



**UFOP**

Universidade Federal  
de Ouro Preto

**UNIVERSIDADE FEDERAL  
DE OURO PRETO**

**Instituto de Ciências Exatas e  
Biológicas**



**Dissertação**

**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**

**Megg Madonyk Cota Elias Carvalho**

**Programa de Pós-Graduação em Química  
PPGQUIM**

**Ouro Preto**

**2017**



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

---

## **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**

Autora: **Megg Madonyk Cota Elias Carvalho**

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

Coorientador: **Dr. Gabriel Max Dias Ferreira**

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:  
**Físico-química**

Ouro Preto/MG

Agosto de 2017

C331s

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 [manuscrito] / Megg Madonyk Cota Elias Carvalho. - 2017.

217f.: il.: color; tabs.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Vinícius Alves Gurgel.  
Coorientador: Prof. Dr. Gabriel Max Dias Ferreira.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Instituto de Ciências Exatas e Biológicas. Departamento de Química. Programa de PósGraduação em Química.

Área de Concentração: Físico Química.

1. Adsorção. 2. Bagaço de cana. 3. Química - Síntese. 4. Metais pesados. 5. corantes na indústria têxtil. I. Gurgel, Leandro Vinícius Alves . II. Ferreira, Gabriel Max Dias . III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU: 542.8

Catálogo: [www.sisbin.ufop.br](http://www.sisbin.ufop.br)



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



**“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”**

Autora: Megg Madonyk Cota Elias Carvalho

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada, em 10 de agosto de  
2017, pela comissão examinadora composta pelos membros:

*Rosemeire Brondi Alves*

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Rosemeire Brondi Alves  
UFMG

*Mageste*

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Aparecida Barbosa Mageste  
UFOP

*Leandro Vinícius Alves Gurgel*  
Prof. Dr. Leandro Vinícius Alves Gurgel  
UFOP

*Dedico este trabalho às pessoas que mais amo sem as quais não teria chegado até aqui: meus adorados pais Marisa e Agostinho, meus queridos irmãos Mellyssa e Melwy e ao meu amado marido Robson. À vocês, todo o meu amor!*

## AGRADECIMENTOS

À Deus, Nosso Senhor, agradeço por me dar saúde, sabedoria e inteligência, por me colocar no colo nos momentos difíceis, por nunca me deixar desistir e por ser meu guia, sempre iluminando o meu caminho.

À mãe Aparecida e à mãe da Saúde, que sempre acolheram minhas orações com carinho e nunca me desampararam.

Ao Divino Espírito Santo, por iluminar a minha mente e meu caminho, por me dar paciência, clareza e discernimento.

Aos meus pais, Marisa e Agostinho, pelo exemplo de amor, pelo apoio incondicional, por sempre se doarem dia após dia para que os meus sonhos se tornassem realidade.

Aos meus queridos irmãos, Mellyssa e Melwy, por alegrarem os meus dias, por terem paciência para esperar a sua vez chegar e por sempre acreditarem no meu potencial.

Ao Robson, meu grande amigo, agradeço pelo amor, auxílio e incentivo, por ser paciente comigo, por zelar por mim e por nosso lar.

Aos professores: Leandro, que com sua brilhante formação, pôde me orientar da melhor maneira possível desde a iniciação científica até o presente momento; Tânia, mais que uma excelente professora, para mim é uma grande amiga e auxiliadora; Laurent, por todo apoio e por sempre abrir as portas de seu laboratório sem restrições e ao Gabriel pela ajuda e colaboração.

Aos meus colegas de trabalho do Grupo de Físico-Química Orgânica (GFQO) e Laboratório de Química Orgânica Ambiental (LQOA), Amália, Fran, Josi, Ana Luíza, Luide e Filipe por compartilhar um pouco do trabalho e da vida de vocês comigo e por tornar a rotina de trabalho, muitas vezes laboriosa, em dias mais felizes e agradáveis. Agradeço especialmente à aluna de iniciação científica Nathália pela ajuda na parte experimental e à mestranda Renata por toda ajuda e amizade. Agradeço às amigas Camila, Roberta e Fernanda pelo companheirismo e ajuda de sempre.

Ao Grupo de Química Verde e Coloidal Macromolecular (QUIVECOM) da Universidade Federal de Viçosa pelas medidas calorimétricas.

Ao Laboratório de Microscopia e Microanálises do DEGEO/EM – Laboratório Integrante da RMic, Rede de Microscopia e Microanálises de Minas Gerais – FAPEMIG pelas micrografias de MEV/EDX.

Aos professores Ranylson Marcello Leal Savedra e Melissa Fabíola Siqueira (DEFIS/UFOP) por cederem as figuras obtidas nas medidas quânticas para os corantes estudados neste trabalho.

Ao professor Eduardo de Azevedo e seus alunos Isabela A. Silva e Jefferson G. Filgueiras do Instituto de Física da USP pelas medidas de RMN<sup>13</sup>C.

Ao PPGQuim pelo suporte e coordenação, UFOP, FAPEMIG e CAPES pelo financiamento da pesquisa.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo financiamento dessa pesquisa por meio do projeto Universal CEX APQ-01287-15.

A todos que de alguma maneira contribuíram com este trabalho, meu muito obrigada!

*“O Senhor é o meu pastor, nada me faltará!”*

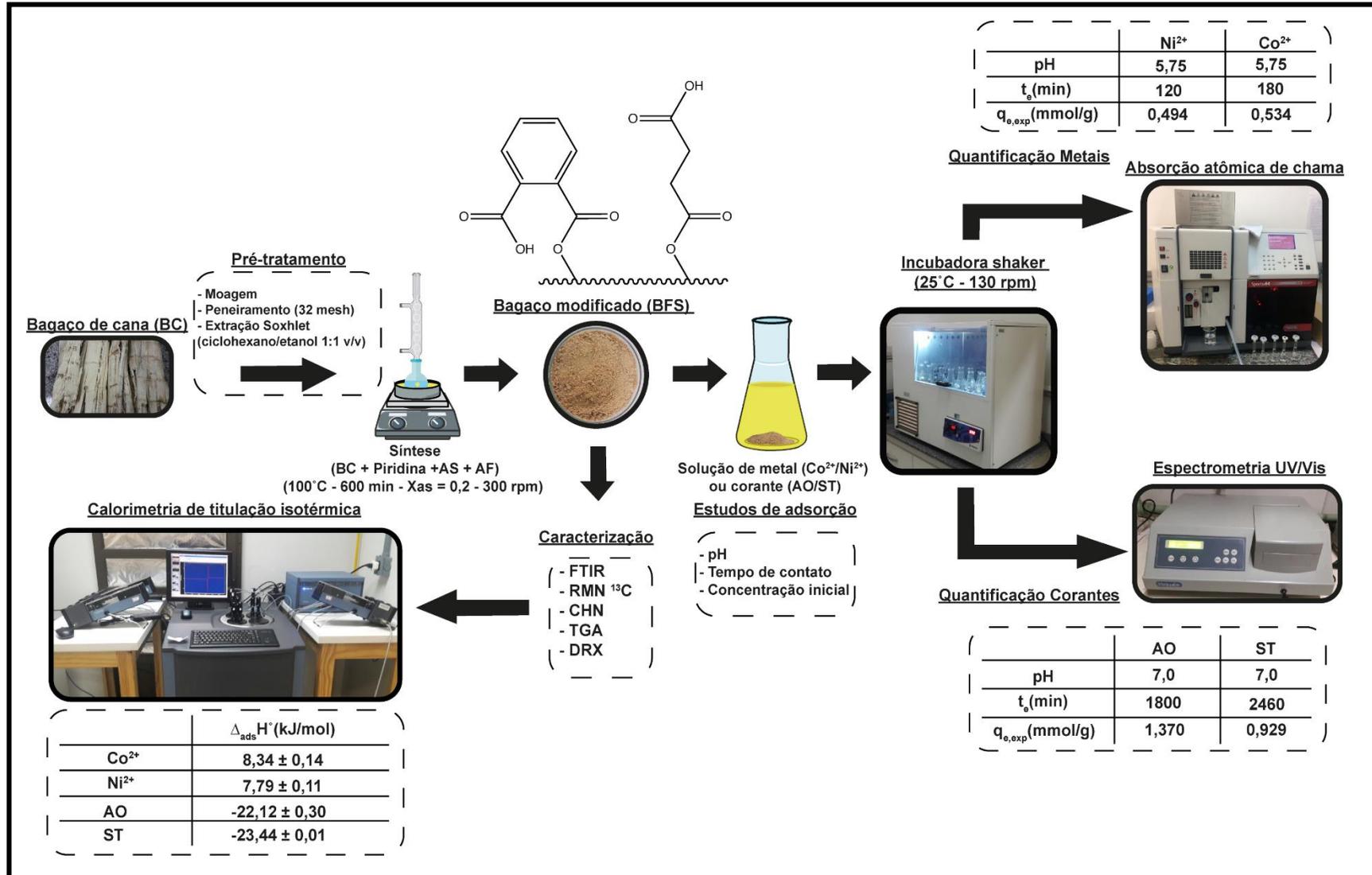
*(Salmo 23)*

## RESUMO

A contaminação química dos recursos hídricos por contaminantes orgânicos e inorgânicos tais como corantes têxteis e metais pesados vem despertando uma grande preocupação global devido aos problemas ambientais que a presença destes compostos causam. Devido aos métodos de tratamento físico-químicos e biológicos tradicionalmente empregados gerarem elevados custos, métodos alternativos como a adsorção empregando bioadsorventes vêm sendo estudados para substituir e/ou complementar tais métodos. Neste trabalho, o bagaço de cana-de-açúcar (BC) foi modificado com os anidridos ftálico e succínico em uma síntese em uma única etapa (*one pot*). A síntese foi avaliada por meio de um planejamento fatorial  $2^3$ , cujas variáveis independentes foram temperatura, tempo e fração molar de anidrido succínico ( $\chi_{AS}$ ) e as variáveis resposta foram as capacidades de adsorção dos corantes auramina-O (AO) e safranina-T (ST) e dos metais  $Co^{+2}$  e  $Ni^{+2}$  a fim de um melhor conhecimento do sistema. O perfil de desejabilidade indicou a melhor condição de síntese em  $100^\circ C$ , 660 min e  $\chi_{AS}$  de 0,2 dentro do domínio experimental investigado e tal resultado foi satisfatório dentro da proposta deste estudo. O BC modificado foi caracterizado por ganho de massa, quantidade de funções ácidas, PCZ, análise elementar, FTIR, TGA/DTG, DRX, RMN  $^{13}C$  em estado sólido, MEV e EDX. Os estudos de adsorção monocomponente revelaram que o pH de melhor adsorção dos corantes foi 7,0 e dos metais foi 5,75. A adsorção dos corantes seguiu uma cinética de Elovich, enquanto a adsorção dos íons  $Co^{+2}$  e  $Ni^{+2}$  seguiu uma cinética de pseudo segunda ordem. As isotermas foram modeladas com os modelos de Langmuir, Sips, D-R e R-P. As capacidades máximas de adsorção encontradas experimentalmente foram 1,37, 0,93, 0,53 e 0,49 mmol/g para AO, ST,  $Co^{+2}$  e  $Ni^{+2}$ , respectivamente. Medidas de titulação calorimétrica isotérmica foram feitas e as variações de entalpias de adsorção encontradas revelaram que a adsorção dos corantes foi um processo exotérmico e a de metais endotérmico. A energia livre de Gibbs calculada revelou que os corantes e metais concentraram-se preferencialmente na superfície do bagaço de cana modificado. Os estudos de adsorção de corantes com o BC *in natura* revelaram que a modificação química incrementou a capacidade adsortiva deste material. Estudos de dessorção e re-adsorção mostraram que é possível obter eficiências de dessorção superiores a 42%, 54%, 83% e 95% e de re-adsorção superiores a 98%, 76%, 90% e 100% para AO, ST,  $Co^{2+}$  e  $Ni^{2+}$ , respectivamente, e, desta forma, revelaram que o BC modificado pode ser reutilizado sem perda de sua capacidade adsortiva e que o processo de dessorção usando solução ácida não é agressivo, nas condições empregadas, mantendo a integridade das fibras do material e sua funcionalidade química.

**Palavras-chave:** bagaço de cana-de-açúcar, anidrido ftálico, anidrido succínico, adsorção, corantes, metais pesados.

## RESUMO GRÁFICO



## ABSTRACT

The chemical contamination of water resources by organic and inorganic pollutants such as textile dyes and heavy metals has raised a great global concern due to the environmental problems caused by the presence of these compounds. The physico-chemical and biological treatment methods commonly used for treating wastewaters are costly, and therefore, alternative methods such as adsorption using bioadsorbents have been studied to replace and/or improve such methods. In this study, the sugarcane bagasse (SB) was modified with phthalic and succinic anhydrides in a one pot synthesis, which was analyzed by means of a factorial design of three variables evaluated in two levels ( $2^3$ ). The independent variables were temperature, time and mole fraction of succinic anhydride ( $\chi_{AS}$ ) and the response variables were adsorption capacities of dyes auramine-O (AO) and safranin-T (ST) and metals  $Co^{+2}$  and  $Ni^{+2}$  for a better understanding of the potential of the adsorbent material. The desirability profile indicated the best synthesis condition at  $100^\circ C$ , 660 min and  $\chi_{AS}$  of 0,2, which was a condition the experimental data gathered. This result was satisfactory for the purpose of the present study. The modified SB was characterized by weight gain, amount of acid functions introduced, point of zero charge (PZC), elemental analysis, FTIR, TGA, DRX, solid-state  $^{13}C$  NMR, SEM and EDX. Monocomponent adsorption studies revealed that the pH of the best adsorption for both dyes was 7.0 and for both metal ions was 5.75. The adsorption of dyes was best described by the Elovich model while the adsorption of  $Co^{+2}$  and  $Ni^{+2}$  was best described by a pseudo-second order kinetics. The isotherms were modeled by the Langmuir, Sips, D-R and R-P models. The observed maximum adsorption capacities were 1.37, 0.93, 0.53 and 0.49 mmol/g for AO, ST,  $Co^{+2}$  and  $Ni^{+2}$ , respectively. Isothermal calorimetric titration measurements were performed and the enthalpies of adsorption revealed that the adsorption of dyes is exothermic while the adsorption of metals is endothermic. The estimated free energy of adsorption showed that the dyes and metals concentrate preferentially on the surface of the modified SB. The adsorption studies of dyes on raw SB showed that the chemical modification increased the adsorptive capacity of the material. Desorption and re-adsorption studies showed that it is possible to obtain desorption efficiencies of 42%, 54%, 83% and 95% and re-adsorption efficiencies of 98%, 76%, 90% and 100% for AO, ST,  $Co^{2+}$  and  $Ni^{2+}$ , respectively, and thus revealed that the modified SB can be reused without loss of its adsorptive capacity. It was also showed that the desorption process using acid solution was not aggressive, under the conditions tested, preserving the integrity of the bagasse fibers and the chemical functionality introduced.

**Keywords:** sugarcane bagasse, phthalic anhydride, succinic anhydride, adsorption, dyes, heavy metals.

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	1
1.1	ESTADO DA ARTE .....	3
1.1.1	A biorrefinaria lignocelulósica .....	3
1.1.2	A biomassa lignocelulósica .....	4
1.1.2.1	Celulose .....	5
1.1.2.2	Hemiceluloses .....	6
1.1.2.3	Lignina .....	7
1.1.2.4	O bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente de metais e corantes.....	9
1.1.2.4.1	Importância da modificação do bagaço de cana com um e dois tipos de anidrido cíclico de ácido carboxílico .....	14
1.1.3	Metais pesados.....	15
1.1.3.1	Cobalto.....	16
1.1.3.2	Níquel.....	17
1.1.4	Corantes têxteis .....	18
1.1.4.1	Classificação dos corantes .....	19
1.1.4.2	Auramina-O e safranina-T .....	21
1.1.4.3	Processo produtivo têxtil .....	23
1.1.4.4	Efluente têxtil e alternativas para seu tratamento .....	24
1.1.5	Adsorção.....	25
1.1.5.1	Modelos de isoterma de adsorção .....	27
1.1.5.1.1	Modelo de Langmuir .....	28
1.1.5.1.2	Modelo de Freundlich .....	29
1.1.5.1.3	Modelo de Sips .....	30
1.1.5.1.4	Modelo de Redlich-Peterson (R-P).....	30
1.1.5.1.5	Modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R).....	30
1.1.5.2	Modelos cinéticos de adsorção .....	31
1.1.5.2.1	Modelo cinético de pseudo primeira ordem .....	32

1.1.5.2.2	Modelo cinético de pseudo segunda ordem .....	32
1.1.5.2.3	Modelo de Elovich .....	32
1.1.5.2.4	Modelo de Weber e Morris (difusão intrapartícula).....	33
1.1.5.2.5	Modelo de difusão de Boyd.....	34
1.1.5.3	Termodinâmica de adsorção .....	34
1.1.6	Calorimetria de titulação isotérmica (ITC).....	37
1.1.7	Planejamento experimental.....	39
1.1.8	Funções de erro.....	39
1.1.8.1	Coefficiente de determinação ( $R^2$ ) e de correlação ( $R^2_{adj}$ ) .....	40
1.1.8.2	Qui-quadrado ( $\chi^2$ ).....	40
1.1.8.3	Soma do quadrado dos resíduos ( $RSS$ ) .....	41
2	OBJETIVOS.....	42
2.1	Objetivo geral .....	42
2.2	Objetivos específicos .....	42
3	MATERIAL E MÉTODOS .....	43
3.1	Material.....	43
3.2	Métodos .....	43
3.2.1	Destilação da piridina .....	43
3.2.2	Síntese dos materiais adsorventes .....	43
3.2.2.1	Preparo do bagaço de cana-de-açúcar .....	43
3.2.2.2	Modificação química do bagaço de cana.....	44
3.2.2.2.1	Sínteses .....	44
3.2.2.2.2	Elaboração .....	46
3.2.3	Estudos exploratórios de adsorção com os materiais modificados obtidos no planejamento experimental .....	47
3.2.4	Síntese em grande escala do material adsorvente após otimização dos resultados	49
3.2.5	Caracterização do material BFS13 .....	50

3.2.5.1	Ganho de massa .....	50
3.2.5.2	Grau de funcionalização .....	50
3.2.5.3.	Determinação do ponto de carga zero .....	51
3.2.5.4	Análise elementar (C, H e N).....	51
3.2.5.5	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	51
3.2.5.6	Ressonância magnética nuclear de Carbono 13 no estado sólido (RMN de <sup>13</sup> C) 51	
3.2.5.7	Difração de raios-X.....	52
3.2.5.8	Análise termogravimétrica (TGA).....	52
3.2.5.9	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	52
3.2.5.10	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX).....	53
3.2.5.11	Determinação da área superficial específica e tamanho de poros .....	53
3.2.6	Estudos de adsorção de corantes em BC e BFS13 e metais em BFS13 .....	53
3.2.6.1	Estudos de adsorção de corantes em BFS13.....	54
3.2.6.2	Estudos de adsorção de corantes em BC .....	55
3.2.6.3	Estudos de adsorção de metais em BFS13.....	55
3.2.7	Estudos de dessorção e re-adsorção de corantes e metais de BFS13 .....	56
3.2.7.1	Dessorção e re-adsorção de corantes de BFS13 .....	57
3.2.7.1.1	Carregamento das amostras .....	57
3.2.7.1.2	Cinética de dessorção .....	57
3.2.7.1.3	Re-adsorção após dessorção .....	58
3.2.7.2	Dessorção e re-adsorção de metais de BFS13 .....	58
3.2.7.2.1	Carregamento das amostras.....	58
3.2.7.2.2	Cinética de dessorção .....	59
3.2.7.2.3	Re-adsorção após dessorção .....	60
3.2.8	Calorimetria de titulação isotérmica.....	60
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	61

4.1. PARTE 1: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO .....	61
4.1.1 Síntese dos materiais adsorventes .....	61
4.1.2 Caracterização dos materiais obtidos no planejamento experimental.....	62
4.1.2.1 Porcentagem de ganho de massa, grau de funcionalização, $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ e estudos exploratórios de adsorção .....	62
4.1.3 Avaliação dos resultados obtidos na triagem .....	65
4.1.3.1 Significância das variáveis e interações .....	66
4.1.3.2 Obtenção dos coeficientes do polinômio e efeito das respostas.....	68
4.1.3.3 Superfícies de resposta .....	71
4.1.3.4 Perfis de desejabilidade .....	76
4.1.3.5. Avaliação do método .....	77
4.1.4 Caracterização do material otimizado BFS13 .....	78
4.1.4.1 Ganho de massa, número de funções ácidas e $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ .....	78
4.1.4.2 Análise elementar (C, H, N) .....	79
4.1.4.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	80
4.1.4.4 Ressonância magnética de carbono 13 no estado sólido (RMN de $^{13}\text{C}$ ) .....	84
4.1.4.5 Difração de raios-X .....	89
4.1.4.6 Análise termogravimétrica (TGA).....	91
4.1.4.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	94
4.1.4.8 Determinação da área superficial específica e tamanho de poros.....	95
4.1.5. Conclusões parciais – PARTE I: Síntese e caracterização do material adsorvente	95
4.2 PARTE II: Estudos de adsorção de corantes .....	97
4.2.1 Estudos de adsorção de corantes em BFS13 e em BC <i>in natura</i> .....	97
4.2.1.1 Efeito da dosagem do adsorvente BFS13 .....	97
4.2.1.2 Efeito do pH na adsorção de corantes em BFS13 .....	98
4.2.1.3 Estudo da cinética de adsorção dos corantes em BFS13 .....	100
4.2.1.4 Isotermas de adsorção de corantes em BFS13 e em BC .....	114
4.2.3 Calorimetria de titulação isotérmica dos corantes AO e ST em BFS13 .....	121

4.2.4 Cálculos dos parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção dos corantes AO e ST em BFS13 .....	124
4.2.5.1 Cinética de dessorção .....	124
4.2.5.2 Re-adsorção .....	126
4.2.6 Comparação com a literatura.....	128
4.2.7 Caracterização das amostras de BFS13 carregadas com corantes.....	133
4.2.7.1 Espectroscopia na região do infravermelho.....	133
4.2.7.2 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX).....	135
4.2.8 Conclusões parciais - PARTE II: Adsorção de corantes em BFS13 e BC .....	135
4.3 PARTE III: Estudos de adsorção de metais em BFS13 .....	137
4.3.1 Estudos de adsorção de metais em BFS13 .....	137
4.3.1.1 Efeito do pH na adsorção de metais em BFS13 .....	137
4.3.1.2 Efeito do tempo de contato na adsorção de metais em BFS13.....	138
4.3.1.3 Efeito da concentração inicial na adsorção de metais em BFS13 .....	144
4.3.2 Calorimetria de titulação isotérmica .....	148
4.3.3 Cálculos dos parâmetros termodinâmicos para o processo de adsorção de metais em BFS13.....	151
4.3.4 Estudos de dessorção e re-adsorção de metais de BFS13 .....	152
4.3.2.1 Avaliação das condições de dessorção/re-adsorção pela triagem .....	157
4.3.2.2 Significância das variáveis e interações .....	158
4.3.2.3 Obtenção dos coeficientes do polinômio e efeito das respostas.....	159
4.3.2.4 Superfícies de resposta .....	161
4.3.2.5 Perfis de desejabilidade .....	166
4.3.5 Comparação das capacidades de adsorção com outros materiais encontrados na literatura .....	171
4.3.6 Caracterização das amostras de BFS13 carregadas com $\text{Co}^{+2}$ e $\text{Ni}^{+2}$ .....	175
4.3.6.1 Espectroscopia da região do infravermelho.....	175
4.3.6.2 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX).....	176
4.3.7 Conclusões parciais – PARTE III: Adsorção de metais em BFS13 .....	179

5 CONCLUSÕES FINAIS .....	181
6 ETAPAS FUTURAS .....	182
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	183
8 APÊNDICES .....	201
APÊNDICE A - Tabelas das análises de variâncias (ANOVA) para as capacidades de adsorção de Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , AO e ST e a seletividade de metais como variáveis resposta.....	201
APÊNDICE B – Perfis de desejabilidade gerados para a otimização da síntese do BFS...	206
APÊNDICE C – Gráficos de variação da entalpia a variação de entalpia molar de adsorção dos corantes AO e ST em pH 7,0 e 25°C e dos metais Co <sup>2+</sup> e Ni <sup>2+</sup> em pH 5,75 e 25°C sobre a superfície do adsorvente BFS13 em função do recobrimento da superfície ( $\theta=q_e/Q_{max}$ ).	210
APÊNDICE D – Esquemas de descontaminação de soluções contendo corantes e metais. ....	211
APÊNDICE E - Tabelas das análises de variâncias (ANOVA) para as eficiências de dessorção e re-adsorção de Co <sup>+2</sup> e Ni <sup>+2</sup> como variáveis de resposta. ....	212
9 ANEXO .....	216
Análises quânticas dos corantes auramina-O e safranina-T. ....	216

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Plataformas componentes do conceito de biorrefinaria. ....	3
Figura 2: Estrutura das fibras do material lignocelulósico. ....	4
Figura 3: Estrutura molecular da celulose. ....	6
Figura 4: Açúcares que compõem as hemiceluloses. ....	7
Figura 5: Unidades precursoras da lignina. ....	8
Figura 6: Principais núcleos aromáticos encontrados na lignina. ....	8
Figura 7: Estrutura da lignina de faia proposta por Nimz em 1974. ....	9
Figura 8: Estrutura química característica de um azo corante. ....	19
Figura 9: Estrutura química do corante Índigo blue. ....	19
Figura 10: Estruturas moleculares dos corantes (a) auramina-O e (b) safranina-T. ....	21
Figura 11: Etapas do processo produtivo simplificado de uma indústria têxtil. ....	23
Figura 12: Formas possíveis de isotermas de adsorção. ....	27
Figura 13: Etapas da cinética de adsorção. ....	31
Figura 14: Esquema de um calorímetro de titulação isotérmica que opera por fluxo de calor. ....	37
Figura 15: Termograma referente à adição de uma solução de metal sobre uma solução tampão pH 5,75 na presença de bagaço de cana modificado. ....	38
Figura 16: Ilustração representativa de um experimento fatorial $2^3$ com ponto central. ....	45
Figura 18: Gráficos de Pareto para (a) $q_{e,Ni^{2+}}$ , (b) $q_{e,Co^{2+}}$ , (c) $q_{e,AO}$ , (d) $q_{e,ST}$ e (e) $q_{e,Ni^{2+}}/q_{e,Co^{2+}}$ como variáveis resposta. ....	67
Figura 19: Superfícies de resposta em 3 e 2 eixos para $q_{e,Ni^{2+}}$ como variável resposta a) tempo contra temperatura ( $\chi_{AS}$ fixada em 0,5); b) fração molar de AS contra temperatura (t fixado em 360 min) e c) fração molar de AS contra tempo (T fixada em 75°C). ....	72
Figura 20: Superfícies de resposta em 3 e 2 eixos para $q_{e,Co^{2+}}$ como variável de resposta a) tempo contra temperatura ( $\chi_{AS}$ fixada em 0,5); b) fração molar de AS contra temperatura (t fixado em 360 min) e c) fração molar de AS contra tempo (T fixada em 75°C). ....	73
Figura 21: Superfícies de resposta em 2 eixos para $q_{e,AO}$ como variável de resposta a) tempo contra temperatura ( $\chi_{AS}$ fixada em 0,5); b) fração molar de AS contra temperatura (t fixado em 360 min) e c) fração molar de AS contra tempo (T fixada em 75°C). ....	74
Figura 22: Superfícies de resposta em 3 e 2 eixos para $q_{e,ST}$ como variável de resposta a) tempo contra temperatura ( $\chi_{AS}$ fixada em 0,5); b) fração molar de AS contra temperatura (t fixado em 360 min) e c) fração molar de AS contra tempo (T fixada em 75°C). ....	75
Figura 23: Curvas de determinação do $pH_{PCZ}$ do material BFS13 sintetizado em maior escala. ....	79

Figura 24: Espectro de FTIR do BC e do BFS13.....	80
Figura 25: Esquema da formação de dímeros de ácidos carboxílicos: (a) dímeros entre os grupos succinato, (b) dímeros entre os grupos ftalato e (c) dímeros entre os grupos ftalato e succinato. ....	82
Figura 26: Espectro de infravermelho (FTIR) dos materiais BFS12, BFS21 e BFS22. Espectros transladados verticalmente em -5,203, +8,515 e +11,248, respectivamente.....	83
Figura 27: Espectros de RMN de <sup>13</sup> C para os materiais BC e BFS13.....	85
Figura 28: Estrutura proposta com base no espectro de RMN <sup>13</sup> C para um fragmento de cadeia de celulose do bagaço de cana modificado (BFS) contendo cinco unidades de β-D-anidroglicose com os carbonos advindos da modificação química pelas unidaes succinil e ftalil assinalados por letras (a-l). Devido a maior reatividade do carbono 6 da celulose considerou-se que a modificação química ocorreu preferencialmente nesse cabono. ....	88
Figura 29: Espectros de RMN de <sup>13</sup> C para os materiais BFS12 e BFS13.....	89
Figura 30: Difratoogramas de raios-X dos materiais BC e BFS13. ....	90
Figura 31: Curvas termogravimétricas TG e DTG para (a) BC e (b) BFS13.....	93
Figura 32: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do BC (a), (b) e (c) e BFS13 (d), (e) e (f) com ampliação de 60, 150 e 300 ×, respectivamente. ....	94
Figura 33: Efeito da dosagem do adsorvente BFS13 para adsorção de a) auramina-O e b) safranina-T. (0,374 mmol/L AO e ST, 130 rpm, 25°C, 24 h e pH 7,0).....	98
Figura 34: Efeito do pH na adsorção de auramina-O e safranina-T em BFS13 (0,374 mmol/L AO e ST, 25°C, 130 rpm, 24 h e 0,2 g/L BFS13). ....	99
Figura 35: Formas de corantes em função do pH da solução: (a) auramina-O e (b) safranina-T. ....	100
Figura 36: Cinética de adsorção de a) auramina-O e b) safranina T em BFS13 (0,374 mmol/L AO e ST, 0,2 g/L BFS13, 130 rpm, 25°C e pH 7,0).....	102
Figura 37: Gráficos da difusão intrapartícula para a adsorção de a) auramina-O e b) safranina T em BFS13 (0,374 mmol/L AO e ST, 0,2 g/L BFS13, 130 rpm, 25°C e pH 7,0). ....	103
Figura 38: Gráfico de Boyd para a adsorção de a) auramina-O e b) safranina T em BFS13 (0,374 mmol/L AO e ST, 0,2 g/L BFS13, 130 rpm, 25°C e pH 7,0).....	104
Figura 39: Cinética de adsorção de a) auramina-O e b) safranina T em BC (0,374 mmol/L AO e ST, 0,2 g/L BC, 130 rpm, 25°C e pH 7,0). ....	105
Figura 40: Gráfico da Difusão Intrapartícula da adsorção de a) auramina-O e b) safranina T em BC (0,374 mmol/L AO e ST, 0,2 g/L BC, 130 rpm, 25°C e pH 7,0).....	106
Figura 41: Gráfico de Boyd da adsorção de a) auramina-O e b) safranina T em BC (0,374 mmol/L AO e ST, 0,2 g/L BC, 130 rpm, 25°C e pH 7,0). ....	107

