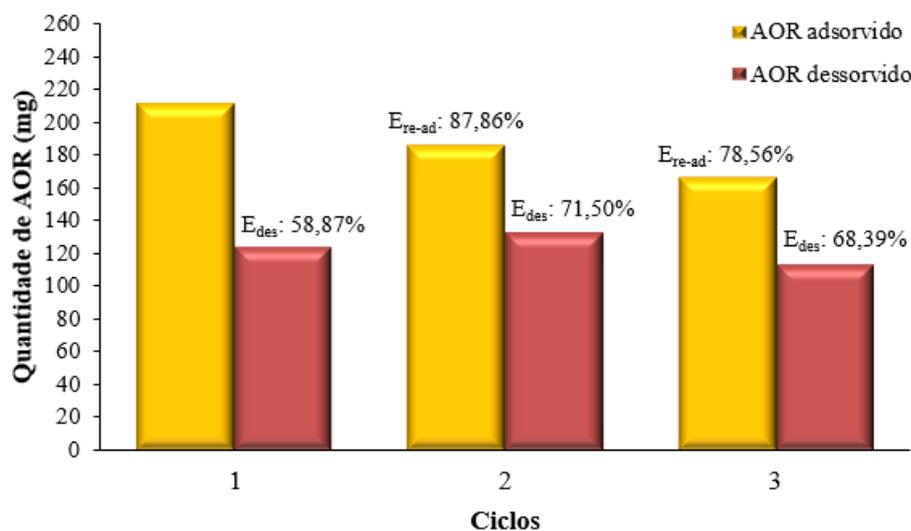
<sup>1</sup>  $q_A$ : quantidade de AOR adsorvido,  $q_{A,des}$ : quantidade de AOR dessorvido,  $Q_{max}$ : capacidade de adsorção,  $E_{des}$ : eficiência de dessorção,  $E_{re-des}$ : eficiência de re-adsorção

Fonte: Autoria própria

O BTEA apresentou um bom desempenho para a adsorção do corante AOR em coluna de leito fixo. Conforme é possível observar na [Figura 41](#), as curvas de ruptura para os ciclos de adsorção tiveram comportamento similar, salientando-se que o aumento no número de ciclos

refletiu em um pequeno aumento na inclinação da curva de ruptura e em uma diminuição do tempo de ruptura. Considerou-se o ponto de ruptura e de exaustão como 5% e 95% da concentração inicial, respectivamente. A curva de ruptura do primeiro ciclo mostra que o sistema pôde ser operado por 415 min sem a necessidade de regeneração. Até esse período, a solução efluente à coluna de leito não apresentava coloração. Após o tempo de ruptura, a curva foi fortemente inclinada, atingindo o tempo de exaustão em 660 min de operação. A *ZTM* foi de 0,82 cm. O valor obtido para capacidade de adsorção ( $Q_{\max}$ ) foi acima do esperado, com  $422,3 \text{ mg g}^{-1}$  ( $0,81 \text{ mmol g}^{-1}$ ), valor esse superior ao resultado obtido no ensaio para obtenção da isoterma de adsorção em batelada, cujo valor de  $Q_{\max}$  foi de  $369 \text{ mg g}^{-1}$  ( $0,71 \text{ mmol g}^{-1}$ ). De acordo com Gupta e colaboradores<sup>345</sup> e Krishnani e colaboradores<sup>346</sup>, as maiores capacidades de adsorção nas operações em coluna em comparação à adsorção em batelada devem-se ao fato do aumento contínuo do gradiente de concentração na interface da zona de adsorção (zona de transferência de massa), que passa através da coluna, enquanto o gradiente de concentração nos experimentos em batelada diminui com o passar do tempo.

**Figura 42** - Avaliação da eficiência de reuso do BTEA em três ciclos de adsorção-dessorção do corante AOR em coluna de leito fixo empacotada com BTEA



Fonte: Autoria própria

No segundo ciclo, o sistema pôde ser operado por 390 min, atingindo o tempo de exaustão também aos 660 min, obtendo-se uma capacidade máxima de adsorção de  $371,0 \text{ mg g}^{-1}$ , a *ZTM* foi de 0,90 cm. Para o último ciclo, os tempos de operação e exaustão foram de 315 min e 570 min, respectivamente, com um valor de  $Q_{\max}$  de  $331,7 \text{ mg g}^{-1}$ , a *ZTM* foi de 0,99 cm.

Portanto, verifica-se que houve uma redução no valor de  $Q_{\max}$  de 12,1% do primeiro (422,3 mg g<sup>-1</sup>) para o segundo ciclo (371 mg g<sup>-1</sup>) e de 11% entre o segundo e o terceiro ciclo (331,7 mg g<sup>-1</sup>), mas ainda assim, o BTEA continuou apresentando um elevado valor de capacidade de adsorção. Uma diminuição no tempo de ruptura e no valor de  $Q_{\max}$  já era esperada, uma vez que a dessorção do corante AOR de BTEA foi incompleta e, conseqüentemente, essa diminuição é atribuída a uma progressiva saturação dos sítios de adsorção ativos pelas moléculas do corante, uma vez que a quantidade de moléculas de AOR não dessorvidas de BTEA aumentou gradualmente a cada ciclo.

Comparando-se os dados obtidos em coluna de leito fixo com os resultados dos ensaios em batelada percebe-se que além do aumento de  $Q_{\max}$ , houve um aumento no percentual de dessorção do corante AOR de BTEA, obtendo-se quase 60% de eficiência no primeiro ciclo. Vale ressaltar que o tempo do experimento em coluna de leito para a remoção do corante foi de apenas 4 h, em contraste às 24 h do experimento em batelada. No entanto, o gradiente de concentração entre a solução de dessorção e a superfície de BTEA saturada com o corante AOR é maior no processo de dessorção em coluna de leito fixo do que em batelada. Portanto, entende-se que a força motriz (gradiente de concentração) para a dessorção é máxima, uma vez que o equilíbrio é restabelecido a cada infinitésimo do leito empacotado que a solução de dessorção percorre, permitindo então um maior avanço da reação inversa (de dessorção).

Verifica-se na [Tabela 31](#), que as quantidades de corante AOR re-adsorvido nos ciclos 2 e 3 são maiores do que a quantidade dessorvida no ciclo anterior. Uma das hipóteses que poderia justificar esse resultado seria a possibilidade de existirem sítios de adsorção ativos não utilizados no primeiro e segundo ciclo, os quais foram sendo preenchidos no ciclo seguinte, elevando assim a quantidade de corante adsorvido. Outra hipótese seria que o corante AOR dessorvido poderia ter alterado a superfície do adsorvente, propiciando maior interação com moléculas do AOR, que gerou um efeito cooperativo favorável a re-adsorção. Existe também uma terceira hipótese do corante AOR não removido do BTEA interagir com o AOR em solução, causando um efeito sinérgico, auxiliando na re-adsorção do corante. Todavia, em superfícies modificadas pela não dessorção de moléculas orgânicas como o AOR, é difícil atribuir maior peso entre as hipóteses acima levantadas, uma vez que cada uma das situações descritas pode ocorrer em menor ou maior número.

Além disso, nota-se que houve um aumento na eficiência da dessorção no segundo e último ciclo quando comparados ao primeiro ciclo. Esse resultado é interessante pois provavelmente trata-se das interações mais fortes e complexas, já discutidas anteriormente,

entre o BTEA e AOR, que acontecem logo no início do primeiro ciclo e que não se rompem com o agente de dessorção selecionado ( $\text{HNO}_3$ ). Nos demais ciclos, esses sítios já não se encontram disponíveis e, então, o processo de dessorção e re-adsorção acontece com eficiências maiores por se tratar de interações mais fracas entre o adsorvato/adsorvente. Conforme reportado por [Moghaddam e Arami](#)<sup>347</sup>, a reversibilidade da adsorção depende da existência de ligações/interações fortes ou fracas entre os sítios de adsorção no adsorvente e as moléculas do adsorvato.

Continuando a análise dos resultados, verifica-se que 71% e 68% das moléculas do corante AOR foram dessorvidas respectivamente nos ciclos 2 e 3, nos quais as re-adsorções foram de 88% e 79%, ou seja, uma porcentagem bem mais baixa de moléculas do corante AOR não foram removidas do adsorvente, diferente do que ocorreu no primeiro ciclo.

Apesar da redução no valor de  $Q_{\max}$  ao longo dos três ciclos, o valor de  $Q_{\max}$  ainda é um valor consideravelmente elevado, sendo possível verificar que grande parte das moléculas de AOR dessorvidas do BTEA a partir do 1º ciclo são re-adsorvidas nos ciclos seguintes.

Portanto, os resultados para os três ciclos consecutivos de adsorção-dessorção de AOR em coluna de leito fixo empacotada com BTEA demonstraram a viabilidade técnica do material adsorvente, uma vez que o biossorvente pôde ser utilizado em vários ciclos de adsorção.

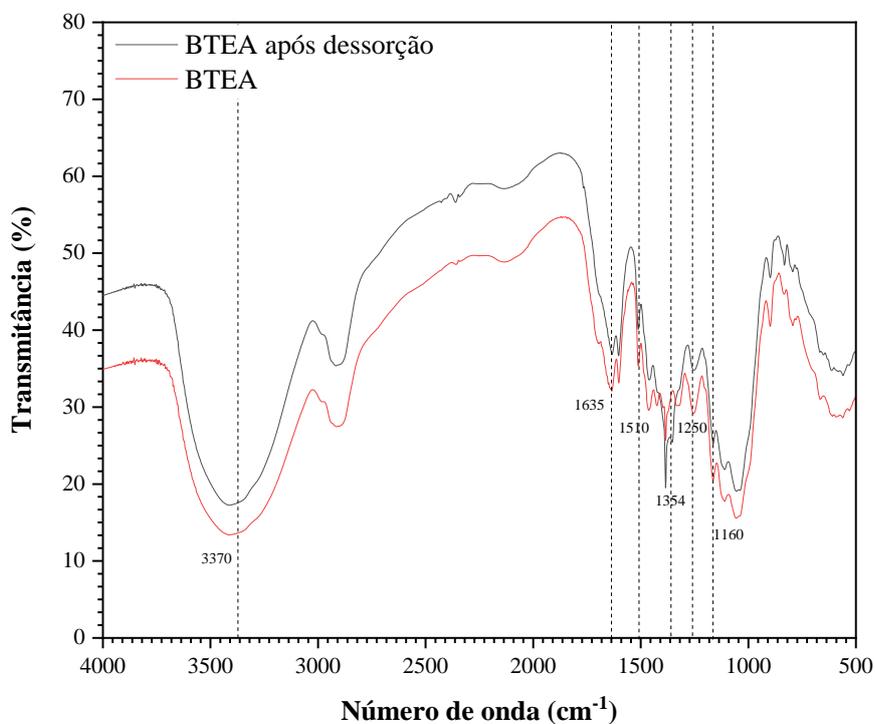
Para averiguar se houve algum tipo de modificação na estrutura do BTEA após os ciclos de adsorção-dessorção, foi realizada uma análise por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier do BTEA antes e depois os ensaios de reuso. Os espectros comparativos são apresentados na [Figura 43](#).

Como pode ser visto na [Figura 43](#), as vibrações na região do infravermelho características dos grupos químicos inseridos em BTEA permaneceram as mesmas após os três ciclos de adsorção-dessorção do corante AOR e, portanto, isso indica que não houve degradação do material ou perda das funções e grupos ativos introduzidos em BTEA por meio de modificação química.

Além disso, é possível observar no espectro do BTEA após a dessorção incompleta do corante AOR o aparecimento de bandas entre  $1340$  e  $1430\text{ cm}^{-1}$ . Nessa região destacam-se vibrações referentes ao estiramento assimétrico das ligações  $-\text{S}=\text{O}$  dos grupos sulfato e sulfônico, funções essas que estão presentes somente na estrutura do corante AOR.<sup>348</sup> Verificou-se também a intensificação da banda em  $1635\text{ cm}^{-1}$ , região das vibrações  $\text{C}=\text{O}$  de amidas, existente no grupo acetoamino do corante AOR, indicando a presença do corante AOR em BTEA após a dessorção incompleta. Conforme esperado, essas bandas representam traços

do corante AOR que permaneceu adsorvido na superfície do BTEA, confirmando a dessorção incompleta do corante. A superposição de bandas do espectro do BTEA, principalmente envolvendo a funcionalidade introduzida no bagaço de cana por meio da modificação química, impede uma maior visualização de outras bandas características do corante AOR. Dentre as bandas citadas estão o estiramento simétrico em 1250 e 1160  $\text{cm}^{-1}$  das ligações  $\text{-S=O}$  dos grupos sulfato e sulfônico, respectivamente; e vibrações do grupo amida secundário dentre as quais o estiramento das ligações N-H na região de 3370-3170  $\text{cm}^{-1}$ , estiramento da ligação C-N em 1250  $\text{cm}^{-1}$  e por fim a vibração da ligação azo N=N e a deformação da ligação N-H no plano em 1510  $\text{cm}^{-1}$ .

**Figura 43** - Espectros de infravermelho do BTEA e BTEA após a dessorção do AOR



Fonte: Autoria própria

Os resultados obtidos acerca da preservação da estrutura do BTEA com seus respectivos grupos funcionais, em particular a função amônio quaternário, pelos espectros na região do infravermelho, sustenta a possibilidade de reutilização do adsorvente BTEA em novos processos de adsorção, apesar de ter sido constatada a remoção incompleta do corante AOR da superfície do BTEA. Além disso, conforme apresentado no estudo exploratório (Seção 6.3.1), o bagaço de cana *in natura* não é capaz de adsorver o corante AOR, logo, o fato do BTEA no último ciclo continuar adsorvendo o corante é uma sugestão de que a funcionalidade foi mantida no adsorvente.

Outro estudo foi feito para investigar a possibilidade de reutilização do corante AOR após sua dessorção do BTEA. Realizou-se uma varredura de 250 a 800 nm em um espectrofotômetro de UV-VIS antes e após os ensaios referentes aos ciclos de adsorção-dessorção e, constatou-se que não houve modificação entre os espectros do corante AOR antes da adsorção e após a dessorção. Desta forma, acredita-se que o corante dessorvido, nas condições utilizadas, pode ser empregado novamente no processo de tingimento, mas são necessários estudos mais aprofundados de caracterização deste efluente gerado.

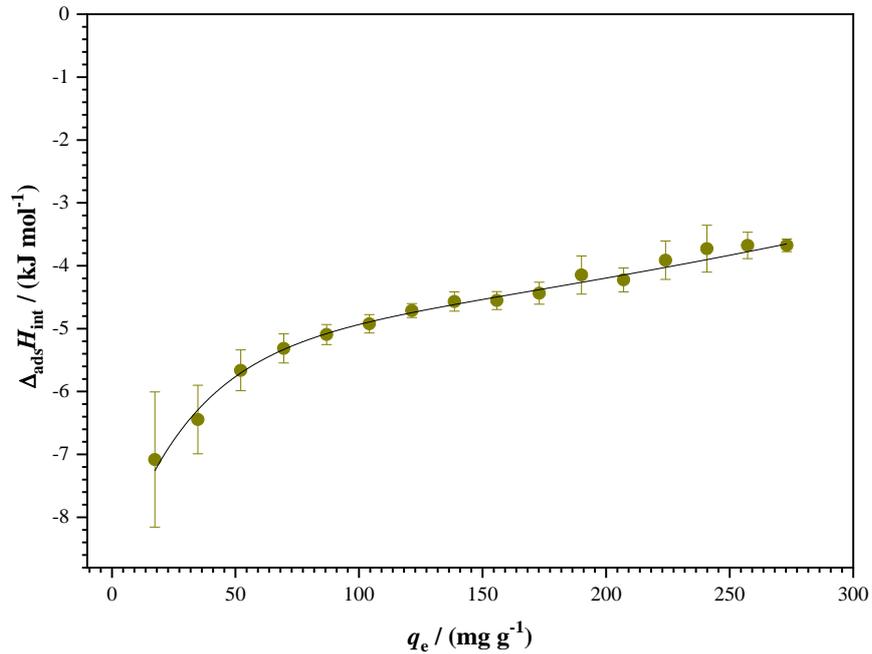
Os dados e conclusões obtidas são bastante promissores, uma vez que além de reduzir os custos do processo de adsorção, minimizam o descarte do material e do corante, corroborando com a premissa do trabalho de desenvolver soluções que vão de acordo com a economia circular e bioeconomia.

### 6.3.11 Calorimetria de titulação isotérmica – ITC

A utilização da técnica de ITC é bastante adequada em estudos de adsorção visando principalmente investigar a natureza da interação adsorvato-sítio de adsorção, uma vez que a variação de entalpia medida durante a adsorção ( $\Delta_{\text{ads}}H$ ) fornece informações em nível molecular, como o balanço de energia das interações intermoleculares envolvidas no processo.<sup>250,349</sup>

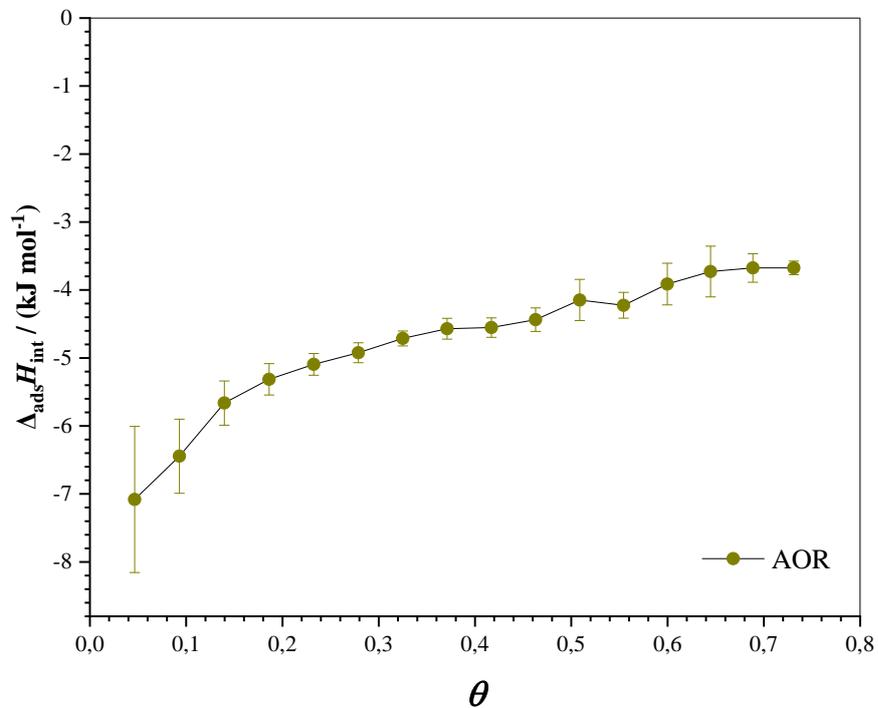
A técnica de ITC baseia-se na medição precisa da energia na forma de calor absorvido ou liberado durante o evento em uma sequência de titulações. Nessa perspectiva, realizaram-se as análises de calorimetria por meio da técnica de ITC visando elucidar as interações envolvidas na adsorção do corante AOR em BTEA. A partir dos termogramas obtidos e da isoterma de adsorção, os valores de  $\Delta_{\text{ads}}H$  para cada injeção  $i$  da solução concentrada de AOR ( $9,00 \text{ g L}^{-1}$ ) no interior da cela calorimétrica foram calculados, em que  $\Delta_{\text{ads}}H_{\text{int}}$  (variação de entalpia integral de adsorção) é o parâmetro que contém a contribuição energética de todos os sítios de adsorção ocupados em relação à diferença de entalpia do processo de adsorção para cada grau de cobertura da superfície de BTEA. A curva de  $\Delta_{\text{ads}}H_{\text{int}}$  em função da quantidade de AOR adsorvida ( $q_e$ ) sobre a superfície de BTEA obtida por ITC é apresentada na [Figura 44](#). A curva de  $\Delta_{\text{ads}}H_{\text{int}}$  em função do recobrimento da superfície,  $\theta$  ( $\theta = q_e/Q_{\text{max}}$ ) do BTEA com o corante AOR é apresentada na [Figura 45](#).