Figura 42: Isotermas de adsorção de a) auramina-O e b) safranina-T em BFS13 (0,2 g/L BFS13, pH 7,0, 25°C, 130 rpm, 30 h AO e 41 h ST). .....	115
Figura 43: Isotermas de adsorção de a) auramina-O e b) safranina-T em BC (0,2 g/L BFS13, pH 7,0, 25°C, 130 rpm, 6 h AO e 15 h ST). .....	116
Figura 44: Variação da entalpia molar de adsorção como uma função da quantidade adsorvida no equilíbrio para adsorção de (●) AO e (Δ) ST sobre a superfície de bagaço de cana modificado (BFS13), em pH 7,0 e 25°C.....	122
Figura 45: Espectro de infravermelho (FTIR) de BFS13 carregado com (a) AO (deslocado verticalmente em +16,008) e ST e (b) de BFS13 após dessorção de AO (deslocado verticalmente em -43,691) e ST (deslocados verticalmente em -32,531). Espectro de BFS13 deslocado verticalmente em +28,444 em (a). .....	133
Figura 46: Micrografias obtidas por MEV-EDX de BFS13 contendo (a) AO e (b) ST adsorvidos com uma magnitude de 100 ×. ....	135
Figura 47: Efeito do pH na adsorção de $\text{Co}^{+2}$ e $\text{Ni}^{+2}$ em BFS13. (0,848 mmol/L de $\text{Co}^{+2}$ e 0,852 mmol/L de $\text{Ni}^{+2}$ , 25°C, 130 rpm, 4 h e 0,5 g/L BFS13). .....	137
Figura 48: Efeito do tempo de contato na adsorção de a) $\text{Co}^{+2}$ e b) $\text{Ni}^{+2}$ em BFS13 (0,848 mmol/L de $\text{Co}^{+2}$ e 0,852 mmol/L de $\text{Ni}^{+2}$ , 25°C, 130 rpm, pH 5,75 e 0,5 g/L BFS13). .....	139
Figura 49: Gráficos de difusão intrapartícula para a adsorção de a) $\text{Co}^{+2}$ e b) $\text{Ni}^{+2}$ em BFS13. (0,848 mmol/L de $\text{Co}^{+2}$ e 0,852 mmol/L de $\text{Ni}^{+2}$ , 25°C, 130 rpm, pH 5,75 e 0,5 g/L BFS13). .....	140
Figura 50: Gráfico de Boyd para a adsorção de a) $\text{Co}^{+2}$ e b) $\text{Ni}^{+2}$ em BFS13 (0,848 mmol/L de $\text{Co}^{+2}$ e 0,852 mmol/L de $\text{Ni}^{+2}$ , 25°C, 130 rpm, pH 5,75 e 0,5 g/L BFS13). .....	141
Figura 51: Isotermas de adsorção de a) $\text{Co}^{+2}$ e b) $\text{Ni}^{+2}$ em BFS13 (0,5 g/L BFS13, pH 5,75, 25°C, 130 rpm, 180 min para $\text{Co}^{+2}$ e 120 min para $\text{Ni}^{+2}$ ). .....	145
Figura 52: Curvas de variação de entalpia molar de adsorção como uma função da cobertura superficial do adsorvente para adsorção de (●) $\text{Ni}^{2+}$ e (□) $\text{Co}^{2+}$ sobre a superfície de bagaço de cana modificado (BFS13), em pH 5,75 e 25°C. ....	148
Figura 53: Gráfico de Pareto para (a) $E_{\text{des},\text{Ni}^{+2}}$ (%), (b) $E_{\text{re-ad},\text{Ni}^{+2}}$ (%), (c) $E_{\text{des},\text{Co}^{+2}}$ (%) e (d) $E_{\text{re-ad},\text{Co}^{+2}}$ (%), como variáveis resposta. ....	158
Figura 54: Superfícies de resposta (a) em 3 dimensões e (b) em 2 dimensões para $E_{\text{des},\text{Ni}^{+2}}$ (%) como variável de resposta.....	162
Figura 55: Superfícies de resposta (a) em 3 dimensões e (b) em 2 dimensões para $E_{\text{re-ad},\text{Ni}^{+2}}$ (%) como variável de resposta.....	163

Figura 56: Superfícies de resposta (a) em 3 dimensões e (b) em 2 dimensões para $E_{des,Co^{+2}}$ (%) como variável de resposta.....	164
Figura 57: Superfícies de resposta (a) em 3 dimensões e (b) em 2 dimensões para $E_{re-ad,Co^{+2}}$ (%) como variável de resposta.....	165
Figura 58: Perfil de desejabilidade encontrado ao se maximizar as respostas (a) $E_{des,Ni^{+2}}$ (%) e (b) $E_{des,Co^{+2}}$ (%). .....	167
Figura 59: Perfil de desejabilidade encontrado maximizando as respostas (a) $E_{re-ad,Ni^{+2}}$ (%) e (b) $E_{re-ad,Co^{+2}}$ (%). .....	168
Figura 60: Perfil de desejabilidade encontrado maximizando simultaneamente as respostas (a) $E_{des,Ni^{+2}}$ (%) e $E_{read,Ni^{+2}}$ (%) e (b) $E_{des,Co^{+2}}$ (%) e $E_{read,Co^{+2}}$ (%). .....	169
Figura 61: Espectro de infravermelho (FTIR) de BFS13 carregado com (a) $Co^{2+}$ (deslocado verticalmente em +6,889) e $Ni^{2+}$ e de BFS13 após dessorção de (b) $Co^{2+}$ (deslocado verticalmente em -13,500) e $Ni^{2+}$ (deslocado verticalmente em +9,791). .....	175
Figura 62: Micrografias obtidas por MEV-EDX de BFS13 contendo (a) $Co^{2+}$ e (b) $Ni^{2+}$ adsorvidos em uma magnitude de 100×. ....	177
Figura 63: Micrografias de MEV do BFS13 carregado com (a) $Co^{+2}$ e (b) $Ni^{+2}$ com aumento de 100 vezes com varredura na linha a 45° do eixo x e contagens por segundo ao longo da linha. ....	179
Figura 64: Perfil de desejabilidade encontrado maximizando a resposta $q_{e,Ni^{2+}}$ . ....	206
Figura 65: Perfil de desejabilidade encontrado maximizando a resposta $q_{e,Co^{2+}}$ . ....	206
Figura 66: Perfil de desejabilidade encontrado maximizando a resposta $q_{e,AO}$ . ....	207
Figura 67: Perfil de desejabilidade encontrado maximizando a resposta $q_{e,ST}$ . .....	207
Figura 68: Perfil de desejabilidade encontrado maximizando simultaneamente as respostas $q_{e,Ni^{2+}}$ e $q_{e,Co^{2+}}$ . ....	208
Figura 69: Perfil de desejabilidade encontrado maximizando simultaneamente as respostas $q_{e,AO}$ e $q_{e,ST}$ . ....	208
Figura 70: Perfil de desejabilidade encontrado maximizando simultaneamente as cinco respostas ( $q_{e,Ni^{2+}}$ e $q_{e,Co^{2+}}$ , $q_{e,Ni^{2+}}/q_{e,Co^{2+}}$ , $q_{e,AO}$ e $q_{e,ST}$ ).....	209
Figura 71: Variação da entalpia molar de adsorção como uma função do recobrimento da superfície de BFS13 por (●) AO e (Δ) ST, em pH 7,0 e 25°C.....	210
Figura 72: Variação da entalpia molar de adsorção como uma função do recobrimento da superfície de BFS13 por (●) $Ni^{2+}$ e (Δ) $Co^{2+}$ , em pH 5,75 e 25°C.....	210

Figura 73: Esquema da descontaminação de uma solução aquosa sintética contendo o corante catiônico AO.....	211
Figura 74: Esquema da descontaminação de uma solução aquosa ideal contendo íons de metais pesados, através do BFS. ....	211
Figura 75: Estruturas totalmente otimizadas calculadas para a auramina-O em dois estados (a) neutro e (b) $AO^{+1}$ , usando o nível da teoria B3LYP / 6-31 (2d, 2p). ....	216
Figura 76: Estruturas totalmente otimizadas calculadas para a safranina-T em dois estados (a) $ST^{+1}$ e (b) $ST^{+2}$ , usando o nível da teoria B3LYP / 6-31 (2d, 2p). ....	216
Figura 77: Mapas de densidade eletrônica molecular calculados para a auramina-O em dois estados (a) AO e (b) $AO^{+1}$ , usando o nível da teoria B3LYP / 6-31 (2d, 2p). ....	216
Figura 78: Mapas de densidade eletrônica molecular calculados para a safranina-T em dois estados (a) $ST^{+1}$ e (b) $ST^{+2}$ , usando o nível da teoria B3LYP / 6-31 (2d, 2p). ....	216
Figura 79: Orbitais moleculares de fronteira (a) e (b) HOMO e (c) e (d) LUMO calculados para AO (esquerda) e $AO^{+1}$ (direita). ....	217
Figura 80: Orbitais moleculares de fronteira (a) e (b) HOMO e (c) e (d) LUMO calculados para $ST^{+1}$ (esquerda) e $ST^{+2}$ (direita). ....	217

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química de alguns materiais lignocelulósicos. ....	5
Tabela 2: Alguns estudos de adsorção de metais e corantes empregando o bagaço de cana-de-açúcar in natura ou modificado como adsorvente de metais e corantes. ....	11
Tabela 3: Variáveis codificadas e seus valores reais (não codificados). ....	45
Tabela 4: Resumo das condições usadas nos estudos exploratórios de adsorção. ....	49
Tabela 5: Condições dos estudos de adsorção de corantes em BFS13 em batelada. ....	54
Tabela 6: Condições dos estudos de adsorção de corantes em BC em batelada. ....	55
Tabela 7: Condições dos estudos de adsorção de metais em BFS13 em batelada. ....	56
Tabela 8: Variáveis codificadas e seus valores reais (não codificados). ....	59
Tabela 9: Matriz do planejamento experimental com os valores reais (não codificados) e codificados. ....	61
Tabela 10: Valores reais de GM (%), $n_{\text{COOH}}$ , $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ e exploratórios de adsorção encontrados para os BFS obtidos nas sínteses do planejamento fatorial. ....	64
Tabela 11: Resultados dos exploratórios de adsorção de $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Co}^{2+}$ para as sínteses adicionais feitas invertendo a ordem de adição dos anidridos e comparativo com os resultados obtidos para os pontos centrais do planejamento fatorial. ....	65
Tabela 12: Coeficientes de regressão do polinômio que define cada variável resposta e os ajustes para cada variável resposta. ....	69
Tabela 13: Valores obtidos experimentalmente e valores preditos pelo modelo. ....	70
Tabela 14: Porcentagem de ajuste do modelo aos dados experimentais. ....	71
Tabela 15: Resumo das condições encontradas nos perfis de desejabilidade. ....	76
Tabela 16: Comparação prévia entre os resultados de capacidade de adsorção de metais encontrados para o BFS e para o BAF. ....	77
Tabela 17: Avaliação da síntese do bagaço modificado com anidridos ftálico e succínico. ....	77
Tabela 18: Valores reais de GM, $n_{\text{COOH}}$ e $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ encontrados para o BFS otimizado e obtido no planejamento fatorial. ....	78
Tabela 19: Análise elementar de C, H e N para BC e BFS13. ....	79
Tabela 20: Sinais de RMN $^{13}\text{C}$ encontrados para o BC e para o BFS13. ....	86
Tabela 21: Dados termogravimétricos para decomposição térmica do BC, BFS13 e BAF. ....	91
Tabela 22: Resultados da regressão não linear para a cinética de adsorção dos corantes catiônicos auramina-O e safranina-T em BFS13 (0,374 mmol/L AO e ST, 25°C, 130 rpm, 24 h e 0,2 g/L BFS13). ....	108
Tabela 23: Resultados da modelagem das isotermas de adsorção dos corantes AO e ST utilizando modelos monocomponente. ....	117

Tabela 24: Parâmetros termodinâmicos referentes a adsorção de AO e ST em BFS13 em pH 7,0 e 298 K. ....	124
Tabela 25: Valores médios de capacidade de adsorção ( $q_{e,médio}$ ) encontrados para o carregamento de BFS13 com AO e ST. ....	125
Tabela 26: Eficiência de dessorção dos corantes safranina-T e auramina-O em BFS13 em diferentes tempos de contato (agente de dessorção HCl 0,01 mol/L, 130 rpm e 25°C).....	125
Tabela 27: Avaliação da capacidade de re-adsorção dos corantes AO e ST em BFS13 <sub>des.</sub> ...	126
Tabela 28: Balanço de massa para os experimentos de dessorção e re-adsorção.....	128
Tabela 29: Comparação das capacidades de adsorção do material BFS13 para os corantes AO e ST com outros materiais encontrados na literatura.....	131
Tabela 30: Resultados da regressão não linear para a cinética de adsorção dos metais $Co^{+2}$ e $Ni^{+2}$ em BFS13 (0,848 mmol/L de $Co^{+2}$ e 0,852 mmol/L de $Ni^{+2}$ , 25°C, 130 rpm, pH 5,75 e 0,5 g/L BFS13). ....	142
Tabela 31: Resultados da modelagem das isotermas de adsorção dos metais $Co^{+2}$ e $Ni^{+2}$ utilizando modelos monocomponente. ....	146
Tabela 32: Parâmetros termodinâmicos referentes a adsorção dos íons metálicos $Co^{2+}$ e $Ni^{2+}$ em BFS13 em pH 7,0 e 298 K.....	151
Tabela 33: Matriz de planejamento experimental da dessorção e re-adsorção de $Ni^{+2}$ com os valores reais e codificados e as respostas obtidas e previstas.....	153
Tabela 34: Matriz de planejamento experimental da dessorção e re-adsorção de $Co^{+2}$ com os valores reais e codificados e as respostas obtidas e previstas.....	154
Tabela 35: Balanço de massa para um ciclo de adsorção-dessorção-re-adsorção para o metal $Ni^{2+}$ em BFS13. ....	156
Tabela 36: Balanço de massa para um ciclo de adsorção-dessorção-re-adsorção para o metal $Co^{2+}$ em BFS13.....	157
Tabela 37: Coeficientes de regressão do polinômio que define cada variável resposta e os ajustes para cada variável resposta. ....	159
Tabela 38: Valores obtidos experimentalmente e valores preditos pelo modelo. ....	160
Tabela 39: Porcentagem de ajuste do modelo aos dados experimentais .....	161
Tabela 40: Comparação entre os resultados de dessorção e re-adsorção de metais encontrados para o BFS e para o BAF.....	170
Tabela 41: Comparação das capacidades de adsorção do material BFS13 para os cátions metálicos $Co^{+2}$ e $Ni^{+2}$ com outros materiais encontrados na literatura.....	172
Tabela 42: Análise da variância (ANOVA) para superfície de resposta para o modelo linear da capacidade de adsorção de $Ni^{+2}$ . ....	201

Tabela 43: Análise da variância (ANOVA) para superfície de resposta para o modelo linear da capacidade de adsorção de $\text{Co}^{+2}$ .	202
Tabela 44: Análise da variância (ANOVA) para superfície de resposta para o modelo linear da capacidade de adsorção de AO.	203
Tabela 45: Análise da variância (ANOVA) para superfície de resposta para o modelo linear da capacidade de adsorção de ST.	204
Tabela 46: Análise da variância (ANOVA) para superfície de resposta para o modelo linear da capacidade de adsorção de ST.	205
Tabela 47: Análise da variância (ANOVA) para superfície de resposta para o modelo linear da eficiência de dessorção de $\text{Co}^{+2}$ .	212
Tabela 48: Análise da variância (ANOVA) para superfície de resposta para o modelo linear da eficiência de readsorção de $\text{Co}^{+2}$ .	213
Tabela 49: Análise da variância (ANOVA) para superfície de resposta para o modelo linear da eficiência de dessorção de $\text{Ni}^{+2}$ .	214
Tabela 50: Análise da variância (ANOVA) para superfície de resposta para o modelo linear da eficiência de readsorção de $\text{Ni}^{+2}$ .	215

## LISTA DE SIGLAS E ABREVEATURAS

BC: Bagaço de cana-de-açúcar

AS: Anidrido Succínico

AF: Anidrido Ftálico

AT: Anidrido Trimelítico

BFS: Bagaço de cana modificado com os anidridos ftálico e succínico

GM: Ganho de massa (%)

$n_{\text{COOH}}$ : Quantidade de funções ácido carboxílico (mmol/g)

AGU: Unidade de  $\beta$ -D-anidroglicopiranoose

pH: Potencial hidrogeniônico

pH<sub>PCZ</sub>: pH do ponto de carga zero

FTIR: Espectroscopia na região do infravermelho com transformata de Fourier

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

TGA: Análise termogravimétrica

EDX: Espectrometria de energia dispersiva de raios-X

RMN: Ressonância Magnética Nuclear

DRX: Difração de raios-X

CHN: Análise elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio

FAAS: Espectroscopia de absorção atômica de chama

$T$ : Temperatura (°C)

$t$ : Tempo (min)

$\chi_{\text{AS}}$ : Fração molar de anidrido succínico

AO: auramina-O

ST: safranina-T

$q_{\text{e,exp}}$ : Capacidade de adsorção obtida experimentalmente

$Q_{\text{max,est}}$ : Capacidade máxima de adsorção calculada pelo modelo

$t_{\text{e}}$ : Tempo de equilíbrio

$C_e$ : Concentração de uma espécie no equilíbrio

$\theta$ : Relação entre  $q_e$  e  $Q_{max}$ , representa o recobrimento da superfície do adsorvente por uma espécie.

ITC: Calorimetria de titulação isotérmica (*Isothermal titration calorimetry*)

R-P: Modelo isotérmico de adsorção proposto por Redlich e Peterson.

D-R: Modelo isotérmico de adsorção proposto por Dubinin e Radushkevich.

GFQO: Grupo de Físico-Química Orgânica da Universidade Federal de Ouro Preto.

# 1 INTRODUÇÃO

Atualmente os materiais lignocelulósicos têm recebido bastante atenção no que diz respeito à sua utilização como suportes sólidos para a adsorção de poluentes químicos como os metais pesados e corantes têxteis, principalmente devido ao seu baixo custo e por serem uma alternativa promissora no tratamento de efluentes industriais.<sup>1,2</sup>

Dentre as várias matrizes lignocelulósicas existentes, o bagaço de cana-de-açúcar merece destaque na investigação de suas propriedades e utilização como material adsorvente. Além disso, o cenário agrícola brasileiro corrobora para esta investigação, visto que o Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar<sup>3-5</sup> e tem sua produção impulsionada devido ao crescente aumento na demanda de combustíveis como o etanol.<sup>6</sup>

O bagaço de cana é composto por cerca de 40 a 45% de celulose, 27 a 30% de hemiceluloses, 20 a 23% de lignina e 3 a 8% de extrativos.<sup>3,7</sup> Estas macromoléculas possuem grupamentos hidroxilas primárias e secundárias e hidroxilas fenólicas em suas estruturas moleculares que podem ser quimicamente modificados. Desta forma, a modificação química irá permitir que novos grupamentos sejam inseridos na superfície da matriz lignocelulósica, tornando-a funcionalizada e melhorando suas propriedades para servir como adsorvente, por exemplo.<sup>1,2,7</sup> Vários trabalhos provam que por meio de algumas reações químicas como, por exemplo, as reações de esterificação usando anidrido cíclico de ácido carboxílico, as quais introduzem funções ácido carboxílico na superfície do material, pode-se produzir materiais que têm afinidade por cátions metálicos e por corantes têxteis, sendo eles uma alternativa para o tratamento de efluentes industriais.<sup>1-3,8</sup>

Neste contexto, a adsorção surge como uma alternativa econômica para substituir e/ou complementar os métodos tradicionais de tratamento de efluentes, porque é uma técnica que apresenta as seguintes vantagens: capacidade de tratar uma ampla variedade de poluentes, seletividade (dependendo do adsorvente)<sup>9</sup>, possibilidade de regeneração do adsorvente e sua reutilização, flexibilidade na operação, dentre outras.<sup>10</sup> Alguns métodos tradicionais de tratamento de efluentes, como a troca iônica, precipitação química, filtração por membrana (ultra- e nanofiltração), osmose reversa, evaporação e extração com solvente<sup>9</sup> apresentam custo mais elevado e ineficácia quando a concentração dos metais e corantes no efluente é relativamente baixa, além de alguns métodos gerarem uma grande quantidade de resíduos.<sup>6,10,</sup>

11

Além do mencionado anteriormente, vale ressaltar que a contaminação dos recursos hídricos tem sido um dos grandes problemas enfrentados pela sociedade moderna e aliado a

isso, tem-se a escassez de água que faz com que a economia desta nos processos produtivos também venha ganhando atenção diferenciada devido ao valor agregado que tem sido atribuído a este bem natural.<sup>12</sup> Portanto, é de fundamental importância ambiental a remoção dos metais pesados e corantes têxteis dos corpos d'água, pois a poluição hídrica por tais agentes provoca sérios riscos à saúde e desequilíbrios ambientais.<sup>7, 13</sup>

Os metais pesados representam uma séria problemática ambiental, pois são elementos tóxicos, persistentes e bioacumulativos.<sup>3</sup> Por outro lado, existe a questão da poluição causada pelos corantes, que além de caracterizar um problema estético, gera uma preocupação ambiental que gira em torno da barreira à penetração da luz solar na água que estes compostos conferem, o que interfere no crescimento de bactérias, limitando-as a níveis insuficientes para degradar biologicamente a matéria orgânica presente nos corpos d'água. Além disso, a presença de corantes na água pode causar efeitos agudos e/ou crônicos sobre os organismos expostos dependendo do tempo de exposição e da concentração de corante.<sup>14</sup>

Devido à todos os inconvenientes e prejuízos causados pela presença dos metais pesados e dos corantes têxteis nos corpos d'água, fica evidente que a remoção destes contaminantes dosefluentes industriais é de extrema importância para o meio ambiente, assim como para o desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento de efluentes.<sup>14</sup>

O presente trabalho pretende utilizar o bagaço de cana-de-açúcar como material de partida e por meio de reações de modificação química, funcionalizar sua superfície, produzindo desta maneira, um novo material adsorvente que tenha a propriedade de remover metais pesados e corantes têxteis, usando o processo de adsorção, inicialmente de soluções aquosas sinteticamente contaminadas e, posteriormente podem surgir estudos que avaliem a possibilidade de aplicá-lo a um efluente real. Os anidridos ftálico e succínico foram os agentes de modificação e a piridina a base e solvente da reação. A reação foi do tipo *one pot*, o que significa que todos os reagentes foram acondicionados em um único recipiente reacional em uma etapa única. Com a finalidade de obter um melhor conhecimento da síntese, fez-se uso de um planejamento fatorial completo  $2^3$  para avaliar quais variáveis independentes ( $T$ ,  $t$  e  $\chi_{AS}$ ) foram significativas para as repostas (capacidades de adsorção). Portanto, a principal motivação para o desenvolvimento deste trabalho é a obtenção de materiais com novas propriedades químicas, além do estudo de sua aplicabilidade como uma alternativa na descontaminação de corpos hídricos contendo os metais pesados cobalto e níquel e os corantes têxteis auramina-O e safranina-T.

## 1.1 ESTADO DA ARTE

### 1.1.1 A biorrefinaria lignocelulósica

Atualmente têm surgido em vários países novas tecnologias baseadas em recursos renováveis e vêm-se empregando o conceito de biorrefinaria, associando-o a um novo tipo de economia verde ou também dita ambientalmente correta.<sup>15</sup>

O conceito de biorrefinaria é relativamente novo e ainda está se desenvolvendo,<sup>16</sup> mas de forma geral pode-se dizer que este termo refere-se ao uso de matérias-primas renováveis e de seus resíduos para a produção, por rota química ou biotecnológica, de uma variedade de substâncias com maior valor agregado e/ou energia.<sup>17</sup> Logo, o objetivo das mesmas é otimizar o uso de recursos e minimizar a geração de efluentes, maximizando os benefícios e o lucro.<sup>16</sup> <sup>17</sup> Portanto, existe uma grande sinergia entre o conceito de biorrefinaria e o de “química verde” no que diz respeito à redução dos impactos ambientais e minimização dos resíduos gerados.<sup>18</sup> <sup>20</sup> Uma ilustração do conceito de biorrefinaria pode ser visto na Figura 1.

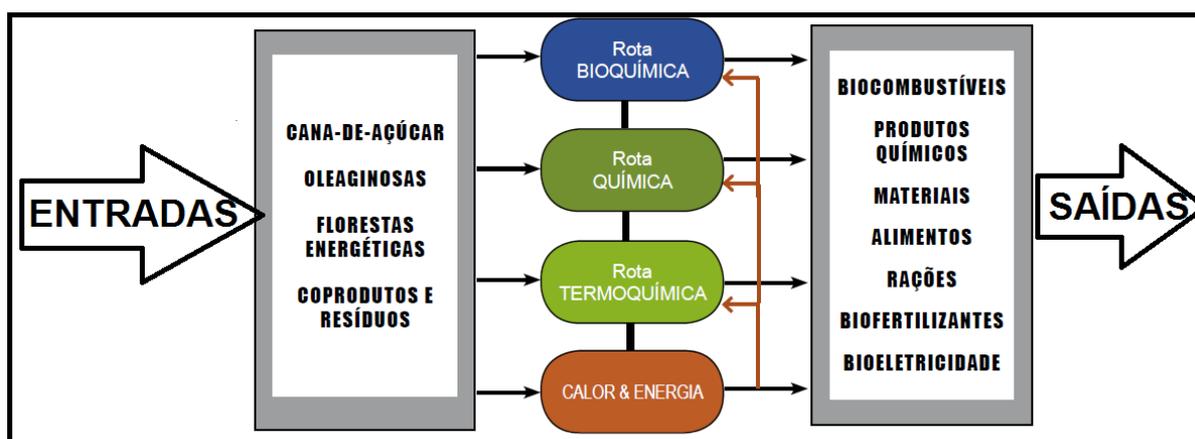


Figura 1: Plataformas componentes do conceito de biorrefinaria.

Fonte: Adaptado de Embrapa Agroenergia (2011)<sup>16</sup>.

Como alguns exemplos de biorrefinarias que já funcionam na prática, podem ser citadas as fábricas de óleo, rações e biodiesel a partir da soja e as usinas produtoras de bioetanol a partir do bagaço cana-de-açúcar.<sup>16</sup> Este último, exemplifica um tipo de biorrefinaria: a biorrefinaria lignocelulósica, cuja matéria-prima é a biomassa de composição lignocelulósica (como por exemplo, o bagaço de cana-de-açúcar) e seu objetivo principal é centrado no aproveitamento dessa biomassa, produzindo produtos de maior valor agregado, energia e insumos químicos.<sup>21</sup>

### 1.1.2 A biomassa lignocelulósica

O território brasileiro possui boas condições (grande biodiversidade, clima tropical, grande disponibilidade de água doce, grande incidência de raios solares para a realização do aproveitamento de biomassa, como por exemplo, o bagaço de cana-de-açúcar, sendo assim, a indústria canavieira recebe grande destaque.<sup>22</sup>

Existem diversos tipos de biomassa e, dentre elas, encontra-se a biomassa vegetal, também chamada de lignocelulósica. De maneira geral, segundo Eichler *et al.* (2015)<sup>23</sup>, entende-se por biomassa lignocelulósica “como um recurso natural renovável de produção energética e que pode ser processada para fornecer formas bioenergéticas mais elaboradas e adequadas para o uso final”. Os materiais lignocelulósicos, cuja estrutura encontra-se ilustrada na Figura 2, são formados por estruturas fibrosas, cuja composição engloba três famílias de compostos químicos: hemiceluloses e celulose, que constituem cerca de 70% da massa em base seca, entremeados por uma terceira macromolécula formada por unidades fenólicas, a lignina, os quais se encontram unidos por ligações covalentes e interações intermoleculares do tipo ligações de hidrogênio.<sup>22,24</sup> Além destes três componentes majoritários, existem também outros constituintes que estão presentes em menor proporção tais como cinzas, extrativos e proteínas. O percentual destes componentes varia de acordo com o tipo de biomassa e de tecido, a idade da planta e as condições de crescimento.<sup>23, 25</sup>

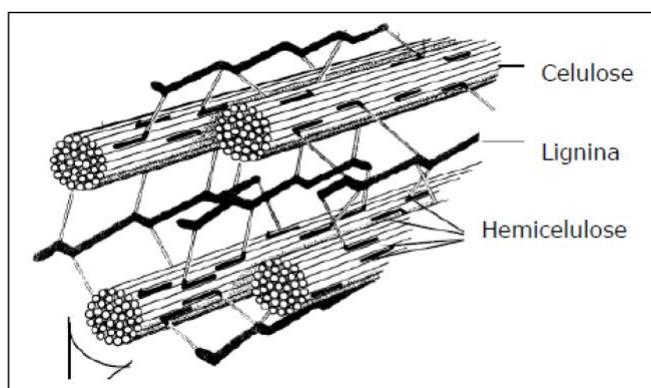


Figura 2: Estrutura das fibras do material lignocelulósico.

Fonte: Shleser (1994)<sup>26</sup> *apud* Santos (2011)<sup>22</sup>.

Como discutido anteriormente a composição em massa dos materiais lignocelulósicos varia de material para material, mas é aproximadamente 40% de celulose, 25% de hemiceluloses e 20% de lignina, sendo o restante compostos minoritários. Exemplos da composição química de alguns materiais lignocelulósicos podem ser vistos na Tabela 1.

Tabela 1: Composição química de alguns materiais lignocelulósicos.

<b>Material lignocelulósico</b>	<b>Celulose (%)</b>	<b>Hemiceluloses (%)</b>	<b>Lignina (%)</b>
<i>Farelo de cevada<sup>a</sup></i>	23,0	32,7	24,4
<i>Sabugo de milho<sup>a</sup></i>	31,7	34,7	20,3
<i>Folhas de milho<sup>a</sup></i>	37,6	34,5	12,6
<i>Bagaço de cana<sup>b</sup></i>	42,2	27,6	21,6
<i>Palha de arroz<sup>a</sup></i>	43,5	22,0	17,2
<i>Palha de trigo<sup>a</sup></i>	33,8	31,8	20,1
<i>Palha de sorgo<sup>a</sup></i>	34,0	44,0	20,0
<i>Casca de aveia<sup>a</sup></i>	30,5	28,6	23,1

Fonte: Adaptada de Santos (2011)<sup>22, a</sup>, Rocha *et al* (2015)<sup>27, b</sup>.

Esses três componentes majoritários presentes nos materiais lignocelulósicos serão apresentados com maior riqueza de detalhes nas seções subsequentes.

### 1.1.2.1 Celulose

A celulose é o polímero natural mais abundante e disponível no planeta Terra. É um homopolímero sindiotático linear formado por unidades de  $\beta$ -D-anidroglicopiranosose (AGU), do inglês *anhydroglucopyranose units*, que unidas por ligações glicosídicas  $\beta(1\rightarrow4)$  formam o dímero celobiose que é a unidade que se repete, acrescido das duas extremidades da molécula. Cada AGU possui em seus carbonos 2, 3 e 6 grupos hidroxilas (secundárias em C-2 e C-3 e primária em C-6) que são capazes de realizar reações típicas de álcoois primários e secundários. Já os grupamentos hidroxila presentes em ambas as extremidades da cadeia apresentam comportamento distinto onde a extremidade C-1 possui propriedades redutoras, e um grupo hidroxila livre em C-4, que possui propriedade não-redutora.<sup>28</sup> A Figura 3 ilustra a estrutura molecular da celulose.

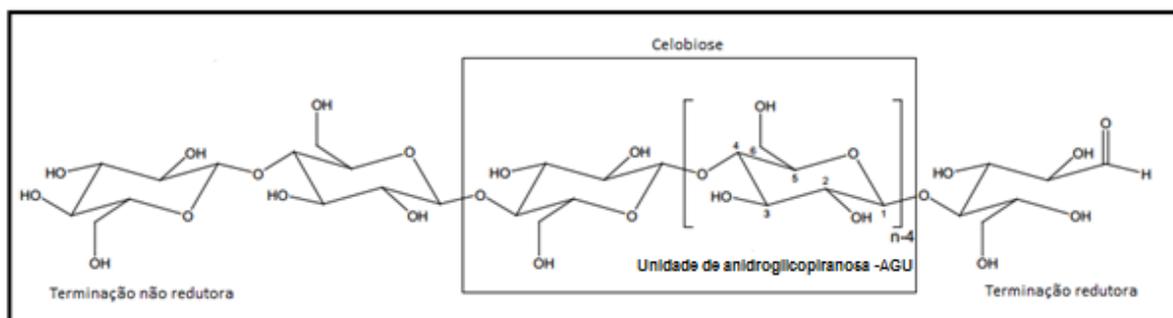


Figura 3: Estrutura molecular da celulose.

Fonte: Klemm *et. al* (2005)<sup>29</sup>.

As propriedades macroscópicas do polímero celulose são um total reflexo de sua estrutura. Os grupamentos hidroxila presentes estão envolvidos em interações inter- e intramoleculares, as quais são responsáveis pela estabilidade, rigidez, grau de cristalinidade e conferem à mesma elevada insolubilidade e resistência à ação de produtos químicos.<sup>28</sup> A celulose é insolúvel na maioria dos solventes e tem uma acessibilidade baixa a hidrólise ácida e enzimática, porém, ambas podem degradar a celulose. A velocidade e a extensão dependem do tipo de processo, isto é, da concentração de ácido e da temperatura, e no caso enzimático, da carga de enzimas e do tipo de coquetel enzimático.<sup>30</sup> O grau de cristalinidade da celulose é dependente do pré-tratamento e da origem da amostra.<sup>10</sup> A estrutura da celulose, tem uma influência bastante notável no curso das reações químicas deste polímero<sup>28</sup> visto que, os grupos hidroxilas das regiões amorfas são mais acessíveis devido à ausência ou menor intensidade das interações do tipo ligação de hidrogênio entre as cadeias de celulose, e desta forma, facilitam a ocorrência de reações. Por outro lado, os grupamentos hidroxilas presentes nas regiões cristalinas estão em um ambiente mais compacto, onde a acessibilidade é dificultada, resultando em uma reatividade menor, devido à maior intensidade das ligações de hidrogênio entre os grupamentos hidroxila os quais ficam menos susceptíveis à reação.<sup>10, 28, 29</sup>

### 1.1.2.2 Hemiceluloses

As hemiceluloses, compostas majoritariamente de xilanas no caso do bagaço de cana-de-açúcar, ocorrem em associação com a celulose e lignina, contribuindo para a rigidez estrutural do material lignocelulósico. Estão presentes somente em regiões amorfas<sup>22</sup> e é um polissacarídeo mais propenso à hidrólise.<sup>21, 31</sup>

Ao contrário da celulose, as hemiceluloses possuem uma composição heterogênea, e, portanto, são formadas por vários tipos de açúcares, sendo consideradas heteropolímeros, ou seja, são constituídas por uma mistura de polissacarídeos poliméricos de baixa massa molar. Enquanto a celulose, contém somente a  $\beta$ -D-glicose como unidade fundamental, nas

hemiceluloses podem aparecer em proporções variadas, as seguintes unidades de açúcar: pentoses ( $\beta$ -D-xilose e  $\alpha$ -L-arabinose), hexoses ( $\beta$ -D-manose,  $\beta$ -D-glicose e  $\alpha$ -D-galactose) e/ou ácidos urônicos (ácido  $\beta$ -D-glucourônico, ácido  $\alpha$ -D-4-O-metilglucourônico e ácido  $\beta$ -D-galacturônico),<sup>32</sup> ilustrados na Figura 4.

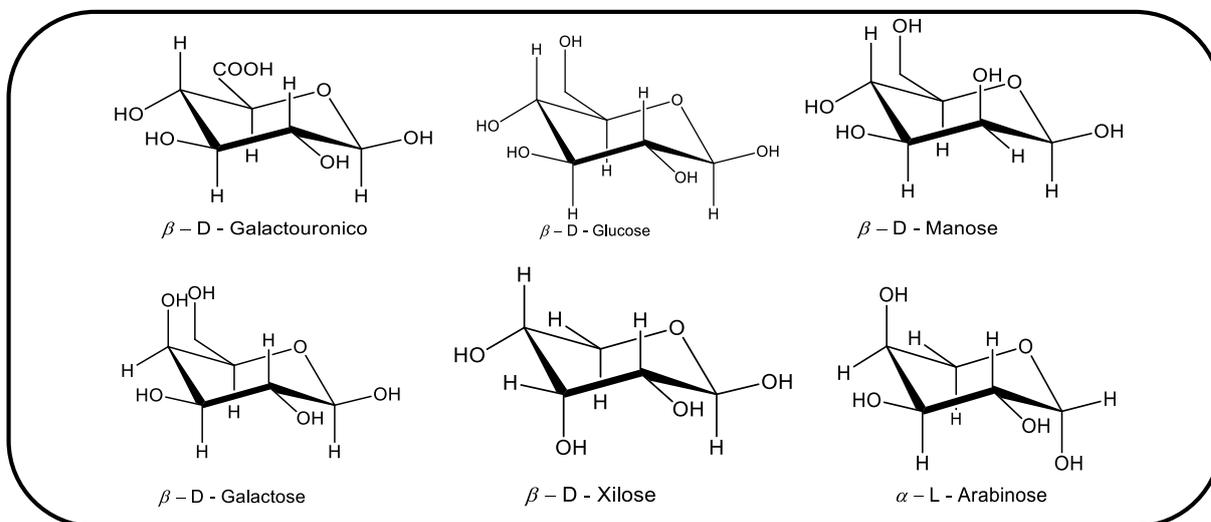


Figura 4: Açúcares que compõem as hemiceluloses.

### 1.1.2.3 Lignina

Ao contrário da celulose, a lignina apresenta uma estrutura molecular complexa e variável que depende da espécie vegetal, localização, idade da planta e estação do ano.<sup>22, 32</sup> A lignina é uma macromolécula de compostos aromáticos<sup>30</sup>, amorfa e ramificada, existente nos vegetais lenhosos e gramíneas que é imersa na matriz lignocelulósica como o último componente estrutural a ser adicionado pela planta. Ela é formada por uma estrutura tridimensional complexa que dá às plantas uma maior resistência mecânica além de ser a maior fonte de compostos aromáticos de natureza fenólica. É um composto muito resistente à degradação química e enzimática.<sup>22, 32, 33</sup>

A lignina é constituída por vários éteres de arila, irregularmente conectados. A sua estrutura é fundamentada nos três diferentes precursores ilustrados na Figura 5, que conduzem a formação dos seguintes grupos na lignina que dependem do grau de metoxilação: guaiacila (4-hidroxi-3-metoxifenila, unidade G), siringila (4-hidroxi-3,5-dimetoxifenila, unidade S) e *p*-hidroxifenila (4-hidroxifenila, unidade H), ilustrados na Figura 6.<sup>21, 22, 32</sup>

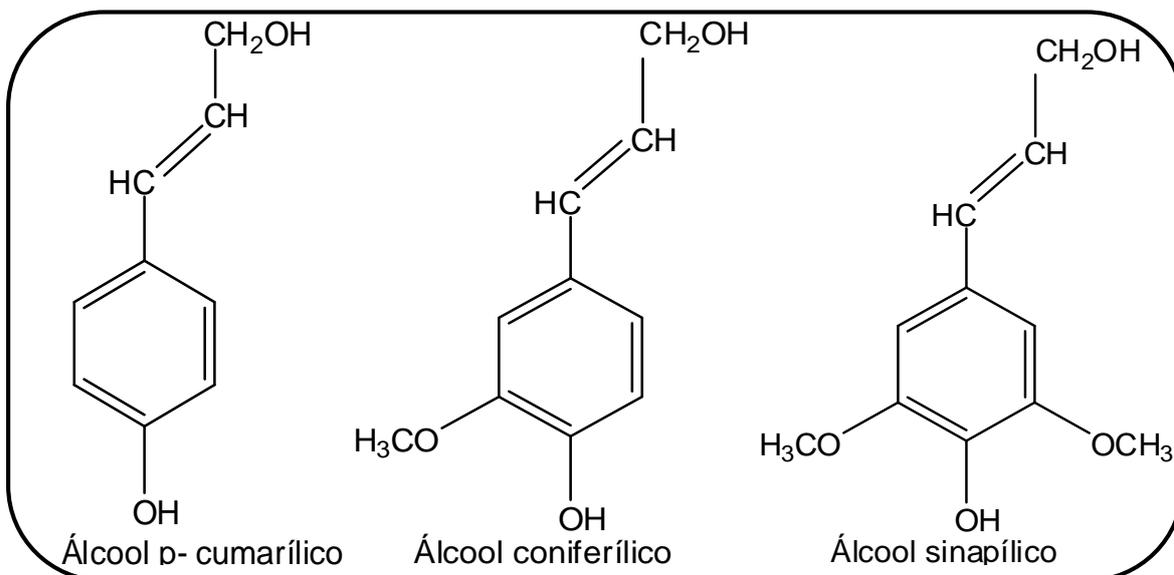


Figura 5: Unidades precursoras da lignina.

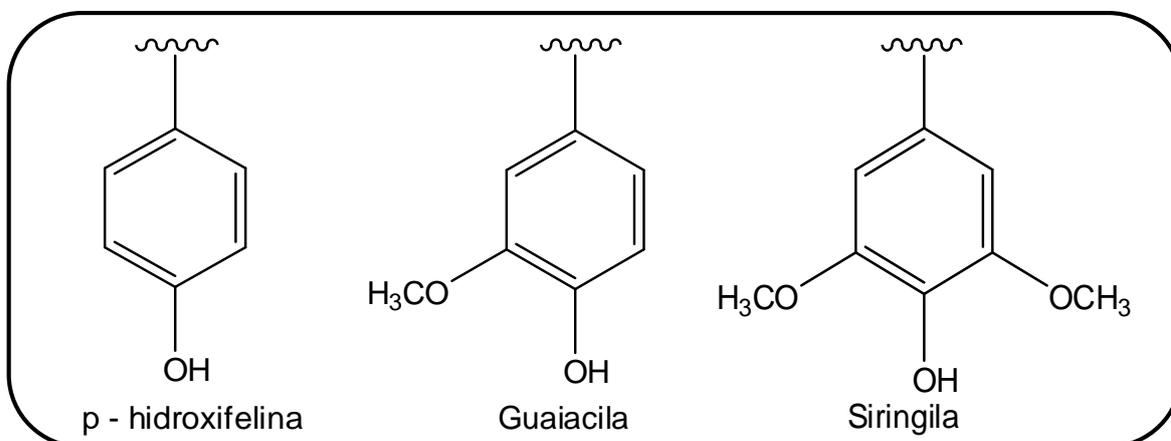


Figura 6: Principais núcleos aromáticos encontrados na lignina.

A biossíntese da lignina e a relação entre as três unidades se modifica de acordo com a região onde a planta se desenvolveu, espécie, parte (tronco, galhos, folhas e etc) e idade da planta.<sup>22, 32</sup> A estrutura macromolecular da lignina não pode ser descrita como uma simples combinação de unidades monoméricas ou de ligações químicas como nos casos da celulose e hemiceluloses, descritas anteriormente. Portanto, pode-se afirmar que ainda não se definiu uma estrutura concreta para a lignina devido a sua variabilidade e complexidade, e que a mesma ainda está sendo estudada nos dias atuais. Todavia, Nimz propôs em 1974 um modelo estrutural para a lignina presente na madeira de faia embasado em técnicas espectroscópicas de identificação de compostos orgânicos como UV, FTIR, RMN,<sup>21, 34</sup> que pode ser visto na Figura 7.

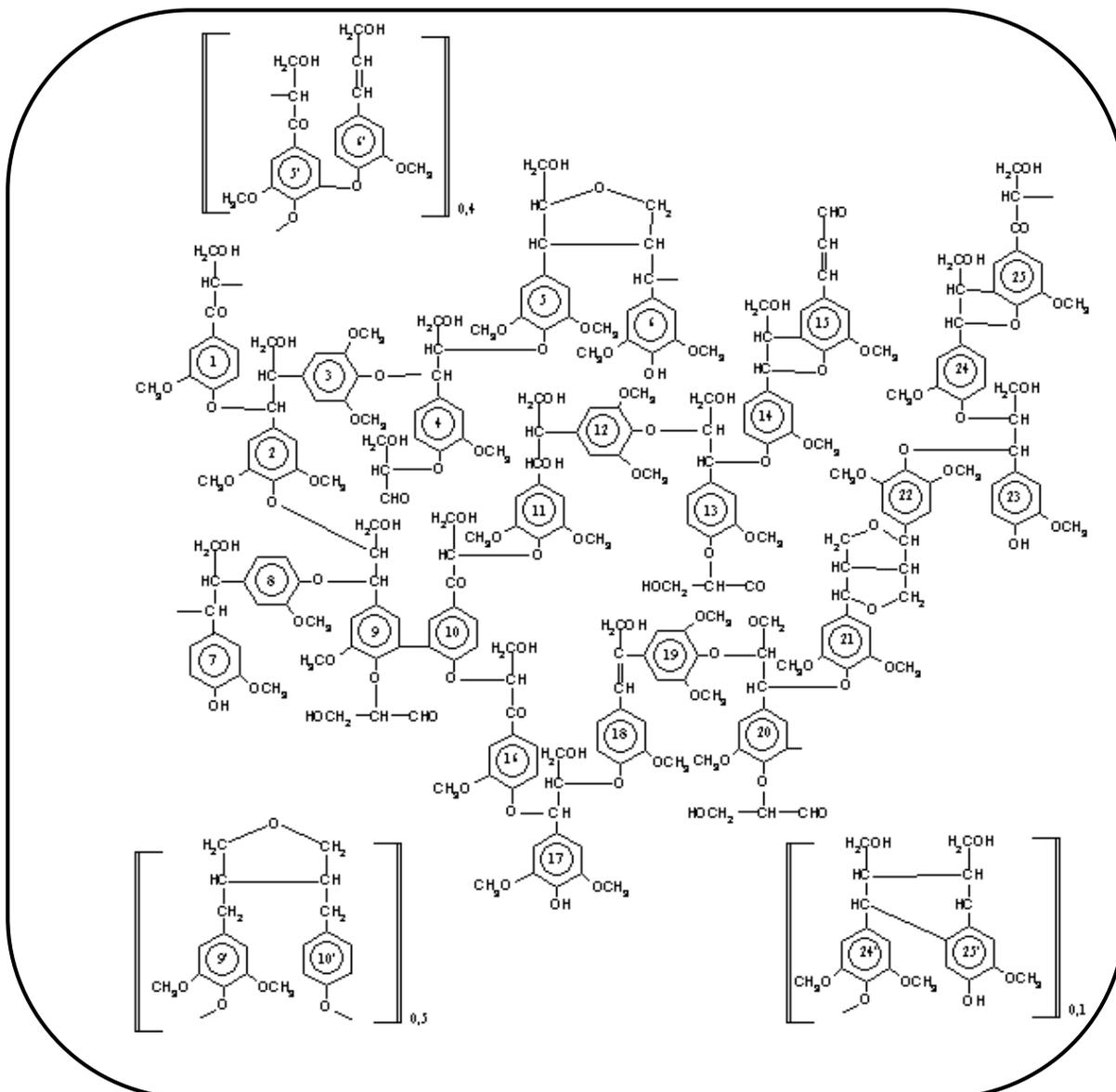


Figura 7: Estrutura da lignina de faia proposta por Nimz em 1974.

Fonte: Fengel e Wegener (1984)<sup>35</sup>.

#### 1.1.2.4 O bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente de metais e corantes

A cana-de-açúcar, *Saccharum officinarum*, é uma gramínea que constitui um importante alimento e fonte de bioenergia, além de ser um componente significativo da economia de muitos países em regiões tropicais e subtropicais.<sup>21, 36</sup>

Na agricultura brasileira, o cultivo da cana-de-açúcar tem grande destaque<sup>22</sup> devido à crescente produção de açúcar e etanol de primeira geração (etanol 1G) e tem como consequência a geração de subprodutos de valor econômico. Dentre estes destaca-se o bagaço de cana-de-açúcar, o qual tem sido objeto de grande interesse para estudo de sua composição e consequente utilização.<sup>37</sup>

O bagaço de cana-de-açúcar é um subproduto fibroso resultante da moagem para extração do caldo da cana-de-açúcar e é o maior resíduo da agroindústria brasileira. De cada tonelada de cana moída obtêm-se cerca de 250-300 kg de bagaço de cana contendo 50% de umidade, ou seja, aproximadamente 30% do que entra no processo produtivo torna-se resíduo que precisa ser destinado e/ou reaproveitado, pois tal subproduto constitui um problema para a indústria em relação à sua estocagem além de ocasionar um problema ambiental e de saúde.<sup>38</sup>

Após a extração da sacarose e outros nutrientes, o bagaço de cana ainda contém muita matéria orgânica, sendo uma possível fonte de energia e de outros produtos de química fina. Sendo assim, grande parte do bagaço de cana é utilizado como combustível para as caldeiras das próprias usinas, em substituição à lenha ou óleo combustível. Ainda assim, sobra um excedente equivalente a 20-30% do total gerado, e por ser um material fibroso e com um baixo valor nutritivo é pouco utilizado pelos ruminantes quando *in-natura*, mas pode ser destinado à outras aplicações como produção de etanol de segunda geração (etanol 2G), papel e celulose, etc.<sup>21, 38</sup>

Como enfatizado e detalhado anteriormente, o bagaço de cana é um material lignocelulósico e, portanto, rico em polissacarídeos, como a celulose e as hemiceluloses, comumente encontradas nas paredes celulares das células vegetais e a lignina, encontrada em maior quantidade na lamela média. Esses compostos são considerados majoritários, pois compõem mais de 75% da biomassa vegetal e conferem resistência mecânica à planta, sendo o restante da biomassa composta por substâncias como proteínas, extrativos orgânicos (taninos, flavonoides, terpenos e etc) e sais minerais.

Devido ao seu baixo custo e sua elevada abundância em território brasileiro, o bagaço de cana é um resíduo agroindustrial que deve ser reaproveitado.<sup>39</sup> O bagaço *in natura* já possui capacidade de adsorver corantes e metais<sup>40, 41</sup>, porém, a modificação química agrega valor a este resíduo, permitindo melhorar expressivamente a sua capacidade adsortiva. Outros trabalhos de modificação química de bagaço de cana-de-açúcar podem ser encontrados na literatura<sup>1-3, 6, 7, 13</sup> e corroboram com a ideia central de que é totalmente factível a transformação desta biomassa em um produto de maior valor agregado e com uma excelente aplicabilidade ambiental.<sup>8</sup> A Tabela 2 apresenta uma compilação de alguns estudos encontrados na literatura que utilizaram o bagaço de cana *in natura* ou modificado para remover corantes e metais de soluções aquosas.

Tabela 2: Alguns estudos de adsorção de metais e corantes empregando o bagaço de cana-de-açúcar *in natura* ou modificado como adsorvente de metais e corantes.

Matriz	Agente de modificação	Adsorvato	$q_e$ (mmol/g)	pH	Referência
Bagaço de cana-de-açúcar	Anidrido trimelítico (AT)	Co <sup>+2</sup> ; Cu <sup>+2</sup> ; Ni <sup>+2</sup>	0,950; 1,121; 1,295	5,75; 5,5; 5,75	3
	Anidrido ftálico (AF)		0,462; 0,845; 0,701		42
	Anidrido succínico (AS)	Co <sup>+2</sup> ; Cr <sup>+3</sup>	1,920; 1,190	6,4; 5,9	1
	Dianidrido piromelítico, FeCl <sub>2</sub> /FeSO <sub>4</sub>	Pb <sup>+2</sup> ; Cd <sup>+2</sup>	1,200; 1,100	5,0	43
	NaOH / HCl	Hg <sup>+</sup>	0,180	4,0	44
	<i>In natura</i>		0,108		
	Acido cítrico	Cu <sup>+2</sup>	0,187	5,0	41
	NaOH		0,496		
	NaOH/ácido cítrico		0,392		
			Zn <sup>+2</sup>	1,610 <sup>a</sup> 0,695 <sup>b</sup>	6,3
	Dianidrido do EDTA	Cu <sup>+2</sup>	0,884	3,0	7
			1,049	5,3	

	AS		1,794; 1,744; 0,912		
Bagaço de cana-de-açúcar	AS/etilenodiamina	Cu <sup>+2</sup> ; Cd <sup>+2</sup> e Pb <sup>+2</sup>	2,187; 1,459; 0,912	5,5-6,0; 6,5-7,5; 5,0-6,0	13
	AS/tetraetilenotetramina		2,093; 2,784; 1,511		
Bagaço de cana-de-açúcar mercerizado <sup>c</sup>	Dianidrido do EDTA	Cu <sup>+2</sup>	0,932	3,0	7
			1,210	5,3	
Bagaço de cana-de-açúcar mercerizado duas vezes	Dianidrido do EDTA	Cu <sup>+2</sup> , Cd <sup>+2</sup> e Pb <sup>+2</sup>	1,116; 0,925; 1,149	3,0	7
			1,457; 1,325; 1,607	5,3	
	AS		2,914; 2,281; 2,413		6
	Ácido de Meldrum	Violeta cristal	1,858	7,0	2
Bagaço de cana-de-açúcar		Azul de metileno	0,712		
	Dianidrido do EDTA	Violeta de genciana	0,880	8,0	46

	Azul de metileno	1,683		
Anidrido succínico			8,0	47
	Violeta de genciana	3,418		
Ácido fosfórico	Vermelho metileno	0,041	7,0	48
Dianidrido do EDTA		0,415		
	Azul de metileno		8,0	49
<i>In natura</i>		0,126		
	Rodamina B	0,148		
<i>In natura</i>			5,0 – 10,0	50
	Azul de metileno	0,108		
<i>In natura</i>	Vermelho do congo	0,055	5,0 -10,0	40

---

<sup>a</sup> Zn<sup>+2</sup> advindo de uma solução sinteticamente contaminada; <sup>b</sup> Zn<sup>+2</sup> advindo de um efluente real; <sup>c</sup> Bagaço de cana mercerizado é um bagaço previamente tratado com uma solução de NaOH 20%(m/v)

#### 1.1.2.4.1 Importância da modificação do bagaço de cana com um e dois tipos de anidrido cíclico de ácido carboxílico

Trabalhos de modificação química de materiais com mais de um agente de modificação vêm atualmente ganhando destaque, como exemplo, tem-se o trabalho de Almeida et al. (2016)<sup>51</sup> que modificaram a superfície da quitosana produzindo um novo adsorvente que foi sintetizado por quaternização do grupo amino da quitosana seguido de esterificação dos grupos hidroxila com dianidrido do EDTA (EDTAD), o qual proporcionou características catiônicas e aniônicas ao material e propiciou a inserção de funções amina quaternária e funções ácido carboxílico, permitindo a remoção por adsorção de cátions metálicos como  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  e  $\text{Cu}^{+2}$  e oxiânions de  $\text{Cr}^{+6}$  de soluções aquosas sinteticamente contaminadas.<sup>51</sup>

Os ésteres de celulose heterossustituídos misturados (*mixed cellulose esters*) também vêm sendo estudados e são particularmente de interesse em vários campos, pois a combinação de dois ou mais tipos de grupos acila inseridos na mesma matriz celulósica confere propriedades adicionais em comparação com os ésteres de celulose homossustituídos. Como exemplo, tem-se os acetatos de celulose que são polímeros com propriedades plastificantes para processamento por moldagem térmica, enquanto que o acetato propionato de celulose e o acetato butirato de celulose são materiais termoplásticos por si mesmos.<sup>52</sup> Também já foi demonstrado que ésteres de celulose misturados contendo grupos acetila e acila apresentam melhores propriedades mecânicas que os ésteres de celulose simples.<sup>53</sup> Segundo Vaca-Garcia et al (2001), todas estas características dependem não apenas da natureza dos agentes substituintes, mas também no grau individual de substituição.<sup>52</sup>

Como a celulose é o componente majoritário do bagaço de cana-de-açúcar<sup>27</sup> e essa seria, portanto, a parte majoritariamente modificada, o raciocínio empregado para os *mixed cellulose esters* pode ser usado para o bagaço de cana também. Sendo assim, no presente trabalho o bagaço de cana-de-açúcar foi modificado usando dois anidridos cíclicos de ácido carboxílico, o anidrido succínico e o anidrido ftálico. Desta forma, sabe-se que as funções inseridas provenientes de ambos os agentes modificadores são funções ácido carboxílico, mas o que vai influenciar nas propriedades quelantes do material sintetizado será o valor de  $\text{pK}_a$  de cada função ácida liberada na esterificação, fazendo com que cada hidrogênio ácido seja ionizado em um determinado valor de pH. Sendo assim, o diferencial desse trabalho de modificação química está no que concerne ao efeito eletrônico de cada um dos grupos ligantes inseridos na matriz do bagaço de cana, os quais podem permitir que o processo adsorptivo de espécies catiônicas ocorra em uma faixa de pH mais ampla. Como no caso desse trabalho, o intuito é a produção de um novo material adsorvente, não está se avaliando as propriedades físicas, como

avaliaram Vaca-Garcia et al. (1998)<sup>53</sup>, mas sim sua aplicabilidade ambiental, não descartando a possibilidade de investigações de tais propriedades em trabalhos futuros. Além disso, o anidrido succínico possui cadeia alifática, o que permite liberdade conformacional à molécula e o anidrido ftálico possui um anel aromático que o faz perder liberdade conformacional. Desta forma, a hipótese lançada é que a inserção de dois anidridos na matriz produz um material mais seletivo com possibilidade de formar mais complexos com íons metálicos devido à liberdade conformacional do anidrido succínico, e, a presença do anel aromático no anidrido ftálico permitiria a adsorção de espécies como os corantes não só por meio de atrações eletrostáticas, mas também por meio de interações  $\pi$ - $\pi$  entre os anéis.

### 1.1.3 Metais pesados

Como conceito literal do termo metal pesado, tem-se uma definição que leva em consideração a elevada densidade desses compostos, ou seja, elementos metálicos com massa específica elevada, massa atômica e número atômico elevados. O conceito de metal pesado também está intimamente entrelaçado a metais que estão associados a contaminações e elevada toxicidade.<sup>10, 54</sup>

Os metais pesados como Cd, Cr, Cu, Ni, As, Pb, Co e Zn estão sendo excessivamente liberados no meio ambiente devido à rápida industrialização<sup>55</sup> e atualmente estão gerando uma grande preocupação dos governos e da sociedade em nível mundial. Tais metais são muitas vezes detectados em efluentes,<sup>42</sup> que se originam a partir de atividades industriais como as de mineração, fundição, fabricação de baterias, curtumes, refino de petróleo, fabricação de tintas, pesticidas, indústria de pigmentos, impressão e indústrias de filmes e dispositivos fotográficos, dentre outras.<sup>56</sup>

Ao contrário de contaminantes orgânicos, metais pesados não são biodegradáveis e devido à sua elevada solubilidade nos ambientes aquáticos, os metais pesados podem ser absorvidos por organismos vivos. Uma vez que eles entram na cadeia alimentar, grandes concentrações de metais pesados podem acumular-se em tais organismos<sup>55</sup> e muitos íons de metais pesados são conhecidos por serem tóxicos ou carcinogênicos, causando diversas doenças e distúrbios. Por conseguinte, eles devem ser removidos do efluente antes do lançamento em corpos d'água.<sup>57</sup>

Atualmente existem vários métodos tradicionais que são empregados na remoção de metais pesados dos efluentes, como: precipitação química, troca iônica, eletroflotação, separação por membrana, osmose reversa, eletrodialise, extração por solventes, etc., que

apresentam inúmeras desvantagens como elevado custo e geração de lodo e em sua maioria são eficazes apenas para tratar efluentes contendo elevadas concentrações de metal.<sup>55, 57</sup>

Desta forma há um imenso interesse na pesquisa em métodos alternativos para a remoção de metais pesados. Dentre eles, a adsorção é reconhecida como um método eficaz e econômico para tratamento de águas residuárias contendo metais pesados. O processo de adsorção oferece flexibilidade na operação, simplicidade em seu funcionamento, compatibilidade ambiental e elevada eficiência, pois em muitos casos consegue-se produzir um efluente tratado de elevada qualidade.<sup>58</sup> A adsorção é por vezes reversível, ou seja, os adsorventes podem ser regenerados pelo processo de dessorção adequado. Além disso, a utilização de adsorventes de baixo custo como os bioadsorventes, diminui os custos da operação.<sup>55, 57</sup> A escolha dos metais  $\text{Co}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$  baseou-se nos malefícios que estes metais causam ao entrarem em contato com os organismos vivos e, portanto, no que concerne a importância de removê-los dos corpos d'água e também no valor econômico deles, como será visto nas seções subsequentes. Além disso, são metais que vêm sendo amplamente investigados quanto à sua remoção, por processo adsorptivo<sup>3, 42, 59-63</sup>, sendo passíveis de comparação com este trabalho.