**Figura 44** - Curva de variação de entalpia integral de adsorção para AOR em BTEA



Fonte: Autoria própria

**Figura 45** – Curva de variação de entalpia integral de adsorção de AOR em BTEA em função do recobrimento da superfície ( $\theta$ )



Fonte: Autoria própria

Ao analisar os dados apresentados na [Figura 44](#) é possível verificar que os valores de  $\Delta_{\text{ads}}H$  são negativos em toda a faixa de valores de  $q_e$  estudada, sendo possível inferir que o processo de adsorção do corante AOR em BTEA é exotérmico na concentração trabalhada. Em

valores de  $q_e$  menores estão os valores mais negativos de  $\Delta_{ads}H$ ,  $-7 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ , quando  $q_e$  foi igual a  $17,34 \text{ mg g}^{-1}$ . Isso indica que os sítios de adsorção de maior energia são ocupados primeiramente, liberando uma maior quantidade de energia com a formação da interação corante-sítio de adsorção. Com o aumento gradual no valor de  $q_e$  observa-se que os valores de  $\Delta_{ads}H$  tornaram-se menos negativos, sendo o valor menos negativo encontrado  $-3,7 \pm 0,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ , quando  $q_e$  foi igual a  $273,1 \text{ mg g}^{-1}$ . Verifica-se que os valores de  $\Delta_{ads}H$  variam pouco com o aumento de  $q_e$ , com mínimo de  $-7 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$  e máximo de  $-3,7 \pm 0,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Esse comportamento indica que há uma ampla faixa de cobertura superficial com sítios de adsorção de energia bem próxima, ou seja, as quantidades de energias envolvidas nas interações entre as moléculas do corante AOR e os sítios de adsorção de BTEA são semelhantes. Essa constatação é importante, pois confirma que o modelo de Langmuir poderia, portanto, ser usado para explicar os dados de equilíbrio de adsorção de AOR em BTEA.

Apesar dos baixos valores de  $\Delta_{ads}H$ , na faixa de  $-7,00$  a  $-3,50 \text{ kJ mol}^{-1}$ , não é possível afirmar se o processo se trata de fisiossorção ou quimiossorção, pois o valor de  $\Delta_{ads}H$  é obtido pela soma de diversas contribuições, além da entalpia envolvida na formação de uma interação corante-BTEA, como será explicado adiante.

Como o corante AOR é um corante aniônico, contendo grupos funcionais -OH (grupos sulfato e sulfônico), -NH<sub>2</sub>, -NHR e -S=O, e o BTEA um adsorvente contendo carga positiva formal devido à presença de grupos amônio quaternário, tem-se que o processo de adsorção deveria ser governado principalmente por interações eletrostáticas, ou seja, uma fisiossorção.

O valor de  $\Delta_{ads}H$  pode ser considerado como a soma de termos associados com quatro subprocessos independentes que ocorrem durante a adsorção do corante AOR em BTEA. As diferentes contribuições entálpicas para o valor de  $\Delta_{ads}H$  são apresentadas na [Equação \(65\)](#).

$$\Delta_{ads}H = \Delta_{ads}H^{des} + \Delta_{ads}H^{AOR-BTEA} + \Delta_{ads}H^{AOR-AOR_{sup}} + \Delta_{ads}H^{AOR-AOR_{sol}} \quad \text{Equação (65)}$$

O primeiro termo  $\Delta_{ads}H^{des}$  diz respeito à variação de entalpia associada ao processo de dessolvatação do corante AOR e dos sítios de adsorção de BTEA, que envolve (i) o rompimento das interações água-AOR e água-BTEA, (ii) a formação de interações água-água e (iii) a mudança na estrutura da camada de solvatação do adsorvente BTEA devido à adsorção do corante AOR. Esse termo pode ser positivo ou negativo, dependendo do balanço de energia envolvido na formação e no rompimento das interações durante o processo de adsorção.<sup>356</sup>

O segundo termo da [Equação \(65\)](#),  $\Delta_{ads}H^{AOR-BTEA}$  está relacionado à formação das interações entre o corante AOR e os sítios de adsorção de BTEA, sendo sempre negativo.

O terceiro e quarto termos resultam das variações de entalpia resultantes das interações corante-corante formadas e rompidas na superfície do adsorvente BTEA ( $\Delta_{\text{ads}}H^{(\text{AOR-AOR})_{\text{sup}}}$ ) e na solução ( $\Delta_{\text{ads}}H^{(\text{AOR-AOR})_{\text{sol}}}$ ), respectivamente.<sup>350</sup>

O termo  $\Delta_{\text{ads}}H^{(\text{AOR-AOR})_{\text{sup}}}$  normalmente é positivo devido às interações eletrostáticas repulsivas entre as moléculas do corante AOR carregadas negativamente na superfície do adsorvente, enquanto o último termo  $\Delta_{\text{ads}}H^{(\text{AOR-AOR})_{\text{sol}}}$  pode ser positivo ou negativo dependendo da concentração da solução de corante. Com o aumento da concentração da solução de corante, ocorre também um aumento das repulsões eletrostáticas, logo, o termo  $\Delta_{\text{ads}}H^{(\text{AOR-AOR})_{\text{sol}}}$  contribui positivamente com o processo.

A variação de entalpia do subprocesso ligada à repulsão corante-corante na superfície do adsorvente ocorre com o aumento do grau de recobrimento do BTEA, contribuindo para que a variação de entalpia se torne menos negativa ao longo do processo de adsorção.

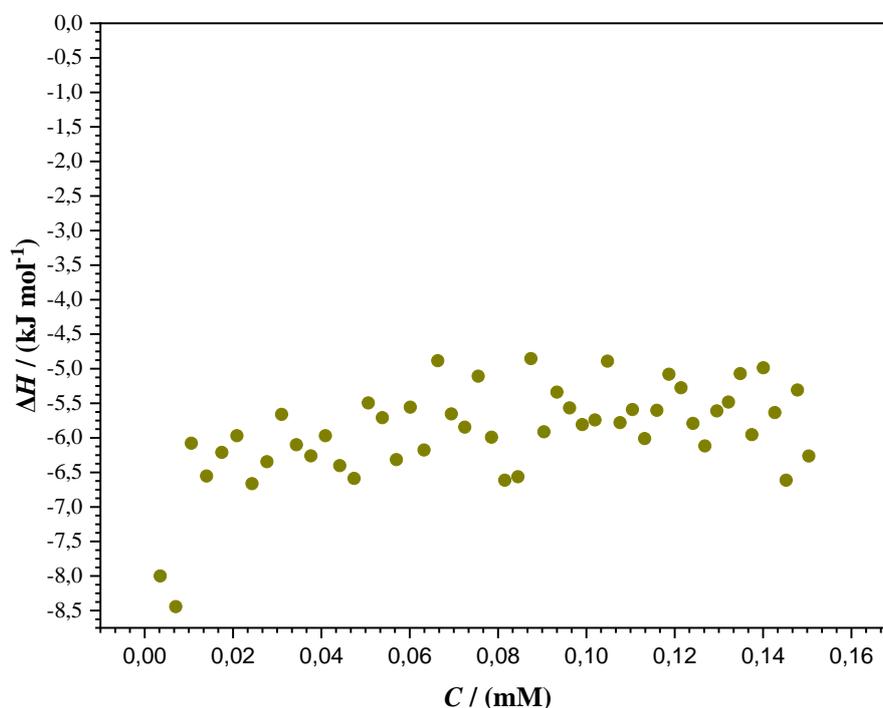
Na [Figura 44](#) é possível constatar que logo no início do processo ocorre uma subida com uma inclinação maior quando comparado ao restante da curva, sendo que esse comportamento provavelmente se deve a um tipo de interação mais forte que ocorre entre o corante AOR e o adsorvente BTEA no início do processo de adsorção, o qual levou a um valor de  $\Delta_{\text{ads}}H$  mais negativo. Essa observação pode ser correlacionada aos resultados obtidos nos ensaios de reuso do BTEA, em que não foi possível ultrapassar 60% de dessorção. Isso significa que uma fração do corante AOR permaneceu adsorvida no material e provavelmente esse processo ocorreu por meio da formação de interações mais fortes. As moléculas de corante AOR mais fracamente adsorvidas foram removidas e posteriormente re-adsorvidas e dessorvidas nos demais ciclos de adsorção-dessorção. Portanto, isso sugere que a interação mais forte descrita ocorreu somente em baixas coberturas do BTEA e um segundo tipo de interação deve ter ocorrido nas demais coberturas.

Além das contribuições descritas, outro evento pode ocorrer, a dimerização do corante AOR em solução, que influencia no valor de  $\Delta_{\text{ads}}H^{(\text{AOR-AOR})_{\text{sol}}}$ . Segundo [Walker e Weatherley](#)<sup>351</sup>, os corantes com características iônicas apresentam a tendência de se auto-associarem (ou agregarem) em soluções aquosas. Em concentrações muito baixas ( $10^{-4}$  a  $10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>), os corantes formam dímeros. Posteriormente, as unidades de dímeros também se agregam entre si e, assim por diante. A faixa de estudo usada para a investigação da adsorção do corante AOR em BTEA usando a técnica de ITC abarcou os valores de concentração de  $10^{-5}$  a  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>. Logo, existe a possibilidade de formação de dímeros.

Nesse caso, quando ocorre a dimerização das moléculas de corante na célula calorimétrica, devido a diluição da solução concentrada de corante na suspensão de BTEA, para que o processo de adsorção ocorra, as interações que unem os dímeros teriam que ser rompidas antes da adsorção, consumindo energia, a qual poderia ou não compensar a contribuição de  $\Delta_{\text{ads}}H^{(\text{AOR-AOR})_{\text{sup}}}$ , dependendo do sinal desse termo e, conseqüentemente, tornar os valores  $\Delta_{\text{ads}}H$  constantes novamente.<sup>350</sup>

Para verificar a possível ocorrência de dimerização do corante na célula calorimétrica durante a diluição do mesmo na suspensão de BTEA e calcular a energia envolvida no processo, foi realizada uma investigação específica no equipamento de ITC, utilizando uma faixa de concentrações da solução de corante que engloba os valores citados na literatura em que possivelmente ocorreria o fenômeno de dimerização, isto é, entre  $10^{-4}$  a  $10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>. A variação da entalpia em função da diluição do corante AOR, sem a presença do adsorvente BTEA é apresentada na [Figura 46](#). É importante salientar que o objetivo do estudo específico foi obter somente a variação de entalpia envolvida no processo de dimerização, caso ele realmente ocorresse.

**Figura 46** - Variação de entalpia em função da diluição do corante AOR



Fonte: Autoria própria

A partir dos resultados obtidos no experimento de ITC para a diluição do corante AOR não foi possível verificar nenhuma energia associada ao processo de agregação do corante AOR na faixa de concentração investigada. É possível verificar que as energias de diluição

praticamente oscilaram em torno de um valor constante com a concentração do corante ( $3,5 \times 10^{-6}$  a  $1,5 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>). Em processos de agregação, em geral, são observadas curvas com formatos sigmóides.<sup>350</sup> Portanto, é possível que algum processo de agregação ocorra em concentrações menores, entretanto, tais concentrações estão fora do alcance do equipamento para o registro energias abaixo do limite avaliado.

Por fim, a partir da extrapolação da curva variação de entalpia integral de adsorção,  $\Delta_{\text{ads}}H_{\text{int}}$  contra  $C_e$  (curva não mostrada), quando  $C_e \rightarrow 0$ , considerando-se assim, uma diluição infinita, obteve-se a variação de entalpia padrão de adsorção ( $\Delta_{\text{ads}}H^\circ$ ), cujo valor estimado foi de -8,88 kJ mol<sup>-1</sup>. Nessas condições, as interações corante-corante podem ser desconsideradas.

De posse dos dados obtidos pela técnica de ITC acerca da entalpia de adsorção, foi possível realizar a determinação dos demais parâmetros termodinâmicos relativos à adsorção do corante AOR em BTEA.

### 6.3.12 Termodinâmica de adsorção

Os parâmetros termodinâmicos atrelados ao processo de adsorção do corante AOR em BTEA foram determinados e os valores de  $\Delta_{\text{ads}}H^\circ$ ,  $\Delta_{\text{ads}}G^\circ$  e  $T\Delta_{\text{ads}}S^\circ$  são apresentados na [Tabela 32](#).

De acordo com a equação fundamental da termodinâmica, a variação da energia livre de Gibbs de adsorção padrão ( $\Delta_{\text{ads}}G^\circ$ ) é a diferença entre a variação da entalpia de adsorção padrão ( $\Delta_{\text{ads}}H^\circ$ ) e o termo associado a temperatura e a variação da entropia de adsorção padrão ( $T\Delta_{\text{ads}}S^\circ$ ), a uma temperatura constante. O valor de  $\Delta_{\text{ads}}G^\circ$  foi calculado pela [Equação \(35\)](#). O valor de  $\Delta_{\text{ads}}H^\circ$  foi obtido pela técnica de ITC, conforme mencionado na seção anterior, pela extrapolação da curva variação da entalpia integral de adsorção,  $\Delta_{\text{ads}}H_{\text{int}}$  contra  $C_e$ , quando  $C_e \rightarrow 0$ . Por fim, de posse do valor de  $\Delta_{\text{ads}}G^\circ$  e de  $\Delta_{\text{ads}}H^\circ$  calculou-se o valor de  $\Delta_{\text{ads}}S^\circ$  usando a [Equação \(59\)](#).

**Tabela 32** - Parâmetros termodinâmicos da adsorção do corante AOR em BTEA

Soluto/Parâmetros	$\Delta_{\text{ads}}H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_{\text{ads}}G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$T\Delta_{\text{ads}}S^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
AOR	-8,88	-30,6	21,8

Fonte: Autoria própria

Analisando os resultados dos parâmetros termodinâmicos obtidos e apresentados na [Tabela 32](#), verifica-se que o processo de adsorção foi acompanhado por uma liberação de energia, ou seja, é um processo exotérmico ( $\Delta_{\text{ads}}H^\circ < 0$ ). A reação de adsorção é geralmente representada como uma reação entre uma entidade de soluto (S) com um sítio de superfície (A)

para produzir uma entidade adsorvida ( $S_{(aq)} + A_{(s)} \rightleftharpoons AS_{(s)}$ ). O valor obtido de  $\Delta_{ads}G^\circ$  foi negativo, indicando que o equilíbrio da reação está fortemente deslocado para os produtos, ou seja, o corante se encontra preferencialmente adsorvido na superfície de BTEA.<sup>352</sup>

O sinal algébrico positivo do termo entrópico ( $T\Delta_{ads}S^\circ$ ) e sua magnitude maior do que o termo entálpico ( $\Delta_{ads}H^\circ$ ) mostra que o processo foi entropicamente dirigido. O aumento da entropia é atribuído principalmente à dessolvatação dos sítios de adsorção de BTEA e das moléculas de AOR durante a adsorção, que ocorre com liberação (migração) de moléculas de água com menor grau de liberdade da camada de solvatação das moléculas de corante e dos sítios de adsorção do adsorvente para a solução, passando a ter um maior grau de liberdade.<sup>156</sup> Comparando-se com estudos que trabalharam com adsorção de corantes, o aumento da entropia obtido no sistema é relativamente alto, e normalmente elevados valores de variação de entropia estão vinculados a processos de quimiossorção, que envolve um elevado deslocamento de moléculas de água da esfera de solvatação para a solução.<sup>156,350</sup>

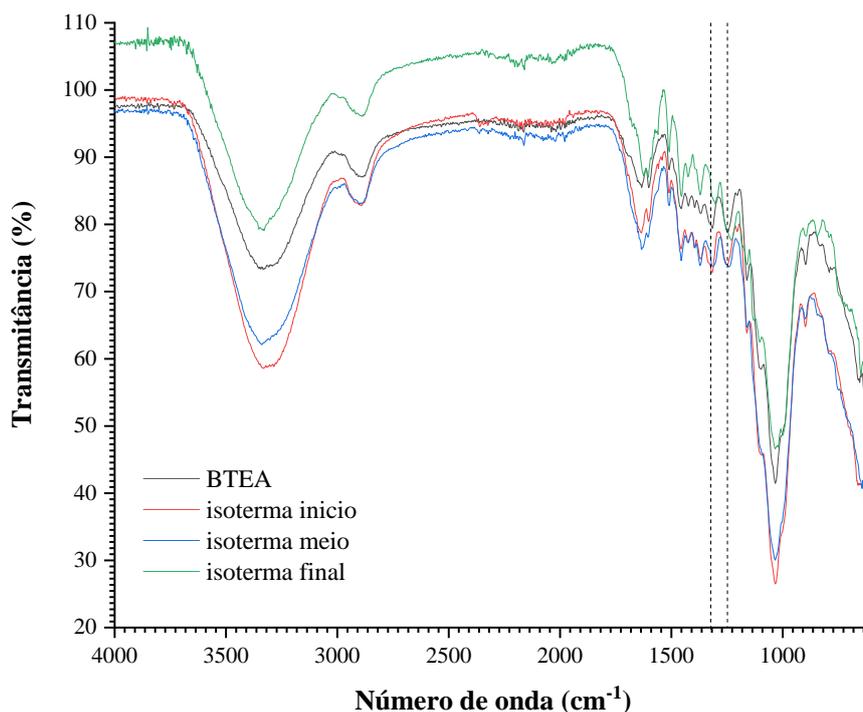
Como a variação de entropia do sistema é positiva e a variação da energia livre de Gibbs é negativa, pode-se afirmar que o processo de adsorção é espontâneo, respeitando o princípio da energia mínima e da entropia máxima, com um valor de variação de entalpia diferente de zero devido aos desvios da idealidade para sistemas reais.<sup>352</sup>

Com o intuito de se obter informações adicionais sobre os tipos de interações envolvidas entre o BTEA e o AOR, foram feitas análises por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier de BTEA contendo o corante AOR adsorvido no início, no aclave e no patamar da isoterma de adsorção, cujos espectros são apresentados na [Figura 47](#).