### 1.1.3.1 Cobalto

O cobalto é um metal de transição, cujo símbolo é Co, possui número atômico 27 e massa molar 58,933 g/mol, de configuração eletrônica  $[\text{Ar}]3d^74s^2$ . Na natureza ocorre normalmente no estado de oxidação +2, mas pode ocorrer em outros estados de oxidação, como 0, +1, +4 e +5. São conhecidos dois isótopos naturais do cobalto: o Co-59 (99,8%) e o Co-57 (0,2%), além do isótopo radioativo Co-60.<sup>64</sup>

A ocorrência de cobalto na superfície do planeta Terra varia muito. Este elemento não existe na sua forma nativa e é encontrado em meteoritos e em alguns minerais em composição fracionada com outros metais. O cobalto é mais frequentemente encontrado sob a forma de arsenitos e sulfetos. Um importante mineral de cobalto é a cobaltita ( $\text{CoAsS}$ ), que é um sulfeto de cobalto e arsênio.<sup>65</sup>

O uso mais importante de cobalto é na fabricação de uma variedade de superligas metálicas. As suas ligas apresentam elevada resistência à corrosão e oxidação em elevadas temperaturas e são utilizadas em componentes de máquinas. O óxido de cobalto é usado em vidro para conferir cor rosa ou azul. O isótopo radioativo de Co-60 é usado em radiografia e esterilização de alimentos. Além disso, o cobalto é um elemento essencial para plantas e animais, pois faz parte da biossíntese da vitamina  $\text{B}_{12}$ , daí sua importância para os organismos

humanos, pois a vitamina B<sub>12</sub> é indispensável na formação do sangue e na manutenção do sistema nervoso. A deficiência na ingestão de alimentos que contenham cobalto pode causar o crescimento retardado, anemia e perda de apetite. Por outro lado, o excesso de cobalto acarreta problemas na glândula tireóide e dermatites.<sup>64, 65</sup>

De acordo com a seção II, artigos 14, 15, 16 da Resolução CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente) n° 357/2005, alterada pela Resolução 410/2009 e pela 430/2011, que trata da classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento e estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, o limite máximo permitido para lançamento de cobalto total é 0,05 mgCo/L para águas doces classe I e II e 0,2 mgCo/L para águas doces classe III.<sup>66</sup> Ainda segundo a Resolução CONAMA n° 357/2005 em seu capítulo I e Art. 2°, as águas doces são definidas como águas que possuem salinidade  $\leq 0,5\%$ .<sup>66</sup> No capítulo II, Art. 4° que trata da classificação das águas doces, tem-se:

“Art. 4° As águas doces são classificadas em:

I - classe especial: águas destinadas:

- a) ao abastecimento para consumo humano, com desinfecção;
- b) a preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas; e,
- c) a preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral.

II - classe 1: águas que podem ser destinadas:

- a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado;
- b) a proteção das comunidades aquáticas;
- c) a recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução CONAMA n° 274, de 2000;
- d) a irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película; e
- e) a proteção das comunidades aquáticas em terras indígenas.

III - classe 2: águas que podem ser destinadas:

- a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional;
- b) a proteção das comunidades aquáticas;
- c) a recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução CONAMA n° 274, de 2000;
- d) a irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto; e
- e) a aquicultura e a atividade de pesca.

IV - classe 3: águas que podem ser destinadas:

- a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado;
- b) a irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras;
- c) a pesca amadora;
- d) a recreação de contato secundário; e
- e) a dessedentação de animais.

V - classe 4: águas que podem ser destinadas:

- a) a navegação; e
- b) a harmonia paisagística.”<sup>66</sup>

### 1.1.3.2 Níquel

O níquel é um metal de transição, cujo símbolo é Ni, possui número atômico 28 e massa molar 58,693 g/mol, de configuração eletrônica [Ar]3d<sup>8</sup>4s<sup>2</sup>. Na natureza ocorre normalmente no estado de oxidação +2, mas pode ocorrer em outros estados de oxidação, como 0, +1, e +3.<sup>64</sup>

É o elemento localizado logo após o cobalto na tabela periódica e por estarem no mesmo período apresentam o mesmo número de camadas eletrônicas e configuração eletrônica na camada de valência similar, fazendo com que também apresentem uma certa similaridade química.

A ocorrência de níquel está claramente relacionada com rochas magmáticas, bem como rochas sedimentares. Entre os ligantes inorgânicos que combinam-se com níquel para a formação de compostos inorgânicos, podem-se citar os halogênios, sulfatos, fosfatos, carbonatos, e para a formação de compostos orgânicos, tem-se o oxigênio, nitrogênio e enxofre.<sup>65</sup>

As aplicações mais importantes de níquel metálico envolvem a sua utilização em numerosas ligas. Essas ligas são utilizadas para construir uma variedade de equipamentos, vasos de reação, peças de encanamento, de mísseis e componentes aeroespaciais. Anodos de níquel são utilizados para revestimento de muitos metais para melhorar a sua resistência à corrosão. Metais banhados a níquel são usados em vários equipamentos, peças de máquinas, chapas de impressão, e em muitos outros itens simples como tesouras, chaves, grampos, pinos e peças decorativas. Outro grande uso industrial do níquel está em reações que empregam catálise.<sup>64</sup>

A ingestão de níquel em níveis superiores a seu nível crítico pode trazer problemas pulmonares graves e problemas renais, desconforto gastrointestinal, fibrose pulmonar e dermatite. Além de ser um possível carcinógeno humano.<sup>64, 65</sup>

De acordo com a seção II, artigo 16 da Resolução CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente) n°430/2011 que trata das condições e padrões de lançamento de efluentes, o limite máximo permitido para lançamento de níquel total é 2,0 mgNi/L<sup>67</sup> e, de acordo com a Portaria do Ministério da Saúde n° 2914, de 12 de dezembro de 2011 que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, que contém em seu anexo VII uma tabela de padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde, dentre as quais se encontra o níquel com um valor máximo permitido de 0,07 mgNi/L.<sup>68</sup>

#### **1.1.4 Corantes têxteis**

Um corante orgânico é uma substância colorida usada para conferir cor permanente a outras substâncias. Sua forma de fixar-se nas fibras é realizada em solução aquosa por meio do estabelecimento de quatro tipos de interações: interações eletrostáticas, ligações intermoleculares de hidrogênio, interações de van der Waals e ligações covalentes.<sup>69</sup> Existem

dois componentes principais na estrutura molecular do corante usado no tingimento têxtil: o grupo cromóforo e a estrutura responsável pela fixação à fibra.<sup>12</sup>

#### 1.1.4.1 Classificação dos corantes

Os corantes podem ser classificados de três maneiras: pelo tipo de fibra aos quais são melhor aplicados, como corantes para náilon, algodão, poliéster, dentre outras<sup>70</sup>, segundo sua estrutura química, ou seja, de acordo com os grupamentos químicos presentes, sendo estes: azo, antraquinona, indigóides, nitro, dentre outros e segundo à forma de sua fixação na fibra têxtil.  
39, 69

Os corantes azo (Figura 8) caracterizam-se por possuírem em sua estrutura o grupo – N=N– ligados a sistemas aromáticos e representam a grande maioria dos corantes usados nas indústrias têxteis (cerca de 60%).<sup>70</sup>

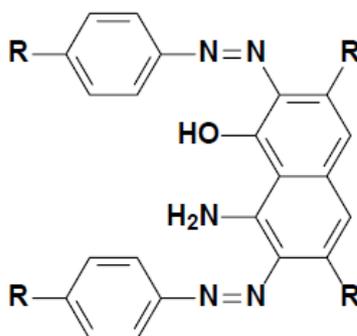


Figura 8: Estrutura química característica de um azo corante.

Os corantes indigóides originaram-se na Índia antiga, onde eram produzidos por meio da extração direta das plantas *Indigofera spp.* e *Isatis tinctoria*.<sup>71</sup> Na Figura 9 é apresentada a estrutura do índigo blue, usado no tingimento de jeans.<sup>39</sup>

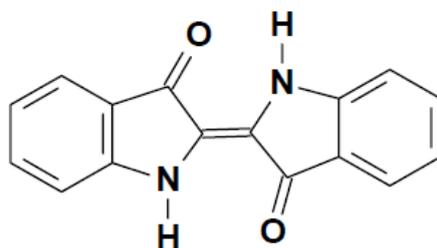


Figura 9: Estrutura química do corante Índigo blue.

A outra classificação é segundo à forma de sua fixação na fibra têxtil, como segue:

**Corantes Reativos** – Contém um grupo eletrofílico (reativo) que forma uma ligação covalente com os grupamentos hidroxila, amino e tiol presentes nas estruturas das fibras. Características: elevada solubilidade em água e estabilidade na cor do tecido tingido.<sup>69</sup>

**Corantes Diretos** – A interação entre corante e fibra ocorre por meio de interações de van der Waals. Características: solúveis em água, classe constituída principalmente por corantes que contém mais de um grupo azo em sua estrutura.<sup>69</sup>

**Corantes Azóicos** – São sintetizados sobre a fibra durante o tingimento. Para tal a fibra é impregnada por um agente de acoplamento que é solúvel em água e com afinidade pelas fibras de celulose. Ao se adicionar um sal de diazônio ( $R-N^+ \equiv N$ ), esse reage com o agente de acoplamento produzindo o corante que é insolúvel no meio aquoso. Características: coloridos e insolúveis em água.<sup>69</sup>

**Corantes Ácidos** – O corante se liga à fibra por meio de troca iônica. Tal troca envolve o par de elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras protéicas. Características: são corantes aniônicos, possuem de um a três grupos sulfônicos, solúveis em água, ampla faixa de coloração e grau de fixação.<sup>69</sup>

**Corantes Básicos ou catiônicos:** São sais catiônicos derivados de amina que se ligam nas fibras proteicas por meio de interação eletrostática entre sua carga positiva e as cargas negativas presentes na superfície das fibras. Características: solúveis em água, alto brilho, cor intensa, tingimento fraco.<sup>39</sup>

**Corantes à Cuba** – São corantes que quando aplicados são basicamente insolúveis em água. Durante o tingimento em solução básica são reduzidos com ditonito de sódio e transformam-se em compostos solúveis em meio aquoso. Posteriormente, o corante é oxidado e sua forma original se regenera sobre a fibra. Características: muito aplicado no tingimento de algodão, possui excelentes propriedades de fixação, porém elevado custo.<sup>69</sup>

**Corantes de Enxofre** – Sua fixação à fibra se dá pelo estabelecimento de ligações de polissulfetos ( $-S_n-$ ). Características: são muito usados no tingimento de fibras celulósicas, conferindo cores preto, verde oliva, azul marinho, marrom, apresentando boa fixação, porém produzem resíduos muito tóxicos.<sup>69</sup>

**Corantes Dispersivos** – Sua fixação à fibra ocorre por meio da aplicação de uma suspensão do corante, o qual sofre hidrólise e lentamente precipita na forma dispersa (finalmente dividido) sobre a fibra. Para facilitar o contato entre corante e fibra, normalmente faz-se uso de agentes dispersantes com longas cadeias que estabilizam a suspensão do corante. Características: corantes insolúveis em água, usados no tingimento de fibras sintéticas, tais como: acetato de celulose, náilon, poliéster e poliácridonitrila.<sup>69</sup>

**Corantes Pré-metalizados** – A forma de fixação desses corantes ocorre pela interação entre um metal e os elétrons livres presentes nos grupamentos proteicos das fibras. A estrutura desses

corantes caracteriza-se por possuir um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, o que permite a formação de complexos com íons metálicos. Características: muito usados no tingimento de fibras proteicas e poliamidas, possuem a desvantagem ambiental de produzirem efluentes com elevado teor de metal.<sup>69</sup>

**Corantes Branqueadores** – Caracterizam-se por possuir grupos carboxílicos, azometino (–N=CH–) ou etilênicos (–CH=CH–) aliados a sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos. Desta forma, quando excitados por luz ultra-violeta emitem por fluorescência na região de 430 a 440 nm. Características: usados no branqueamento de fibras têxteis no estado bruto que possuem coloração amarelada.<sup>69</sup>

Nesse trabalho, os corantes estudados foram a auramina-O (AO) e a safranina-T (ST), que se enquadram na classe de corantes básicos ou catiônicos, e suas respectivas estruturas estão ilustradas na Figura 10.

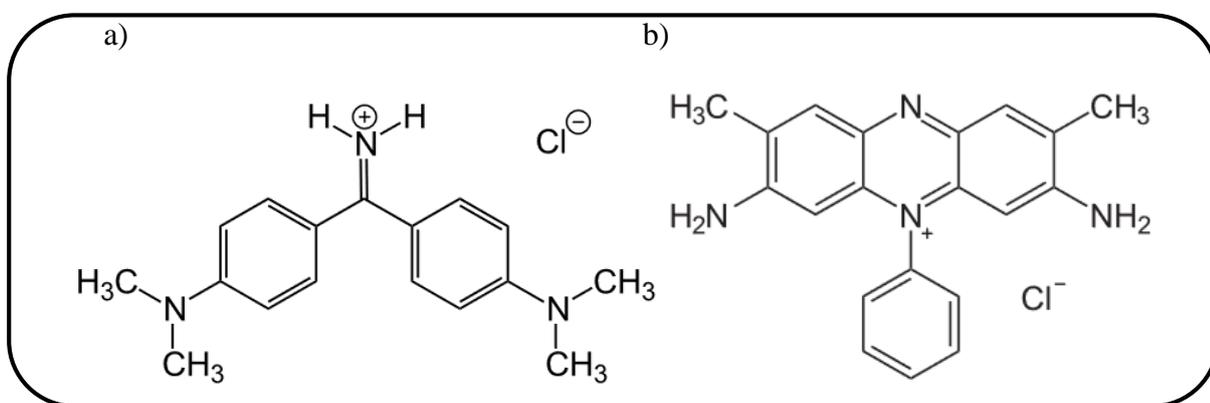


Figura 10: Estruturas moleculares dos corantes (a) auramina-O e (b) safranina-T.

#### 1.1.4.2 Auramina-O e safranina-T

O corante auramina-O (Figura 10a), também chamado de amarelo básico I, é um corante catiônico aromático que possui coloração amarela e massa molar 303,83 g/mol. É utilizado na coloração de papel, produtos têxteis e couro, e em alguns países também foi utilizado no passado como corante alimentar.<sup>72, 73</sup> A Agência Internacional para Pesquisa do Câncer incluiu o corante auramina-O entre os produtos químicos para os quais existem evidências suficientes de carcinogenicidade em experimentos com animais devido à sua biotransformação em espécies reativas nos órgãos de ratos.<sup>72</sup> Além disso, há evidências que o corante auramina-O tem interferência no transporte de oxigênio no sangue, o que pode causar fraqueza, falta de ar e cor azulada nas unhas, nariz e lábios. Um pequeno contato com o corante auramina-O pode irritar e danificar os olhos, além de ser um possível carcinogênico para seres humanos.<sup>74, 75</sup>

Safranina-T (Figura 10b), também chamada de vermelho básico II, é um corante catiônico aromático<sup>76</sup> de massa molar 350,85 g/mol. De coloração castanho avermelhado, é um

corante solúvel em água<sup>77</sup> e fotossensível<sup>78</sup>. Está entre os corantes sintéticos usados mais antigos conhecidos e é usado principalmente como corante alimentar em aromatizantes, doces e biscoitos. É também utilizado para tingimento de algodão, lã, seda, couro e papel.<sup>79</sup> É muito utilizado como meio de coloração para a contagem de bactérias gram-negativas no procedimento de coloração de Gram. A ingestão de safranina-T pode causar danos em órgãos como o fígado e os rins, desconforto gastrointestinal e náuseas. Em contato com os olhos pode causar danos oculares graves. O corante quando em contato com a pele pode acentuar qualquer condição de dermatite pré-existente. Quando inalado pode causar irritação das vias respiratórias em algumas pessoas. A resposta do organismo a essa irritação pode causar danos nos pulmões, doenças das vias aéreas como enfisema ou bronquite crônica<sup>79, 80, 82</sup>

Além de enfatizar os danos que a presença destes corantes podem causar quando estão presentes nos corpos d'água, é importante analisar sua estrutura química porque este trabalho propõe a descontaminação via processo adsorptivo, logo é essencial procurar por informações que possam contribuir para a interpretação dos dados obtidos experimentalmente como a forma como estes corantes podem ser encontrados no meio, sua estrutura, etc. Sendo assim, Teodoro e seus colaboradores que pretendem publicar ainda em 2017 um trabalho, no formato de artigo científico, sobre a adsorção de auramina-O e safranina-T em celulose modificada com anidrido trimelítico onde boa parte dos resultados já se encontra na dissertação de mestrado de Teodoro (2015)<sup>10</sup>. Sendo assim, Teodoro e seus colaboradores gentilmente cederam as Figuras 75 a 80 que encontram-se no anexo deste trabalho obtidas através da química quântica para aprimorar e incrementar a revisão sobre os corantes que foram empregados no presente estudo. Logo, os mapas de MED (Figuras 77 e 78) mostram a porção azul, onde encontra-se a menor densidade eletrônica é a porção central das moléculas de AO, AO<sup>+1</sup>, ST<sup>+1</sup> e ST<sup>+2</sup>, sendo estas possíveis regiões de interação com a carga negativa dos grupos carboxilatos. Ainda assim, pode-se afirmar que as demais regiões da molécula também serão responsáveis pela adsorção, visto que pode ocorrer interação entre a molécula de corante e o adsorvente, por meio de interações dipolo-dipolo e interações do tipo  $\pi$ - $\pi$  ( $\pi$  stacking ou empilhamento  $\pi$ ) entre os anéis aromáticos da molécula de corante e do material adsorvente. Os dados quânticos provam que existem duas formas possíveis para ambos os corantes: para auramina-O existe a forma neutra (AO) e a protonada (AO<sup>+1</sup>) e safranina-T pode existir nas formas de ST<sup>+1</sup> e ST<sup>+2</sup>. A análise dos cálculos para os orbitais de fronteira HOMO e LUMO mostram que o caráter elétron-acceptor, ou seja, o caráter ácido das moléculas é semelhante. Desta forma, tanto a AO neutra quanto a protonada (AO<sup>+1</sup>) e tanto a ST<sup>+1</sup> quanto a ST<sup>+2</sup> teriam a mesma capacidade de receber os elétrons dos grupos carboxilatos presentes no adsorvente sintetizado neste trabalho.

Vários trabalhos na literatura reportam a remoção dos corantes AO e ST por processo adsorativo empregando diversos suportes sólidos como materiais adsorventes. Para remoção de AO tem-se, cinza de bagaço de cana<sup>80</sup>, carvão ativado<sup>81</sup> e folhas de goiaba<sup>74</sup> e de ST tem-se nanotubos de carbono/poliuretano<sup>82</sup>, cascas de arroz<sup>83</sup> e material mesoporoso<sup>79</sup>. Além disso, há trabalhos que investigam a adsorção de ambos, sendo o GFQO um importante grupo de pesquisa que vem se destacando na avaliação da adsorção de AO e ST empregando celulose modificada<sup>10</sup>, e bagaço de cana modificado e *in natura*, como o presente estudo.

### 1.1.4.3 Processo produtivo têxtil

Para entender melhor quais são os resíduos e efluentes gerados por uma indústria têxtil é necessário conhecer o seu processo produtivo, o qual é ilustrado de forma resumida na Figura 11.

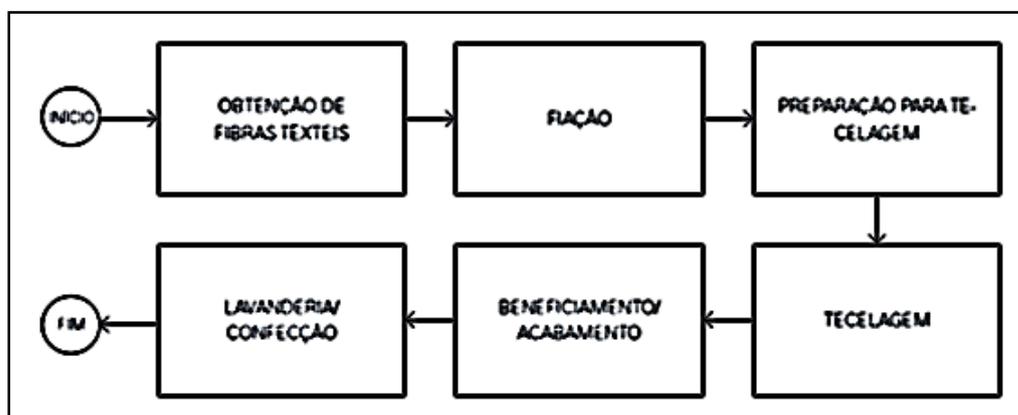


Figura 11: Etapas do processo produtivo simplificado de uma indústria têxtil.

Fonte: Guia técnico ambiental da indústria têxtil.<sup>84</sup>

A primeira etapa do processo produtivo é a obtenção das fibras têxteis, que são definidas como:

“[...] toda matéria natural, de origem vegetal, animal ou mineral, assim como toda matéria artificial ou sintética, que por sua elevada relação entre seu comprimento e seu diâmetro, e ainda, por suas características de flexibilidade, suavidade, elasticidade, resistência, tenacidade, está apta as aplicações têxteis.”<sup>85</sup>

As fibras podem ser divididas em dois grandes grupos denominados fibras naturais e fibras manufaturadas. As naturais são subdivididas em vegetal e animal de acordo com a sua origem, como exemplos tem-se lã, seda, linho e algodão. As fibras manufaturadas podem ser subdivididas em artificiais, que são os polímeros obtidos a partir de transformações da celulose, e sintéticas, que são derivadas de celulose ou de insumos químicos extraídos do petróleo.<sup>84, 86</sup> Como exemplos de fibras sintéticas pode-se citar a viscose, acetato de celulose, poliamida, poliéster e acrílico.<sup>69</sup>

“O processo de fiação pode ser descrito como a etapa de obtenção do fio a partir das fibras têxteis.”<sup>84</sup> As propriedades físicas das fibras determinam o tipo de processo de fiação a ser utilizado. Antes de serem direcionados para a tecelagem, os fios passam por uma série de operações de preparação, constituídas principalmente pelos processos de urdição e engomagem, que consistem, respectivamente, em transpor os fios contidos em várias bobinas menores, para um único carretel, conhecido como rolo de urdume e, por conseguinte, esse rolo é engomado, ou seja, por meio da adição de goma e aquecimento, o fio torna-se mais resistente para ser direcionado a tecelagem. Após o fio estar pronto esse é direcionado para a tecelagem, onde podem ser obtidos dois produtos distintos: o tecido plano e a malha, que diferem entre si em relação a sua estrutura e a geometria. Posteriormente tem-se o beneficiamento têxtil que primeiramente “visa melhorar as características físico-químicas dos substratos têxteis”<sup>84</sup>, objetivando prepará-los para as etapas subseqüentes. Primeiramente os tecidos passam por diversos processos/operações (chamuscagem, alvejamento, desengomagem, mercerização, etc.) para eliminar óleos, ceras, pigmentos, marcações e impurezas provenientes das etapas de fiação e tecelagem, e depois realizam-se as operações de coloração parcial (estamparia) ou total (tingimento). Por fim, o tecido é lavado e direcionado para confecção das peças.<sup>69, 84, 86, 87</sup>

#### **1.1.4.4 Efluente têxtil e alternativas para seu tratamento**

A contaminação dos recursos hídricos tem sido um dos grandes problemas enfrentados pela sociedade atual. Além disso, a economia de água em processos produtivos é outro tema que vem sendo debatido na atualidade, devido aos custos para tratamento deste bem natural. Dentro deste contexto, o setor têxtil apresenta um destaque especial, por ser uma indústria que gera grandes volumes de efluentes, os quais, quando tratados de maneira incorreta, podem causar sérios problemas ambientais e efeitos negativos na biodiversidade.<sup>12</sup>

Com o entendimento do processo produtivo têxtil, percebe-se que a indústria têxtil é uma potencial poluidora, pois, além das emissões atmosféricas causadas pelos solventes orgânicos e pela queima de material nas caldeiras para geração de vapor, tem-se a geração de resíduos sólidos, como fios, resíduos de algodão, resíduos de embalagens, resíduos da queima de caldeiras, etc., bem como os efluentes líquidos industriais, que figuram como o principal aspecto poluidor do setor.<sup>84, 86</sup>

Existem vários segmentos industriais, sendo a indústria têxtil considerada como uma das maiores geradoras de efluentes líquidos. Para cada quilo de tecido produzido, cerca de 150 litros de água são gastos. Deste volume, 12% são perdidos por evaporação durante o processo produtivo e os 88% restantes descartados como efluente líquido.<sup>88</sup>

“A composição dos efluentes têxteis varia de acordo com as diversas características dos processos produtivos, o que dificulta a consolidação de dados gerais”<sup>86</sup> que possam caracterizá-los. “Os setores produtivos de tinturaria, estamparia, engomagem e desengomagem são os principais geradores de efluentes com concentrações de carga orgânica”<sup>86</sup>. Além disso, os efluentes advindos da indústria têxtil apresentam a particularidade de serem altamente coloridos, devido à presença de corantes que não se imobilizaram na fibra têxtil no processo de tingimento ou estamparia.<sup>12</sup>

Em geral, na indústria têxtil, os processos de tratamento de efluentes estão baseados em operações físico-químicas de precipitação-coagulação, tendo o tratamento biológico via sistema de lodos ativados, como processo subsequente. Este sistema apresenta uma eficiência elevada, possibilitando a remoção de cerca de 80% da carga de corantes. Infelizmente, esse tratamento apresenta a problemática do acúmulo de lodo, ainda mais agravado pelo fato desse lodo conter um elevado teor de corantes adsorvidos, impedindo a possibilidade de reaproveitamento do mesmo.<sup>12</sup> Outros tratamentos como a oxidação empregando ozônio<sup>12, 89, 90</sup>, fotocatalise heterogênea<sup>91-93</sup> e tecnologias de membranas<sup>94-97</sup> têm sido usados atualmente, mas os processos combinados têm se mostrado mais adequados.<sup>12</sup>

Logo, devido à resistência à degradação que certos corantes apresentam o estudo de novas alternativas que se combinem com o tratamento biológico para o adequado tratamento de efluentes estão sendo amplamente estudadas, tais como floculação, oxidação eletroquímica e adsorção.<sup>12, 98, 99</sup> Essa última está dentre os processos físicos-químicos mais investigados no tratamento de efluentes e corantes têxteis. Alguns artigos têm sido publicados nos últimos anos utilizando a alumina<sup>100, 101</sup>, sílica gel<sup>102, 103</sup>, zeolitas<sup>104-113</sup> e carvão ativado<sup>114-118</sup> como materiais adsorventes para a remoção de corantes. Além disso, a utilização de alguns adsorventes alternativos denominados bioadsorventes também têm despertado atenção recentemente, no que diz respeito à remoção de corantes<sup>8</sup>. Como exemplos de bioadsorventes encontrados na literatura podem-se citar: o bagaço de cana-de-açúcar<sup>2,46, 47, 119</sup>, a quitosana<sup>120-133</sup>, a casca de arroz<sup>134, 135</sup>, dentre outros<sup>136</sup>.

### **1.1.5 Adsorção**

O fenômeno adsorptivo ocorre quando a concentração de um determinado composto (adsorvato) torna-se espontaneamente maior na interface (região de contato entre duas fases onde as propriedades termodinâmicas intensivas variam perpendicularmente ao longo de sua extensão) em comparação com as fases que se encontram em contato.<sup>137</sup> Fase é a porção do sistema onde as propriedades termodinâmicas intensivas permanecem constantes em toda sua extensão.<sup>138</sup> Os sistemas mais estudados são os que empregam suportes sólidos como materiais

adsorventes, em cuja superfície irão se adsorver os adsorvatos de interesse que podem estar presentes em fluidos líquidos ou gasosos.

Existem três mecanismos distintos que governam os processos de separação por adsorção: o mecanismo estérico (onde os poros do suporte sólido possuem determinado tamanho que determina se as moléculas de adsorvato de diferentes tamanhos possam ou difundir), os mecanismos de equilíbrio (onde estuda-se a habilidade dos materiais adsorventes para adsorver as espécies de adsorvatos de maneira preferencial quando comparado com outros elementos) e os mecanismos cinéticos (estão baseados nas diferentes difusividades das diversas espécies nos poros adsorventes).<sup>139</sup>

Segundo a natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada em relação a sua intensidade em dois tipos: adsorção física (fisiossorção) e adsorção química (quimiossorção). Na fisiossorção, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente ocorre por meio das forças de van der Waals (dispersões de London, dipolo-dipolo e ligação de hidrogênio) e/ou interação eletrostática, ou seja, envolve uma interação relativamente fraca em comparação a uma ligação química covalente. Outra característica da adsorção física é que ela ocorre em toda a superfície adsorvente, logo é dita não localizada. Além disso, como não ocorre formação ou rompimento de ligações químicas, a natureza química do adsorvato permanece inalterada. Outra particularidade da fisiossorção é a possibilidade de haver formação de mais de uma camada de moléculas de adsorvato. Em contrapartida, na quimiossorção, a interação entre adsorvente e adsorvato envolve a troca ou o compartilhamento de elétrons, resultando em uma reação química, e, por conseguinte em uma nova ligação química, e, portanto, pode ser considerada uma forma de interação entre adsorvente e adsorvato mais forte quando comparada a fisiossorção. Além disso, a adsorção química apresenta outras características, como ser altamente específica, ou seja, somente algumas moléculas têm a capacidade de se ligar ao sítio ativo, sendo por isso também dita localizada.<sup>139, 140</sup> De acordo com Liu (2009), a variação de entalpia envolvida em uma adsorção física é da ordem de 2,1 a 20,9 kJ/mol, enquanto que para a adsorção química, este intervalo está entre 80 a 200 kJ/mol.<sup>141</sup>

Existem vários fatores que influenciam o processo de adsorção, dentre os quais, pode-se destacar: a natureza e as propriedades do adsorvente (área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material), natureza e propriedades do adsorvato (polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e acidez ou basicidade) e as condições operacionais (temperatura, pH e natureza do solvente).<sup>142</sup>

Um dos parâmetros importantes para se caracterizar um material adsorvente e que deve ser calculado em um processo, é a sua capacidade de adsorção ( $q_e$ ), expressa na Equação (1).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad \text{Eq. (1)}$$

onde  $q_e$  é a capacidade de adsorção (mmol/g),  $C_0$  e  $C_e$  são as concentrações do adsorvato inicial e no equilíbrio, respectivamente (mmol/L),  $V$  é o volume da solução (L) e  $m$  é a massa de adsorvente utilizada (g).

Esse parâmetro ( $q_e$ ) serve também para comparar a eficiência de remoção do material de interesse com outros materiais encontrados na literatura, e desta forma, tem-se uma ideia do potencial do adsorvente em questão.

### 1.1.5.1 Modelos de isoterma de adsorção

Quando determinadas quantidades de adsorvente e adsorvato são colocadas em contato, o processo adsorptivo ocorre até que o equilíbrio termodinâmico seja alcançado, ou seja, quando a concentração de soluto na fase líquida ( $C_e$ ) não variee desta forma, consiga-se obter a capacidade adsorptiva do material adsorvente ( $q_e$ ). Quando se faz um estudo usando uma massa fixa de adsorvente e diferentes concentrações iniciais de adsorvato, a uma dada temperatura, é possível obter gráficos do tipo  $q_e$  versus  $C_e$ , que podem ser modelados matematicamente. Tais gráficos são denominados isotermas de adsorção e podem apresentar várias formas, como pode ser visto na Figura 12.

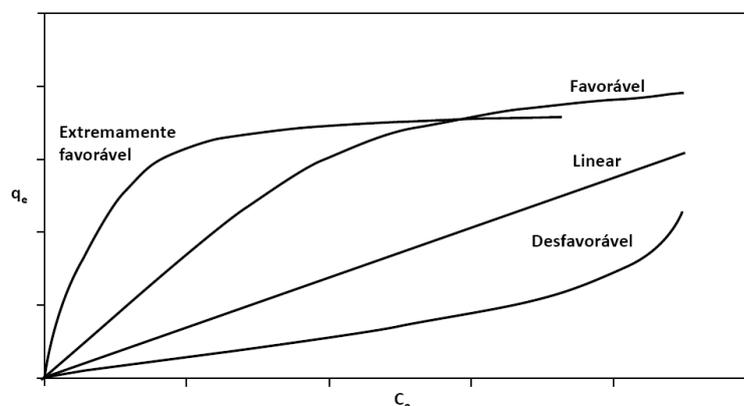


Figura 12: Formas possíveis de isotermas de adsorção.

Fonte: Adaptado de Moreira (2008)<sup>143</sup> apud do Nascimento *et al* (2014)<sup>139</sup>

Ao analisar os possíveis perfis das isotermas pode-se inferir uma relação entre a massa de adsorvato adsorvida por unidade de massa do adsorvente e a concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Na isoterma linear esta relação é proporcional, na isoterma favorável a capacidade de adsorção do material é elevada para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida e a isoterma desfavorável revela que a capacidade adsorptiva do material independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida e a capacidade adsorptiva é baixa, mesmo para uma elevada concentração de adsorvato.<sup>139, 143</sup>

Diversas equações matemáticas de isotermas foram propostas com dois ou mais parâmetros, baseadas em alguns pressupostos, para ajustar os dados experimentais na forma de  $q_e$  contra  $C_e$ . Dentre os modelos existentes, esse trabalho irá abordar os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, Tempkin, Redlich-Peterson e Dubinin-Radushkevich.

### 1.1.5.1.1 Modelo de Langmuir

De acordo com o modelo de Langmuir, a adsorção ocorre em sítios de adsorção uniformes e o recobrimento ocorre somente em monocamada na superfície do adsorvente, ou seja, a adsorção é homogênea, e o número de espécies adsorvidas não excede o número total de sítios adsorvivos na superfície<sup>144</sup>. De tal forma, segundo essa teoria, existe um número finito e energeticamente equivalente de sítios de adsorção, em cada um dos quais uma molécula de adsorvato pode ser adsorvida.<sup>145</sup> A Equação (2) representa o modelo de Langmuir.

$$q_e = \frac{Q_{max}bC_e}{1+bC_e} \quad \text{Eq. (2)}$$

onde  $Q_{max}$  é a capacidade máxima de adsorção (mmol/g) e  $b$  é a constante de ligação de Langmuir relacionada a energia envolvida na adsorção (L/mmol).

Graficamente, um patamar (*plateau*) caracteriza a isoterma de Langmuir. Por isso, no equilíbrio, o ponto de saturação é alcançado onde não ocorre mais adsorção com o aumento da concentração de adsorvato.<sup>14</sup>

O desenvolvimento da equação do modelo de Langmuir se deu da seguinte forma: Primeiramente o estado de equilíbrio em um processo adsorvivo (de um ponto de vista cinético) é atingido quando a velocidade da adsorção é igual a velocidade de dessorção. Sendo assim, a velocidade de adsorção é dada pela Eq. (3).

$$\text{Velocidade de adsorção} = k_1C_e(1 - \theta) \quad \text{Eq. (3)}$$

onde  $k_1$  é a constante da adsorção e  $\theta$  é a fração da superfície coberta.

Se os sítios adsorvivos possuem energias iguais, o valor de  $k_1$  é o mesmo para todos e se há a formação de monocamada, a cobertura superficial é completa quanto o valor de  $\theta$  é igual a unidade.

De forma análoga, a velocidade de dessorção pode ser dada pela Eq. (4):

$$\text{Velocidade de dessorção} = k_2(\theta) \quad \text{Eq. (4)}$$

onde  $k_2$  é a constante da dessorção.

No equilíbrio, tem-se que a velocidade de adsorção é igual a taxa de dessorção, logo:

$$k_1 C_e (1 - \theta) = k_2 (\theta) \quad \text{Eq. (5)}$$

Isolando-se  $\theta$  e fazendo  $k_1/k_2 = b$ , tem-se:

$$\theta = \frac{b C_e}{1 + b C_e} \quad \text{Eq. (6)}$$

Reescrevendo a Eq. (6) em função de capacidade de adsorção ( $q_e$ ), sendo esta proporcional a  $\theta$ , deve-se inserir uma constante de proporcionalidade ( $Q_{\max}$ ). Assim a Eq. (6) fica igual a Eq. (2) apresentada anteriormente e que representa o modelo de Langmuir.

$$q_e = \frac{Q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad \text{Eq. (2)}$$

A inserção da constante  $Q_{\max}$  que representa o valor de  $q_e$  quando este atinge a máxima cobertura, logo,  $q_e/Q_{\max}$  é igual a 1 quando  $\theta = 1$

### 1.1.5.1.2 Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich assume que a adsorção acontece em superfície heterogênea, ou seja, a não uniformidade da superfície e os sítios de adsorção possuem diferentes valores de energia.<sup>146</sup>

A expressão que representa o modelo de Freundlich (Eq. (7)) é uma equação exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, e, por conseguinte, assume que à medida que a concentração do adsorvato aumenta na solução o mesmo acontece com a concentração de adsorvato na superfície adsorvente, ou seja, a capacidade de adsorção aumenta indefinidamente com o aumento da concentração de adsorvato.<sup>14</sup>

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Eq. (7)}$$

onde  $K_F$  é o coeficiente de adsorção de Freundlich [(mmol/g)(L/mmol)<sup>1/n</sup>],  $n$  indica a intensidade da adsorção ( $n > 1$  a isoterma é favorável,  $n < 1$  a isoterma é desfavorável e  $n = 1$  a isoterma é linear).

Teoricamente, o uso deste modelo empírico implica que uma quantidade infinita de adsorvato podendo ser adsorvida pelo adsorvente, cuja superfície é heterogênea e onde a adsorção pode ocorrer em multicamada.<sup>14</sup> A Eq. (7) mostra que à medida que  $C_e$  aumenta,  $q_e$  continua aumentando indefinidamente, o que representaria infinitos sítios de adsorção o que é fisicamente impossível.<sup>139</sup> Portanto, o modelo de Freundlich deve ser usado apenas na faixa de concentração em que os parâmetros foram ajustados, pois o mesmo não prevê a saturação dos sítios de adsorção.<sup>10</sup>

### 1.1.5.1.3 Modelo de Sips

Sips propôs um modelo (Eq. (8)) similar à equação de Freundlich, mas que possui um limite finito quando a concentração de adsorvato é suficientemente elevada.<sup>147</sup>

$$q_e = Q_{max} \left( \frac{(bC_e)^{1/n}}{1 + (bC_e)^{1/n}} \right) \quad \text{Eq. (8)}$$

Nesta equação,  $b$  é a constante de Sips (L/mmol) relacionada à energia envolvida na adsorção e  $n$  é um parâmetro que caracteriza a heterogeneidade do sistema de adsorção.

Quando  $n = 1$ , a isoterma de Sips é reduzida à isoterma de Langmuir.

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

Redlich e Peterson propuseram uma equação empírica (Eq. (9)), designada "equação de três parâmetros", que pode ser usada para representar o equilíbrio de adsorção em uma ampla faixa de concentrações.<sup>14</sup>

$$q_e = \left( \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta} \right) \quad \text{Eq. (7)}$$

onde  $K_R$  (L/g) e  $a_R$  (L/mmol) são as constantes do modelo e  $\beta$  é o expoente da isoterma de R-P ( $1/n = 1 - \beta$ ) e seu valor varia entre 0 e 1.

Observa-se na Eq. (9) que há uma dependência exponencial no termo denominador e uma dependência linear no numerador, logo, esta equação pode ser aplicada a sistemas heterogêneos e homogêneos.<sup>139</sup> Esta equação se reduz à isoterma de Freundlich em elevadas concentrações de adsorvato ( $\beta = 0$ ), e se reduz à isoterma de Langmuir quando  $\beta = 1$ .

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

Originalmente, a equação de D-R foi desenvolvida para exemplificar a adsorção utilizando adsorventes com superfícies não homogêneas, cujos poros eram preenchidos por vapores subcríticos. A equação D-R é utilizada para descrever processos adsorptivos que envolvem distribuição gaussiana da energia e superfícies heterogêneas,<sup>139, 148</sup> e é excelente para ser aplicada a adsorção de compostos orgânicos (em fase gasosa) em sólidos porosos, e, raramente é utilizada na adsorção em fase líquida devido às complexidades associadas a outros fatores como pH e os equilíbrios iônicos inerentes a esses sistemas.<sup>139, 148, 149</sup>

A equação na sua forma não linear é dada pela Eq. (10).

$$q_e = q_m * \exp(-k\varepsilon^2) \quad \text{Eq. (810)}$$

onde  $\varepsilon$  é o potencial de Polanyi,  $q_e$  é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mmol/g),  $q_m$  a capacidade máxima de adsorção teórica para a formação de uma monocamada (mmol/g) e  $k$  é a constante associada à energia de adsorção (kJ<sup>2</sup>/mol<sup>2</sup>).

O potencial  $\varepsilon$  é representado pela Eq. (11):

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{c_e} \right) \quad \text{Eq. (9)}$$

A constante  $k$  da Eq. (10) está associada à energia média de adsorção  $E$  (kJ/mol) por meio da Eq. (12):

$$E = \frac{1}{\sqrt{2k}} \quad \text{Eq. (1012)}$$

O valor de  $E$  que é fornecido pelo modelo D-R permite inferir sobre a natureza do processo adsorptivo, sendo utilizado para diferenciar processos envolvendo quimiossorção de fisiossorção.<sup>150, 151</sup>

### 1.1.5.2 Modelos cinéticos de adsorção

A “cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em função do tempo”.<sup>139</sup> Em princípio, a cinética de adsorção pode ser governada por alguns processos:

- Transferência de massa externa: transferência de moléculas de adsorvato da fase fluida para superfície externa do adsorvente;
- Difusão no poro: difusão de moléculas de adsorvato presentes no fluido para o interior dos poros do adsorvente;
- Difusão na superfície: após a penetração do fluido no poro, ocorre a difusão das moléculas de adsorvente ao longo da superfície do poro.<sup>139</sup>

Tais etapas estão ilustradas na Figura 13, a seguir:

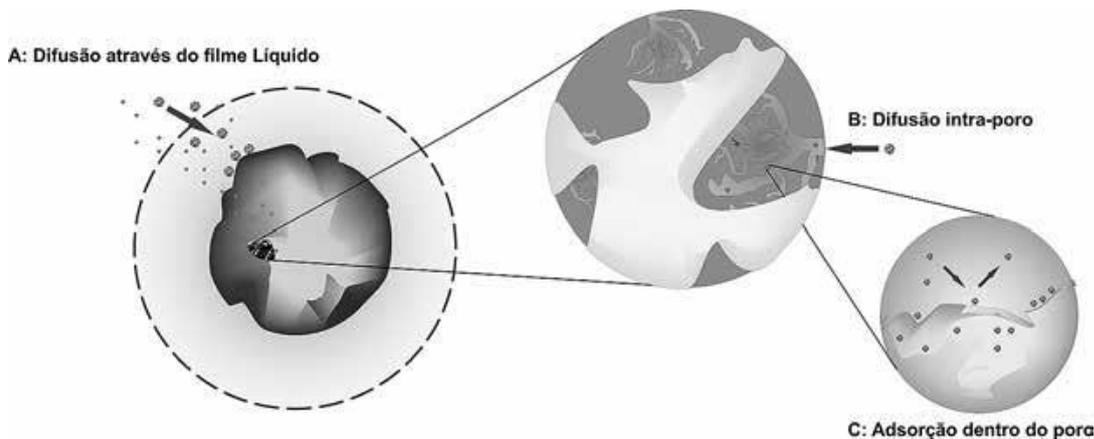


Figura 13: Etapas da cinética de adsorção.

Fonte: do Nascimento et al (2014)<sup>139</sup>

Alguns fatores afetam a velocidade de adsorção, dentre os quais destacam-se: temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorvato, agitação, tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros.<sup>139</sup> Vários modelos cinéticos são utilizados para investigar o mecanismo que controla o processo de adsorção, entretanto os modelos

empregados com maior frequência são os de pseudo primeira ordem e de pseudo segunda ordem.<sup>152</sup>

#### 1.1.5.2.1 Modelo cinético de pseudo primeira ordem

Uma análise simples da cinética de adsorção, realizada pela equação de Lagergren<sup>153</sup>, o modelo cinético de pseudo primeira ordem, define a taxa de adsorção em função da capacidade de adsorção, como observado na Eq. (13).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Eq. (13)}$$

onde  $k_1$  é constante cinética de velocidade de adsorção de pseudo primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ),  $q_e$  e  $q_t$  ( $\text{mmol/g}$ ) são as quantidades adsorvidas no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente.

Quando resolvemos e reorganizamos a Eq. (13) usando as condições de contorno de  $q_t = 0$  em  $t = 0$  e  $q_t = q_t$  em  $t = t$ , obtém-se a Eq. (14):

$$q_t = q_e(1 - \exp^{-k_1 t}) \quad \text{Eq. (14)}$$

#### 1.1.5.2.2 Modelo cinético de pseudo segunda ordem

Ho e McKay<sup>154</sup> descreveram um processo cinético de adsorção de íons metálicos divalentes em turfa, em que a ligação química entre íons metálicos divalentes e grupos funcionais polares na superfície da turfa é responsável pela capacidade de troca catiônica da turfa.<sup>155</sup> No modelo cinético de pseudo segunda ordem (PSO) a quantidade de íons metálicos divalentes adsorvidos na superfície do adsorvente em um tempo  $t$  e no equilíbrio ( $t_e$ ) é representado como se segue de acordo com a Eq. (15).<sup>156</sup>

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Eq. (15)}$$

onde a força motriz do processo de adsorção,  $(q_e - q_t)$ , é proporcional a fração disponível dos sítios ativos de adsorção e  $k_2$  é a constante cinética de velocidade de adsorção de pseudo segunda ordem ( $\text{g}/(\text{mmol min})$ ).

Quando resolvemos e reorganizamos a Eq. (15) usando as condições de contorno de  $q_t = 0$  em  $t = 0$  e  $q_t = q_t$  em  $t = t$ , obtém-se a Eq. (16):

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad \text{Eq. (16)}$$

#### 1.1.5.2.3 Modelo de Elovich

A equação de Elovich tem sido aplicada no processo adsorptivo de uma variedade de espécies químicas em meio líquido e foi inicialmente desenvolvida para o estudo cinético de adsorção química de um gás na superfície de um suporte sólido.<sup>139</sup> A forma não linear da equação de Elovich é dada pela Eq. (17):

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad \text{Eq. (17)}$$

onde  $\alpha$  é a velocidade inicial de adsorção (mg/g min),  $\beta$  é a constante de dessorção (mg/g),  $q_t$  é a quantidade de soluto adsorvido por quantidade de adsorvente (mg/g) utilizado em um tempo  $t$ .

A Eq. (17) foi obtida por meio da integração da Equação diferencial (18) a seguir:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad \text{Eq. (18)}$$

#### 1.1.5.2.4 Modelo de Weber e Morris (difusão intrapartícula)

Modelo cinético proposto por Weber e Morris que considera que a difusão intrapartícula é o fator que determina a velocidade de adsorção<sup>157</sup> e a taxa de adsorção varia de acordo com a raiz quadrada do tempo, como observado na Eq. (19):

$$q_t = K_d \sqrt{t} + C \quad \text{Eq. (19)}$$

onde  $q_t$  é a quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida (mg/g) em um tempo  $t$  (min);  $K_d$  é o coeficiente de difusão intrapartícula (mg/(g.min<sup>0.5</sup>)) e  $C$  é a interceção, ou seja, uma constante que pode estar relacionada com o espessura da camada limite (mg/g).

Construindo um gráfico de  $q_t$  contra  $t^{1/2}$ , deve-se obter uma reta, onde  $K_d$  é a inclinação da reta e o valor de  $C$  é o ponto de interceção. O modelo intrapartícula não leva em consideração parâmetros como porosidade e raio da partícula e não considera o comportamento cinético nos tempos iniciais do processo, ou seja, nas proximidades de  $t = 0$ . Em geral, a literatura relata que o processo pode apresentar mais de um estágio, representados por um gráfico multilinear para o processo adsorvativo. A primeira fase (inicial) envolve a adsorção rápida e instantânea, a segunda fase envolve a etapa de adsorção lenta controlada por difusão intrapartícula e a terceira e última fase envolve a difusão dos adsorvatos lentamente a partir dos poros maiores aos microporos do adsorvente. Esta etapa também marca a fase de equilíbrio. A taxa de adsorção na segunda etapa de difusão intrapartícula depende da concentração de adsorvato, temperatura e densidade de sítios ativos na superfície do adsorvente.<sup>158, 159</sup> Logo, o processo envolve vários segmentos de retas em que cada uma delas corresponde a uma etapa do processo de adsorção. Se o primeiro segmento de reta possuir coeficiente linear igual a zero, então a difusão intraporo (difusão nos poros do adsorvente) é o processo de adsorção dominante, e, se o coeficiente linear for diferente de zero então o processo dominante pode ser uma difusão intrafilme (difusão dos adsorvatos através do filme que recobre o adsorvente). O equilíbrio é alcançado quando  $q_t$  não muda mais com o passar do tempo, ou seja, já se alcançou o equilíbrio, sendo o resultado, portanto, uma linha horizontal em relação ao eixo do tempo (abscissa).<sup>139</sup>

### 1.1.5.2.5 Modelo de difusão de Boyd

Boyd et al. (1947)<sup>160</sup> desenvolveram modelos teóricos para cinéticas de adsorção por troca iônica. E este modelo é usado principalmente para determinar a etapa limitante do processo.<sup>161</sup> Os resultados podem ser tratados de acordo com a Eq. (20):

$$F = \frac{q_t}{q_e} = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-\pi^2 B_t) \quad \text{Eq. (20)}$$

onde  $q_e$  é a quantidade de adsorvato adsorvido em um tempo infinito (mg/g),  $q_t$  é a quantidade de adsorvato adsorvido em um tempo  $t$  (min) e  $Bt$  é uma função matemática de  $F$ .

O valor de  $Bt$  pode ser calculado de duas formas, dependendo do valor da função  $F$ , e é determinado por meio do uso das Eqs. (21) e (22), a seguir:

$$\text{Para } F > 0,85 \therefore Bt = -\ln \frac{\pi^2}{6} - \ln(1 - F(t)) \quad \text{Eq. (21)}$$

$$\text{Para } F < 0,85 \therefore Bt = \left( \sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - \frac{\pi^2 F(t)}{3}} \right)^2 \quad \text{Eq. (22)}$$

Para cada valor de  $F$ , tem-se um valor para  $Bt$ . Ao traçar os valores de  $Bt$  contra  $t$ , obtém-se o gráfico de Boyd. Caso esse gráfico seja uma reta que passe pela origem, conclui-se que a difusão intraporo é a etapa limitante na cinética de adsorção para a faixa de tempo especificada. A inclinação deste gráfico é a constante  $B$  (constante de Boyd) que está relacionada com o coeficiente de difusão  $D_i$ <sup>139, 161</sup>, como mostra a Equação (23).

$$B = \frac{\pi^2 D_i}{R^2} \quad \text{Eq. (23)}$$

onde  $D_i$  é o coeficiente de difusão (m<sup>2</sup>/min),  $R$  é o raio médio das partículas de adsorvente (m) e  $B$  é a constante de Boyd.

### 1.1.5.3 Termodinâmica de adsorção

O fenômeno de adsorção, (Eq. (24)) é um fenômeno de superfície e ocorre de tal forma em que forças atrativas atuam de maneira a permitir o recobrimento de uma dada superfície do material adsorvente ( $\equiv S$ ), pelo adsorvato ( $A_{(aq)}$ ), de maneira que pode haver liberação ou consumo de energia, embora a liberação seja mais comum.



Segundo do Nascimento *et al.* (2014)<sup>139</sup> é de fundamental importância determinar os parâmetros termodinâmicos no processo adsorptivo, pois eles permitem:

- Determinar se a adsorção é espontânea;
- Se a adsorção é regida majoritariamente por contribuições entálpicas ou entrópicas;

- Obter informações em relação à heterogeneidade da superfície do adsorvente;
- Indicar se a adsorção é química ou física;
- Entender o estudo mecanístico (considerando, inclusive os dados cinéticos).

De acordo com o modelo de Langmuir, o processo de adsorção acontece segundo a Eq. (2), sendo que a constante de equilíbrio termodinâmico ( $K_a$ ) pode ser escrita de acordo com a Equação (25):

$$K_a = \frac{\theta_e}{(1-\theta_e)a_e} \quad \text{Eq. (25)}$$

onde  $\theta_e$  é a fração da superfície recoberta no equilíbrio ( $q_e/Q_{\max}$ ) e  $a_e$  é a atividade do adsorvato em solução no equilíbrio.

A atividade de uma substância está relacionada à sua concentração molar ( $C_e$ ) pela seguinte equação (Eq. (26)):

$$a_e = \gamma_e \frac{C_e}{C_s} \quad \text{Eq. (26)}$$

onde  $\gamma_e$  é o coeficiente de atividade no equilíbrio no processo de adsorção e  $C_s$  é a concentração molar padrão da solução de referência, que é igual a 1 mol/L.

Sendo assim, a Eq. (26) torna-se:

$$a_e = \gamma_e C_e (1 \text{ mol/L}) \quad \text{Eq. (27)}$$

Substituindo a Eq. (27) na Eq. (25), obtém-se:

$$K_a = \frac{\theta_e}{(1-\theta_e)\gamma_e C_e} (1 \text{ mol/L}) \quad \text{Eq. (28)}$$

Se  $\theta_e = q_e/Q_{\max}$  e substituindo essa relação na equação de Langmuir (Eq. (2)), onde  $b = K_L$ , tem-se que:

$$K_L = \frac{\theta_e}{(1-\theta_e)C_e} \quad \text{Eq. (29)}$$

Comparando as Eq. (28) e (29), chega-se a relação:

$$K_a = \frac{K_L}{\gamma_e} (1 \text{ mol/L}) \quad \text{Eq. (30)}$$

Sendo assim, Liu (2009)<sup>141</sup> expressa o  $\Delta_{\text{ads}}G^\circ$  é como segue na Eq. (31):

$$\Delta_{\text{ads}}G^\circ = -RT \ln K_a \quad \text{Eq. (31)}$$

onde  $K_a$  é a constante de equilíbrio termodinâmico,  $T$  é a temperatura absoluta e  $R$  a constante dos gases ideais.

Até o momento, todos os adsorvatos estudados na literatura podem ser divididos em dois grandes grupos de acordo com suas características de carga, isto é, espécies carregadas (por exemplo, íons de metais pesados) e espécies neutras ou espécies fracamente carregadas (por exemplo, os compostos orgânicos como os corantes).<sup>141</sup>

De acordo com a lei limite estendida de Debye-Huckel,  $\gamma_e$  é uma função da força iônica ( $I_e$ ) do soluto no equilíbrio de adsorção e da carga transportada pelo soluto, segundo a Eq. (32).

$$\log \gamma_e = \frac{-0,0509z^2 \sqrt{I_e}}{1 + \left(\frac{\alpha \sqrt{I_e}}{305}\right)} \quad \text{Eq. (32)}$$

onde  $z$  é a carga iônica,  $I_e$  é a força iônica no equilíbrio em (mol/L) e  $\alpha$  é o raio hidratado efetivo do íon em questão (pm).

Logo, tratando-se de espécies carregadas como os metais pesados faz-se necessário o cálculo de  $K_a$  como mostra a Equação (30). Enquanto que para espécies neutras ou fracamente carregadas, Liu (2009)<sup>141</sup> sugere que  $K_a = K_L = b$ , em L/mol, desde que não seja usado um tampão para controlar o pH do meio, uma vez que esse altera a força iônica. Como no caso do presente estudo de adsorção de corantes fez-se necessário o uso de tampão e até o presente momento não se tem o valor de  $\alpha$  para os corantes, o coeficiente de atividade foi calculado segundo a proposta de Davies<sup>138, 162</sup> que fez uma aproximação da lei de Debye-Hückel estendida é aplicável a forças iônicas até 0,5 mol/L e que é apresentada na Eq. (33):

$$\log \gamma_e = -0,5z^2 \left( \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0,3\mu \right) \quad \text{Eq. (33)}$$

onde  $\gamma_e$  é o coeficiente de atividade em equilíbrio,  $z$  é a carga do corante (AO ou ST) na solução, que foi considerada como +1 para AO e ST a pH 7,0 e  $\mu = I_e$  (mol/L) é a força iônica da solução.

Portanto, a uma dada temperatura se a variação da energia livre de Gibbs da adsorção for negativa ( $\Delta_{ads}G^\circ < 0$ ), o processo adsorptivo ocorrerá espontaneamente. O valor de  $\Delta_{ads}G^\circ$  informa que a energia livre do sistema possui uma contribuição da variação de entalpia e da variação da entropia, como visto na Eq. (34):

$$\Delta_{ads}G^\circ = \Delta_{ads}H^\circ - T\Delta_{ads}S^\circ \quad \text{Eq. (34)}$$

Valores de entalpia de adsorção  $\Delta_{ads}H^\circ$  podem ser um indicativo das forças envolvidas no processo de adsorção. Alguns autores sugerem valores menores que 25 kJ/mol podem ser

indicativos de adsorção física e valores superiores a 40 kJ/mol indicativos de adsorção química.<sup>139</sup>

### 1.1.6 Calorimetria de titulação isotérmica (ITC)

Energia na forma de calor é geralmente liberada ou absorvida por um sistema de paredes não adiabáticas quando este sofre um processo termodinâmico. A quantidade de energia na forma de calor liberada ou absorvida no processo pode ser medida utilizando-se um calorímetro. Um calorímetro de titulação isotérmica, por exemplo, permite obter a quantidade de energia na forma de calor absorvida ou liberada por um sistema quando este tem sua composição alterada por um processo de titulação.<sup>163</sup> A Figura 14 ilustra um esquema de um calorímetro de titulação isotérmica.

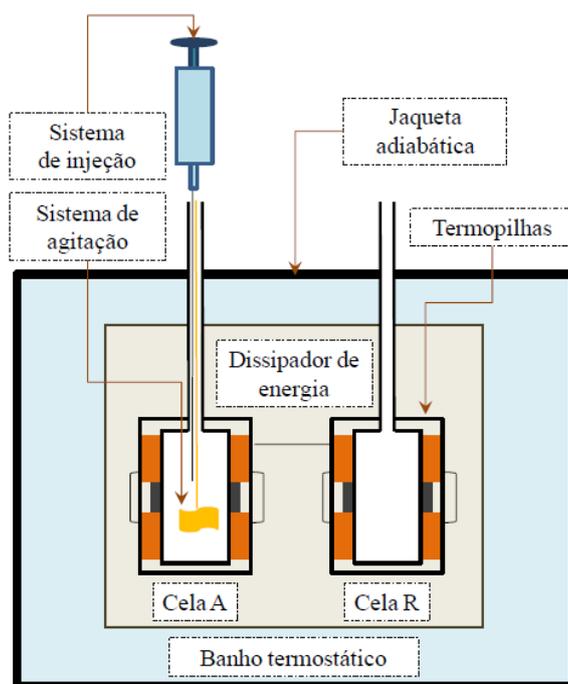


Figura 14: Esquema de um calorímetro de titulação isotérmica que opera por fluxo de calor.

Fonte: Ferreira (2016)<sup>164</sup>

As celas calorimétricas de amostra (cela A) e de referência (cela R) são praticamente idênticas uma à outra e possuem capacidades caloríficas que podem ser consideradas iguais. Estas celas localizam-se no interior de um ambiente de temperatura altamente controlada e podem trocar energia na forma de calor com um dissipador de energia que se encontra em equilíbrio térmico com um banho termostático revestido por uma jaqueta adiabática. Entre as celas e o dissipador de energia encontra-se um conjunto de termopilhas semicondutoras, as quais são responsáveis por detectar energia na forma de calor que pode ser absorvida ou liberada nas celas. A cela de referência é usada para descontar energias que podem fluir entre sistema e

vizinhança pelo fato de o calorímetro não ser perfeitamente adiabático. A calorimetria de titulação isotérmica (ITC) pode ser convenientemente utilizada para determinar a variação de entalpia associada à processos de adsorção de solutos em interfaces sólido-líquido, permitindo a obtenção de informações valiosas sobre o fenômeno de interesse.<sup>165, 166</sup> Em um experimento típico de calorimetria de adsorção, o adsorvente (sólido) é suspenso em um solvente no interior da cela de amostra. Então, no decorrer do experimento, volumes pequenos, reproduzíveis e fixos da solução do adsorvato são adicionados sucessivamente na cela de amostra com o auxílio de uma seringa de alta precisão controlada por um sistema automatizado. O intervalo de tempo entre duas injeções consecutivas deve ser suficiente para o sistema alcançar o equilíbrio antes da próxima injeção. A cela de referência é preenchida com o mesmo solvente utilizado na cela de amostra, porém na ausência do adsorvente. Na cela de amostra um agitador garante a rápida homogeneização do sistema após cada injeção.<sup>164, 165</sup>

O equipamento fornece como resultado bruto um gráfico de potência *versus* tempo (termograma) exemplificado na Figura 15 e a energia na forma de calor (absorvida ou liberada) pelo sistema após cada injeção pode ser calculada pela integral de cada pico que é gerado no termograma, conforme a Eq. (35):

$$q_i = \int_{t_1}^{t_2} P dt \quad \text{Eq. (35)}$$

onde  $q_i$  é a quantidade de energia na forma de calor liberada ou absorvida pelo sistema devido à injeção  $i$ ,  $P$  é a potência medida pelo equipamento,  $t_1$  é o tempo no início da injeção  $i$  e  $t_2$  é o tempo no qual a linha base retorna ao seu valor inicial após a injeção  $i$ .