Ao analisar os espectros de infravermelho apresentados na [Figura 47](#) referentes as amostras de BTEA-AOR no aclave ( $q_e = 0,36 \text{ mmol g}^{-1}$ ) e no patamar ( $q_e = 0,71 \text{ mmol g}^{-1}$ ) da isoterma de adsorção, verifica-se duas bandas, em  $1255$  e  $1242 \text{ cm}^{-1}$ , referentes às vibrações dos grupos sulfônicos e sulfato, em que uma maior quantidade de corante está presente (maiores recobrimentos). Já no início da isoterma ( $q_e = 0,06 \text{ mmol g}^{-1}$ ) é possível visualizar somente uma banda, em  $1255 \text{ cm}^{-1}$ . A não visualização da banda em  $1242 \text{ cm}^{-1}$  em baixos recobrimentos pode ser um indício da ocorrência de uma ligação química entre o AOR e o BTEA. Sabe-se que o corante AOR tem a capacidade de formar ligações covalentes com grupos hidroxila das fibras celulósicas, uma vez que possui um grupo eletrofílico reativo, sendo este um dos motivos do AOR ser tão usado pelas indústrias têxteis, pois a cor é bem fixada ao tecido. Para que a reação com a fibra ocorra, o sulfato do grupo sulfatoetilsulfona é eliminado gerando o composto vinilsulfona, ou seja, a não visualização da banda de  $1242 \text{ cm}^{-1}$  pode ser devido à perda desse

grupo.<sup>54</sup> Já em maiores recobrimentos a banda de sulfato aparece, sugerindo que em maiores quantidades de corante a quimiossorção não é predominante, ocorrendo, portanto, a fisiossorção do corante AOR.

**Figura 47** - Espectros de infravermelho no início ( $C_i = 0,01 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $C_e = 0,0004 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $q_e = 0,06 \text{ mmol g}^{-1}$ ), aclave ( $C_i = 0,08 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $C_e = 0,006 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $q_e = 0,36 \text{ mmol g}^{-1}$ ) e patamar da isoterma ( $C_i = 0,54 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $C_e = 0,39 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $q_e = 0,71 \text{ mmol g}^{-1}$ ) de adsorção de AOR em BTEA



Fonte: Autoria própria

Pela comparação dos espectros também é possível verificar que a banda em  $1317 \text{ cm}^{-1}$ , referente às vibrações C-N, se desloca de  $1317 \text{ cm}^{-1}$  na amostra de BTEA-AOR do início da isoterma, para  $1309 \text{ cm}^{-1}$  na amostra de BTEA-AOR do aclave da isoterma e  $1302 \text{ cm}^{-1}$  na amostra de BTEA-AOR do patamar da isoterma, o que pode indicar interações eletrostáticas do grupo amônio quaternário com o corante AOR. Assim, em baixos graus de recobrimento (10% de  $Q_{\text{max}}$ ) o espectro de infravermelho de BTEA-AOR sugere a ocorrência de quimiossorção e em elevados graus de recobrimento (50 e 100% de  $Q_{\text{max}}$ ) o espectro de infravermelho de BTEA-AOR sugere a ocorrência de interação eletrostática (fisiossorção). Portanto, os espectros de infravermelho de amostras de BTEA-AOR em diferentes graus de recobrimento sugerem que a ocorrência de interações mistas BTEA e AOR.

A ocorrência de quimiossorção é corroborada pela dessorção incompleta do corante, pelo elevado valor de  $b$  (constante de Langmuir) que sugere alta afinidade do AOR pelos sítios

de adsorção de BTEA e pelo elevado valor do termo entrópico ( $T\Delta_{ads}S^{\circ}$ ). Já a ocorrência de fisiossorção é apoiada pelas seguintes observações: 1) pela baixa magnitude dos valores de  $\Delta_{ads}H$  obtidos pela ITC (curva de  $\Delta_{ads}H^{\circ}$  contra  $\theta$ ), 2) pelo fato de pelo menos 50% do corante ser desorvido e dos sítios de adsorção poderem ser reutilizados em até três ciclos e 3) pelo estudo de adsorção em função do pH da solução ter indicado que com a variação do pH do meio, houve variação significativa na capacidade de adsorção, sendo que em meios ácidos (onde a reação química entre o AOR e os grupos hidroxila de BTEA é desfavorecida), ocorreram as menores remoções, comprovando a existência de interações eletrostáticas entre o BTEA, carregado positivamente devido à presença dos grupos amônio quaternário, e o corante na forma aniônica.

#### 6.4 Estudo do uso de BTEA para tratamento de um efluente têxtil

Os resultados obtidos nas caracterizações do efluente após o pré-tratamento são apresentados na [Tabela 33](#). As análises que foram possíveis de serem realizadas no efluente bruto também se encontram apresentadas na [Tabela 33](#).

**Tabela 33** - Caracterização físico-química do efluente têxtil

Parâmetros analisados	Efluente sem centrifugação	Efluente Centrifugado
Turbidez (NTU)	665	95,8
pH	8,27	9,22
Cor (UC)	-	1735
TC (mg L <sup>-1</sup> )	-	352,3
IC (mg L <sup>-1</sup> )	-	130,6
TOC (mg L <sup>-1</sup> )		221,7
DQO (mg L <sup>-1</sup> )	1314,98 <sup>1</sup>	689,0
Cloreto (mg L <sup>-1</sup> )	-	224,5
Nitrato (mg L <sup>-1</sup> )		131,9
Fosfato (mg L <sup>-1</sup> )		-
Sulfato (mg L <sup>-1</sup> )		17325,5
Fluoreto (mg L <sup>-1</sup> )		13,85

<sup>1</sup> DQO de sólidos.

Fonte: Autoria própria

Cisneros, Espinoza e Litte<sup>353</sup> observaram que a indústria têxtil gera efluentes com composição extremamente heterogênea, com grande quantidade de material tóxico e recalcitrante, o que torna seu tratamento complexo. Esses efluentes apresentam pH altamente

flutuantes, grandes concentrações de DQO, compostos orgânicos clorados e surfactantes, conforme apresentado e confirmado pela caracterização realizada neste trabalho. Os corantes residuais ligados aos auxiliares químicos orgânicos e inorgânicos são responsáveis pela cor, sólidos dissolvidos e elevados valores de DQO e DBO<sub>5</sub> nos efluentes de tingimento das indústrias têxteis.<sup>354</sup>

É importante lembrar que o efluente utilizado neste estudo já passou pelo sistema de tratamento biológico por lodos ativados, ou seja, os resultados dos parâmetros físico-químicos obtidos e apresentados na [Tabela 33](#) já são do efluente parcialmente tratado pela indústria têxtil.

Após a caracterização físico-química, o efluente foi tratado considerando uma diluição adequada para simular uma etapa de tratamento físico-químico parcialmente eficiente, ou seja, incapaz de gerar um efluente tratamento para ser adequado na legislação vigente. Portanto, o ensaio de adsorção empregando BTEA foi conduzido em batelada, de forma equivalente aos realizados com as soluções sintéticas do corante AOR otimizadas neste estudo, inclusive usando os mesmos equipamentos, conforme descrito na [Seção 5.5.2](#).

A imagem do efluente antes e após o tratamento por adsorção usando BTEA, os resultados obtidos pela leitura no colorímetro e as varreduras espectrofotométricas de absorção molecular dos efluentes antes e após adsorção são apresentadas na [Figura 48](#), [Tabela 34](#) e [Figura 49](#), respectivamente.

**Figura 48** - Imagem do efluente antes e após o tratamento por adsorção em batelada empregando BTEA



Fonte: Autoria própria

Visualmente, a eficiência do BTEA na remoção de cor foi evidente, conforme pode ser observado na [Figura 48](#), que apresenta imagens do efluente após o ensaio de adsorção. Os dados

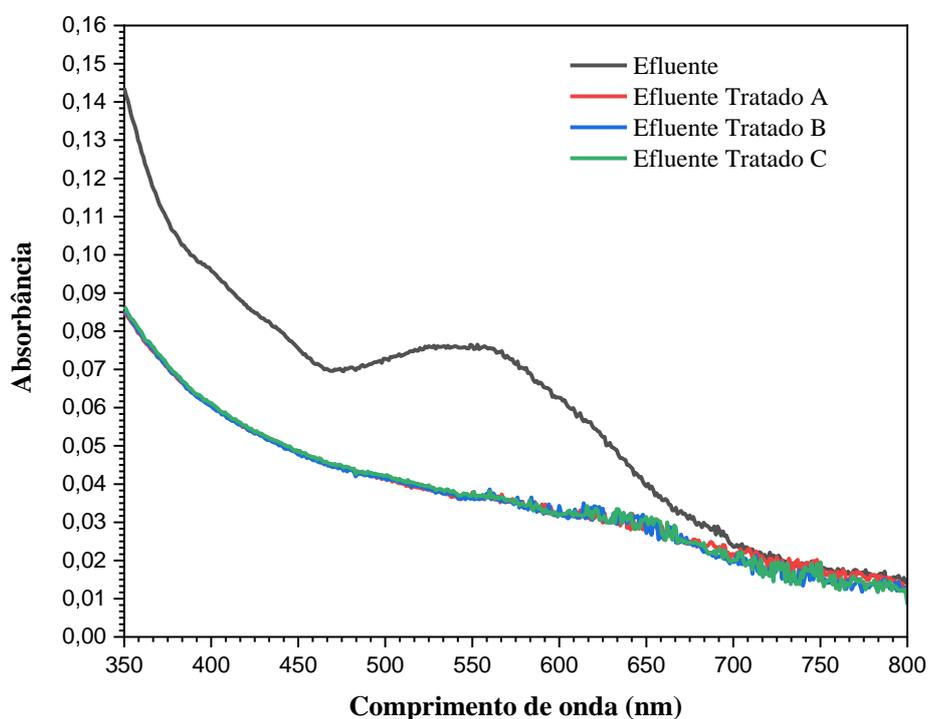
apresentados na [Tabela 34](#) evidenciam que houve uma remoção de cor de até 48,43% quando comparado ao efluente sem tratamento, ocorrendo uma diminuição considerável de cor no efluente tratado, comprovada também pelos espectros obtidos na região do UV-VIS. Apesar da análise em colorímetro informar que ainda há até 126,6 UC no efluente tratado, não é possível ver, a olho nu, essa coloração.

**Tabela 34** - Análise da cor antes e após o tratamento do efluente por adsorção em batelada empregando BTEA

Amostra	Cor (UC)	Remoção (%)
Efluente bruto	232,5	-
Efluente tratado A	119,9	48,43
Efluente tratado B	121,7	47,66
Efluente tratado C	126,6	45,55

Fonte: Autoria própria

**Figura 49** - Varreduras em espectrofotômetro na faixa de comprimento de onda de 350 a 800 nm do efluente antes e após o tratamento por adsorção em batelada empregando BTEA



Fonte: Autoria própria

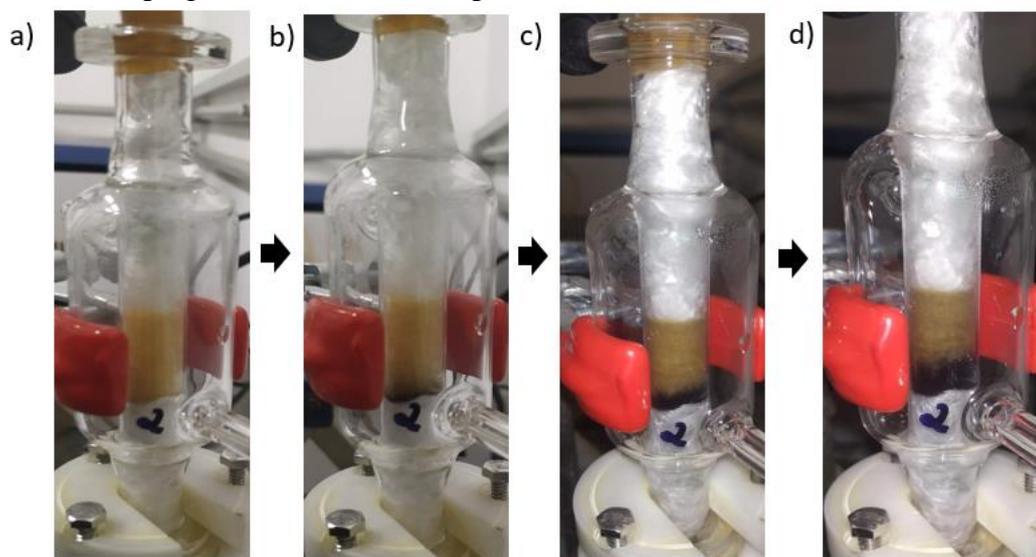
A legislação vigente brasileira – Resolução CONAMA N° 430/2011, não possui uma diretriz específica a respeito da cor. Já no Estado de Minas Gerais, onde se localiza a empresa que forneceu o efluente, existe a normativa definida pelo Conselho Estadual de Política

Ambiental (COPAM) que dispõe na COPAM/CERH-MG 01/2008 sobre a cor verdadeira.<sup>355,356</sup> De acordo com a normativa, a cor das águas residuárias devem ser do mesmo nível da cor natural do corpo de água, e a respeito das condições da qualidade da água informa que os corantes provenientes de fontes antrópicas devem ser virtualmente ausentes.<sup>356</sup> De acordo com a definição do CONAMA e COPAM, virtualmente é o que não é perceptível pela visão, olfato ou paladar. Nesse contexto, os resultados obtidos pelo tratamento de efluente real no ensaio de adsorção com BTEA em batelada atingiram os objetivos pois se enquadram na normativa estadual.

Comprovada a eficiência da adsorção e remoção de corantes em sistema de batelada nas amostras de efluente por BTEA, realizou-se o estudo de adsorção em coluna de leito fixo. Esse estudo é de extrema importância pelo fato de prever a aplicabilidade do material no meio no qual ele será utilizado, visando uma escala industrial.

Imagens da coluna de leito fixo do início ao final do experimento de adsorção, cujo tempo de operação total foi de 10 h (600 min), são mostradas na [Figura 50](#).

**Figura 50** - Ensaio de adsorção em coluna de leito fixo com efluente real de indústria têxtil empregando BTEA, nos tempos de: a) 0 h, b) 0,5 h, c) 6 h e d) 10 h



**Fonte:** Autoria própria

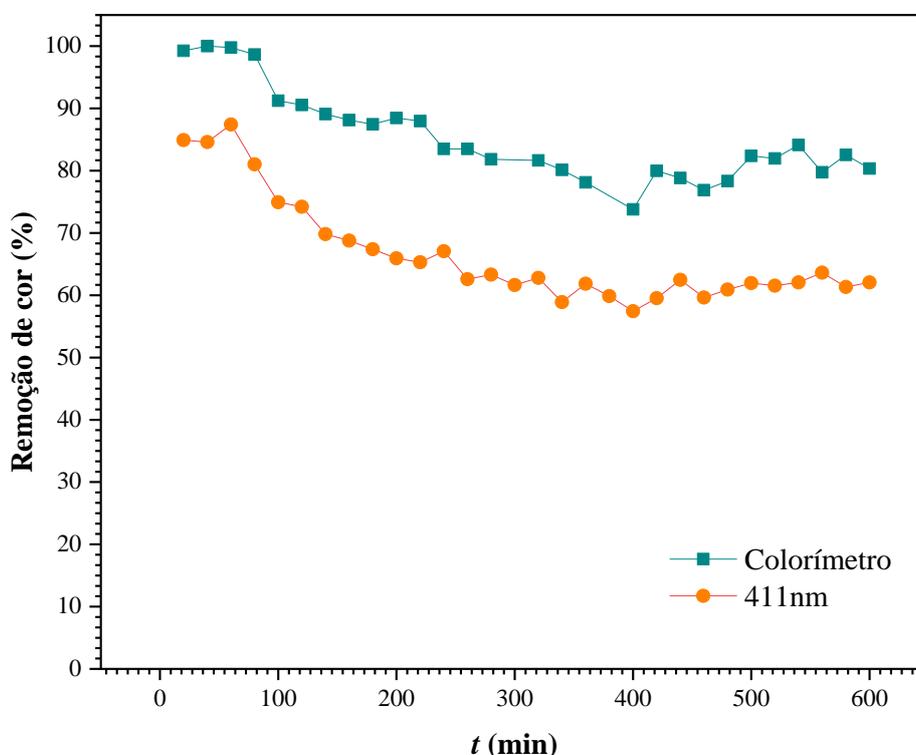
O ensaio de adsorção em coluna de leito fixo com efluente empregando BTEA foi conduzido conforme metodologia descrita na [Seção 5.5.2](#). As curvas de remoção de cor do efluente utilizando o colorímetro e o UV-VIS no comprimento de onda de máxima absorção do AOR em soluções monocomponente (411 nm) em função do tempo de operação da coluna são apresentadas na [Figura 51](#). Os resultados obtidos por meio da análise de cor pelas varreduras

espectrofotométricas de absorção molecular dos efluentes antes e após adsorção em BTEA, para cada alíquota recolhida de 20 em 20 min até o tempo final de 10 h (600 min) são apresentados na [Figura 52](#).

Analisando os resultados é possível verificar que houve uma elevada descoloração do efluente, com elevados valores de remoção, comprovados também pelas varreduras na região do UV-VIS que apresentaram redução na absorbância avaliada como um todo na faixa de 350-800 nm.

Ao longo das 10 h de experimento percebe-se que as porcentagens de remoção foram diminuindo gradualmente com o tempo ([Figura 51](#)), mas mesmo ao final do período de 10 h (600 min) ainda se observou uma relevante porcentagem de remoção de cor. Pela análise realizada no colorímetro, nos primeiros 80 min, verificou-se uma remoção de 100% da coloração e ao final do experimento, no tempo de 600 min, ainda se obteve um elevado percentual de remoção de cor de aproximadamente 76%. No entanto, visualmente constatou-se ausência de cor, até o último ponto observado.