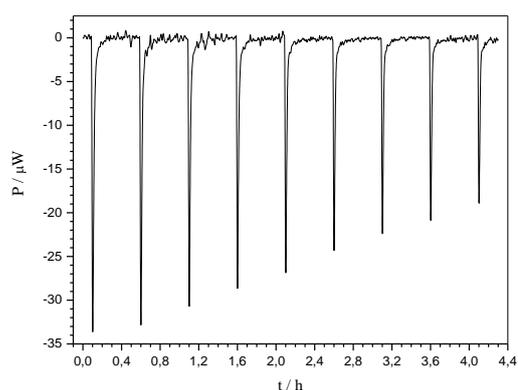


Figura 15: Termograma referente à adição de uma solução de metal sobre uma solução tampão pH 5,75 na presença de bagaço de cana modificado.

Fonte: Autoria própria.

Para o sistema no interior da cela calorimétrica sofrendo um processo termodinâmico a pressão constante, com o sistema restrito a realizar apenas trabalho de expansão e em equilíbrio

mecânico com suas vizinhanças, tem-se que a energia na forma de calor trocada entre o sistema e a vizinhança é numericamente igual à variação de entalpia do sistema. Desta forma, pode-se utilizar a ITC para obter a variação de entalpia de adsorção associada com a adsorção de um soluto em uma interface sólido-líquido.

### 1.1.7 Planejamento experimental

O objetivo de um determinado experimento, normalmente é estudar as variáveis de seu processo e analisar como essas influenciam na resposta. Em um experimento fatorial, as variáveis são nomeadas fatores e os valores que elas assumem são nomeados níveis. Em um experimento tradicional de tentativa e erro, cada fator é mudado em uma única vez. Em contrapartida, os fatores variam simultaneamente em um experimento fatorial.<sup>139</sup>

A principal vantagem de um experimento fatorial em relação ao método de tentativa e erro é a otimização do tempo de análise e da quantidade de experimentos<sup>58</sup>. Um planejamento experimental é constituído por duas etapas: a triagem e a otimização, sendo a triagem, a etapa de seleção das variáveis e interação entre variáveis que influenciam a(s) resposta(s). Para estudos de triagem planejamentos fatoriais completos podem ser empregados.<sup>167</sup>

No presente trabalho foram empregados planejamentos fatoriais completos  $2^k$ , ou seja, fatoriais de  $k$  variáveis cada qual com 2 níveis. Um planejamento fatorial completo  $2^3$  foi utilizado para avaliar as condições de síntese do material adsorvente e definir quais variáveis (temperatura de reação ( $T$ ), tempo de reação ( $t$ ) e fração molar de anidrido succínico ( $\chi_{AS}$ ) são importantes (significativas) para as respostas desejadas, que foram as capacidades de adsorção dos corantes AO e ST e dos metais  $Co^{2+}$  e  $Ni^{2+}$ . Nos estudos de dessorção de metais de BFS foi empregado um planejamento fatorial  $2^2$  para avaliar se as condições de dessorção (concentração do agente de dessorção ( $HNO_3$ ) e tempo de dessorção ( $t$ )) foram importantes para as respostas  $E_{des}(\%)$  e  $E_{re-ad}(\%)$ . Neste trabalho não se empregou modelos para realização da otimização da síntese nem da dessorção de metais, pois o principal objetivo foi fazer uma avaliação dos sistemas e os resultados da triagem, dentro do domínio experimental investigado, já proporcionaram resultados satisfatórios condizentes com o esperado.

### 1.1.8 Funções de erro

Para que os estudos de cinética e isoterma de adsorção forneçam a resposta desejada, eles requerem uma modelagem matemática, a qual é feita por meio de uma otimização para que uma função matemática escolhida possa ser ajustada aos dados experimentais, minimizando o erro entre o que foi observado é o que está sendo predito pelo modelo em questão a cada interação usando algoritmos específicos.

Neste trabalho foram empregadas as três funções de erro que serão abordadas a seguir, porém os modelamentos foram feitos utilizando o software Microcal OriginPro 2015<sup>TM</sup> por meio de análise de regressão não linear, onde foi empregado o algoritmo de interação de Levenberg-Marquardt e um método de peso para o tratamento estatístico que foi usado para minimizar o valor de chi-quadrado ( $\chi^2$ ). O valor da soma dos resíduos ao quadrado ( $RSS$ ) foi calculado apenas para ser mais uma função de erro utilizada para avaliar os modelamentos, mas não foi utilizado para otimização do ajuste.

### 1.1.8.1 Coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e de correlação ( $R^2_{adj}$ )

Representa uma medida da concordância dos dados experimentais com os previstos pelo modelo, sendo uma medida da qualidade do ajuste do modelo, ou seja, quanto mais próximo de 1, melhor o ajuste, pois significaria que os valores experimentais estão muito próximos aos calculados pelo modelo.<sup>168, 169</sup> O valor de  $R^2$  pode ser calculado segundo a Eq. (36).

$$R^2 = 1 - \frac{\sum(q_m - q_e)^2}{\sum(q_m - \bar{q}_e)^2} \quad \text{Eq. (36)}$$

onde  $q_m$  (mg/g) é a capacidade adsorptiva obtida pelo modelo,  $q_e$  (mg/g) a capacidade adsorptiva no equilíbrio obtida experimentalmente e  $\bar{q}_e$  (mg/g) é a média dos valores de  $q_e$ .

O valor coeficiente de correlação  $R^2$  ajustado ( $R^2_{adj}$ ) é dado pela Eq. (37).

$$R^2_{adj} = 1 - \frac{(1 - R^2)(N - 1)}{(N - p - 1)} \quad \text{Eq. (37)}$$

onde  $p$  é o número de variáveis do modelo, excluindo as constantes e  $N$  é o número de pontos experimentais.

### 1.1.8.2 Qui-quadrado ( $\chi^2$ )

É uma função de erro que faz uso de um método de peso para o tratamento estatístico (Eq. (38)) para minimizar o seu valor, sendo esse o quadrado da diferença das capacidades adsorptivas obtidas experimentalmente e o valor calculado pelo modelo (Eq. (39)).<sup>170</sup>

$$w_i = \frac{1}{\hat{q}_e} \quad \text{Eq. (38)}$$

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N w_i (q_e - \hat{q}_e)^2 \quad \text{Eq. (39)}$$

onde  $w_i$  é o coeficiente de ponderação,  $q_e$  representa o valor obtido experimentalmente e  $\hat{q}_e$  é o valor calculado pelo modelo.

O valor de  $\chi^2$  reduzido ( $\chi^2_{red}$ ) depende do valor de  $\chi^2$  e do número de parâmetros de ajuste do modelo, como visto na Eq. (40), logo, a minimização do valor de  $\chi^2$  garante um melhor ajuste do modelo aos dados experimentais e também uma melhor comparação entre modelos de 2 e 3 parâmetros a serem ajustados.

$$\chi_{red}^2 = \frac{\chi^2}{v} \quad \text{Eq. (40)}$$

onde  $v$  é o número de graus de liberdade ( $v = N - P$ ), ou seja, a diferença entre o número de dados experimentais ( $N$ ) e o número de variáveis ( $P$ ) do modelo usado.

### 1.1.8.3 Soma do quadrado dos resíduos (RSS)

O RSS pode ser calculado segundo a Eq. (41)<sup>171</sup>, abaixo:

$$RSS = \sum_{i=1}^N (\hat{q}_e - q_e)^2 \quad \text{Eq. (41)}$$

onde  $q_e$  representa o valor obtido experimentalmente e  $\hat{q}_e$  é o valor calculado pelo modelo.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

O presente trabalho teve como objetivo principal avaliar a modificação química do bagaço de cana-de-açúcar utilizando os anidridos ftálico e succínico e investigar a aplicação ambiental do bagaço modificado como material adsorvente para a remoção dos íons metálicos  $\text{Co}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$  e dos corantes têxteis auramina-O e safranina-T de soluções aquosas sinteticamente contaminadas em sistemas monocomponente em batelada.

### 2.2 Objetivos específicos

- Verificar se o bagaço de cana-de-açúcar poderia ser usado como material de partida para o desenvolvimento de um novo material adsorvente;
- Avaliar a reação de modificação química proposta em uma única etapa (*one pot*) por meio de um planejamento experimental do tipo  $2^3$  tendo como variáveis independentes a temperatura ( $T$ ), o tempo ( $t$ ) e a fração molar de anidrido succínico ( $\chi_{AS}$ );
- Caracterizar o material modificado obtido e o bagaço de cana *in natura* por meio de métodos espectroscópicos e físico-químicos adequados;
- Realizar e otimizar estudos de adsorção em função do pH da solução, do tempo de contato (cinética) e da concentração inicial (isoterma) para os metais  $\text{Co}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$  e os corantes têxteis auramina-O e safranina-T em sistema monocomponente em batelada;
- Investigar o mecanismo de adsorção e as interações dos íons metálicos e dos corantes têxteis com o material adsorvente por meio de análise dos dados cinéticos e de equilíbrio;
- Realizar estudos de dessorção e re-adsorção para avaliar a reutilização do material adsorvente;
- Comparar o novo material produzido e sua capacidade de adsorção para os íons metálicos e corantes têxteis com outros materiais apresentados na literatura;
- Utilizar a calorimetria de titulação isotérmica (ITC) para obter o valor da variação da entalpia de adsorção para os quatro adsorvatos estudados;
- Calcular os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção e discutir o mecanismo de adsorção a partir desses parâmetros;

## **3 MATERIAL E MÉTODOS**

### **3.1 Material**

O bagaço de cana-de-açúcar foi gentilmente cedido pela usina Jatiboca, Urucânia, Minas Gerais, Brasil. Os anidridos ftálico ( $C_7H_4O_3$ ) e succínico ( $C_4H_4O_3$ ) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (Brasil). Acetona, piridina, hexano, cloreto de cobalto hexaidratado ( $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ), acetato de sódio triidratado ( $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ ), ácido monocloroacético glacial (99,5%), ácido clorídrico (HCl) e ácido nítrico ( $HNO_3$ ) foram adquiridos da Synth (Brasil). Cloreto de níquel hexaidratado ( $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ), safranina-T ( $C_{20}H_{19}ClN_4$ ), auramina-O ( $C_{17}H_{21}N_3 \cdot HCl$ ) e hidróxido de sódio micropérolas (NaOH) foram adquiridos da Vetec (Brasil). Nitrato de sódio ( $NaNO_3$ ) e fenolftaleína foram adquiridos da Reagen (Brasil). Papel de filtro quantitativo faixa preta (JP-41) foi adquirido da Jprolab, Brasil. Água deionizada foi produzida por um ultrapurificador Millipore, modelo Milli-Q Simplicity®.

### **3.2 Métodos**

#### **3.2.1 Destilação da piridina**

A piridina foi utilizada como solvente das reações de modificação do bagaço de cana. Para tal, essa foi previamente purificada usando o método de destilação fracionada, o qual procedeu-se da seguinte forma: em um balão 2000 mL contendo aproximadamente 50 g de hidróxido de sódio, adicionou-se cerca de 1500 mL de piridina. O sistema foi mantido sob refluxo durante 12 h. Após este período, a piridina foi destilada utilizando uma montagem de destilação fracionada e coletada em balão de fundo chato contendo NaOH na forma de micropérolas, onde permaneceu armazenada até o uso. A escolha da destilação fracionada deu-se devido aos pontos de ebulição da água e da piridina serem próximos ( $100^\circ C$  e  $115,6^\circ C$ , respectivamente).

#### **3.2.2 Síntese dos materiais adsorventes**

##### **3.2.2.1 Preparo do bagaço de cana-de-açúcar**

O bagaço de cana (BC) foi seco ao sol por uma semana e moído em um moinho de facas. Após a moagem, o BC foi peneirado com o auxílio de um agitador eletromagnético (Bertel, modelo 2723, Caieiras, São Paulo), utilizando um sistema composto por peneiras de 16, 32, 60, 100 mesh e fundo, sendo que a fração passante da peneira de 16 mesh e retida na peneira de 32 mesh foi recolhida, transferida para um béquer de 5 L e suspensa em água destilada a  $70^\circ C$  por 1 h, sob agitação magnética, com a finalidade de remover os compostos solúveis em água. Posteriormente, o BC foi transferido para um funil de placa sinterizada de porosidade 3, lavado com água destilada e acetona utilizando um sistema de filtração à vácuo. Após a filtração,

recolheu-se o BC em uma placa de Petri e esse foi seco em estufa a 90°C por 2 h. Por fim, com a finalidade de remover os extrativos orgânicos e compostos fenólicos do BC, esse foi transferido para um aparelho de extração tipo Soxhlet e extraído com uma mistura de ciclohexano/etanol (1:1, v/v) durante 4 h e, em seguida, foi seco em estufa a 90°C para remover os solventes orgânicos. Antes de ser utilizado nas reações de síntese, o BC foi lavado com acetona, filtrado em um funil de placa sinterizada de porosidade 1 sob vácuo e recolhido em uma placa de Petri e seco em estufa à 85°C durante 1 h. Assim, como o BC, toda a vidraria necessária para a reação foi lavada com acetona e seca em estufa sob as mesmas condições citadas anteriormente.

### 3.2.2.2 Modificação química do bagaço de cana

#### 3.2.2.2.1 Sínteses

Após o resfriamento do BC e das vidrarias utilizadas nas reações de síntese, prosseguiu-se à pesagem dos reagentes que foi realizada da seguinte forma: em um balão de fundo redondo de 50 mL pesou-se 1,000 g do BC e determinadas quantidades dos anidridos ftálico (AF) (MM = 148,12 g/mol) e succínico (AS) (100,07 g/mol), sendo que a soma das massas dos dois anidridos foi mantida 4,0 g para dar uma razão (AF+AS)/BC de 4, tomando como base os trabalhos publicados por Ramos *et. al.* (2015)<sup>3</sup> e (2016)<sup>42</sup>. Em seguida adicionaram-se 15 mL de piridina anidra (solvente e base da reação). O balão foi conectado a um condensador de bolas contendo um tubo secante com cloreto de cálcio anidrido e o balão imergido em um banho de óleo de canola na temperatura programada já previamente estabilizada utilizando uma chapa agitadora e aquecedora (Corning®, modelo PC 420 D), e pelo tempo pré-determinado sob agitação constante de 300 rpm.

As quantidades de anidridos ftálico e succínico em termos de fração molar, bem como a temperatura e tempo reacionais foram variadas segundo um planejamento experimental fatorial completo construído no programa Statistica 12.0 (StatSoft Inc. 2010, USA).

O planejamento fatorial foi do tipo  $N^k$ , onde  $k$  é o número de fatores em estudo, ou seja, o número de variáveis independentes, cada qual com  $N$  níveis.<sup>172</sup> Neste caso, optou-se pelo planejamento do tipo  $2^k$ , ou seja, com 2 níveis, normalmente denominados inferior (-1) e superior (+1). No presente trabalho, utilizou-se  $k = 3$ , ou seja, um planejamento do tipo  $2^3$ , onde existem 3 variáveis independentes (tempo -  $t$ ; temperatura -  $T$  e fração molar de AS -  $\chi_{AS}$ ), cada uma das quais com 2 níveis. Portanto, foram feitas 9 combinações de ensaios, sendo uma delas referentes a condição do ponto central. Graficamente, tem-se um cubo (Figura 16), onde a interseção dos três eixos ( $T$ ,  $t$  e  $\chi_{AS}$ ) coincide com o ponto central do experimento que é repetido

por 3 ou mais vezes e seu código é representado por 0,0,0 e no qual cada vértice corresponde a uma destas combinações de ensaios.

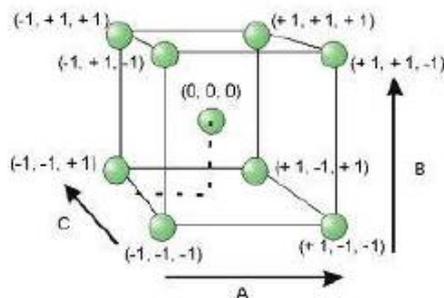


Figura 16: Ilustração representativa de um experimento fatorial  $2^3$  com ponto central.

A forma matemática para codificar as variáveis reais é dada pela Eq. (42).

$$x = \frac{x_i - x_c}{\Delta x_i} \quad \text{Eq. (42)}$$

em que  $x$  é o valor codificado e  $x_i$  é o valor real da variável independente,  $x_c$  é o valor real do ponto central e  $\Delta x_i$  é o valor da diferença entre os pontos.

Na Tabela 3 encontra-se as variáveis independentes utilizadas na síntese do material adsorvente e suas respectivas variáveis codificadas.

Tabela 3: Variáveis codificadas e seus valores reais (não codificados).

Variáveis codificadas	-1	0	+1
$T$ (°C)	50	75	100
$t$ (min)	60	360	660
$\chi_{AS}$	0,2	0,5	0,8

O comportamento do sistema é definido pelo seguinte modelo polinomial de primeira ordem (Equação 43).

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^z \beta_i X_i + \sum_{i=1}^{z-1} \sum_{j=1}^z \beta_{ij} X_i X_j \quad \text{Eq. (43)}$$

onde  $y$  é a resposta prevista,  $\beta_0$  é o termo de intercessão,  $\beta_i$  é o efeito linear,  $\beta_{ij}$  é o efeito de interação,  $X_i$  é a variável de entrada que afeta a resposta de  $y$  e  $X_i X_j$  é o efeito de interação.

Portanto, foram feitas 11 sínteses sendo 8 referentes às condições reacionais diferentes representando os 8 vértices do cubo e 1 síntese referente a condição reacional específica, a qual foi repetida 3 vezes correspondendo ao ponto central do experimento. As variáveis ganho de massa ( $GM$ , %), quantidade de funções ácidas ( $n_{COOH}$ , mmol/g), pH do ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ), capacidade de adsorção (mmol/g) de  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ , AO e ST ( $q_{e,Ni^{2+}}$ ,  $q_{e,Co^{2+}}$ ,  $q_{e,AO}$  e  $q_{e,ST}$ )

e a razão das capacidades de adsorção dos metais ou seletividade ( $q_{e,Ni^{2+}}/q_{e,Co^{2+}}$ ) foram as variáveis dependentes, ou também chamadas variáveis resposta.

Os modelamentos foram feitos considerando as interações existentes entre as três variáveis independentes  $T$ ,  $t$  e  $\chi_{AS}$  (modelo mais complexo que leva em conta todas as interações entre as variáveis independentes, *3-way-interaction*) e a soma dos quadrados dos resíduos (*SS residuals*) como função para avaliação do erro, a qual considera o erro de todos os ensaios experimentais em comparação com a função do modelo matemático ajustado, diferindo-se do erro puro que leva em conta o erro (desvio padrão) no ponto central para calcular o erro envolvido em outras medidas axiais.

Foram feitas duas sínteses adicionais partindo-se de 1,0000 g de BC nas mesmas condições do ponto central do planejamento fatorial, ou seja, a 75°C, tempo total de reação de 360 min e 0,5 de fração molar de cada anidrido segundo a metodologia descrita no item 3.2.2. Alguns experimentos de modificação química de BC com anidridos succínico e piromelítico conduzidos em nosso grupo de pesquisa demonstraram que a ordem de adição dos anidridos interferia no rendimento da síntese. Desta forma, duas novas sínteses foram realizadas adicionando um dos anidridos primeiramente e aguardou-se 180 min para a adição do segundo anidrido, deixando a reação ocorrer por mais 180 min, totalizando 360 min de reação. Sendo assim, foram obtidos mais dois materiais: BFS21 (quando adicionou-se primeiro o succínico) e BFS22 (quando adicionou-se primeiro o anidrido ftálico), os quais foram caracterizados apenas por FTIR e estudos exploratórios de adsorção de  $Co^{2+}$  e  $Ni^{2+}$ .

#### **3.2.2.2.2 Elaboração**

A elaboração da reação foi realizada da seguinte forma: decorrido o tempo reacional, o conteúdo do balão foi vertido em um funil de placa sinterizada de porosidade 1 para separação da fração sólida e líquida. O sólido foi então lavado para retirar o excesso de anidridos que não reagiram, sequencialmente com etanol, água destilada, solução de NaOH (0,01 mol/L), água destilada, solução de HCl (0,01 mol/L), água destilada, etanol e por fim com acetona sob vácuo. O material modificado foi recolhido em uma placa de Petri previamente pesada e seco em estufa a 85°C por 90 min.

Um esquema da modificação química do BC com os anidridos ftálico e succínico pode ser visto na Figura 17.

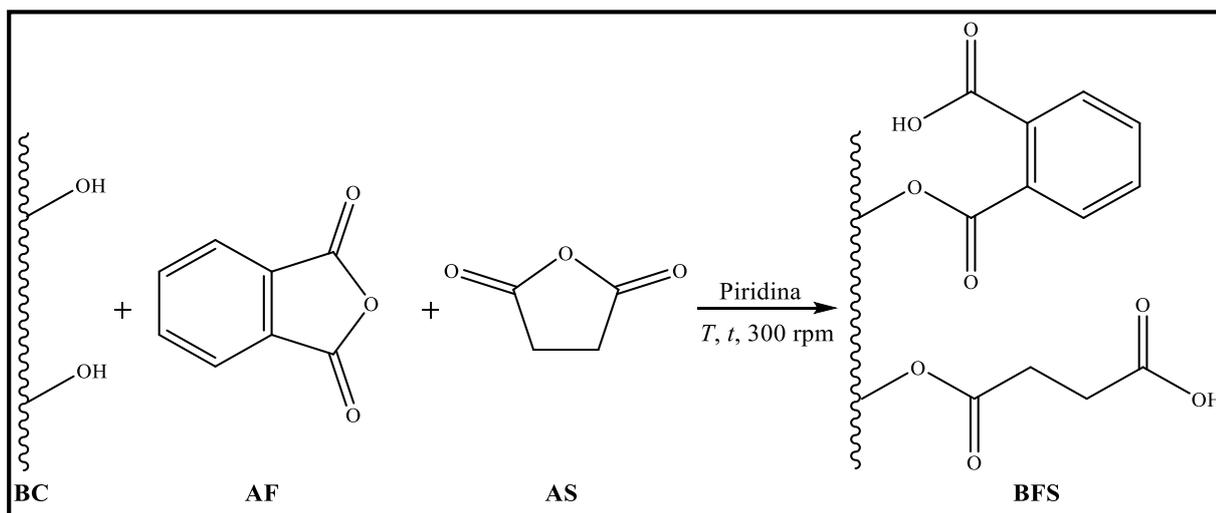


Figura 17: Representação esquemática da modificação química do bagaço de cana-de-açúcar com os anidridos ftálico (AF) e succínico (AS), obtendo o bagaço de cana modificado com anidridos ftálico e succínico (BFS).

### 3.2.3 Estudos exploratórios de adsorção com os materiais modificados obtidos no planejamento experimental

Esse tópico aborda a metodologia dos estudos exploratórios de adsorção dos metais  $\text{Co}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$  e dos corantes AO e ST, os quais foram feitos para obter-se uma capacidade de adsorção para cada material do planejamento fatorial, as quais foram usadas como variáveis de resposta e serviram como parâmetro de otimização da melhor condição de síntese.

Para avaliar previamente o potencial dos materiais sintetizados no que diz respeito à sua capacidade de remoção dos íons de metais pesados  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  e dos corantes auramina-O e safranina-T pelo processo de adsorção, procedeu-se a um estudo exploratório.

A forma de como foram realizados, neste trabalho, os estudos de adsorção em batelada será descrita, de maneira geral, da seguinte forma:

- 1- Primeiramente preparou-se um determinado volume de solução tampão em uma determinada concentração e pH;
- 2- Preparou-se as soluções estoque do adsorvato individualmente em uma determinada concentração. Os sais utilizados foram safranina-T ( $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{ClN}_4$ ; MM = 350,5 g/mol), auramina-O ( $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_3\cdot\text{HCl}$ ; MM = 303,84 g/mol),  $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (MM = 237,71 g/mol) e  $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (MM = 237,93 g/mol).
- 3- Em vidros cilíndricos (1,8 mm altura  $\times$  2,2 mm diâmetro) foram pesadas as massas dos materiais adsorventes e logo após os vidros contendo o material adsorvente foram adicionados em frascos Erlenmeyer de 250 mL contendo 100,0 mL da solução do adsorvato tamponada, os

quais foram termostatizados a 25°C em uma incubadora com agitação orbital por 60 min (Tecnal, model TE-424, Piracicaba, São Paulo).

4- As amostras ficaram sob agitação de 130 rpm, a uma dada temperatura, durante determinado tempo de contato, em uma incubadora com agitação orbital (Tecnal, model TE-424, Piracicaba, São Paulo).

5- Para estudos com metais, decorrido o tempo de contato as frações sólida e líquida foram separadas por filtração simples utilizando papel de filtro quantitativo faixa preta (JP-41) e o filtrado foi recolhido e diluído para a quantificação que foi feita em um espectrofotômetro de absorção de chama (Varian, modelo SpectrAA 50B), sendo os comprimentos de onda de 232 nm e 240,7 nm utilizados na quantificação  $\text{Ni}^{+2}$  e  $\text{Co}^{+2}$ , respectivamente. Para estudos com corantes, decorrido o tempo de contato a agitação foi suspensa para que o material sólido pudesse decantar, e dessa forma, o sobrenadante ser aliqotado após 10 min de decantação. O mesmo foi então recolhido e diluído para a quantificação que foi feita em um espectrofotômetro UV/Vis (BioSpectro, modelo SP-220), sendo os comprimentos de onda de 530 nm e 432 nm utilizados na quantificação da safranina-T e auramina-O, respectivamente.

Para os estudos exploratórios de adsorção realizados, os passos de 1 a 5 foram seguidos sequencialmente e as condições utilizadas são resumidas na Tabela 4.

A escolha do pH de trabalho baseou-se em estudos similares como o de Teodoro (2015)<sup>10</sup>, que trabalhou com celulose modificada com anidrido trimelítico (CAT) na adsorção de  $\text{Co}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$  e apontou como pH ótimo de adsorção desses íons em CAT o pH de 5,5 e na adsorção de AO e ST e apontou como pH ótimo de adsorção desses corantes em CAT como o pH 7,0.

Tabela 4: Resumo das condições usadas nos estudos exploratórios de adsorção.

	<b>Exploratórios de adsorção de metais</b>	<b>Exploratórios de adsorção de corantes</b>
<b>Tampão</b>	ácido acético/acetato de sódio de concentração 0,05 mol/L	ácido cítrico/citrato de sódio de concentração 0,05 mol/L
<b>pH</b>	5,5	7,0
<b>Concentração da solução de adsorvato</b>	50 mg/L de $\text{Co}^{+2}$ e 50 mg/L de $\text{Ni}^{+2}$	100 mg/L de AO e 118 mg/L de ST
<b>Sais utilizados</b>	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (MM = 237,71 g/mol) e $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (MM = 237,93 g/mol).	safranina-T ( $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{ClN}_4$ ; MM = 350,5 g/mol), e auramina-O ( $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$ ; MM = 303,84 g/mol)
<b>Massa de adsorvente (g)</b>	0,0500	0,0200
<b>Temperatura (°C)</b>	25	25
<b>Tempo de agitação (h)</b>	4	24
<b>Observações</b>	Estudos feitos em triplicata	Estudos feitos em triplicata

### 3.2.4 Síntese em grande escala do material adsorvente após otimização dos resultados

A melhor condição de síntese foi otimizada segundo os dados do planejamento fatorial, o qual maximizou as variáveis capacidades de adsorção de metais e corantes conjuntamente. O programa Statistica gerou perfis de desejabilidade que apontaram a melhor condição de síntese de forma a obter as máximas capacidades adsorptivas para os quatro adsorvatos estudados simultaneamente. Desta forma, o material correspondente (BFS13, material do planejamento fatorial que correspondeu às melhores condições de síntese) foi sintetizado duas vezes em maior quantidade, partindo de 15 g de bagaço de cana *in natura* cada, segundo metodologia descrita no item 3.2.2.2.

### 3.2.5 Caracterização do material BFS13

#### 3.2.5.1 Ganho de massa

O ganho de massa ( $GM$ ) dos materiais obtidos representa o aumento da massa do BC após a modificação química em relação a massa do material de partida, em base seca, expresso em porcentagem, o qual pode ser calculado de acordo com a Eq. (44).

$$GM/(\%) = \left( \frac{m_f - m_i}{m_i} \right) \times 100 \quad \text{Eq. (44)}$$

onde  $m_i$  é a massa de bagaço de cana não modificado (g) e  $m_f$  é a massa do bagaço modificado (g), ambos em base seca.

#### 3.2.5.2 Grau de funcionalização

O grau de funcionalização representa a quantidade de funções ácido carboxílico introduzida nos materiais e é determinado por meio do método de retrotitulação. Para tal, em um frasco Erlenmeyer de 250 mL colocaram-se 100,0 mg do material modificado em contato com 100,0 mL de uma solução aquosa de NaOH 0,01 mol/L previamente padronizada com biftalato de potássio durante 1 h sob agitação de 130 rpm, a 25°C. Após este tempo de contato, as frações sólida e líquida foram separadas por filtração usando papel de filtro faixa preta (JP-41). O procedimento foi realizado em triplicata.

Do filtrado foram pipetadas 3 alíquotas de 20,0 mL cada em frascos Erlenmeyer de 125 mL, nos quais também foram adicionadas 3 gotas de uma solução 5% m/v do indicador fenolftaleína. Estas alíquotas foram tituladas com uma solução de HCl (0,01 mol/L) previamente padronizada com uma solução aquosa de NaOH padrão. Desta forma, a quantidade de funções ácido carboxílico presente por grama de amostra foi determinada usando a Eq. (45).

$$n_{COOH}/\left(\frac{mmol}{g}\right) = \frac{(C_{NaOH}V_{NaOH}) - (5C_{HCl}V_{HCl})}{m_{BFS}} \quad \text{Eq. (45)}$$

onde  $C_{NaOH}$  é a concentração da solução aquosa de NaOH (mmol/L),  $V_{NaOH}$  é o volume da solução aquosa de NaOH colocada em contato com a amostra do material modificado (L)  $C_{HCl}$  é a concentração da solução aquosa de HCl utilizada na titulação (mmol/L),  $V_{HCl}$  é o volume da solução aquosa de HCl gasto na titulação do excesso de NaOH que não reagiu com a amostra,  $m_{BFS}$  é a massa de bagaço modificado (BFS) e o fator 5 refere-se à alíquota de 20,0 mL que foi retirada para ser titulada dos 100,0 mL de solução inicial.

A fim de verificar o aumento do número de funções ácido carboxílico do material modificado em relação ao BC in natura, o procedimento acima descrito também foi realizado para o BC.

### **3.2.5.3. Determinação do ponto de carga zero**

O pH do ponto de carga zero de um material é definido como o pH onde a carga líquida na superfície é igual a zero.<sup>173</sup> O experimento para a determinação do pH<sub>PCZ</sub> foi feito com três soluções de NaNO<sub>3</sub> de concentração de 0,01 mol/L com diferentes valores de pH inicial (3, 6 e 11), os quais foram ajustados usando soluções de HNO<sub>3</sub> (0,1 mol/L) e de NaOH (0,1 mol/L).<sup>174</sup> Para cada um dos valores de pH inicial, cinco diferentes quantidades do material adsorvente (0,01; 0,02; 0,1; 0,2 e 0,4 g) foram pesados em frascos Erlenmeyers de 125 mL, aos quais adicionaram-se 20,0 mL da solução aquosa de NaNO<sub>3</sub>. As amostras foram submetidas a agitação de 130 rpm durante 24 h a 25°C. Ao final deste período mediu-se o pH de equilíbrio das amostras. Fez-se uso de uma incubadora agitadora shaker Tecnal Modelo TE424 e de um medidor de pH da Hanna Instruments, modelo HI 223.

### **3.2.5.4 Análise elementar (C, H e N)**

A porcentagem de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) presentes no BC e no material BFS13, foi realizada em um Analisador elementar de CHNSO Perkin Elmer, modelo 2400. As amostras foram analisadas em duplicata.

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

Foram feitas as medidas tanto para o BC quanto para o BFS13, além das amostras de BFS13 carregadas com AO, ST, Co<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup>, AO e ST, Co<sup>+2</sup> e Ni<sup>+2</sup> e amostras carregadas com os referidos metais e corantes após a dessorção. Para tal, pesaram-se 2,0 mg do material, previamente seco à 90°C por 1 h, e misturou-se a amostra a 100 mg de KBr de grau espectroscópico. A mistura foi macerada em um grau de ágata, com a finalidade de homogeneizar a solução sólida. Em seguida, as amostras foram novamente secas a 90°C por 1 h e prensadas em prensa hidráulica (Pike, modelo 181-1110) com 6 toneladas de pressão durante cerca de um minuto, obtendo-se pastilhas de 13 mm de diâmetro. Os espectros de FTIR foram gerados em um espectrômetro ABB Bomen, modelo MB 3000 FTIR (Quebec, Canadá) com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> a partir de 500 até 4000 cm<sup>-1</sup> e 32 varreduras por amostra, e detector do tipo sulfato de triglicina deuterada (DTGS).

### **3.2.5.6 Ressonância magnética nuclear de Carbono 13 no estado sólido (RMN de <sup>13</sup>C)**

Os experimentos de RMN foram realizados utilizando um espectrômetro Bruker Avance 400, equipado com uma sonda Bruker de 4 mm de duplo ressonância MAS, a frequências <sup>13</sup>C e <sup>1</sup>H utilizadas foram de 100,5 e 400,0 MHz, respectivamente. A frequência de spin a 14 kHz foi controlada por um sistema pneumático que garante uma estabilidade de rotação maior que ~1 Hz. Aplicaram-se comprimentos de pulso  $\pi/2$  típicos de 4 e 3,5  $\mu$ s para <sup>13</sup>C e <sup>1</sup>H,

respectivamente. Utilizou-se uma intensidade de campo de desacoplamento de prótons de  $\gamma B_1/2\pi = 100$  kHz. Os espectros quantitativos de  $^{13}\text{C}$  foram medidos utilizando o método de excitação Multi-CP descrito por Johnson e Schmidt-Rohr<sup>175 14</sup>. Um total de nove blocos de polarização cruzada foram implementados com 1 ms e incremento de amplitude RF (90-100%), enquanto que a polarização cruzada antes da aquisição foi executada com 0,8 ms e o mesmo incremento de amplitude. O atraso do reciclo foi de 2 s e a duração do período de repolarização  $t_z$  foi de 0,9 s.

### 3.2.5.7 Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X das amostras BC e BFS13 foram obtidos em um difratômetro (Shimadzu, modelo LabX XRD-6100). A voltagem e corrente utilizadas foram de 40 kV e 30 mA, respectivamente. A fonte de radiação foi de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), com varredura de  $5$  a  $60^\circ$  e velocidade de varredura de  $2^\circ/\text{min}$ . Os perfis dos picos foram integrados usando o Microcal Origin<sup>TM</sup>, para os picos cristalinos foi usada a função Gaussiana e uma função polinomial de quinto grau (Poly5) para a linha base, seguindo o método descrito por Kim *et al.* (2010)<sup>176</sup>. O grau de cristalinidade ( $X_c$ ) do BC e do BFS13 foi calculado usando a Eq. (46).

$$X_c = \frac{A_{cr}}{A_{cr} + A_{am}} \quad \text{Eq. (46)}$$

onde  $A_{cr}$  e  $A_{am}$  são as áreas obtidas pela integração Gaussiana das fases cristalinas e amorfas, respectivamente.

### 3.2.5.8 Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas termogravimétricas foram obtidas para as amostras de BC e BFS13, que foram previamente secas em estufa a  $85^\circ\text{C}$  durante 1 h. As medidas foram feitas em um analisador termogravimétrico (Mettler Toledo, modelo TGA/DSC Stare system), em atmosfera de nitrogênio com uma velocidade de fluxo de  $100 \text{ mL/min}$  de  $25$  a  $800^\circ\text{C}$  com uma velocidade de aquecimento de  $10^\circ\text{C/min}$ . Utilizou-se cadinho de alumina.

### 3.2.5.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de MEV permitiu investigar a morfologia das amostras BC e BFS13, que foram previamente secas em estufa por 1 h à  $85^\circ\text{C}$ . As análises foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura da JEOL, modelo 6510 que tem acoplado um EDS da oxford modelo X-Max, equipado com filamento de tungstênio a uma voltagem de  $20 \text{ keV}$  e detector de elétrons secundários (SE). Os materiais BC e BFS13 foram colocados sobre fitas de carbono, fixadas em suportes de alumínio e metalizadas com carbono sob alto vácuo em um metalizador JEOL, modelo JEE-420.

### 3.2.5.10 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX)

A técnica de EDX permitiu investigar as superfícies das amostras de BFS13 carregadas com os corantes catiônicos AO e ST, bem como os cátions metálicos  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ . As quatro amostras foram previamente secas em estufa a  $85^\circ\text{C}$  por 1 h e prensadas em uma prensa hidráulica (Pike, modelo 181-1110) com 6 toneladas de pressão durante 1 min, obtendo-se pastilhas de 13 mm diâmetro. A distribuição dos corantes e metais na superfície do BFS13 após a adsorção foi mapeada em um microscópio eletrônico de varredura da JEOL, modelo 6510 que tem acoplado um EDS da oxford modelo X-Max, equipado com filamento de tungstênio a uma voltagem de 20 keV e detector de elétrons retroespalhados (BSE). As pastilhas foram revestidas com carbono em alto vácuo em um metalizador JEOL, modelo JEE-420.

### 3.2.5.11 Determinação da área superficial específica e tamanho de poros

A área de superfície específica do BC e do adsorvente BFS13 foi medida em um analisador de poros e superfície (Quantachrome, modelo Nova 1200E) utilizando isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  a 77,35 K. A amostra foi degaseificada a  $30^\circ\text{C}$  durante 24 h sob vácuo a pressão de 0,016 mmHg antes da medição. A quantidade de  $\text{N}_2$  adsorvida e desorvida em BC e BFS13 foi medida em uma vasta gama de pressões ( $P/P_0 = 2 \times 10^{-5}$ -1,0), em que  $P$  é a pressão de equilíbrio e  $P_0$  é a pressão de saturação.<sup>177</sup> A área de superfície específica foi determinada pelo Método de Brunauer, Emmett e Teller (BET)<sup>178</sup>, enquanto as distribuições de tamanho de poro foram determinadas pelo método Barrett, Joyner e Halenda (BJH)<sup>179</sup>.

## 3.2.6 Estudos de adsorção de corantes em BC e BFS13 e metais em BFS13

Estudos de adsorção monocomponente em batelada foram realizados com a finalidade de avaliar a aplicabilidade do material BFS13 como adsorvente de espécies catiônicas, como os corantes básicos auramina-O e safranina-T e os cátions metálicos  $\text{Co}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$ . Para estes quatro adsorvatos também foram feitos estudos de adsorção utilizando apenas o BC *in natura*, para que desta forma pudesse ser provada que a modificação química na superfície do BC agrega valor ao mesmo e os grupamentos funcionais inseridos realmente incrementam a capacidade adsortiva do bagaço. Neste trabalho somente os estudos de adsorção de corantes em BC serão abordados, pois os estudos de adsorção de metais em BC serão publicados posteriormente por uma aluna de doutorado do GFQO da UFOP.

A metodologia utilizada em todos os estudos de adsorção foi aquela descrita nos 5 passos detalhados anteriormente no item 3.2.3. O cálculo da capacidade adsortiva foi feito de acordo com a Equação (1) descrita no item 1.1.5. O número de coordenação ( $NC$ ), foi calculado como sugerido na Eq. (47).

$$NC = \frac{n_{COOH}}{Q_{max,est}} \quad \text{Eq. (47)}$$

onde  $n_{COOH}$  é a quantidade de funções ácido carboxílico (mmol/g) e  $Q_{max,est}$  é a capacidade de adsorção máxima obtida pelo modelo de Langmuir (mmol/g).

### 3.2.6.1 Estudos de adsorção de corantes em BFS13

Os estudos de adsorção de corantes em BFS13 foram realizados de forma a avaliar a influência do pH da solução de adsorvato, dosagem de adsorvente, tempo de contato (cinética) e concentração de adsorvato (isoterma de adsorção) sobre a capacidade adsortiva do material e as condições usadas encontram-se resumidas na Tabela 5.

Tabela 5: Condições dos estudos de adsorção de corantes em BFS13 em batelada.

<b>Estudo de adsorção em função de(a):</b>				
	<b>Dosagem do adsorvente</b>	<b>pH da solução do corante</b>	<b>Tempo de contato (cinética)</b>	<b>Concentração inicial do corante (isoterma)</b>
<b>Tampão</b>	Ácido cítrico/citrato de sódio na concentração de 0,05 mol/L			
<b>pH</b>	7,0	De 3,13 a 7,14	7,0	7,0
<b>Concentração da solução de adsorvato</b>	0,374 mol/L de AO e ST	0,374 mol/L de AO e ST	0,374 mol/L de AO e ST	0,037 a 0,845 mmol/L para AO e 0,033 a 0,834 mmol/L para ST
<b>Massa de adsorvente (g)</b>	0,0100, 0,0200, 0,0300, 0,0400, 0,0500, 0,0600 0,0700 e 0,0800	0,0200	0,0200	0,0200
<b>Temperatura (°C)</b>	25	25	25	25
<b>Tempo de agitação</b>	24 h	24 h	10 a 2460 min para ST e 10 a 2160 min para AO	1800 min para AO e 2460 min para ST

\*Estudos feitos em duplicata.

### 3.2.6.2 Estudos de adsorção de corantes em BC

Com o intuito de verificar se a modificação química foi efetiva e realmente incrementa a capacidade adsorptiva do bagaço foram feitos estudos de adsorção de corantes e metais em função do tempo de contato e da concentração inicial utilizando o bagaço de cana *in natura*. Neste trabalho serão apresentados apenas os resultados para a adsorção de corantes, visto que os dados da adsorção de metais foram obtidos por uma aluna de doutorado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental (ProAmb) pertencente ao nosso grupo de pesquisa (GFQO), que publicará estes resultados em sua tese. Para o BC foram feitos apenas estudos cinéticos e em função da concentração inicial e as condições encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6: Condições dos estudos de adsorção de corantes em BC em batelada.

<b>Estudo de adsorção em função de(a):</b>		
	<b>Tempo de contato (cinética)</b>	<b>Concentração inicial do corante (isoterma)</b>
<b>Tampão</b>	Ácido cítrico/citrato de sódio na concentração de 0,05 mol/L	
<b>pH</b>	7,0	7,0
<b>Concentração da solução de adsorvato</b>	0,374 mmol/L de AO e ST	0,007 a 0,489 mmol/L
<b>Massa de adsorvente (g)</b>	0,0200	0,0200
<b>Temperatura (°C)</b>	25	25
<b>Tempo de agitação</b>	10 a 1440 min para AO e 30 a 1800 min para ST	1080min para AO e 1800 min para ST

\*Estudos feitos em duplicata

### 3.2.6.3 Estudos de adsorção de metais em BFS13

Os estudos de adsorção de metais em BFS13 foram realizados de forma a avaliar a influência do pH, do tempo de contato (cinética) e da concentração de adsorvato (isoterma de adsorção) sobre a capacidade adsorptiva do material e as condições usadas encontram-se resumidas Tabela 7.

Tabela 7: Condições dos estudos de adsorção de metais em BFS13 em batelada.

<b>Estudo de adsorção em função de(a):</b>			
	<b>pH da solução do metal</b>	<b>Tempo de contato (cinética)</b>	<b>Concentração inicial do metal (isoterma)</b>
<b>Tampão</b>	Ácido acético/acetato de sódio na concentração de 0,05 mol/L		
<b>pH</b>	2 a 5,75	5,75	5,75
<b>Concentração da solução de adsorvato</b>	0,848 mmol/L de $\text{Co}^{+2}$ e 0,852 mmol/L de $\text{Ni}^{+2}$	0,848 mmol/L de $\text{Co}^{+2}$ e 0,852 mmol/L de $\text{Ni}^{+2}$	0,030 a 2,972 mmol/L de $\text{Co}^{+2}$ e 0,032 a 3,223 mmol/L de $\text{Ni}^{+2}$
<b>Massa de adsorvente (g)</b>	0,0500	0,0500	0,0500
<b>Temperatura (°C)</b>	25	25	25
<b>Tempo de agitação</b>	4 h	2 a 900 min para $\text{Co}^{+2}$ e 2 a 780min para $\text{Ni}^{+2}$ .	3 h

\*Estudos feitos em duplicata.

### 3.2.7 Estudos de dessorção e re-adsorção de corantes e metais de BFS13

Para avaliar os estudos de dessorção de corantes de BFS13 optou-se pela utilização do método univariado, avaliando-se inicialmente a influência do tempo de dessorção na porcentagem de  $E_{\text{des}}$  e fixando a concentração do agente de dessorção (solução aquosa de HCl) e posteriormente escolhendo o melhor tempo de dessorção obtido para obter a porcentagem de  $E_{\text{re-ad}}$ .

Para estudos de dessorção de metais de BFS13 optou-se pelo método multivariado. Foi feita uma triagem por meio de um planejamento fatorial completo  $2^2$  para avaliar a influência das variáveis concentração do agente de dessorção (solução aquosa de  $\text{HNO}_3$ ) e tempo de dessorção e a interação entre estas duas variáveis nas respostas porcentagem de  $E_{\text{des}}$  e  $E_{\text{re-ad}}$ .

Como os estudos de corantes foram realizados primeiro, optou-se pelo método univariado devido ao nosso grupo de pesquisa ter referências do estudo de dessorção deste corante realizados por este método e servir de guia e ser passível de comparação. Enquanto para os estudos de dessorção com metais a realização da triagem permitiu avaliar e obter resultados

satisfatórios que foram comparados com estudos realizados no grupo de pesquisa que até então eram feitos por tentativa e erro, e analisar se neste caso específico (estudo de dessorção) qual dos métodos uni- ou multivariado seria a melhor opção.

### 3.2.7.1 Dessorção e re-adsorção de corantes de BFS13

#### 3.2.7.1.1 Carregamento das amostras

Para os estudos de dessorção, primeiramente precisou-se fazer o carregamento individualmente do material BFS13 com os adsorvatos estudados, o qual foi feito segundo a metodologia exposta no item 3.2.3 e condições idênticas a utilizadas para o estudo cinético expostas na Tabela 5. Após o carregamento as amostras foram filtradas e lavadas com água deionizada para retirar o excesso de corantes que não foram adsorvidos, e, logo após, as amostras carregadas foram secas em estufa a 80°C durante 4 h.

#### 3.2.7.1.2 Cinética de dessorção

Para a dessorção de corantes, o trabalho feito por Teodoro (2015)<sup>10</sup> avaliou a influência de dois agentes de dessorção em duas concentrações distintas. Neste trabalho, utilizou-se unicamente a solução de HCl 0,01 mol/L como agente de dessorção de corantes, uma vez que a estrutura química dos materiais é semelhante e, de acordo com Teodoro (2015)<sup>10</sup>, o HCl foi o melhor agente de dessorção para ambos os corantes AO e ST.

Para a cinética de dessorção foram pipetados 100,0 mL de solução de HCl 0,01 mol/L em Erlenmeyers de 250 mL. Foram pesadas massas de 0,0200 g do material carregado com cada corante em vidros cilíndricos, os quais foram colocados em contato com a solução do agente de dessorção por diferentes tempos de contato (1, 3 e 6 h), em uma agitadora orbital (Tecnal, model TE-424, Piracicaba, São Paulo), sob a agitação de 130 rpm, a 25°C. Após o tempo de contato, esperou-se 10 min para que o sólido pudesse decantar e, desta forma, o sobrenadante foi recolhido. Uma solução de NaOH foi utilizada para ajustar o pH do sobrenadante para 7,0 e a quantificação foi feita em um espectrofotômetro de UV-Vis.

A eficiência de dessorção foi calculada segundo a Eq. (48).

$$E_{des}/(\%) = \left( \frac{C_{e,X^{n+}} V_{HNO_3}}{Q_{T,max} m'_{BFS13}} \right) \times 100 \quad \text{Eq. (48)}$$

onde  $E_{des}$  (%) é a eficiência de dessorção,  $C_{e,X^{n+}}$  (mg/L) é a concentração no equilíbrio do adsorvato ( $X^{n+}$ ) na solução de dessorção,  $V_{HNO_3}$  (L) é o volume da solução de dessorção,  $Q_{T,max}$  (mg/g) representa a capacidade máxima de adsorção determinada pelo carregamento de corantes na superfície do adsorvente BFS13 antes do estudo de dessorção,  $m'_{BFS13}$  (g) é a massa

de adsorvente BFS13 contido em  $m_{BFS13,X^{n+}}$ , a qual era a massa do material BFS13 carregado com  $X^{n+}$  utilizada no estudo de dessorção.

Sendo,  $m_{BFS13,X^{n+}}$  (g) é a massa do adsorvente BFS13 carregado com os adsorvatos, a massa do adsorvente BFS13 contida em  $m_{BFS13,X^{n+}}$  pode ser calculada usando a Eq. (49).

$$m'_{BFS13}/(g) = \frac{m_{BFS13,X^{n+}} * m_{BFS13}}{\left(\frac{Q_{T,max} * m_{BFS13}}{1000}\right) + m_{BFS13}} \quad \text{Eq. (49)}$$

A Eq. (49) pode ser rearranjada segundo a Eq. (50), como segue:

$$m'_{BFS13}/(g) = \frac{m_{BFS13,X^{n+}}}{\left(\frac{Q_{T,max}}{1000}\right) + 1} \quad \text{Eq. (50)}$$

Para ambos os estudos foi avaliado o tempo de dessorção que culminou na maior eficiência.

### 3.2.7.1.3 Re-adsorção após dessorção

Para a re-adsorção de corantes, foram pesadas massas de 0,0200 g dos materiais provenientes do estudo de dessorção em vidros cilíndricos e colocadas em contato 100,0 mL de solução de corante na concentração de 0,374 mmol/L, pipetadas em Erlenmeyers de 250 mL. A metodologia para o processo de re-adsorção foi a mesma descrita no item 3.2.3 e condições idênticas as utilizadas para o estudo cinético, previamente descritas na Tabela 5.

Para um único ciclo de adsorção-dessorção-re-adsorção, a eficiência da re-adsorção,  $E_{re-ads}$ , dos adsorventes, foi calculada utilizando a Eq. (51).

$$E_{re-ads}/(\%) = \left(\frac{Q_{e,re-ads}}{Q_{T,max}}\right) \times 100 \quad \text{Eq. (51)}$$

onde,  $Q_{T,max}$  (mg/g) e  $Q_{e,re-ads}$  (mg/g) são as capacidade de adsorção do material antes e após o processo de dessorção, respectivamente.

### 3.2.7.2 Dessorção e re-adsorção de metais de BFS13

#### 3.2.7.2.1 Carregamento das amostras

Para os estudos de dessorção, primeiramente precisou-se fazer o carregamento individualmente do material BFS13 com os adsorvatos estudados, o qual foi feito segundo a metodologia descrita no item 3.2.3 e condições do estudo cinético descritas na Tabela 7. Após o carregamento as amostras foram filtradas e lavadas com água deionizada par retirar o excesso de metais que não foram adsorvidos, e, logo após, as amostras carregadas foram secas em estufa a 80°C durante 4 h.

### 3.2.7.2.2 Cinética de dessorção

Para a dessorção de metais, utilizou-se uma solução de ácido nítrico como agente de dessorção. Tal escolha foi feita com base em estudos publicados por Ramos *et al.* (2015)<sup>3</sup> e (2016)<sup>42</sup>, que trabalharam com este agente para dessorver cátions metálicos adsorvidos em bagaço de cana modificado com anidrido trimelítico e bagaço modificado com anidrido ftálico, respectivamente. Para cinética de dessorção de metais, foram pipetados 50,0 mL de solução de HNO<sub>3</sub> em concentrações distintas em frascos Erlenmeyers de 250 mL. Foram pesadas massas de 0,0500 g do material carregado com cada metal em vidros cilíndricos, os quais foram colocados em contato com a solução do agente de dessorção por diferentes tempos de contato, em uma agitadora orbital (Tecnal, model TE-424, Piracicaba, São Paulo), sob a agitação de 130 rpm a 25°C. Após o tempo de contato, os sólidos foram filtrados em papel de filtro (JP-41), a solução passante foi recolhida, diluída e quantificada por FAAS.

Neste trabalho foi feito um planejamento fatorial do tipo 2<sup>2</sup> para a dessorção, ou seja, com duas variáveis independentes (concentração do agente de dessorção – C<sub>HNO3</sub> (mol/L)) e tempo de dessorção – *t* (min)), cada qual com dois níveis (inferior (-) e superior(+)). Sendo assim, foram feitas 5 combinações de ensaios, sendo uma delas referente a condição do ponto central. Graficamente, tem-se um quadrado, onde o seu centro coincide com o ponto central do experimento que foi repetido 3 vezes, no qual cada vértice corresponde a uma dessas combinações de ensaios. Na Tabela 8 encontram-se as variáveis independentes utilizadas na dessorção dos cátions metálicos e suas respectivas variáveis codificadas.

Tabela 8: Variáveis codificadas e seus valores reais (não codificados).

Variáveis codificadas	-1	0	+1
C <sub>HNO3</sub> (mol/L)	0,01	0,0505	1
<i>t</i> (min)	5	25	45

As variáveis eficiência de dessorção ( $E_{des}$ ) e a eficiência de re-adsorção ( $E_{re-ad}$ ) foram as variáveis resposta desse planejamento, o qual foi otimizado de forma a obter uma condição ótima de maiores eficiências de dessorção e re-adsorção possíveis.

Os cálculos para calcular a eficiência de dessorção foram os mesmos empregados no caso dos corantes (item 3.2.7.1.2).

### 3.2.7.2.3 Re-adsorção após dessorção

Para a re-adsorção de metais, pesou-se 0,0500 g de cada material dessorvido obtido da cinética de dessorção e procedeu-se com a mesma metodologia utilizada no carregamento das amostras descrita no item 3.2.3 e condições do estudo cinético apresentadas na Tabela 7.

Os cálculos para calcular a eficiência de dessorção foram os mesmos empregados no caso dos corantes (item 3.2.7.1.3).

### 3.2.8 Calorimetria de titulação isotérmica

Os estudos de calorimetria foram feitos em um nanocalorímetro de titulação isotérmica (TA Instruments, modelo TAM III) equipado com 2 celas calorimétricas de 4 mL (cela de amostra e cela de referência), controlado pelo software TAM assistant<sup>TM</sup>. Experimentos de adsorção foram realizados com a presença de uma quantidade fixa do material adsorvente na cela de amostra (0,00130 g ou 0,00560 g de BFS13 em experimentos com corante e metal, respectivamente). Ambas as celas foram preenchidas com 2,7 mL de tampão ácido cítrico/citrato de sódio pH 7,0, para experimentos com corante, ou tampão ácido acético/acetato de sódio pH 5,75, para experimentos com metal. Após o sistema alcançar o equilíbrio térmico, uma solução concentrada do adsorvato ( $[AO] = 282,2 \text{ mg/L}$  ou  $[ST] = 336,9 \text{ mg/L}$  ou  $[Co^{+2}] = 200,0 \text{ mg/L}$  ou  $[Ni^{+2}] = 200,6 \text{ mg/L}$ ) preparada no mesmo tampão que preencheu as celas titulou, passo a passo, o sistema na cela de amostra. Injeções de 40  $\mu\text{L}$  (solução de corante) ou 15  $\mu\text{L}$  (solução de metal) foram realizadas consecutivamente utilizando uma seringa Hamilton de 500  $\mu\text{L}$  controlada por uma bomba pistão, sendo o intervalo de tempo entre duas injeções consecutivas de 35 min. Um agitador em hélice a 180 rpm presente na cela de amostra foi usado para permitir uma rápida homogeneização do sistema após cada injeção. Para descontar a energia de diluição do adsorvato foram realizados experimentos similares sem a presença do adsorvente na cela de amostra. Antes de cada experimento as amostras foram desgaseificadas por 10 min.

A variação de entalpia de adsorção foi calculada pela Eq. (52):

$$\Delta_{ads}H = \frac{\sum_{i=1}^m (q_{i,int} - q_{i,dil})}{\sum_{i=1}^m n_i} \quad \text{Eq. (52)}$$

onde  $q_{i,int}$  e  $q_{i,dil}$  são as energias na forma de calor absorvidas ou liberadas na cela de amostra após a injeção  $i$ , para os experimentos de titulação realizados na presença e na ausência do adsorvente, respectivamente. Os experimentos foram realizados em duplicata a  $25,0000 \pm 0,0001^\circ\text{C}$ .

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 PARTE 1: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

#### 4.1.1 Sínteses dos materiais adsorventes

A otimização das condições reacionais pelo método clássico de tentativa e erro ou univariado é extremamente morosa e dispendiosa. Além disso, existe uma importante desvantagem que é a de não incluir os efeitos interativos entre os parâmetros estudados.<sup>58</sup> De modo a contornar este problema, a síntese do bagaço de cana-de-açúcar modificado foi avaliada por uma triagem, cujo objetivo foi identificar quais variáveis ( $T$ ,  $t$ ,  $\chi_{AS}$ ) são importantes para as respostas desejadas. Em um planejamento, primeiramente é essencial selecionar as condições experimentais (*design of experiments*) que irão explicar quais os experimentos devem ser realizados na região experimental em estudo. No presente trabalho foi aplicado um modelo de primeira ordem por meio de um fatorial completo  $2^3$ . A Tabela 9 mostra um resumo das condições de  $T$ ,  $t$  e  $\chi_{AS}$  usadas nas reações de modificação química do bagaço de cana-de-açúcar.

Tabela 9: Matriz do planejamento experimental com os valores reais (não codificados) e codificados.

Experimento	Variáveis independentes						Referência da amostra
	Valores reais			Valores codificados			
	$T$ (°C)	$t$ (min)	$\chi_{AS}$	$T$ (°C)	$t$ (min)	$\chi_{AS}$	
1	50	60	0,2	-1	-1	-1	BFS08
2	100	60	0,2	+1	-1	-1	BFS14
3	50	660	0,2	-1	+1	-1	BFS17
4	100	660	0,2	+1	+1	-1	BFS13
5	50	60	0,8	-1	-1	+1	BFS09
6	100	60	0,8	+1	-1	+1	BFS15
7	50	660	0,8	-1	+1	+1	BFS18
8	100	660	0,8	+1	+1	+1	BFS16
9 (C)	75	360	0,5	0	0	0	BFS12
10 (C)	75	360	0,5	0	0	0	BFS19
11 (C)	75	360	0,5	0	0	0	BFS20

## 4.1.2 Caracterização dos materiais obtidos no planejamento experimental

### 4.1.2.1 Porcentagem de ganho de massa, grau de funcionalização, $pH_{PCZ}$ e estudos exploratórios de adsorção

Os 11 materiais sintetizados foram caracterizados por ganho de massa, quantidade de funções ácidas,  $pH_{PCZ}$  e também foram obtidas as capacidades de adsorção (ainda não otimizadas) por meio de estudos exploratórios, a fim de verificar a aplicabilidade dos materiais e observar como as condições de síntese afetam este parâmetro. Os valores encontrados para cada medida encontram-se na Tabela 10.

Os materiais obtidos apresentaram ganhos de massa entre 25 e 59%, quantidade de funções ácido carboxílico variando entre 1,64 e 5,06 mmol/g e  $pH_{PCZ}$  variando entre 3,96 e 4,74. Então, percebe-se que as variações nas condições das sínteses refletem diretamente nas respostas, indicando que obtem-se materiais com comportamentos químicos distintos. Inicialmente, pretendia-se utilizar os valores obtidos nestas caracterizações para efetuar a otimização da síntese, mas como a aplicação do material é voltada para a adsorção, resolveu-se somente apresentar os valores encontrados e focar no planejamento fatorial, tendo como variáveis resposta as capacidades de adsorção dos metais, dos corantes e a relação entre as capacidades de adsorção dos metais, a fim de se obter perfis de desejabilidade que considerem as maiores capacidades de adsorção possíveis, bem como a maior seletividade.

Experimentos de adsorção foram realizados a fim de se utilizar as capacidades de adsorção obtidas como variáveis de resposta para o planejamento fatorial, de forma que a síntese fosse otimizada pela maximização deste parâmetro. Todos os estudos exploratórios foram feitos em triplicata, conforme metodologia descrita na seção 3.2.3. Logo, para cada amostra obteve-se 3 valores de capacidade de adsorção. Fez-se uso do teste de Grubbs para checar a consistência dos dados experimentais de capacidade de adsorção,  $q_e$ , que é um teste estatístico usado para decidir qual valor descartar de um conjunto de dados.<sup>180</sup>

O parâmetro  $T$  do teste de Grubbs pode ser definido segundo a Eq. (53).

$$T_{calculado} = \frac{|\text{valor questionado} - \bar{x}|}{s} \quad \text{Eq. (53)}$$

onde o numerador é o valor absoluto da diferença entre o valor suspeito e a média dos valores e  $s$  é o desvio padrão de todos os valores.