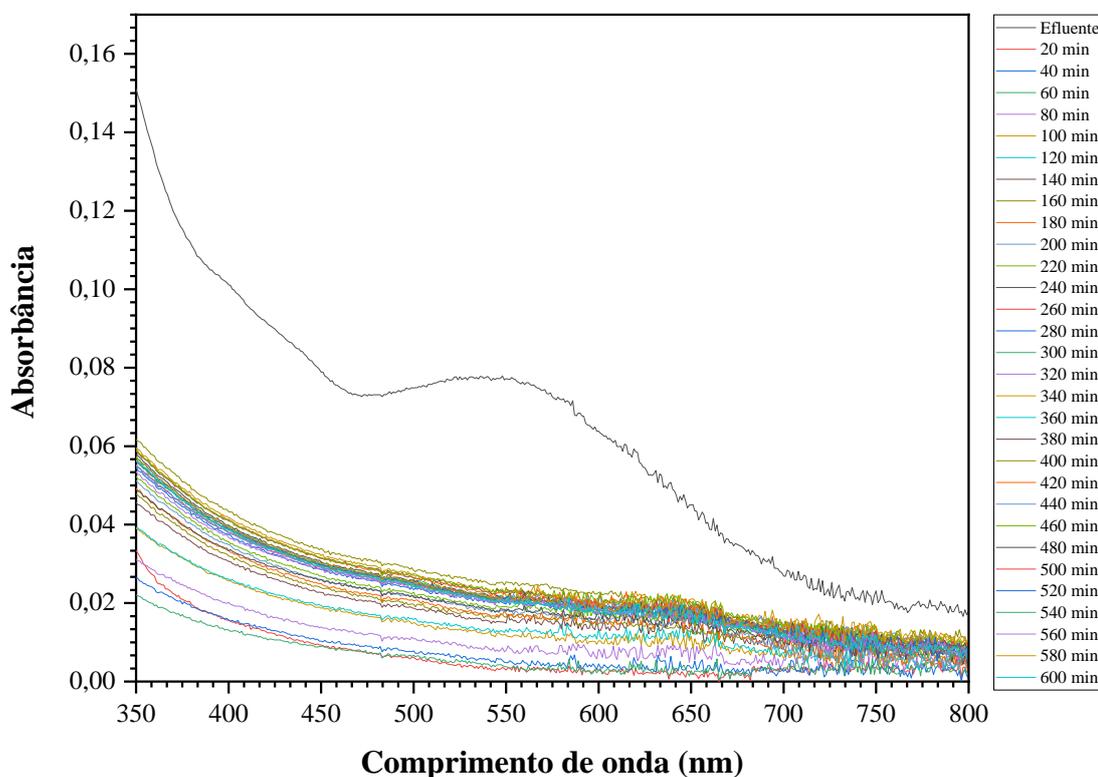
**Figura 51** - Eficiência de remoção de cor do efluente em função do tempo de operação da coluna de leito fixo empregando BTEA como adsorvente



Fonte: Autoria própria

Um comparativo das curvas de ruptura do efluente real com leituras de cor realizadas pelo colorímetro, de absorção no visível no comprimento de onda 411 nm pelo espectrofotômetro de UV-VIS e em solução de AOR monocomponente (411 nm) é apresentado na [Figura 53](#). O perfil das curvas de ruptura “efluente colorímetro” e “efluente 411 nm” indica que não ocorreu saturação do leito empacotado com BTEA pelo AOR, logo, o período que a coluna poderia ser utilizada é superior a 10 h. Além disso, ao analisar as imagens da coluna de leito fixo ([Figura 50](#)), é possível verificar, de forma visual, que o efluente somente saturou por volta de 30% da altura do leito da coluna até o período final do experimento.

**Figura 52** - Varreduras realizadas em espectrofotômetro na faixa de comprimento de onda de 350 a 800 nm do efluente antes e após tratamento por adsorção empregando BTEA, em coluna de leito fixo, com alíquotas analisadas de 20 min em 20 min até 600 min (10 h)

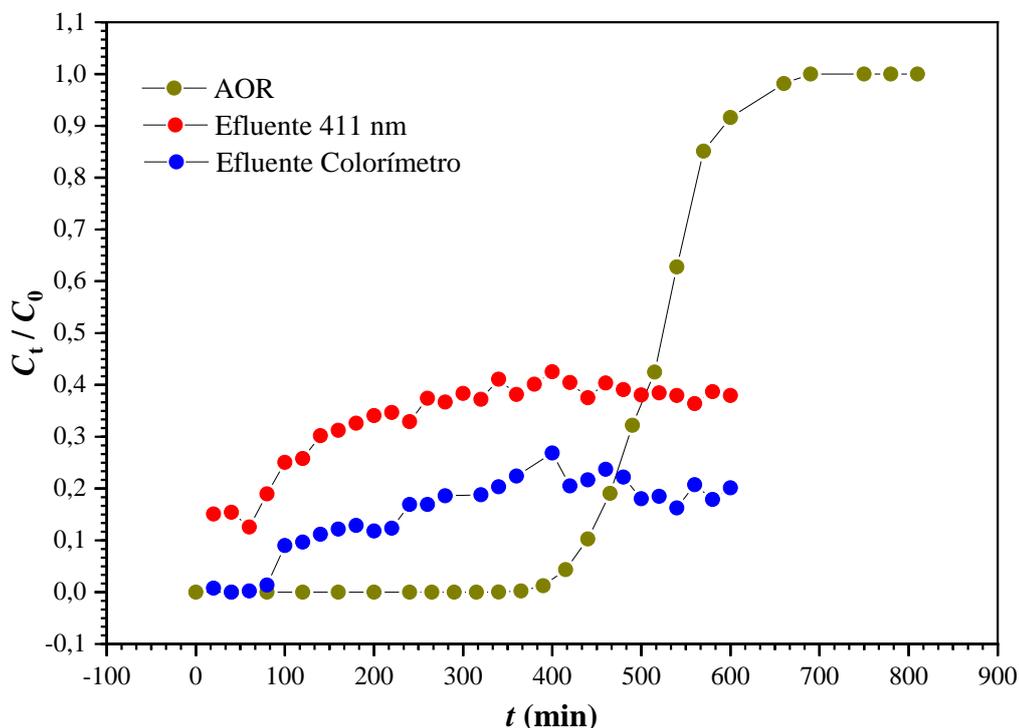


Fonte: Autoria própria

As curvas de ruptura do efluente mostram que o patamar obtido tanto nas leituras em espectrofotômetro de UV-Vis em 411 nm (em  $C_t/C_0 = 0,4$ ) quanto em colorímetro (em  $C_t/C_0 = 0,2$ ) estão abaixo da concentração normalizada, ou seja,  $C_t/C_0 < 1$ . Isso indica uma competição entre os sítios de adsorção, em que um tipo específico de sítio adsorve o corante e o outro está sendo ocupado por alguma espécie concorrente, devido à complexidade do efluente, mas que nenhuma das duas espécies, corante e espécie concorrente, desorve a outra, o que

levaria a um efeito de “overshooting”. Os compostos que competem pelos sítios do BTEA provavelmente absorvem em outro comprimento de onda não contemplado pelo colorímetro e diferente do comprimento de onda de 411 nm. Além disso, pelo estudo competitivo apresentado na [seção 6.3.9](#), o sulfato, presente em elevada quantidade no efluente real, não é um dos competidores efetivos com o corante AOR, uma vez que a remoção do corante AOR se manteve praticamente inalterada em uma mistura entre os dois compostos (AOR e  $\text{SO}_4^{2-}$ ).

**Figura 53** - Curvas de ruptura comparativas para a adsorção de AOR em coluna de leito fixo para o efluente real e solução de AOR monocomponente



Fonte: Autoria própria

Observou-se ainda na [Figura 53](#) que a maior parte do corante alimentado à coluna, no tempo de operação, ficou retida por adsorção em BTEA, sendo que uma parte do corante (~20% na curva “efluente colorimétrico” e ~40% na curva “efluente 411 nm”) alimentado à coluna não foi adsorvido até o tempo de operação de 600 min, ou seja, a concentração de saída foi menor do que a concentração de entrada. E conforme já mencionado, até as 10 h (600 min) de operação, o efluente ainda era transparente, apresentando elevada porcentagem de remoção de cor, sugerindo que a coluna poderia então ser operada por um tempo ainda mais longo.

Assim, em relação à legislação do Estado de Minas Gerais, o parâmetro cor foi atendido, uma vez que a presença de corantes após o experimento estava “virtualmente” ausente por todo o período que a coluna foi operada, conforme preconizado na legislação ambiental vigente.

Portanto, os resultados obtidos indicam que poderia ser tecnicamente e ambientalmente vantajoso utilizar o biossorvente BTEA em uma etapa de polimento para remover cor residual do efluente têxtil tratado em duas etapas, uma biológica e a outra físico-química, mostrando que o BTEA poderia ser facilmente aplicado em um tratamento combinado com outras técnicas de tratamento.

## 7 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

A utilização de biomassa para o tratamento de efluentes industriais contendo corantes está se consolidando como um simples, efetivo e econômico método para remoção e recuperação desses compostos. O presente trabalho utiliza o bagaço de cana-de-açúcar, um resíduo da produção sucro-alcooleira, como matriz para produção de um bioadsorvente. O intuito do estudo é promover a remoção do Amarelo Ouro Remazol, um azo corante amplamente aplicado em indústrias e de reconhecido potencial nocivo, de soluções aquosas e efluentes, revelando o potencial do uso do bagaço na construção de uma economia circular na cadeia da cana.

O objetivo central do trabalho proposto foi alcançado com sucesso, uma vez o adsorvente sintetizado por meio da modificação química do bagaço de cana com EPI e TEA foi capaz de remover o corante AOR com elevada capacidade de adsorção, demonstrando resultados melhores que a maioria dos trabalhos reportados na literatura.

A incorporação dos grupos funcionais de interesse no BC foi comprovada pela caracterização do material antes e após a síntese, pelas técnicas de análise elementar de C, H, N e Cl, DRX, FTIR, RMN  $^{13}\text{C}$  em estado sólido, BET/BJH, TGA e PCZ. As caracterizações também evidenciaram uma elevada estabilidade física e química do adsorvente.

A velocidade de agitação apresentou resultados vantajosos, uma vez que, estatisticamente, não houve diferença na capacidade de adsorção do material, seja em 50 ou 200 RPM, o que gera um menor consumo de energia com agitação para quando o processo de adsorção for utilizado em batelada em uma estação de tratamento de efluentes.

O estudo de pH demonstrou que o BTEA promoveu a remoção do corante AOR em uma ampla faixa de pH, podendo ser utilizado no meio ácido (pH 2,00), neutro (pH 7,00) e básico (pH 10,00), sem que haja um decréscimo significativo na capacidade de adsorção. Esse resultado amplia as possibilidades de aplicação do material.

A cinética de adsorção do corante AOR em BTEA apresentou o tempo de equilíbrio de 720 min, cujos dados experimentais se ajustaram bem aos modelos de PPO e PSO, sendo que a capacidade de adsorção no equilíbrio estimado ( $q_{e,est}$ ) foi prevista com maior exatidão pelo PPO. O modelo de DIP revelou que a adsorção ocorreu em três etapas, que em conjunto aos dados de BET do BTEA e a mecânica quântica molecular do AOR foi possível sugerir que a velocidade de adsorção foi inicialmente controlada pela difusão no filme e depois pela difusão intrapartícula, fato esse corroborado pelo ajuste do modelo de Boyd aos dados experimentais.

A isoterma de adsorção do corante AOR em BTEA apresentou um perfil muito favorável, tipo L2, comprovado pelo elevado valor da constante de Langmuir, modelo este que ajustou melhor os dados de equilíbrio. Este modelo também foi o modelo que melhor previu a capacidade máxima de adsorção de AOR em BTEA ( $0,71 \text{ mmol g}^{-1}$ ), sendo esta maior que a maioria das capacidades de adsorção dos adsorventes encontrados na literatura, comprovando o ótimo desempenho de BTEA.

O ensaio de adsorção competitiva mostrou que a presença de sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), composto presente em elevadas quantidades em efluentes têxteis devido ao seu uso na etapa de ajuste do pH, não interferiu na adsorção de AOR em BTEA, comprovando novamente a elevada afinidade do BTEA pelo corante em estudo.

Além do ótimo desempenho de BTEA para adsorção de AOR em batelada, cabe destacar o estudo de adsorção desenvolvido em coluna de leito fixo para remoção do corante AOR, o qual foi inédito na literatura, cujos valores obtidos para a capacidade de adsorção foram superiores aos obtidos em batelada. As curvas de ruptura foram modeladas pelos modelos de Thomas e de Bohart-Adams, sendo que ambos os modelos ajustaram bem os dados de adsorção em coluna de leito fixo. Foram realizados três ciclos de adsorção/dessorção em coluna, e mesmo a dessorção do AOR sendo incompleta, grande parte do corante dessorvido foi re-adsorvido no ciclo seguinte, sendo que a capacidade máxima de adsorção ao longo dos ciclos indicou a viabilidade técnica de operação da coluna. Por fim, a operação da coluna em vários ciclos de adsorção/dessorção tornou evidente o potencial de reuso do BTEA.

Pelos estudos de ITC verificou-se que os valores de entalpia de adsorção do corante AOR em BTEA variaram pouco com o aumento do grau de recobrimento da superfície de BTEA, indicando efeitos de compensação entre as contribuições entálpicas ligadas a dessorção dos sítios de adsorção e das moléculas do corante AOR, a formação de interações BTEA-AOR e formação de interações atrativas ou repulsivas entre moléculas de AOR adsorvidas em BTEA ou mesmo a existência de sítios de adsorção com energias relativamente próximas. O valor estimado para a  $\Delta_{\text{ads}}H^\circ$  foi de  $-8,88 \text{ kJ mol}^{-1}$  e confirmou se tratar de um processo de adsorção exotérmico. A análise termodinâmica do sistema demonstrou pelos valores do termo entrópico ( $T\Delta_{\text{ads}}S^\circ = 21,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) e da energia livre de Gibbs padrão de adsorção ( $\Delta_{\text{ads}}G^\circ = -30,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) que o processo de adsorção foi espontâneo e entropicamente dirigido. Uma análise geral do sistema de adsorção em estudo indicou que a existência de interações mistas, fisiossorção e quimiossorção, entre o BTEA e o AOR, apoiada por espectros de infravermelho de amostras de BTEA-AOR em diferentes regiões da isoterma de adsorção.

Além disso, comprovou-se a viabilidade técnica de reuso do BTEA por pelo menos três ciclos completos de adsorção-dessorção, com a possibilidade de BTEA ser utilizado em mais ciclos, uma vez que não houve degradação química do adsorvente durante o processo de dessorção.

Por fim, os estudos de remoção de cor utilizando BTEA indicaram que a adsorção como uma etapa de polimento pode melhorar significativamente a qualidade do efluente, com uma relevante porcentagem de cor removida. Os dados obtidos confirmam ainda o potencial do BTEA para ser utilizado no tratamento combinado de efluentes industriais têxteis, com resultados promissores ao ser aplicado em amostra real, atendendo às exigências dos órgãos ambientais no parâmetro cor. Os resultados mostraram que o BTEA pode ser uma alternativa eficiente para o tratamento de águas residuárias contaminadas por corantes, reduzindo assim, os impactos ambientais provenientes das indústrias têxteis.

Além disso, cabe destacar que os resultados obtidos estão no início do nível de TRL (Technology Readiness Level)/MRL(Manufacturing Readiness Levels) 5 de maturidade, e para se concluir o nível 5 (prototipagem) e iniciar o nível 6 (escalonamento), são propostos ensaios adicionais para validar o processo em ambiente real e em maior escala.

Com base no exposto, verificou-se que o bagaço de cana, um resíduo agroindustrial, por meio de uma modificação química pode se transformar em um adsorvente de grande interesse bioeconômico e biotecnológico, com base nos conceitos economia circular.

## 8 PERSPECTIVAS FUTURAS

A avaliação do nível de maturidade tecnológica, que analisa a progressão da tecnologia e processo em etapas de pesquisa, desenvolvimento e implementação, enquadra os resultados desta dissertação de mestrado em TRL/MRL nível 5. O ativo tecnológico teve seu desempenho testado em um ambiente relevante (efluente real), em um modelo similar ao produto/processo final (coluna de leito fixo), sendo assim, pode considerado um protótipo, ainda em pequena escala.<sup>357</sup> Entretanto, ainda são necessárias diversas etapas para completar o nível 5. A seguir é apresentada uma proposição dos próximos passos para a continuidade do trabalho, objetivando concluir o nível TRL/MRL 5 (prototipagem) já iniciado e começar o nível TRL/MRL 6 (escalamento):

1. Ótimizar as condições do experimento com efluente real em coluna de leito fixo;
2. Realizar o estudo com efluente real em coluna de leito fixo até a saturação do BTEA, atingindo assim o tempo de exaustão;
3. Fazer o estudo de dessorção do efluente real em BTEA;
4. Realizar ciclos de adsorção e dessorção em BTEA utilizando efluente real;
5. Estudar quais são as espécies competidoras dos sítios de adsorção do BTEA no efluente real, verificadas no ensaio em coluna de leito fixo;
6. Testar a síntese do BTEA utilizando reagentes comerciais em maior escala;
7. Avaliar o desempenho de BTEA sintetizado em maior escala usando reagentes comerciais para a adsorção do corante AOR e comparar com os resultados utilizando reagentes de elevada pureza;
8. Aumentar a escala do experimento de adsorção de gramas para quilos em coluna de leito fixo utilizando solução monocomponente de AOR e efluente real contendo o corante AOR;
9. Avaliar a viabilidade econômica de empregar o BTEA no tratamento de efluentes têxteis, analisando todos os parâmetros técnicos e financeiros;
10. Fazer um estudo a respeito da destinação final do BTEA, devido a redução significativa da eficiência do adsorvente após reuso em diversos ciclos.

## 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DE OLIVEIRA FARIA, E.; PIRES, A. A. C.; Economia circular e bioeconomia: um novo caminho para a sustentabilidade? **SINERGIA-Revista do Instituto de Ciências Econômicas, Administrativas e Contábeis**, v. 25, n. 1, p. 79-88, 2021.
2. MITTER, Eduardo. Corantes da Indústria Têxtil: Impactos e Soluções. **Jornal Biosferas**. Disponível em: <http://www.rc.unesp.br/biosferas/Art0020.html>. Acesso em: 10 de abril de 2021.
3. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO – ABIT. 2020. Disponível em: <https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>. Acesso em: 11 de abril de 2021.
4. GUIA TÉCNICO AMBIENTAL DA INDÚSTRIA TÊXTIL. 2014. Disponível em: [http://www.feam.br/images/stories/producao\\_sustentavel/GUIAS\\_TECNICOS\\_AMBIENTAIS/guia\\_textil.pdf](http://www.feam.br/images/stories/producao_sustentavel/GUIAS_TECNICOS_AMBIENTAIS/guia_textil.pdf). Acesso em: 11 de abril de 2021.
5. LEÃO, M. M. D.; CARNEIRO, E. V.; SCHWABE, W. K., RIBEIRO, E. D. L.; TORQUETTI, Z. S. C.; SOARES, A. F. S.; NETO, F.; Controle ambiental na indústria têxtil: acabamento de malhas. **Belo Horizonte: Projeto Minas Ambiente**, 2002.
6. TSUBOY, M. S., ANGELI, J. P. F., MANTOVANI, M. S., KNASMÜLLER, S., UMBUZEIRO, G. A., RIBEIRO, L. R.; Genotoxic, mutagenic and cytotoxic effects of the commercial dye CI Disperse Blue 291 in the human hepatic cell line HepG2. **Toxicology in vitro**, v. 21, n. 8, p. 1650-1655, 2007.
7. GOLKA, K.; KOPPS, S.; MYSLAK, Z. W.; Carcinogenicity of azo colorants: influence of solubility and bioavailability. **Toxicology letters**, v. 151, n. 1, p. 203-210, 2004.
8. CHUNG, K.T.; Mutagenicity and carcinogenicity of aromatic amines metabolically produced from azo dyes. **Journal of Environmental Science & Health Part C**, v. 18, n. 1, p. 51-74, 2000.
9. BANERJEE, S.; CHATTOPADHYAYA, M. C. Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S1629-S1638, 2017
10. GARG, A.; BHAT, K. L.; BOCK, C.W.; Mutagenicity of aminoazobenzene dyes and related structures: a QSAR/QPAR investigation. **Dyes and Pigments**, v. 55, n. 1, p. 35-52, 2002.
11. ALJEBOREE, A. M.; ALSHIRIFI, A. N.; ALKAIM, A. F. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. **Arabian journal of chemistry**, v. 10, p. S3381-S3393, 2017.
12. GÜRSES, A.; YALÇIN, M.; DOGAR, C.; Removal of Remazol Red RB by using Al (III) as coagulant-flocculant: effect of some variables on settling velocity. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 146, n. 1, p. 297-318, 2003.

13. RAI, H. S., BHATTACHARYYA, M. S., SINGH, J., BANSAL, T. K., VATS, P., BANERJEE, U. C.; Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment. **Critical reviews in environmental science and technology**, v. 35, n. 3, p. 219-238, 2005.
14. ROBINSON, T., MCMULLAN, G., MARCHANT, R., NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource technology**, v. 77, n. 3, p. 247-255, 2001.
15. MONDAL, S. Methods of dye removal from dye house effluent—an overview. **Environmental Engineering Science**, v. 25, n. 3, p. 383-396, 2008.
16. KISMIR, Y.; AROGUZ, A. Z.; Adsorption characteristics of the hazardous dye Brilliant Green on Saklıkent mud. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, n. 1, p. 199-206, 2011.
17. RANI, K. C.; RANI, K. C., NAIK, A.; CHAURASIYA, R. S.; RAGHAVARAO, K. S. M. S.; Removal of toxic Congo red dye from water employing low-cost coconut residual fiber. **Water Science and Technology**, v. 75, n. 9, p. 2225-2236, 2017.
18. MUDYAWABIKWA, B.; MUNGONDORI, H. H.; TICHAGWA, L.; KATWIRE, D. M.; Methylene blue removal using a low-cost activated carbon adsorbent from tobacco stems: kinetic and equilibrium studies. **Water Science and Technology**, v. 75, n. 10, p. 2390-2402, 2017.
19. CHOI, H. J.; Use of methyl esterified eggshell membrane for treatment of aqueous solutions contaminated with anionic sulfur dye. **Water Science and Technology**, v. 76, n. 10, p. 2638-2646, 2017.
20. RÁPÓ, E.; ARADI, L. E.; SZABÓ, Á.; POSTA, K., SZÉP, R.; TONK, S.; Adsorption of remazol brilliant violet-5R textile dye from aqueous solutions by using eggshell waste biosorbent. **Scientific reports**, v. 10, n. 1, p. 1-12, 2020.
21. BARROS, D. C.; CARVALHO, G.; RIBEIRO, M. A. Processo de biossorção para remoção de metais pesados por meio de resíduos agroindustriais: uma revisão. **Revista Biotecnologia & Ciência**, v. 6, n. 1, p. 01-15, 2017.
22. ALVIM, J. C.; ALVIM, F. A. L. S.; SALES, V. H. G. Biorrefinarias: Conceitos, classificação, matérias primas e produtos. **J. Bioen. Food Sci. Journal of Bioenergy and Food Science. Macapá**, v. 013, n. 3, p. 61–7761, 2014
23. RAMOS, L. P.; Aproveitamento integral de resíduos agrícolas e agroindustriais. **Centro de Pesquisa em Química Aplicada**, p. 11, 2000.
24. SHIRKAVAND, E.; BAROUTIAN, S.; GAPES, D. J.; YOUNG, B. R. Combination of fungal and physicochemical processes for lignocellulosic biomass pretreatment - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 54, p. 217–234, 2016.

25. PEHLIVAN, E., TRAN, H. T., OUÉDRAOGO, W. K. I., SCHMIDT, C., ZACHMANN, D., BAHADIR, M.; Sugarcane bagasse treated with hydrous ferric oxide as a potential adsorbent for the removal of As (V) from aqueous solutions. **Food chemistry**, v. 138, n. 1, p. 133-138, 2013.
26. LÉRY, Jean de; *Viagem à terra do Brasil*. Belo Horizonte: Editora Itatiaia, 2007
27. COSTA, A. C. R. D.; ROCHA, E. R. P. D.; Panorama da cadeia produtiva têxtil e de confecções e a questão da inovação. **BNDES Setorial**, n. 29, p. 159-202, 2009.
28. Associação Brasileira da Indústria Têxtil e Confecção (ABIT). **Cartilha Indústria Têxtil e de Confecção Brasileira**. Brasília: ABIT, 2013. Disponível em: <http://abit-files.abit.org.br/site/publicacoes/cartilha.pdf>. Acesso em: 25 abr.2021.
29. CARMEN, Z.; DANIELA, S.; **Textile organic dyes-characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents-a critical overview**. IntechOpen, 2012.
30. YASEEN, D. A.; SCHOLZ, M. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. **International journal of environmental science and technology**, v. 16, n. 2, p. 1193-1226, 2019.
31. PEREIRA, M. F. R.; ÓRFÃO, J. J. M.; FIGUEIREDO, J. L. Remoção da cor em efluentes da indústria têxtil por adsorção em carvões ativados modificados. **Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales**, 2001.
32. SILVA, M. C.; CORRÊA, A. D.; TORRES, J. A., AMORIM, M. T. S. P.; Descoloração de corantes industriais e efluentes têxteis simulados por peroxidase de nabo (*Brassica campestris*). **Química nova**, v. 35, n. 5, p. 889-894, 2012.
33. NASCIMENTO, Ketyla Karla Rodrigues do. **Avaliação da remoção de corante têxtil presente em solução aquosa utilizando casca de laranja como adsorvente natural**. Orientador: Fernando Fernandes Vieira. 2018. 88f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental - PPGCTA - Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2018.
34. ABEL, A. The history of dyes and pigments: from natural dyes to high performance pigments. In: **Colour Design**. Woodhead Publishing, p. 557-587. 2012.
35. CARDON, Dominique. Colours in civilizations of the world and natural colorants: History under tension. **Handbook of natural colorants**, v. 2, p. 24, 2009.
36. PEZZOLO, Dinah Bueno. **Tecidos: história, tramas, tipos e usos**. Editora Senac São Paulo, 2019.
37. MOYSÉS, Adriana. Caverna com pinturas rupestres mais antigas do mundo ingressa no Patrimônio Mundial. 2014. Disponível em: <https://www.rfi.fr/br/franca/20140622->

caverna-com-pinturas-rupestres-mais-antigas-do-mundo-ingressa-no-patrimonio-da-unesc. Acesso em: 26 de abril de 2021

38. AIDAR, Laura. Pintura Corporal: da ancestralidade aos dias de hoje. 2020. Disponível em: <https://www.culturagenial.com/pintura-corporal/>. Acesso em: 26 de abril de 2021.
39. DOMINGUES, Joelza Ester. Paracas, Tesouros enterrados no deserto. 2016. Disponível em: <https://ensinarhistoria.com.br/paracas-tesouros-enterrados-no-deserto/textil-paracas2/>. Acesso em: 26 de abril de 2021.
40. CHURCHILL, Paola. Sarcófago egípcio revela pinturas de 3 mil anos. 2020. Disponível em: <https://aventurasnahistoria.uol.com.br/noticias/historia-hoje/sarcofago-egipcio-revela-pinturas-de-3-mil-anos.phtml>. Acesso em: 26 de abril de 2021.
41. OLADOJA, N. A.; AKINLABI, A. K.; Congo red biosorption on palm kernel seed coat. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 48, n. 13, p. 6188-6196, 2009.
42. ROBINSON, T.; MCMULLAN, G., MARCHANT, R., NIGAM, P.; Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource technology**, v. 77, n. 3, p. 247-255, 2001.
43. INDEX COLOUR; Society of Dyers and Colourists and American Association of Textile Chemists and Colorists, **Bradford, UK**, v. 3, p. 4198, 1971.
44. PEARCE, C. I.; LLOYD, J. R.; GUTHRIE, J. T. The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. **Dyes and pigments**, v. 58, n. 3, p. 179-196, 2003.
45. AZARI, A.; NABIZADEH, R.; NASSERI, S.; MAHVI, A. H.; MESDAGHINIA, A. R.; Comprehensive systematic review and meta-analysis of dyes adsorption by carbon-based adsorbent materials: Classification and analysis of last decade studies. **Chemosphere**, v. 250, p. 126238, 2020.
46. GUPTA, V. K.; Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review. **Journal of environmental management**, v. 90, n. 8, p. 2313-2342, 2009.
47. DA SILVA, L. R. C.; DA SILVA, T. L.; DE ARAUJO, F. P., DA SILVA FILHO, E. C., OSAJIMA, J. A.; Uso de fotólise direta e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV em solução aquosa contendo o corante violeta cristal. **Holos Environment**, v. 17, n. 1, p. 138-148, 2017.
48. ZANONI, Maria VB; YAMANAKA, Hideko. Corantes: Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento. **Ed. Cultura Acadêmica**, 2016.
49. MENDES, Carolina Rosai; DILARRI, Guilherme; PELEGRINI, Ronaldo Teixeira. Aplicação da biomassa *Saccharomyces cerevisiae* como agente adsorvente do corante Direct Orange 2GL e os possíveis mecanismos de interações adsorbato/adsorvente. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 20, n. 4, p. 898-908, 2015.

50. ÇELEKLI, A.; İLGÜN, G.; BOZKURT, Hüseyin. Sorption equilibrium, kinetic, thermodynamic, and desorption studies of Reactive Red 120 on Chara contraria. **Chemical Engineering Journal**, v. 191, p. 228-235, 2012.
51. CHRISTIE, Robert. **Colour chemistry**. Royal Society of Chemistry, 2014.
52. Index Colour - Society of Dyers and Colourists and American Association of Textile Chemists and Colorists, 2021.
53. GÜRSES, A., AÇIKYILDIZ, M., GÜNEŞ, K., GÜRSES, M. S.; Classification of dye and pigments. In: **Dyes and pigments**. Springer, Cham. p. 31-45. 2016.
54. GUARATINI, C. C.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000
55. SHARMA, S. K. (Ed.). **Green chemistry for dyes removal from waste water: Research trends and applications**. John Wiley & Sons, 2015
56. BAÊTA, Bruno Eduardo Lobo. **Tratamento de efluentes de indústria têxtil utilizando Reatores Anaeróbios de Membranas Submersas (SAMBR) com e sem carvão ativado em pó (CAP)**. Orientador: Sérgio Francisco de Aquino. 2012. 107f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto. 2012.
57. SLEIMAN, M.; VILDOZO, D., FERRONATO, C.; CHOVELON, J. M.; Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: optimization and kinetic modeling using a chemometric approach. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 77, n. 1-2, p. 1-11, 2007.
58. HUNGER, K. (Ed.). **Industrial dyes: chemistry, properties, applications**. 2007.
59. RASOOL, K.; WOO, S. H.; LEE, D. S.; Simultaneous removal of COD and Direct Red 80 in a mixed anaerobic sulfate-reducing bacteria culture. **Chemical engineering journal**, v. 223, p. 611-616, 2013.
60. DOS SANTOS, J. M.; FEISNER, M. L.; ALMEIDA, C. A. P.; JUSTI, K. C.; Removal of reactive orange 107 dye from aqueous solution by activated carbon from Pinus elliottii sawdust: a response surface methodology study. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 227, n. 9, p. 1-14, 2016.
61. ARUNAGIRI, A.; PRIYA, K., KALAICHELVI, P., ANANTHARAJ, R.; Extraction of Reactive Orange 107 dye from aqueous stream using Triton X-114 surfactant: Quantum chemical calculations and experiment. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 2409-2420, 2014
62. KALYUZHNYI, S.; SKLYAR, V. Biomineralisation of azo dyes and their breakdown products in anaerobic-aerobic hybrid and UASB reactors. **Water Science and Technology**, v. 41, n. 12, p. 23-30, 2000.

63. DOS SANTOS, A. B.; CERVANTES, F. J.; VAN LIER, J. B.; Impacto dos mediadores redox na remoção de cor de corantes azo e antraquinônico por lodo granular anaeróbico sob condições mesofílicas e termofílicas. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 12, n. 1, p. 102-108, 2007.
64. SAFE DRINKING WATER FOUNDATION (SDWF). **Water and human health**. Disponível em: <https://www.safewater.org/fact-sheets-1/2017/1/23/water-and-human-health>. Acesso em: 14 de Maio de 2021.
65. GLOBO-G1. Uso de corante deixa rio vermelho em Bauru. 2009. Disponível em: <http://g1.globo.com/VCnoG1/0,,MUL1245842-8491,00-CORANTE+DEIXA+RIO+VERMELHO+EM+BAURU.html>. Acesso em: 02 de Maio de 2021
66. JORNAL TEMPO NOVO. Laudo sobre contaminação química em rio que abastece a serra sai nesta quarta 22. 2020. Disponível em: <https://www.portalmtempnovo.com.br/laudo-sobre-contaminacao-quimica-em-rio-que-abstece-a-serra-sai-nesta-quarta-22/>. Acesso em: 02 de Maio de 2021
67. CARDOSO, J. C.; BESSEGATO, G. G.; ZANONI, M. V. B. **Análise crítica dos processos empregados no tratamento de efluentes têxteis**. In: ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. (Orgs.). Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento, cap. 13, p. 215-240, 1. ed. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016.
68. BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Brasília, DF, 2011
69. CRINI, G.; BADOT, P. M.; Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. **Progress in polymer science**, v. 33, n. 4, p. 399-447, 2008.
70. LUCAS, M. S.; PERES, J. A. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. **Dyes and Pigments**, v. 71, n. 3, p. 236-244, 2006
71. MCYOTTO, F.; WEI, Q.; MACHARIA, D. K., HUANG, M., SHEN, C.; CHOW, C. W.; Effect of dye structure on color removal efficiency by coagulation. **Chemical Engineering Journal**, v. 405, p. 126674, 2021.
72. YANG, C.; XU, W.; NAN, Y.; WANG, Y.; HU, Y.; GAO, C.; CHEN, X.; Fabrication and characterization of a high performance polyimide ultrafiltration membrane for dye removal. **Journal of colloid and interface science**, v. 562, p. 589-597, 2020.
73. EBRAHIM, S. E.; MOHAMMED, T. J.; OLEIWI, H. O.; Removal of Acid Blue Dye from Industrial Wastewater by using Reverse Osmosis Technology. **Association of Arab Universities Journal of Engineering Sciences**, v. 25, n. 3, p. 29-40, 2018.
74. NIKHIL, B. A.; RAMESH, S., DHANASEKAR, S.; SUDARSAN, J. S.; Analysis and treatment of reverse osmosis (RO) reject from dye industries using anaerobic baffled reactor. **Rasayan J. Chem.**, v. 10, p. 1114-1118, 2017.

75. ZHU, Y.; WANG, W., NI, J.; HU, B.; Cultivation of granules containing anaerobic decolorization and aerobic degradation cultures for the complete mineralization of azo dyes in wastewater. **Chemosphere**, v. 246, p. 125753, 2020.
76. NIDHEESH, P. V.; ZHOU, M.; OTURAN, M. A.; An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 197, p. 210-227, 2018.
77. CHEN, W.; MO, J., DU, X., ZHANG, Z., ZHANG, W.; Biomimetic dynamic membrane for aquatic dye removal. **Water research**, v. 151, p. 243-251, 2019.
78. HAN, S.; LIU, K., HU, L.; TENG, F.; YU, P.; ZHU, Y.; Superior adsorption and regenerable dye adsorbent based on flower-like molybdenum disulfide nanostructure. **Scientific reports**, v. 7, n. 1, p. 1-11, 2017.
79. AFROZE, S.; SEN, T. K. A review on heavy metal ions and dye adsorption from water by agricultural solid waste adsorbents. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 229, n. 7, p. 1-50, 2018.
80. WANG, X.; ZHANG, Y.; SHAN, R.; HU, H.; Polydopamine interface encapsulating graphene and immobilizing ultra-small, active Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for organic dye adsorption. **Ceramics International**, v. 47, n. 3, p. 3219-3231, 2021.
81. ROBINSON, T.; MCMULLAN, G., MARCHANT, R., NIGAM, P.; Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource technology**, v. 77, n. 3, p. 247-255, 2001.
82. CHAKRABORTY, S.; CHAKRABORTY, S., DE, S., BASU, J. K., DASGUPTA, S.; Treatment of a textile effluent: application of a combination method involving adsorption and nanofiltration. **Desalination**, v. 174, n. 1, p. 73-85, 2005.
83. ASSILA, O.; TANJI, K., ZOUHEIR, M., ARRAHLI, A., NAHALI, L., ZERROUQ, F., KHERBECHE, A. Adsorption studies on the removal of textile effluent over two natural eco-friendly adsorbents. **Journal of Chemistry**, v. 2020, 2020.
84. NOROOZI, B.; SORIAL, G. A. Applicable models for multi-component adsorption of dyes: A review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, n. 3, p. 419-429, 2013.
85. DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A.; Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 433-437, 2005
86. OLIVEIRA, Eveline Haiana Costa de. **Adsorção de corantes da indústria têxtil (Indosol) em resíduos industriais (Lama Vermelha e Argila Esmectita)**. Alves Da Orientador: Maurício Motta Sobrinho. 73f. 2010. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010

87. FIDELES, Renata Aparecida. **Adsorção dos corantes Auramina-O e Safranina-T em bagaço de cana carboxilado: estudos em sistemas mono-e bicomponente em batelada**. Orientador: Leandro Vinícius Alves Gurgel. 2017. 122f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto. 2017.
88. SALLEH, M. A. M.; MAHMOUD, D. K.; KARIM, W. A. W. A.; IDRIS, A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, v. 280, n. 1-3, p. 1-13, 2011.
89. DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T.; RODRIGUES, C. A.; Adsorção do corante vermelho congo por derivados da o-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. **Química nova**, v. 34, n. 5, p. 764-770, 2011.
90. CRESPÃO, Lianne Mayara Pezenti. **Biossorção do corante têxtil vermelho 4B utilizando resíduos agroindustriais após colonização fúngica**. Orientador: Josiane Caetano. 2017. 86 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Ciências Ambientais, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2017.
91. JORGE, I. R.; TAVARES, F. P.; DOS SANTOS, K. G.; Reutilização de bagaço de cana como bioadsorvente na remoção do azul de metileno em leito fixo. **Revista Brasileira de Ciência, Tecnologia e Inovação**, v. 5, n. 1, p. 57-70, 2021.
92. MOREIRA, A. M.; Bioeconomia: Plataforma Mundial de Inovação e Sustentabilidade nas Cadeias Agroindustriais. **Revista Processos Químicos**, v. 10, n. 20, p. 351-353, 2016.
93. BURSZTYN, M. A.; **Fundamentos de política e gestão ambiental: caminhos para a sustentabilidade**. Editora Garamond, 2018.
94. REI, F. C. F.; GONÇALVES, A. F.; DE SOUZA, L. P.; Acordo de Paris: reflexões e desafios para o regime internacional de mudanças climáticas. **Veredas do Direito: Direito Ambiental e Desenvolvimento Sustentável**, v. 14, n. 29, p. 81-99, 2017.
95. MOHAN, S. V.; NIKHIL, G. N.; CHIRANJEEVI, P.; REDDY, C. N., ROHIT, M. V., KUMAR, A. N.; SARKAR, O. Waste biorefinery models towards sustainable circular bioeconomy: critical review and future perspectives. **Bioresource technology**, v. 215, p. 2-12, 2016.
96. COLBY, M. E.; Environmental management in development: the evolution of paradigms. **Ecological Economics**, v. 3, n. 3, p. 193-213, 1991.
97. MCCORMICK, K.; KAUTTO, N.; The bioeconomy in Europe: An overview. **Sustainability**, v. 5, n. 6, p. 2589-2608, 2013.
98. DE SIQUEIRA, F. G.; ROMERO PELAEZ, R. D.; GONÇALVES, C. C.; CONCEIÇÃO, A. A.; MARQUEZ, A.; MENDONÇA, S.; Bioeconomia: resíduos lignocelulósicos agroindustriais pré-tratados por basidiomicetos para nutrição animal. **Embrapa Agroenergia**. Brasília, DF: 2017.

99. PARLAMENTO EUROPEU. Fichas temáticas - Eficiência em termos de recursos e economia circular. Disponível em: <<http://www.europarl.europa.eu/factsheets/pt/sheet/76/resource-efficiencyand-the-circular-economy>>. Acesso em: 05 de Julho de 2021.
100. APCER. Sustentabilidade de Economia Circular. Disponível em: <<https://apcergroup.com/pt-br/newsroom/218/sustentabilidade-e-a-economia-circular>>. Acesso em 05 de Julho de 2021.
101. OECD - The Bioeconomy to 2030: Designing a Policy Agenda, **Organisation for Economic Cooperation and Development**. OECD Publishing, p. 323. Paris, 2009
102. POZZETTI, M. B.; SAMBARINO, A.; WIENHARD, A.; Conformity for a robust class of non-conformal attractors. **Journal für die reine und angewandte Mathematik (Crelles Journal)**, v. 2021, n. 774, p. 1-51, 2021.
103. THE BIOECONOMY COUNCIL. Making Bioeconomy work for Sustainable Development. Communiqué of the Global Bioeconomy Summit 2015.
104. KRISTIANI, A., EFFENDI, N., ARISTIAWAN, Y., AULIA, F., & SUDIYANI, Y. Effect of combining chemical and irradiation pretreatment process to characteristic of oil palm's empty fruit bunches as raw material for second generation bioethanol. **Energy Procedia**, v. 68, p. 195-204, 2015.
105. RAMOS, L. P.; Aproveitamento integral de resíduos agrícolas e agro-industriais. **Centro de Pesquisa em Química Aplicada**, p. 11, 2000.
106. CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira: Cana-de-açúcar, safra 2020/2021**. Brasília, DF, 2020. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana/boletim-da-safra-de-cana-de-acucar>>. Acesso em 06 de Junho de 2021.
107. ALBERTINI, S.; CARMO, L. F.; GONZAGA, L. P. F. Use of sawdust and pulp from cane as adsorbents of cadmium. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 1, p. 113–118, 2007.
108. Lanças, K. P.; A evolução das alternativas energéticas com a crise do petróleo e a projeção da biomassa, Ed. UNESP: Botucatu, 1984.
109. SHIRKAVAND, E.; BAROUTIAN, S.; GAPES, D. J.; YOUNG, B. R. Combination of fungal and physicochemical processes for lignocellulosic biomass pretreatment - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 54, p. 217–234, 2016.
110. MAURYA, D. P.; SINGLA, A.; NEGI, S.; An overview of key pretreatment processes for biological conversion of lignocellulosic biomass to bioethanol. **3 Biotech**, v. 5, n. 5, p. 597-609, 2015.

111. LIU, K.; DU, H.; ZHENG, T., LIU, H., ZHANG, M., XIE, H.; SI, C.; Recent advances in cellulose and its derivatives for oilfield applications. **Carbohydrate Polymers**, p. 117740, 2021.
112. BARRETO, E. S. Otimização das etapas de pré-tratamento alcalino do bagaço de cana de açúcar com 2-hidróxi-1,4-naftoquinona e hidrólise enzimática para a produção de etanol de segunda geração. Tese. Universidade Federal de Viçosa. 2020.
113. LI, T.; CHEN, C.; BROZENA, A. H.; ZHU, J. Y.; XU, L.; DRIEMEIER, C.; HU, L.; Developing fibrillated cellulose as a sustainable technological material. **Nature**, v. 590, n. 7844, p. 47-56, 2021.
114. D'ALMEIDA, M. L. O. Celulose e papel: tecnologia de fabricação de pasta celulósica. 2. ed. v. 1. São Paulo: IPT-SENAI, 1981.
115. DING, S. Y.; HIMMEL, M. E.; The maize primary cell wall microfibril: a new model derived from direct visualization. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 54, n. 3, p. 597-606, 2006.
116. KADLA, J. F.; GILBERT, R. D. Cellulose structure: a review. *Cellulose Chemical Technology*, Roma, v. 34, p. 197, 2000
117. LIN, N.; DUFRESNE, A.; Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect. **European Polymer Journal**, v. 59, p. 302-325, 2014.
118. BUCKERIDGE, M. S.; SANTOS, W. D. D.; SOUZA, A. P. D. As rotas para o etanol celulósico no Brasil. In: CORTEZ, L. A. B. (Ed.). *Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade*. São Paulo: Blucher, cap. 7, p. 365-380. 2010.
119. HENDRIKS, A. T. W. M.; ZEEMAN, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, v. 100, n. 1, p. 10-18, 2008.
120. NEGAHDAR, L.; DELIDOVICH, I.; PALKOVITS, R.; Aqueous-phase hydrolysis of cellulose and hemicelluloses over molecular acidic catalysts: Insights into the kinetics and reaction mechanism. **Applied catalysis B: environmental**, v. 184, p. 285-298, 2016.
121. RAMOS, L. P.; KUČEK, K. T.; DOMINGOS, A. K.; WILHELM, H. M.; Biodiesel. Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, v. 31, p. 29, 2003.
122. SANTOS, F.; QUEIRÓZ, J. H. D., COLODETTE, J. L., FERNANDES, S. A., GUIMARÃES, V. M., REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química nova**, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012.
123. SAHA, B. C. Hemicellulose bioconversion. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, v. 30, n. 5, p. 279-291, 2003.

124. PENG, P; SHE, D. Isolation, structural characterization, and potential applications of hemicelluloses from bamboo: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 112, p. 701-720, 2014.
125. SUN, J.X.; SUN, X.F.; SUN, R.C.; SU, Y.Q. Fractional extraction and structural characterization of sugarcane bagasse hemicelluloses. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, n. 2, p. 195–204, 2004.
126. GÍRIO, F.M.; FONSECA, C.; CARVALHEIRO, F.; DUARTE, L.C.; MARQUES, S.; BOGEL-ŁUKASIK, R. Hemicelluloses for fuel ethanol: A review. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 13, p. 4775–4800, 2010.
127. FENGEL, D.; WEGENER, G.; GREUNE, A. Studies on the delignification of spruce wood by organosolv pulping using SEM-EDXA and TEM. **Wood Science and Technology**, v. 23, n. 2, p. 123-130, 1989.
128. FENGEL, D.; WEGENER, G.; **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Walter de Gruyter, 2011.
129. YAMAN, Serdar. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. **Energy conversion and management**, v. 45, n. 5, p. 651-671, 2004.
130. FANG, Z.; SMITH JR, R. L.; **Production of biofuels and chemicals from lignin**. Springer, 2016.
131. BITTENCOURT, G. A., BARRETO, E.D.S., BRANDAO, R.L., BAETA, B.E.L., GURGEL, L.V.A. Fractionation of sugarcane bagasse using hydrothermal and advanced oxidative pretreatments for bioethanol and biogas production in lignocellulose biorefineries. **Bioresource technology**, v. 292, p. 121963, 2019.
132. SAAD, S. A.; ISA, K. M.; BAHARI, R. Chemically modified sugarcane bagasse as a potentially low-cost biosorbent for dye removal. **Desalination**, v. 264, n. 1-2, p. 123-128, 2010.
133. BAGANE, M.; GUIZA, S. Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption. In: **Annales de Chimie Science des Matériaux**. Vol. 25, No. 8, pp. 615-625, 2000.
134. OZDEMIR, O., ARMAGAN, B., TURAN, M., CELIK, M. S. Comparison of the adsorption characteristics of azo-reactive dyes on mezoporous minerals. **Dyes and pigments**, v. 62, n. 1, p. 49-60, 2004.
135. JAWAD, A. H.; NGOH, Y. S.; RADZUN, K. A.; Utilization of watermelon (*Citrullus lanatus*) rinds as a natural low-cost biosorbent for adsorption of methylene blue: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Journal of Taibah University for Science**, v. 12, n. 4, p. 371-381, 2018.

136. SHARAFZAD, A.; TAMJIDI, S.; ESMAEILI, H.; Calcined lotus leaf as a low-cost and highly efficient biosorbent for removal of methyl violet dye from aqueous media. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, p. 1-24, 2020.
137. WONG, Y. C., SZETO, Y. S., CHEUNG, W., MCKAY, G. Adsorption of acid dyes on chitosan—equilibrium isotherm analyses. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 6, p. 695-704, 2004.
138. LIN, H., CHEN, K., DU, L., GAO, P., ZHENG, J., LIU, Y., MA, L.; Efficient and selective adsorption of methylene blue and methyl violet dyes by yellow passion fruit peel. **Environmental Technology**, p. 1-12, 2021.
139. NETPRADIT, S.; THIRAVETYAN, P.; TOWPRAYOON, S. Application of 'waste' metal hydroxide sludge for adsorption of azo reactive dyes. **Water Research**, v. 37, n. 4, p. 763-772, 2003.
140. JANOŠ, P.; BUCHTOVÁ, H.; RÝZNAROVÁ, M.; Sorption of dyes from aqueous solutions onto fly ash. **Water research**, v. 37, n. 20, p. 4938-4944, 2003.
141. NAMASIVAYAM, C.; ARASI, D. J. S. E. Removal of congo red from wastewater by adsorption onto waste red mud. **Chemosphere**, v. 34, n. 2, p. 401-417, 1997.
142. JUANG, R.; WU, F; TSENG, R., Characterization and use of activated carbons prepared from bagasses for liquid-phase adsorption. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 201, n. 1-3, p. 191-199, 2002.
143. GUO, Y.; YANG, S.; FU, W.; QI, J.; LI, R.; WANG, Z.; XU, H.; Adsorption of malachite green on micro-and mesoporous rice husk-based active carbon. **Dyes and pigments**, v. 56, n. 3, p. 219-229, 2003.
144. NAMASIVAYAM, C.; KAVITHA, Dyes. Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. **Dyes and pigments**, v. 54, n. 1, p. 47-58, 2002.
145. SHAIK, O.; KAVITHA, J., VARMA, M. H., CHITTIBABU, N. Biosorption of eosin yellow dye from aqueous solution using sugarcane bagasse: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Materials Today: Proceedings**, v. 26, p. 842-849, 2020.
146. YANO, B. B. R.; SILVA, S. A. M.; ALMEIDA, D. H., DE MOURA AQUINO.; V. B., CHRISTOFORO, A. L., RODRIGUES, E. F. C.; LAHR, F. A. R.; Use of sugarcane bagasse and industrial timber residue in particleboard production. **BioResources**, v. 15, n. 3, p. 4753-4762, 2020.
147. BAGOTIA, N.; SHARMA, A. K.; KUMAR, S.; A review on modified sugarcane bagasse biosorbent for removal of dyes. **Chemosphere**, p. 129309, 2020.
148. HAISHUN, D.; CHAO, L.; MIAOMIAO, Z. QINGSHAN, K.; BIN, L.; MO, X.; Preparation and industrialization status of nanocellulose. **Progress in Chemistry**, v. 30, n. 4, p. 448, 2018.

149. KLEMM, D., HEUBLEIN, B., FINK, H. P., BOHN, A.; Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte chemie international edition**, v. 44, n. 22, p. 3358-3393, 2005.
150. MENON, M. P.; SELVAKUMAR, R., RAMAKRISHNA, S. Extraction and modification of cellulose nanofibers derived from biomass for environmental application. **RSC advances**, v. 7, n. 68, p. 42750-42773, 2017.
151. GU, H.; GAO, X., ZHANG, H., CHEN, K., PENG, L. Fabrication and characterization of cellulose nanoparticles from maize stalk pith via ultrasonic-mediated cationic etherification. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 66, p. 104932, 2020.
152. RAMÍREZ, J. A. Á., FORTUNATI, E., KENNY, J. M., TORRE, L., & FORESTI, M. L. Simple citric acid-catalyzed surface esterification of cellulose nanocrystals. **Carbohydrate polymers**, v. 157, p. 1358-1364, 2017.
153. SUN, L., QIAN, X., DING, C., AN, X.; Integration of graft copolymerization and ring-opening reaction: a mild and effective preparation strategy for “clickable” cellulose fibers. **Carbohydrate polymers**, v. 198, p. 41-50, 2018.
154. REZENDE, C. A.; DE LIMA, M. A.; MAZIERO, P.; DE AZEVEDO, E. R.; GARCIA, W.; POLIKARPOV, I.; Chemical and morphological characterization of sugarcane bagasse submitted to a delignification process for enhanced enzymatic digestibility. **Biotechnology for biofuels**, v. 4, n. 1, p. 1-19, 2011.
155. ZHOU, Y.; ZHANG, L.; CHENG, Z.; Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: a review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 212, p. 739-762, 2015.
156. FIDELES, R. A., FERREIRA, G. M. D., TEODORO, F. S., ADARME, O. F. H., da SILVA, L. H. M., GIL, L. F., GURGEL, L. V. A. Trimellitated sugarcane bagasse: A versatile adsorbent for removal of cationic dyes from aqueous solution. Part I: Batch adsorption in a monocomponent system. **Journal of colloid and interface science**, v. 515, p. 172-188, 2018.
157. MPATANI, F. M., ARYEE, A. A., KANI, A. N., WEN, K., DOVI, E., QU, L., LI, Z.; HAN, R.; Removal of methylene blue from aqueous medium by citrate modified bagasse: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic study. **Bioresource Technology Reports**, v. 11, p. 100463, 2020.
158. SAID, A. E. A. A., ALY, A.A., GODA, M.N., ABD EI-AAL, M., ABDELAZIM, M.; Adsorptive remediation of Congo Red Dye in aqueous solutions using acid pretreated sugarcane bagasse. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 28, n. 4, p. 1129-1137, 2020.
159. FERREIRA, B. C. S.; TEODORO, F. S.; MAGESTE, A. B.; GIL, L. F.; DE FREITAS, R. P.; GURGEL, L. V. A.; Application of a new carboxylate-functionalized sugarcane bagasse for adsorptive removal of crystal violet from aqueous solution: kinetic,

- equilibrium and thermodynamic studies. **Industrial Crops and Products**, v. 65, p. 521-534, 2015.
160. CARVALHO, Megg Madonyk Cota Elias. **Síntese de um novo material adsorvente a base de bagaço de Cana-de-Açúcar para remoção de íons de metais pesados e corantes têxteis de soluções aquosas**. Orientador: Leandro Vinícius Alves Gurgel. 2017. 217f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2018.
  161. RACHNA, K.; AGARWAL, A.; SINGH, N. B. Removal of Victoria Blue-84 Dye from Aqueous Solution by Zinc Sulphate Activated Sugarcane Bagasse. **Journal of Scientific & Industrial Research**, v. 78, p. 307-311, 2019.
  162. MAHALAKSHMI, M., SARANAATHAN, S. E. Film-pore diffusion modeling for the adsorption of aqueous dye solution onto acid-treated sugarcane bagasse. **DWT**, v. 168, p. 324-339, 2019.
  163. MARTINS, L. R.; RODRIGUES, J. A. V., ADARME, O. F. H., MELO, T. M. S., GURGEL, L. V. A., GIL, L. F.; Optimization of cellulose and sugarcane bagasse oxidation: application for adsorptive removal of crystal violet and auramine-O from aqueous solution. **Journal of colloid and interface science**, v. 494, p. 223-241, 2017.
  164. MALEK, N. A. N. N.; SIHAT, N. M., KHALIFA, M. A., KAMARU, A. A., SANI, N. S.; Adsorption of acid orange 7 by cetylpyridinium bromide modified sugarcane bagasse. **Jurnal Teknologi**, v. 78, n. 1-2, 2016.
  165. CUEVA-ORJUELA, J. C.; HORMAZA-ANAGUANO, A.; MERINO-RESTREPO, A. Sugarcane bagasse and its potential use for the textile effluent treatment. **Dyna**, v. 84, n. 203, p. 291-297, 2017.
  166. ABDELGHAFAR, F., ABDELGHAFAR, R. A., MAHMOUD, S. A., YOUSSEF, B. M.; Modified sugarcane bagasse for the removal of anionic dyes from aqueous solution. **Pigment & Resin Technology**, v. 48, p. 464-471, 2019.
  167. SOUZA, Nilda Kenupp. **Adsorção de corantes catiônicos e aniônicos em solução aquosa usando novos materiais bi-funcionalizados a partir do bagaço de cana-de-açúcar**. Orientador: Laurent Frédéric Gil. 2013. 116f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2012.
  168. LASZLO, J. A.; Preparing an ion exchange resin from sugarcane bagasse to remove reactive dye from wastewater. **Textile Chemist & Colorist**, v. 28, n. 5, 1996.
  169. WONG, S. Y.; TAN, Y. P., ABDULLAH, A. H., ONG, S. T.; The removal of basic and reactive dyes using quarterised sugar cane bagasse. **Journal of Physical Science**, v. 20, n. 1, p. 59-74, 2009.
  170. ALY, A. A.; MAHMOUD, S. A.; EL-APASERY, M. A.; Decolorization of reactive dyes, Part I: eco-friendly approach of reactive dye effluents decolorization using cationized sugarcane bagasse. **Pigment & Resin Technology**, 2018.

171. PENG, X., YAN, Z., CHENG, X., LI, Y., WANG, A., CHEN, L.; Quaternary ammonium-functionalized rice straw hydrochar as efficient adsorbents for methyl orange removal from aqueous solution. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 21, n. 6, p. 1269-1279, 2019.
172. ZHANG, W., LI, H., KAN, X., DONG, L., YAN, H., JIANG, Z., CHENG, R.; Adsorption of anionic dyes from aqueous solutions using chemically modified straw. **Bioresource technology**, v. 117, p. 40-47, 2012.
173. ELIZALDE-GONZÁLEZ, M. P.; MATTUSCH, J.; WENNRICH, R. Chemically modified maize cobs waste with enhanced adsorption properties upon methyl orange and arsenic. **Bioresource technology**, v. 99, n. 11, p. 5134-5139, 2008.
174. MAIA, Luisa Cardoso. **Síntese e aplicação de um bioadsorvente preparado a partir da modificação química de bagaço de cana para remoção de arsênio**. Orientador: Leandro Vinícius Alves Gurgel. 2020. 133f. Qualificação/Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2020.
175. SING, K. SW.; Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and applied chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.
176. DE GISI, S.; LOFRANO, G.; GRASSI, M.; NOTARNICOLA, M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 9, p. 10–40, Elsevier, 2016.
177. LUO, X.; DENG, F.; **Nanomaterials for the Removal of Pollutants and Resource Reutilization**. Elsevier, 2018.
178. BRUCH, L. W. Theory of physisorption interactions. **Surface Science**, v. 125, n. 1, p. 194-217, 1983.
179. NASCIMENTO, R. F. D; LIMA, A. C. A. D.; MELO, D.D.Q; RAULINO, G. S. C.; Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. E-book. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p. 2014.
180. GUBULIN, J. C.; **Tópicos Especiais em Sistemas Particulados**. Laboratório Didático, São Carlos, U Universidade Federal de São Carlos, vol 3, cap. 5, 204p, 1990.
181. ATKINS, P. W. Físico-química. 6ª ed., v. 3. Rio de Janeiro: LTC, 1999
182. AZEVEDO, Diana Cristina Silva. **Estudo Cinético e Termodinâmico de Adsorção para o Sistema Etanol-Água sobre Zeólita 3A**. Orientador: José Carlos Gubulin. 1993. 195f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 1993.
183. RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. John Wiley & Sons, 1984.

184. CALVET, R. Adsorption of organic chemicals in soils. **Environmental health perspectives**, v. 83, p. 145-177, 1989.
185. SIAHPOOSH, M.; FATEMI, S.; VATANI, A.; Mathematical modeling of single and multi-component adsorption fixed beds to rigorously predict the mass transfer zone and breakthrough curves. **Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)**, v. 28, n. 3, p. 25-44, 2009.
186. XAVIER, Amália Luísa Pedrosa. **Modelagem e otimização da adsorção de metais tóxicos em coluna de leito-fixado utilizando bagaço de cana-de-açúcar modificado quimicamente como adsorvente**. Orientador: Leandro Vinícius Alves Gurgel. 2018. 158 f. Tese (Doutorado) - Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto. 2018.
187. KLEINÜBING, S.; DA SILVA, E.; DA SILVA, M.; GUIBAL, E. Equilibrium of Cu (II) and Ni (II) biosorption by marine alga *Sargassum filipendula* in a dynamic system: competitiveness and selectivity. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 7, p. 4610-4617, 2011.
188. PARK, I.; KNAEBEL, K. S. Adsorption breakthrough behavior: Unusual effects and possible causes. **AIChE Journal**, v. 38, n. 5, p. 660-670, 1992
189. SPINELLI, V. A.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T.; KIMURA, I. Y. Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxianions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana. **Polímeros**, v. 15, n. 3, p. 218-223, 2005
190. HO Y.S. Citation Review of Lagergren Kinetic Rate Equation on Adsorption Reactions. **Scientometrics**, v. 59, n. 1, p. 171-177, 2004
191. AZIZIAN, S.; Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. **Journal of colloid and Interface Science**, v. 276, n. 1, p. 47-52, 2004.
192. LAGERGREN, S. Y.; Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. v.24. ed. Stolckholm: Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar, 1898.
193. PLAZINSKI, W.; RUDZINSKI, W.; PLAZINSKA, A.; Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: a review. **Advances in colloid and interface science**, v. 152, n. 1-2, p. 2-13, 2009.
194. NCIBI, M. C.; Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, n. 1-2, p. 207-212, 2008
195. HO, Y. S.; MCKAY, G.; Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, v. 70, n. 2, p. 115-124, 1998
196. WEBER, W. J.; MORRIS, J. C.; Kinetics of adsorption carbon from solutions. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 89, n. 2, p. 31-60, 1963.

197. MÓDENES, A. N.; DE OLIVEIRA, A. P.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; TRIGUEROS, D. E. G.; KROUMOV, A. D.; BORBA, C. E.; BERGAMSCO, R.; Potential of *Salvinia auriculata* biomass as biosorbent of the Cr(III): directed chemical treatment, modeling and sorption mechanism study; **Environmental Technology**, v. 38, p. 1474-1488, 2017.
198. WEBER, W. J.; SMITH, E. H.; Simulation and design models for adsorption processes. **Environmental science & technology**, v. 21, n. 11, p. 1040-1050, 1987.
199. FRANGUELLI, F. P.; TANNOUS, K.; CIONE COPPI, C.; Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solutions using raw coconut fiber as a natural adsorbent. **Chemical Engineering Communications**, v. 206, n. 11, p. 1426-1439, 2019.
200. CHEN, C. Obtaining the isosteric sorption heat directly by sorption isotherm equations. *Journal of Food Engineering*, v. 74(2), p. 178–185, 2006.
201. HAMEED, B. H.; EL-KHAIARY, M. I. Malachite green adsorption by rattan sawdust: Isotherm, kinetic and mechanism modeling. **Journal of Hazardous Materials**, v. 159, n. 2-3, p. 574–579, 2008.
202. BOYD, G. E.; ADAMSON, A. W.; MYERS, L. S. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics. **Journal of the American Chemical Society**, v. 69, p. 2836–2848, 1947.
203. LETTERMAN, R.D. *Water quality and treatment: a handbook of community water supplies*. 5 Ed. New York: McGraw-Hill: American Water Works Association, v. 1, 1999
204. ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J. C. Isotermas de Langmuir e de Freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**, v. 55, p. 379-387, 1998.
205. AYAWEI, N.; EBELEGI, A. N.; WANKASI, D.; Modelling and interpretation of adsorption isotherms. **Journal of chemistry**, v. 2017, 2017.
206. AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of hazardous materials**, v. 393, p. 122383, 2020.
207. GILES, C. H.; MACEWANS, T. H; NAKHWA, N.; SMITH, D. Studies in Adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society*, p. 3973-3993, 1960.
208. GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm: I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 47, p. 755-765, 1974.

209. MASEL, Richard I. **Principles of adsorption and reaction on solid surfaces**. John Wiley & Sons, 1996.
210. CZEPIRSKI, L.; BALYS, M. R.; KOMOROWSKA-CZEPIRSKA, E.; Some generalization of Langmuir adsorption isotherm. **Internet Journal of Chemistry**, v. 3, n. 14, p. 1099-8292, 2000.
211. FAUST, S. D.; ALY, O. M.; **Adsorption processes for water treatment**. Elsevier, 2013.
212. LANGMUIR, I. The dissociation of hydrogen into Atoms III. The Mechanism of the reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 38, n. 6, p. 1145-1156, 1916.
213. TEODORO, Filipe Simões. **Adsorção de metais e corantes em celulose modificada com anidrido trimelítico**. Orientador: Leandro Vinícius Alves Gurgel. 2015. 106 f. - Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto. 2015.
214. CHUNG, H. K.; KIM, W. H.; PARK, J.; Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 28, p. 241-246, 2015.
215. FREUNDLICH, H. M. F.; Over the adsorption in solution. **J. Phys. Chem**, v. 57, n. 385471, p. 1100-1107, 1906.
216. CARVALHO, Megg Madonyk Cota Elias. **Síntese de um novo material adsorvente a base de bagaço de Cana-de-Açúcar para remoção de íons de metais pesados e corantes têxteis de soluções aquosas**. Orientador: Leandro Vinícius Alves Gurgel. 2017. 217f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2018.
217. MELO, D. Q.; LIMA, A. C. A.; BARROS, A. L. **Equilíbrio de adsorção**. p. 23-50, 2014
218. FRITZ, W.; SCHLÜNDER, E. U. Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon—I: Adsorption equilibria. **Chemical engineering science**, v. 36, n. 4, p. 731-741, 1981.
219. TÓTH, J. Theory, Modeling, and Analysis. 2001.
220. SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. **The journal of chemical physics**, v. 16, n. 5, p. 490-495, 1948.
221. VIJAYARAGHAVAN, K.; PADMESH, T. V. N.; PALANIVELU, K.; VELAN, M.; Biosorption of nickel (II) ions onto *Sargassum wightii*: application of two-parameter and three-parameter isotherm models. **Journal of hazardous materials**, v. 133, n. 1-3, p. 304-308, 2006.

222. HO, Y. S.; CHIANG, C. C.; Sorption studies of acid dye by mixed sorbents. **Adsorption**, v. 7, n. 2, p. 139-147, 2001
223. WU, F. C.; LIU, B. L., WU, K. T.; TSENG, R. L.; A new linear form analysis of Redlich–Peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 1, p. 21-27, 2010
224. REDLICH, O. J. D. L.; PETERSON, D. L. A useful adsorption isotherm. **Journal of physical chemistry**, v. 63, n. 6, p. 1024-1024, 1959.
225. PICCIN, J. S.; VIEIRA, M. L. G., GONÇALVES, J. O.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. D. A.; Adsorption of FD&C Red No. 40 by chitosan: Isotherms analysis. **Journal of Food Engineering**, v. 95, n. 1, p. 16-20, 2009.
226. DUBININ, M. M.; RADUSHKEVICH, L. V. Equation of the characteristic curve of the activated charcoal. **Proceedings of the Academy of Sciences. Physical Chemistry Section USSR**, v. 55, p. 331–333, 1947.
227. ÖZCAN, A. S.; TUNALI, S.; AKAR, T.; KIRAN, I.; Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper (II) ions onto seeds of *Capsicum annuum*. **Journal of hazardous materials**, v. 124, n. 1-3, p. 200-208, 2005.
228. TRIPATHY, S. S.; RAICHUR, A. M.; Abatement of fluoride from water using manganese dioxide-coated activated alumina. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, n. 3, p. 1043-1051, 2008.
229. FAROOQ, U.; KHAN, M. A., ATHAR, M., KOZINSKI, J. A.; Effect of modification of environmentally friendly biosorbent wheat (*Triticum aestivum*) on the biosorptive removal of cadmium (II) ions from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 2, p. 400-410, 2011.
230. FÁVERE, V. T.; RIELLA, H. G.; ROSA, S.; Cloreto de n-(2-hidroxil) propil-3-trimetil amônio quitosana como adsorvente de corantes reativos em solução aquosa. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1476-1481, 2010.
231. MORAES, C. C., MAZUTTI, M. A., RODRIGUES, M. I., MAUGERI FILHO, F., KALIL, S. J.; Mathematical modeling and simulation of inulinase adsorption in expanded bed column. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 20, p. 4395-4401, 2009.
232. XAVIER, A. L. P., ADARME, O. F. H., FURTADO, L. M., FERREIRA, G. M. D., DA SILVA, L. H. M., GIL, L. F., & GURGEL, L. V. A.; Modeling adsorption of copper (II), cobalt (II) and nickel (II) metal ions from aqueous solution onto a new carboxylated sugarcane bagasse. Part II: Optimization of monocomponent fixed-bed column adsorption. **Journal of colloid and interface science**, v. 516, p. 431-445, 2018.
233. THOMAS, H. C.; Heterogeneous ion exchange in a flowing system. **Journal of the American Chemical Society**, v. 66, n. 10, p. 1664-1666, 1944.

234. THOMAS, H. C.; Chromatography: a problem in kinetics. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 49, n. 2, p. 161-182, 1948.
235. HIESTER, N. K.; VERMEULEN, T. Saturation performance of ion-exchange and adsorption columns. **Chemical Engineering and Processing**, v. 48, p. 505–516, 1952
236. CHU, K. H. Fixed bed sorption: Setting the record straight on the Bohart-Adams and Thomas models. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1–3, p. 1006–1012, 2010.
237. BARAL, S. S., DAS, N., RAMULU, T. S., SAHOO, S. K., DAS, S. N., CHAUDHURY, G. R. Removal of Cr (VI) by thermally activated weed *Salvinia cucullata* in a fixed-bed column. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 2-3, p. 1427-1435, 2009.
238. AKSU, Zümriye; GÖNEN, Ferda. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. **Process biochemistry**, v. 39, n. 5, p. 599-613, 2004.
239. CHU, K. H.; HASHIM, M. A. Copper biosorption on immobilized seaweed biomass: column breakthrough characteristics. **Journal of Environmental Sciences**, v. 19, n. 8, p. 928-932, 2007.
240. DE OLIVEIRA, I. M. G.; DA SILVA, L. M. R.; DOS SANTOS-NETO, Á. J.; FLORENZANO, F. H.; FIGUEIREDO, E. C. A new restricted access molecularly imprinted polymer capped with albumin for direct extraction of drugs from biological matrices: The case of chlorpromazine in human plasma. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 405, n. 24, p. 7687–7696, 2013
241. KUMAR, K. V.; PORKODI, K.; ROCHA, F. Isotherms and thermodynamics by linear and non-linear regression analysis for the sorption of methylene blue onto activated carbon: Comparison of various error functions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, n. 2–3, p. 794–804, 2008. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.06.056.
242. HONG, S.; WEN, C.; HE, J.; GAN, F.; HO, Y. S. Adsorption thermodynamics of Methylene Blue onto bentonite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, n. 1–3, p. 630–633, 2009
243. HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of hazardous materials**, v. 136, n. 3, p. 681–689, 25 ago. 2006a.
244. SANDERS, M. **Characteristic function of the central chi-squared distribution**. Retrieved 2009–03-06, 2009.
245. BOZDOGAN, H.; Model selection and Akaike's information criterion (AIC): The general theory and its analytical extensions. **Psychometrika**, v. 52, n. 3, p. 345-370, 1987.
246. WOLFINGER, R.; Covariance structure selection in general mixed models. **Communications in statistics-Simulation and computation**, v. 22, n. 4, p. 1079-1106, 1993.

247. LITTEL, R. C.; MILLIKEN, G. A. STROUP W. W., WOLFINGER, R. D. **SAS System for Mixed Models**. Cary: Statistical Analysis System Institute, 633p, 2002.
248. AKAIKE, H. Information theory and an extension of the maximum likelihood principle. In: **Selected papers of hirotugu akaike**. Springer, New York, NY, p. 199-213, 1998.
249. CROWE, M. C.; CAMPBELL, C. T. Adsorption microcalorimetry: Recent advances in instrumentation and application. **Annual Review of Analytical Chemistry**, v. 4, p. 41-58, 2011.
250. FERREIRA, Guilherme Max Dias. **Estudo da adsorção de moléculas-modelo sobre a superfície de nanotubos de carbono: uma abordagem termodinâmica**. Orientador: Luis Henrique Mendes da Silva. 2016. 150f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2016.
251. SANTOS, Igor José Boggione. **Parâmetros termodinâmicos da interação de ácido húmico com nanotubo de carbono de paredes múltiplas, argilas, óxidos e albumina soro bovina**. Orientador: Luis Henrique Mendes da Silva. 2013. 163f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2013.
252. SCHÖNIGER, W. Die mikroanalytische Schnellbestimmung von Halogenen und Schwefel in organischen Verbindungen. **Microchimica Acta**, v. 44, n. 4, p. 869-876, 1956.
253. HIMMEL, M. E.; **Biomass recalcitrance: deconstructing the plant cell wall for bioenergy**. Wiley-Blackwell, 2009.
254. FRENCH, A. D.; CINTRÓN, M. S.; Cellulose polymorphy, crystallite size, and the Segal crystallinity index. **Cellulose**, v. 20, n. 1, p. 583-588, 2013.
255. LIU, Tianyu; LIU, Guoliang. Porous organic materials offer vast future opportunities. **Nature Communications**, v. 11, n. 1, p. 1-3, 2020.
256. HENDERSHOT, W. H.; LAVKULICH, L. M. The use of zero point of charge (ZPC) to assess pedogenic development. **Soil Science Society of America Journal**, v. 42, n. 3, p. 468-472, 1978.
257. BALISTRIERI, L.; BREWER, P. G.; MURRAY, J. W. Scavenging residence times of trace metals and surface chemistry of sinking particles in the deep ocean. **Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers**, v. 28, n. 2, p. 101-121, 1981.
258. GONZÁLEZ-LÓPEZ, M. E., LAUREANO-ANZALDO, C. M., PÉREZ-FONSECA, A. A., ARELLANO, M., ROBLEDO-ORTÍZ, J. R. A Critical Overview of Adsorption Models Linearization: Methodological and Statistical Inconsistencies. **Separation & Purification Reviews**, p. 1-15, 2021.
259. ELIAS, M. M. C.; FERREIRA, G. M. D.; DE ALMEIDA, F. T. R.; ROSA, N. C. M.; SILVA, I. A.; FILGUEIRAS, J. G.; DE AZEVEDO, E. R.; DA SILVA, L. H. M.; MELO, T. M. S.; GIL, L. F.; GURGEL, L. V. A. Synthesis and application of sugarcane

- bagasse cellulose mixed esters. Part I: Removal of  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  from single spiked aqueous solutions in batch mode using sugarcane bagasse cellulose succinate phthalate. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 533, p. 678–691, 2019.
260. MAZUCHELI, J.; ACHCAR, J. A.; Algumas considerações em regressão não linear. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 24, p. 1761-1770, 2002.
261. TEODORO, F. S., ELIAS, M. M. C., FERREIRA, G. M. D., ADARME, O. F. H., SAVEDRA, R. M. L., SIQUEIRA, M. F., GURGEL, L. V. A.; Synthesis and application of a new carboxylated cellulose derivative. Part III: Removal of auramine-O and safranin-T from mono-and bi-component spiked aqueous solutions. **Journal of colloid and interface science**, v. 512, p. 575-590, 2018.
262. PEREIRA, A. R.; SOARES, L. C.; TEODORO, F. S.; ELIAS, M. M. C.; Ferreira, G. M. D.; SAVEDRA, R. M. L., SIQUEIRA, M. F.; MARTINEAU-CORCOS, C.; SILVA, L. H. M.; PRIM, D.; GURGEL, L. V. A.; Aminated cellulose as a versatile adsorbent for batch removal of As(V) and Cu(II) from mono-and multicomponent aqueous solutions. **Journal of colloid and interface science**, v. 576, p. 158-175, 2020.
263. KIRÁLY, Z.; DÉKÁNY, I.; NAGY, L. G.; Thermodynamic formulation of adsorption phenomena at the solid/solution interface: a practical approach. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 71, n. 3, p. 287-292, 1993.
264. LIN, K.; ZHAO, Y. P.; Entropy and enthalpy changes during adsorption and displacement of shale gas. **Energy**, v. 221, p. 119854, 2021.
265. EVERETT, Douglas H. Enthalpy and entropy effects in adsorption from solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 85, n. 22, p. 3263-3265, 1981.
266. LIU, Yu. Is the free energy change of adsorption correctly calculated?. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 54, n. 7, p. 1981-1985, 2009.
267. LEVINE, I. N.; UREÑA, Á. G.; GAYO, A. R.; **Fisicoquímica**. Barcelona, España: McGraw-Hill, 2004.
268. DAVIES, C. W.; MALPASS, V. E. Ion association and the viscosity of dilute electrolyte solutions. Part 1. Aqueous inorganic salt solutions. **Transactions of the Faraday Society**, v. 60, p. 2075-2084, 1964.
269. YEH, R. Y. L.; THOMAS, A.; Color difference measurement and color removal from dye wastewaters using different adsorbents. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology**, v. 63, n. 1, p. 55-59, 1995.
270. BAÊTA, Bruno Eduardo Lobo. **Tratamento de efluentes de indústria têxtil utilizando Reatores Anaeróbios de Membranas Submersas (SAMBR) com e sem carvão ativado em pó (CAP)**. Orientador: Sérgio Francisco de Aquino. 2012. 107f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto. 2012.

271. LESSA, Raquel Studart de Farias. **Remoção de corantes azos aniônicos por adsorção em sílica gel funcionalizada com 3-aminopropiltriétoxissilano**. Orientador: Ronaldo Stefanutti. 2018. 152 f. Tese (Doutorado) - Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.
272. GISI, S.; NOTARNICOLA, M., Industrial Wastewater Treatment Technologies. **Technical University of Bari**, Bari, Italy, p. 23- 42, 2017.
273. BELTRAME, E.; BONETTI, C.; BONETTI, J. Pre-selection of areas for shrimp culture in a subtropical Brazilian lagoon based on multicriteria hydrological evaluation. **Journal of Coastal Research**, p. 1838-1842, 2006.
274. FARIAS, R. S. Desenvolvimento e validação de métodos espectrofotométricos para determinação de corantes azos em ensaios de adsorção em fase aquosa. **Revista DAE**, São Paulo, v. 67, n. 216, p. 20-30, abr./jun. 2019
275. BRASIL. **Resolução CONAMA n° 430**, de Maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes complementam e alteram a Resolução n° 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente
276. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION APHA. **(APHA): Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21. Ed. Water Environmental Federation. Washington, DC, USA, 2005.
277. BELTRAN, F. J., A. AGUINACO e J. F. GARCIA-ARAYA. Mechanism and kinetics of sulfamethoxazole photocatalytic ozonation in water. *Water Research*, v.43, n.5, Mar, p.1359-69. 2009
278. CALIARI, Í. P.; BARBOSA, M. H.; FERREIRA, S. O.; TEÓFILO, R. F.; Estimation of cellulose crystallinity of sugarcane biomass using near infrared spectroscopy and multivariate analysis methods. **Carbohydrate Polymers**, v. 158, p. 20–28, 20 fev. 2017.
279. PARK, S.; BAKER, J. O.; HIMMEL, M. E.; PARILLA, P. A.; JOHNSON, D. K.; Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. **Biotechnology for biofuels**, v. 3, n. 1, p. 1-10, 2010.
280. RAMBO, M. K. D.; FERREIRA, M.; Determination of cellulose crystallinity of banana residues using near infrared spectroscopy and multivariate analysis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, p. 1491-1499, 2015.
281. HERMANS, P. H.; WEINDINGER, A. X-ray studies on the crystallinity of cellulose. *Journal of Polymer Science*, v. 4, p. 135-144, 1949.
282. BARBOSA, L. C. D. A.; **Espectroscopia no infravermelho: na caracterização de compostos orgânicos**. Ed. UFV, 2007.
283. PIGORSCH, E.; Spectroscopic characterisation of cationic quaternary ammonium starches. **Starch-Stärke**, v. 61, n. 3-4, p. 129-138, 2009.

284. PAVIA, D.; LAMPMAN, G.; KRIS, G.; VYVYAN, J.; **Introdução à Espectroscopia**. Ed. Cengage Learning, 2015.
285. SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R.; **Fundamentals of analytical chemistry**. Cengage learning, 2013.
286. XU, F.; SUN, R. C.; SUN, J. X.; LIU, C. F.; HE, B. H.; FAN, J. S.; Determination of cell wall ferulic and p-coumaric acids in sugarcane bagasse. **Analytica Chimica Acta**, v. 552, n. 1-2, p. 207-217, 2005.
287. DE ALMEIDA, F. T. R.; ELIAS, M. M. C.; XAVIER, A. L. P.; FERREIRA, G. M. D.; SILVA, I. A.; FILGUEIRAS, J. G.; GURGEL, L. V. A.; Synthesis and application of sugarcane bagasse cellulose mixed esters. Part II: Removal of  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  from single spiked aqueous solutions in batch and continuous mode. **Journal of colloid and interface science**, v. 552, p. 337-350, 2019.
288. HOMAGAI, P. L.; GHIMIRE, K. N.; INOUE, K.; Adsorption behavior of heavy metals onto chemically modified sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 6, p. 2067-2069, 2010.
289. MORAIS, L. C.; MAIA, A. A. D., GUANDIQUE, M. E. G., ROSA, A. H.; Pyrolysis and combustion of sugarcane bagasse. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 129, n. 3, p. 1813-1822, 2017.
290. CHEN, W. H., WANG, C. W., ONG, H. C., SHOW, P. L., HSIEH, T. H.; Torrefaction, pyrolysis and two-stage thermodegradation of hemicellulose, cellulose and lignin. **Fuel**, v. 258, p. 116168, 2019.
291. RU, B., WANG, S., DAI, G., ZHANG, L.; Effect of torrefaction on biomass physicochemical characteristics and the resulting pyrolysis behavior. **Energy & Fuels**, v. 29, n. 9, p. 5865-5874, 2015.
292. WANG, S., RU, B., LIN, H., SUN, W., LUO, Z.; Pyrolysis behaviors of four lignin polymers isolated from the same pine wood. **Bioresource technology**, v. 182, p. 120-127, 2015.
293. NEUPANE, S.; ADHIKARI, S., WANG, Z., RAGAUSKAS, A. J., PU, Y.; Effect of torrefaction on biomass structure and hydrocarbon production from fast pyrolysis. **Green Chemistry**, v. 17, n. 4, p. 2406-2417, 2015.
294. MELKIOR, T., JACOB, S., GERBAUD, G., HEDIGER, S., LE PAPE, L., BONNEFOIS, L., BARDET, M.; NMR analysis of the transformation of wood constituents by torrefaction. **Fuel**, v. 92, n. 1, p. 271-280, 2012.
295. GURGEL, Leandro Vinícius Alves. **Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina: preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb(II), Cd(II), Cr(VI) e Cu(II)**. Orientador: Laurent Frédéric Gil. 2007. 203f. Dissertação (Mestrado) -

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto. 2007.

296. OUAJAI, S.; SHANKS, R. A. Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments. **Polymer degradation and stability**, v. 89, n. 2, p. 327-335, 2005
297. JAVED, Muhammad Amir. Acid treatment effecting the physiochemical structure and thermal degradation of biomass. **Renewable Energy**, v. 159, p. 444-450, 2020.
298. ZHOU, C., LIU, G., WANG, X., QI, C.; Co-combustion of bituminous coal and biomass fuel blends: Thermochemical characterization, potential utilization and environmental advantage. **Bioresource technology**, v. 218, p. 418-427, 2016.
299. CARVALHO, W., CUNHA, I. F., PEREIRA, M. S., ATAÍDE, C. H.; Thermal decomposition profile and product selectivity of analytical pyrolysis of sweet sorghum bagasse: Effect of addition of inorganic salts. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 372-380, 2015.
300. VAN DE VELDEN, M., BAEYENS, J., BREMS, A., JANSSENS, B., DEWIL, R.; Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. **Renewable energy**, v. 35, n. 1, p. 232-242, 2010.
301. APEEL, C.; MA, L. Q.; RHUEL, R. D. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. *Geoderma*, v.113, p.77-93, 2003
302. TEIXEIRA, T. P.; PEREIRA, S. I.; AQUINO, S. F.; DIAS, A.; Calcined layered double hydroxides for decolorization of azo dye solutions: Equilibrium, kinetics, and recycling studies. **Environmental engineering science**, v. 29, n. 7, p. 685-692, 2012
303. LUCENA, G. L.; DE LIMA, L. C., HONÓRIO, L. M. C., DE OLIVEIRA, A. L. M., TRANQUILIM, R. L., LONGO, E.; DOS SANTOS, I. M. G.;  $\text{CaSnO}_3$  obtained by modified Pechini method applied in the photocatalytic degradation of an azo dye. **Cerâmica**, v. 63, p. 536-541, 2017.
304. SMYTH, W. F., MCCLEAN, S., O’KANE, E., BANAT, I., MCMULLAN, G. Application of electrospray mass spectrometry in the detection and determination of Remazol textile dyes. **Journal of Chromatography A**, v. 854, n. 1-2, p. 259-274, 1999.
305. KIMURA, I. Y.; GONÇALVES JR, A. C.; STOLBERG, J., LARANJEIRA, M.; FÁVERE, V. T. D.; Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana. **Polímeros**, v. 9, n. 3, p. 51-57, 1999.
306. TAMIRAT, A. G., SENDEK, A., LIBSU, S.; Optimizing dyeing parameters of remazol golden yellow G dye upon cotton fabric. **International Journal**, v. 2, n. 10, p. 234-240, 2014.

307. VARGAS, A. M. M.; CAZETTA, A. L.; MARTINS, A. C.; MORAES, J. C. G.; GARCIA, E. E.; GAUZE, G. F.; COSTA, W. F.; ALMEIDA, V. C. Kinetic and equilibrium studies: Adsorption of food dyes Acid Yellow 6, Acid Yellow 23, and Acid Red 18 on activated carbon from flamboyant pods. Elsevier Science Ltd. **Chemical Engineering Journal**, 181, p. 243-250, 2012;
308. RUDZINSKI, W.; PLAZINSKI, W.; Kinetics of solute adsorption at solid/solution interfaces: a theoretical development of the empirical pseudo-first and pseudo-second order kinetic rate equations, based on applying the statistical rate theory of interfacial transport. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 33, p. 16514-16525, 2006.
309. HO, Y. S., J. C. Y. NG, G. MCKAY. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents. **Separation and purification methods**, n. 2, p. 189-232, 2000.
310. HO, Y. S.; MCKAY, G. Kinetic model for lead(II) sorption on to peat. **Adsorption Science and Technology**, v. 16, n. 4, p. 243–255, 1998.
311. HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451–465, 1999.
312. HO, Y. S.; Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of hazardous materials**, v. 136, n. 3, p. 681-689, 2006.
313. MAGRIOTIS, Z. M.; LEAL, P. V.; SALES, P. F.; PAPINI, R. M.; VIANA, P. R.; Adsorption of etheramine on kaolinite: A cheap alternative for the treatment of mining effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 184, n. 1–3, p. 465–471, 2010.
314. ATKINS, Peter; JONES, Loretta; LAVERMAN, Leroy. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. Bookman Editora, 2018.
315. MÓDENES, A. N.; OLIVEIRA, A. P.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; TRIQUEROS, D. E. G.; KROUMOV, A. D.; BORBA, C. E.; BERGAMASCO, R.; Potential of *Salvinia auriculata* biomass as biosorbent of the Cr(III): directed chemical treatment, modeling and sorption mechanism study. **Environmental technology**, v. 38, n. 12, p. 1474-1488, 2017.
316. MALASH, G. F.; EL-KHAIARY, M. I.; Piecewise linear regression: A statistical method for the analysis of experimental adsorption data by the intraparticle-diffusion models. **Chemical Engineering Journal**, v. 163, n. 3, p. 256-263, 2010.
317. PICCIN, J. S.; CADAVAL, T. R. S. A., DE PINTO, L. A. A.; DOTTO, G. L.; Adsorption isotherms in liquid phase: experimental, modeling, and interpretations. In: **Adsorption processes for water treatment and purification**. Springer, Cham, 2017. p. 19-51.
318. DOĞAN, M.; ÖZDEMİR, Y.; ALKAN, M.; Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite. **Dyes and Pigments**, v. 75, n. 3, p. 701-713, 2007.

319. BHATTACHARYYA, K. G.; SHARMA, A.; Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption on neem (*Azadirachta indica*) leaf powder. **Dyes and pigments**, v. 65, n. 1, p. 51-59, 2005.
320. GULNAZ, O.; SAYGIDEGER, S.; KUSVURAN, E.; Study of Cu(II) biosorption by dried activated sludge: effect of physico-chemical environment and kinetics study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 120, n. 1-3, p. 193-200, 2005.
321. SCHMAL, M.; **Chemical reaction engineering: essentials, exercises and examples**. CRC Press, 2014.
322. MAGDY, Y. H.; ALTAHER, H. Kinetic analysis of the adsorption of dyes from high strength wastewater on cement kiln dust. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 834-841, 2018.
323. YU, L.; LUO, Y.; The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 220-229, 2014
324. MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P.; **Unit operations of chemical engineering**. New York: McGraw-hill, 1993
325. HU, Q.; ZHANG, Z.; Application of Dubinin–Radushkevich isotherm model at the solid/solution interface: a theoretical analysis. **Journal of Molecular Liquids**, v. 277, p. 646-648, 2019.
326. SIPS, R.; On the structure of a catalyst surface. II. **The Journal of Chemical Physics**, v. 18, n. 8, p. 1024-1026, 1950.
327. AKSU, Z.; TEZER, S.; Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 3-4, p. 1347-1361, 2005.
328. JUNIOR, E. B., MATSUO, M. S., WALZ, M., DA SILVA, A. F., DA SILVA, C. F. Efeito da temperatura e do tamanho de partículas na adsorção do corante remazol amarelo ouro RNL em carvão ativado. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 31, n. 2, p. 185-193, 2009.
329. RAMALAKSHMI, S., SELVAKUMAR, R., MUTUCHELIAN, K., SWAMINATHA, K. Utilization of modified *Gloriosa superba* waste as an adsorbent for the removal of reactive dyes from aqueous solutions. **World Applied Sciences Journal**, v. 15, n. 3, p. 415-421, 2011.
330. RAMALAKSHMI, S.; MUTHUCHELIAN, K.; SWAMINATHAN, K. Kinetic and equilibrium studies on biosorption of reactive orange 107 dye from aqueous solution by native and treated fungus *Alternaria Raphani*. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, v. 3, n. 6, p. 337-347, 2011.

331. DO NASCIMENTO, G. E., DUARTE, M. M. M. B., CAMPOS, N. F., ROCHA, O. R. S. D., SILVA, V. L. D Adsorption of azo dyes using peanut hull and orange peel: a comparative study. **Environmental technology**, v. 35, n. 11, p. 1436-1453, 2014.
332. DOS SANTOS, J. M., FELSNER, M. L., ALMEIDA, C. A. P., JUSTI, K. C.; Removal of reactive orange 107 dye from aqueous solution by activated carbon from *Pinus elliottii* sawdust: a response surface methodology study. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 227, n. 9, p. 1-14, 2016.
333. DO NASCIMENTO, G. E., CAMPOS, N. F., DA SILVA, J. J., BARBOSA, C. M. B. D. M., DUARTE, M. M. M. B.; Adsorption of anionic dyes from an aqueous solution by banana peel and green coconut mesocarp. **Desalination and water treatment**, v. 57, n. 30, p. 14093-14108, 2016.
334. ROCHA, Marta Bianca da Costa. **Potencialidades da *montrichardia linifera* (araceae) na remoção do corante têxtil amarelo ouro remazol em efluentes industriais: estudo cinético e isotérmico de adsorção**. Orientador: Janilson Lima Souza. 2019. Instituto Federal do Maranhão. 2019
335. SABA, T., MINHAS, F., MALIK, M. I., TALPUR, F. N., JABBAR, A., BHANGER, M. I. Efficient Removal of Reactive Orange 107 Dye from Aqueous Media by Shrimp Shell Derived Chitosan Functionalized Magnetic Nanoparticles. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 9, n. 12, p. 633, 2018.
336. COUTO JUNIOR, O. M.; MATOS, I.; FONSECA, I. M.; ARROYO, P. A.; SILVA, E. A.; BARROS, M. A. S. D. Effect solution pH and influence of water hardness on caffeine adsorption onto activated carbons. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 93, p. 68-77, 2015
337. MALL, I.D.; SRIVASTAVA, V.C.; AGARWAL, N.K. Removal of orange-G and methyl violet by adsorption onto bagasse fly ash-kinetic study and equilibrium isotherm analyses. **Dyes and pigments**, v. 69, n. 3, p. 210-223, 2006
338. HERNÁNDEZ-MONTOYA, Virginia et al. Competitive adsorption of dyes and heavy metals on zeolitic structures. **Journal of environmental management**, v. 116, p. 213-221, 2013.
339. KIZITO, S.; WU, S.; WANDERA, S. M.; GUO, L.; DONG, R.; Evaluation of ammonium adsorption in biochar-fixed beds for treatment of anaerobically digested swine slurry: Experimental optimization and modeling. **Science of The Total Environment**, v. 563–564, p. 1095–1104, 2016.
340. SRIVASTAVA, V. C.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M.; MALL, I. D.; SWAMY, M. M.; Prediction of Breakthrough Curves for Sorptive Removal of Phenol by Bagasse Fly Ash Packed Bed. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 5, p. 1603–1613, 1 mar. 2008.

341. BORBA, C. E.; GUIRARDELLO, R.; SILVA, E. A.; VEIT, M. T.; TAVARES, C. R. G.; Removal of nickel (II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: experimental and theoretical breakthrough curves. **Biochemical Engineering Journal**, v. 30, n. 2, p. 184-191, 2006.
342. OGWADA, R. A.; SPARKS, D. L. Kinetics of Ion Exchange on Clay Minerals and Soil: II. Elucidation of Rate-limiting Steps1. **Soil Science Society of America Journal**, v. 50, n. 5, p. 1162-1166, 1986.
343. KANG, H. C.; WEINBERG, W. H. Kinetic modeling of surface rate processes. **Surface Science**, v. 299–300, p. 755–768, 1994.
344. DE ALMEIDA, F. T. R. Uso de éster misto de bagaço de cana na remoção de  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  de soluções aquosas em batelada e em coluna de leito fixo. Universidade Federal de Ouro Preto. 2019.
345. GUPTA, V. K.; SRIVASTAVA, S. K.; TYAGI, R.; Design parameters for the treatment of phenolic wastes by carbon columns (obtained from fertilizer waste material). **Water research**, v. 34, n. 5, p. 1543-1550, 2000.
346. KRISHNANI, K. K., MENG, X., CHRISTODOULATOS, C., BODDU, V. M; Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk. **Journal of hazardous materials**, v. 153, n. 3, p. 1222-1234, 2008.
347. MOGHADDAM, S. S.; MOGHADDAM, A. M. R.; e ARAMI, M. A comparative study of acid red 119 dye adsorption onto dried sewage sludge ash: isotherm, kinetic and desorption study. **Journal of Residuals Science & Technology**, v. 7, n.4, p. 199-207, 2010
348. STUART, Barbara H. **Infrared spectroscopy: fundamentals and applications**. John Wiley & Sons, 2004.
349. LIU, C.-H.; Li, J.-J.; ZHANG, H.-L.; Li, B.-R.; GUO, Y. Structure Dependent Interaction Between Organic Dyes and Carbon Nanotubes. *Colloids Surf. A: Phys. Eng. Asp.* 2008, 313–314, 9–12.
350. FERREIRA, G. M. D., FERREIRA, G. M. D., HESPANHOL, M. C., DE PAULA REZENDE, J., DOS SANTOS PIRES, A. C., GURGEL, L. V. A., DA SILVA, L. H. M. Adsorption of red azo dyes on multi-walled carbon nanotubes and activated carbon: A thermodynamic study. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 529, p. 531-540, 2017.
351. WALKER, G. M.; WEATHERLEY, L. R. Adsorption of dyes from aqueous solution—the effect of adsorbent pore size distribution and dye aggregation. **Chemical Engineering Journal**, v. 83, n. 3, p. 201-206, 2001

352. SHAHWAN, Talal. Critical insights into the limitations and interpretations of the determination of  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ , and  $\Delta S^\circ$  of sorption of aqueous pollutants on different sorbents. **Colloid and Interface Science Communications**, v. 41, p. 100369, 2021.
353. CISNEROS R. L., ESPINOZA A. G., LITTE M. I. Photodegradation of an azo dye of the textile industry. *Chemosphere*. v. 48, n.4, p. 393-399, 2002.
354. PERES, C. S.; ABRAHÃO, A. J. Características e sistemas de tratamento de águas residuais das indústrias têxteis. **Química Têxtil**, v. 21, p. 22-39, 1998.
355. BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA n° 430, de Maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes complementam e alteram a Resolução n° 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Brasília, DF, 2011.
356. CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL-COPAM. **Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG n° 1, de 05 de maio de 2008**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. *Diário do Executivo*, Belo Horizonte, v. 13, p. 26-32, 2008.
357. ABNT NBR ISO 16290:2015 - Space systems — Definition of the Technology Readiness Levels (TRL) and their criteria of assessment, p. 15, 2015.