Se o valor de  $T_{calculado}$  é maior que o valor de  $T_{tabelado}$  o valor questionado deve ser descartado. No caso deste estudo, o conjunto é composto por 3 valores de capacidade de

adsorção, ou seja, o número de observações é igual a 3. Segundo Grubbs (1969)<sup>181</sup>, para  $n = 3$ , tem-se  $T_{\text{tabelado}} = 1,15$  com 95% de confiança.

Se dentre os três valores de  $q_e$ , nenhum precisasse ser descartado, o resultado final seria a média dos três valores. Se apenas um fosse descartado o resultado seria a média dos dois valores restantes. E, por fim, se dois valores fossem descartados o resultado final seria o valor que permaneceu. Na Tabela 10 é mostrado o resultado final obtido após utilizar o teste de Grubbs para as capacidades de adsorção dos metais e corantes, bem como para a seletividade dos metais.

Após as amostras serem retiradas da agitação observou-se que o pH se manteve inalterado durante o processo de adsorção, o que indicou que o tamponamento utilizado foi eficiente.

Tabela 10: Valores reais de  $GM$  (%),  $n_{\text{COOH}}$ ,  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  e exploratórios de adsorção encontrados para os BFS obtidos nas sínteses do planejamento fatorial.

Ensaio	Variáveis independentes			Amostra	Variáveis resposta							
	$T$ (°C)	$t$ (min)	$\chi_{\text{AS}}$		$GM$ (%)	$n_{\text{COOH}}$ (mmol/g)	$\text{pH}_{\text{PCZ}}$	Capacidades de adsorção (mmol/g)				Seletiv. ( $q_{\text{eNi}^{2+}}/q_{\text{eCo}^{2+}}$ )
								$q_{\text{eNi}^{2+}}$	$q_{\text{eCo}^{2+}}$	$q_{\text{eAO}}$	$q_{\text{eST}}$	
1	50	60	0,2	BFS08	25,03	1,7	4,04	0,248	0,259	0,896	0,51	0,95
2	100	60	0,2	BFS14	54,39	2,94	3,96	0,278	0,280	0,873	0,523	0,99
3	50	660	0,2	BFS17	43,01	4,83	4,33	0,319	0,310	0,876	0,404	1,02
4	100	660	0,2	BFS13	59,07	3,41	4,26	0,348	0,346	1,026	0,678	1,00
5	50	60	0,8	BFS09	19,45	2,32	4,11	0,203	0,240	0,838	0,590	0,84
6	100	60	0,8	BFS15	46,01	3,43	4,21	0,264	0,259	0,823	0,533	1,01
7	50	660	0,8	BFS18	42,33	5,38	4,40	0,317	0,244	0,856	0,399	1,29
8	100	660	0,8	BFS16	40,62	3,88	4,74	0,330	0,299	0,919	0,518	1,10
9(C)	75	360	0,5	BFS12	50,64	3,87	4,22	0,312	0,336	0,876	0,484	0,92
10(C)	75	360	0,5	BFS19	51,24	3,82	4,41	0,308	0,309	0,890	0,474	0,99
11(C)	75	360	0,5	BFS20	52,5	3,92	4,41	0,319	0,308	0,890	0,480	1,03

Com relação aos experimentos exploratórios feitos para os materiais obtidos nas duas sínteses adicionais feitas nas condições do ponto central, porém adicionando os anidridos em ordem diferente, fez-se o estudo exploratório apenas para os metais e os resultados encontram-se na Tabela 11.

Tabela 11: Resultados dos exploratórios de adsorção de Ni<sup>2+</sup> e Co<sup>2+</sup> para as sínteses adicionais feitas invertendo a ordem de adição dos anidridos e comparativo com os resultados obtidos para os pontos centrais do planejamento fatorial.

<b>Material</b>	<b><math>q_{e,Ni^{2+}}</math> (mmol/g)</b>	<b><math>q_{e,Co^{2+}}</math> (mmol/g)</b>	<b><math>q_{e,total}</math> (mmol/g)</b>
<b>BFS21<sup>a</sup></b>	0,348	0,394	0,743
<b>BFS22<sup>a</sup></b>	0,294	0,386	0,680
<b>BFS12</b>	0,312	0,336	0,648
<b>BFS19</b>	0,308	0,309	0,617
<b>BFS20</b>	0,319	0,308	0,627

<sup>a</sup> Sínteses adicionais ao planejamento fatorial: BFS21 material obtido adicionando primeiro o AS e BFS22 material obtido adicionando primeiro o AF.

Pode-se verificar que o material BFS22 quando comparado ao BFS21 tem menor afinidade pelo íon Ni<sup>2+</sup> e menor capacidade adsorptiva total, mas tal diferença é de 16% e 8%, respectivamente, o que permite inferir que a ordem de adição dos anidridos, neste caso, não implica em mudanças significativas na superfície do bagaço. Além disso, os resultados na Tabela 11 comprovam que a síntese em uma única etapa com adição dos dois anidridos simultaneamente é tão eficiente quanto em uma única etapa com adição dos dois anidridos em momentos distintos devido à proximidade dos valores encontrados para as capacidades adsorptivas de Co<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup>. Ao optar pela síntese adicionando os dois anidridos simultaneamente, a vantagem apresentada seria a facilidade na operação de síntese em larga escala e a consequente precaução de evitar contato do material com a umidade.

#### **4.1.3 Avaliação dos resultados obtidos na triagem**

Optou-se por avaliar a síntese em função apenas das maiores capacidades de adsorção encontradas, pois o ganho de massa não é uma variável que forneça uma resposta isenta, visto que ela é uma variável influenciada diretamente pela massa molar do anidrido que reage em maior quantidade em determinada condição, e que não necessariamente leva as propriedades finais mais desejáveis no material adsorvente. O número de funções não foi escolhido para

avaliar a síntese pois observou-se que maiores números de funções ácidas inseridas não necessariamente mostravam melhores capacidades de adsorção. O pH<sub>PCZ</sub> não foi usado na avaliação devido a que como não foi realizado um estudo completo, os valores encontrados mostram apenas uma tendência e não o valor real. E a seletividade não foi escolhida como parâmetro a ser avaliado pois materiais muito seletivos não necessariamente apresentam as melhores capacidades de adsorção possíveis. Logo, a triagem possibilitou avaliar o sistema de forma a investigar a influência das condições de síntese na capacidade de adsorção dos materiais obtidos para metais e corantes.

Observa-se na Tabela 10 que dentre as 11 sínteses realizadas, a condição do ensaio 4, onde todas as 3 variáveis estão no seu nível superior possibilitou obter as maiores capacidades de adsorção. No item subsequente encontra-se a avaliação das variáveis e interações entre variáveis que foram importantes para as 4 respostas desejadas.

#### **4.1.3.1 Significância das variáveis e interações**

Para considerar se alguma variável independente e/ou a interação entre as variáveis teve efeito significativo na resposta desejada, deve-se considerar o *p*-valor. Quando esse valor é menor que 0,05 no caso de testes que consideram 95% de confiança, significa que a variável ou interação entre variáveis teve efeito significativo na resposta. Os valores de *p*-valor encontrados para as cinco variáveis respostas ( $q_{e,Ni^{2+}}$ ,  $q_{e,Co^{2+}}$ ,  $q_{e,AO}$  e  $q_{e,ST}$ ) encontram-se disponíveis para consulta nas Tabelas de análise da variância (ANOVA) no APÊNDICE A deste trabalho.

Graficamente a significância pode ser vista com o auxílio do Gráfico de Pareto (Figura 18a, b, c e d), onde as barras que ultrapassam o limite do *p*-valor correspondem às variáveis e/ou interações que foram significativas para a resposta em questão.

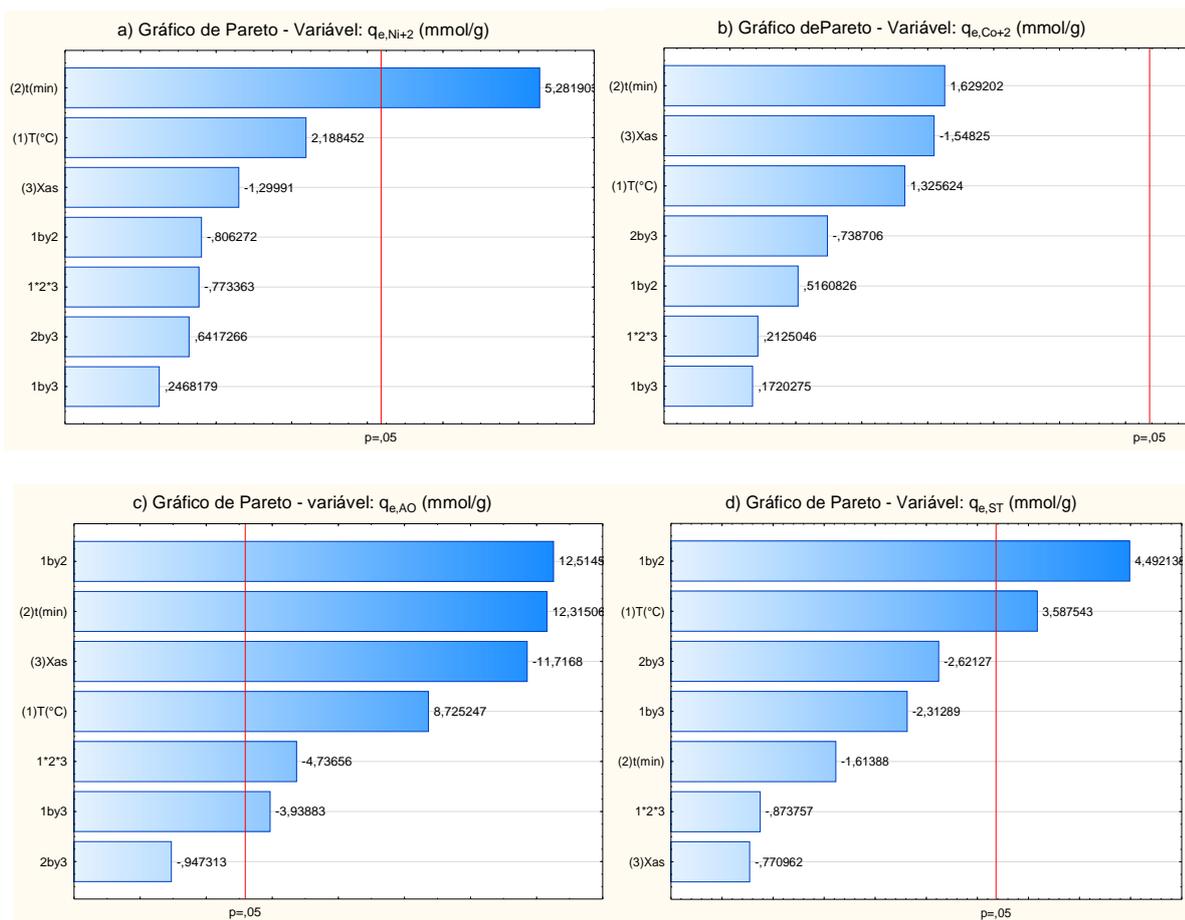


Figura 18: Gráficos de Pareto para (a)  $q_{e,Ni^{2+}}$ , (b)  $q_{e,Co^{2+}}$ , (c)  $q_{e,AO}$ , (d)  $q_{e,ST}$  e (e)  $q_{e,Ni^{2+}}/q_{e,Co^{2+}}$  como variáveis resposta.

Na Figura 18a, percebe-se que apenas a variável tempo teve efeito positivo significativo na capacidade de adsorção de  $Ni^{2+}$ , enquanto as demais variáveis não se mostraram significativas. Além disso, tal variável teve efeito significativo positivo na resposta, indicando que para melhores capacidades de  $Ni^{2+}$ , a variável tempo deve ser trabalhada em seu nível superior. Retomando a Tabela 10 e fazendo uma análise fixando condições de  $T$  e  $\chi_{AS}$ , ou seja, comparando os ensaios 1 e 3 ( $T = 50^{\circ}C$  e  $\chi_{AS} = 0,2$ ), 2 e 4 ( $T = 100^{\circ}C$  e  $\chi_{AS} = 0,2$ ), 5 e 7 ( $T = 50^{\circ}C$  e  $\chi_{AS} = 0$ ), e 6 e 8 ( $T = 100^{\circ}C$  e  $\chi_{AS} = 0,8$ ), pode-se concluir que em todos estes casos as melhores respostas ( $q_{e,Ni^{2+}}$ ) são obtidas no tempo de 660 min.

Na Figura 18b observa-se que para a capacidade de adsorção de  $Co^{2+}$  não houve nenhuma variável e nenhuma interação entre as variáveis que mostraram efeito significativo na capacidade de adsorção de  $Co^{2+}$ , ou seja, não houve ganho significativo estatístico para  $q_{e,Co^{2+}}$  com a mudança nas variáveis  $T$ ,  $t$  e  $\chi_{AS}$ .

Na Figura 18c observa-se que todas as variáveis tiveram efeito significativo na resposta capacidade de adsorção de AO, exceto a interação  $t \times \chi_{AS}$ , sendo que as variáveis  $t$  e  $T$  e a

interação entre  $t \times T$  tiveram um efeito positivo significativo na capacidade de adsorção de AO, enquanto a variável  $\chi_{AS}$  e as interações entre  $T \times \chi_{AS}$  e  $T \times t \times \chi_{AS}$  apresentaram um efeito significativo negativo na variável resposta capacidade de adsorção de AO. As variáveis  $T$ ,  $t$  e  $\chi_{AS}$  tiveram efeitos positivo, positivo e negativo na resposta ( $q_{e,AO}$ ), respectivamente. Isso indicou que para melhores  $q_{e,AO}$ , as variáveis  $T$  e  $t$  devem ser trabalhadas no seu nível superior, enquanto que a variável  $\chi_{AS}$  deve ser trabalhada no nível inferior. Retomando a Tabela 10 e fazendo uma análise fixando a variável  $\chi_{AS}$  no seu nível inferior (0,2) e comparando os ensaios 1, 2, 3 e 4, observa-se que as melhores  $q_{e,AO}$  são obtidas no tempo de 660 min e na temperatura de 100°C.

Pela Figura 18d observa-se que em relação à resposta capacidade de adsorção de ST, apenas a variável  $T$  e a interação entre  $T \times t$  mostraram efeitos significativos positivos. Ao retomar a Tabela 10 e comparar os ensaios de 1 a 4 ( $\chi_{AS} = 0,2$ ) e de 5 a 8 ( $\chi_{AS} = 0,8$ ) separadamente percebe-se que realmente os ensaios realizados à 100°C permitem obter melhores  $q_{e,ST}$ .

#### 4.1.3.2 Obtenção dos coeficientes do polinômio e efeito das respostas

O comportamento do sistema é definido pelo modelo polinomial de primeira ordem generalizado pela Eq. (54) e leva em conta a interação entre as três variáveis independentes. O mesmo pode ser escrito da seguinte forma:

$$y = \beta_0 + \beta_1 T + \beta_2 t + \beta_3 \chi_{AS} + \beta_{12} Tt + \beta_{13} T\chi_{AS} + \beta_{23} t\chi_{AS} + \beta_{123} Tt\chi_{AS} \quad \text{Eq. (54)}$$

em que  $\beta_0$  é o termo independente, também chamado de termo de intercessão,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$  são os efeitos lineares das variáveis  $T$ ,  $t$  e  $\chi_{AS}$ , respectivamente,  $\beta_{12}$ ,  $\beta_{13}$ ,  $\beta_{23}$  são os efeitos de interação entre duas variáveis  $T \times t$ ,  $T \times \chi_{AS}$  e  $t \times \chi_{AS}$ , respectivamente e  $\beta_{123}$  é o efeito de interação das três variáveis.

Os coeficientes de regressão estimados para cada uma das variáveis resposta e suas interações são apresentados na Tabela 12. Além de auxiliarem no cálculo do ajuste do polinômio aos dados experimentais, outra informação que os coeficientes de regressão fornecem é se a variável e/ou a interação entre variáveis que os acompanham tem efeito positivo ou negativo na resposta pela análise do sinal que a precede.

O coeficiente de regressão obtido ( $R^2$ ) indica que porcentagem da variabilidade que pode ser explicada pelo modelo. Todas as respostas apresentaram bons valores de  $R^2$ , com exceção da resposta  $q_{e,Co^{2+}}$ , que apresentou o menor valor de  $R^2$  e  $R^2_{adj}$ , indicando que o modelo não se ajustou muito bem aos dados experimentais para esta variável, apesar de o modelo predizer bem os valores das capacidades de adsorção de  $Co^{2+}$  obtidas, como será exposto a seguir.

Tabela 12: Coeficientes de regressão do polinômio que define cada variável resposta e os ajustes para cada variável resposta.

<b>Coeficientes</b>	$q_{e,Ni^{2+}}$	$q_{e,Co^{2+}}$	$q_{e,AO}$	$q_{e,ST}$
$\beta_0$	0,295031	0,290228	0,887909	0,508455
$\beta_1$	0,016633	0,016374	0,021375	0,043625
$\beta_2$	0,040017	0,020235	0,038875	-0,019625
$\beta_3$	-0,009903	-0,018920	-0,021375	-0,009375
$\beta_{12}$	-0,006112	0,006448	0,023375	0,054625
$\beta_{13}$	0,001981	0,002079	-0,017875	-0,028125
$\beta_{23}$	0,004834	-0,009248	-0,001875	-0,031875
$\beta_{123}$	-0,005857	0,002588	-0,012375	-0,010625
$R^2$	0,92214	0,71608	0,9943	0,94256
$R^2_{adj}$	0,74048	0,0536	0,98101	0,80855

Os valores preditos pelos modelos são calculados substituindo os valores codificados das variáveis independentes no polinômio que define a resposta e a porcentagem de ajuste é dada pela relação entre os valores preditos e os obtidos experimentalmente. Os resultados para cada variável resposta são apresentados na Tabela 13 e as porcentagens de ajuste dos modelos na Tabela 14.

Tabela 13: Valores obtidos experimentalmente e valores preditos pelo modelo.

Amostra	$q_{e,Ni^{2+}}$ (mmol/g)		$q_{e,Co^{2+}}$ (mmol/g)		$q_{e,AO}$ (mmol/g)		$q_{e,ST}$ (mmol/g)	
	Exp.	Prev.	Exp.	Prev.	Exp.	Prev.	Exp.	Prev.
<b>BFS08</b>	0,248	0,255	0,259	0,274	0,896	0,865	0,510	0,499
<b>BFS14</b>	0,278	0,289	0,280	0,285	0,873	0,872	0,523	0,512
<b>BFS17</b>	0,319	0,322	0,310	0,315	0,876	0,875	0,404	0,393
<b>BFS13</b>	0,348	0,355	0,346	0,362	1,026	1,025	0,678	0,667
<b>BFS09</b>	0,203	0,210	0,240	0,246	0,838	0,837	0,590	0,579
<b>BFS15</b>	0,264	0,267	0,259	0,275	0,823	0,822	0,533	0,522
<b>BFS18</b>	0,317	0,327	0,244	0,260	0,856	0,889	0,399	0,388
<b>BFS16</b>	0,330	0,337	0,299	0,305	0,919	0,918	0,518	0,507
<b>BFS12</b>	0,312	0,295	0,336	0,290	0,876	0,888	0,484	0,508
<b>BFS19</b>	0,308	0,295	0,309	0,290	0,890	0,888	0,474	0,508
<b>BFS20</b>	0,319	0,295	0,308	0,290	0,890	0,888	0,480	0,508

Tabela 14: Porcentagem de ajuste do modelo aos dados experimentais.

<b>Amostra</b>	<b><math>q_{e,Ni^{2+}}</math> (mmol/g)</b>	<b><math>q_{e,Co^{2+}}</math> (mmol/g)</b>	<b><math>q_{e,AO}</math> (mmol/g)</b>	<b><math>q_{e,ST}</math> (mmol/g)</b>
<b>BFS08</b>	97,255	94,526	103,584	102,204
<b>BFS14</b>	96,194	98,246	100,115	102,148
<b>BFS17</b>	99,068	98,413	100,114	102,799
<b>BFS13</b>	98,028	95,580	100,098	101,649
<b>BFS09</b>	96,667	97,561	100,119	101,900
<b>BFS15</b>	98,876	94,182	100,122	102,107
<b>BFS18</b>	96,942	93,846	96,288	102,835
<b>BFS16</b>	97,923	98,033	100,109	102,170
<b>BFS12</b>	105,763	115,862	98,649	95,276
<b>BFS19</b>	104,407	106,552	100,225	93,307
<b>BFS20</b>	108,136	106,207	100,225	94,488

Percebe-se que a maioria dos polinômios se ajustaram bem aos dados experimentais alcançando ajustes superiores a 93% na maioria das amostras para as cinco respostas desejadas.

#### 4.1.3.3 Superfícies de resposta

O programa Statistica® versão 12 da Statsoft permitiu a geração de superfícies de respostas que indicam tendências, ou seja, regiões onde tem-se as melhores combinações das condições de tempo e temperatura, temperatura e fração molar de AS, fração molar de AS e tempo, de forma a se obter as melhores respostas desejadas. Estas regiões caminham das cores verdes onde tem-se as piores combinações em direção às regiões mais avermelhadas que indicam as melhores combinações, e, por conseguinte as melhores respostas. Como os polinômios são lineares, obviamente os resultados foram superfícies planas. Neste caso, geraram-se superfícies em três dimensões onde o eixo z é a resposta e os eixos x e y são duas variáveis independentes, portanto, para cada variável resposta são geradas três superfícies, pois são as três combinações possíveis das três variáveis independentes. Para que fosse possível gerar as superfícies para duas variáveis, a terceira variável foi sempre fixada no ponto central. As superfícies em duas dimensões são as projeções das superfícies de três dimensões no plano

xy. As superfícies de resposta são apresentadas nas Figuras 19 a 22 para as variáveis resposta  $q_{e,Ni^{2+}}$ ,  $q_{e,Co^{2+}}$ ,  $q_{e,AO}$  e  $q_{e,ST}$  respectivamente.

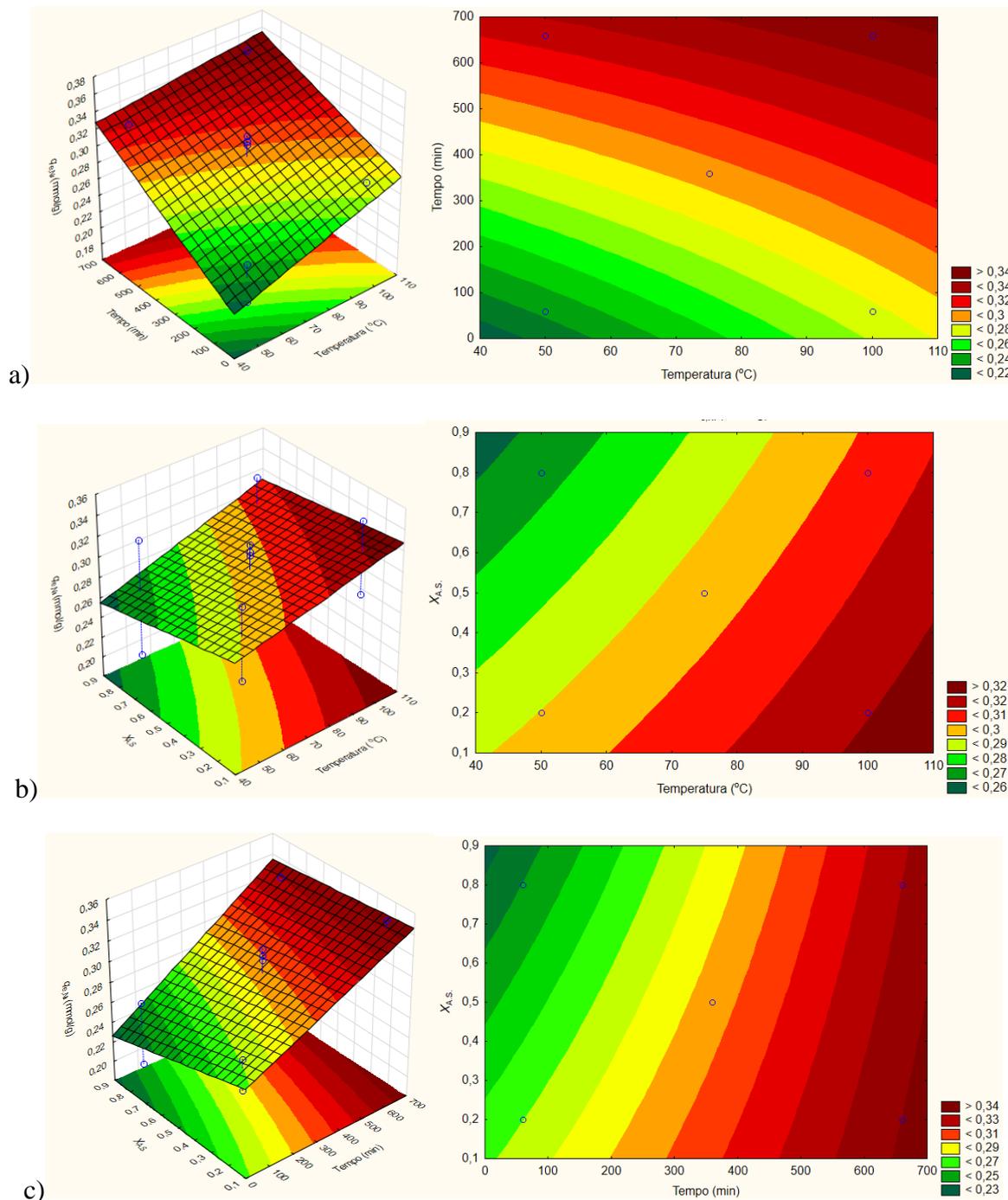


Figura 19: Superfícies de resposta em 3 e 2 eixos para  $q_{e,Ni^{2+}}$  como variável resposta a) tempo contra temperatura ( $\chi_{AS}$  fixada em 0,5); b) fração molar de AS contra temperatura ( $t$  fixado em 360 min) e c) fração molar de AS contra tempo ( $T$  fixada em  $75^{\circ}C$ ).

Segundo as superfícies de resposta representadas na Figura19, tem-se que uma maior  $q_{e,Ni^{2+}}$  é obtida quando trabalha-se em maiores temperaturas ( $>80^{\circ}C$ ), praticamente independente

da fração molar de AS e tempos de reação superiores a 200 min, ou seja, superiores a 3 h, aproximadamente.

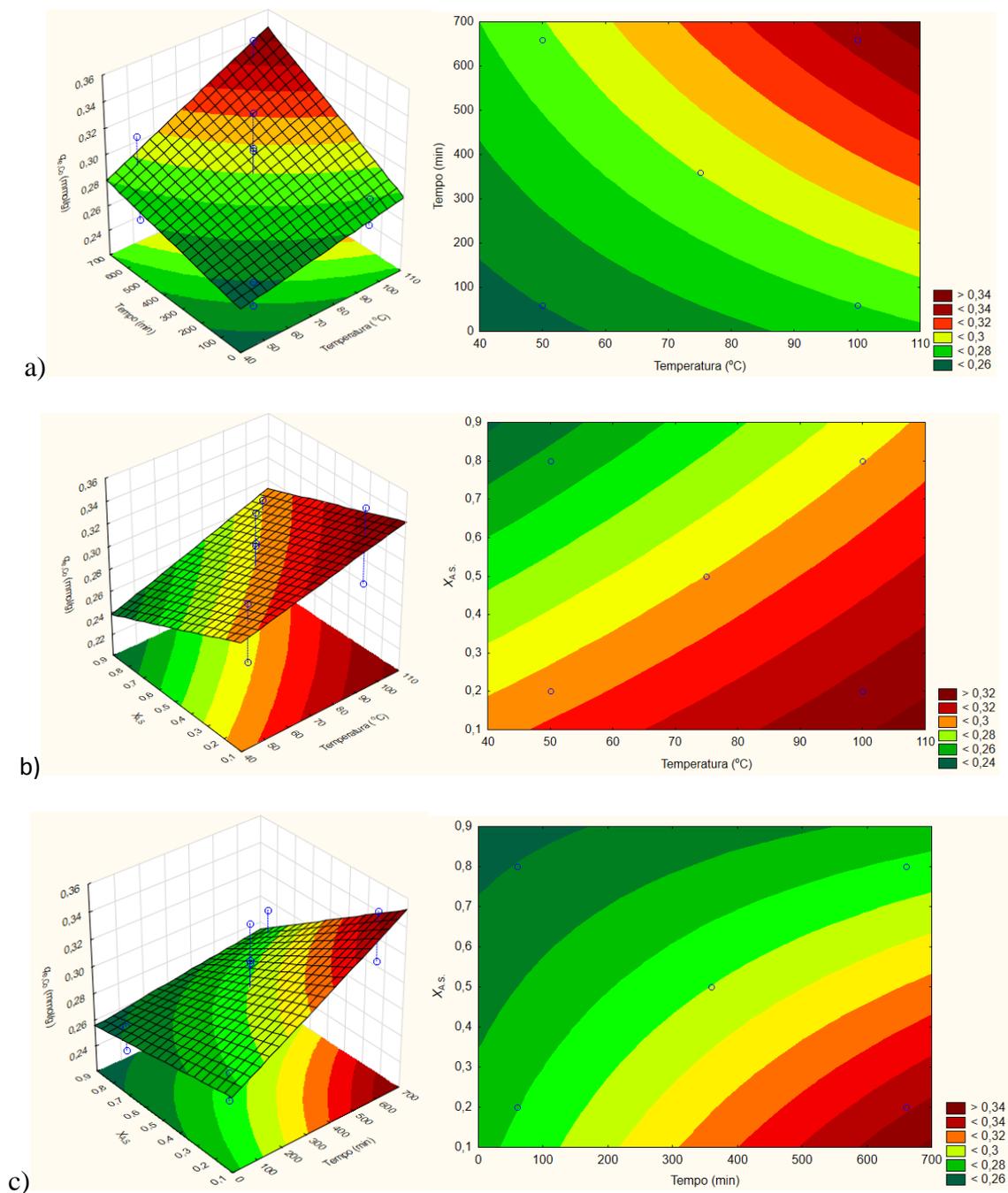


Figura 20: Superfícies de resposta em 3 e 2 eixos para  $q_{e,Co^{2+}}$  como variável de resposta a) tempo contra temperatura ( $\chi_{AS}$  fixada em 0,5); b) fração molar de AS contra temperatura ( $t$  fixado em 360 min) e c) fração molar de AS contra tempo ( $T$  fixada em  $75^{\circ}C$ ).

Segundo as superfícies de resposta apresentadas na Figura 20, tem-se uma maior  $q_{e,Co^{2+}}$  quando trabalha-se em maiores temperaturas ( $>80^{\circ}C$ ), fração molar de AS inferior a 0,4 e tempos de reação superiores a 400 min.

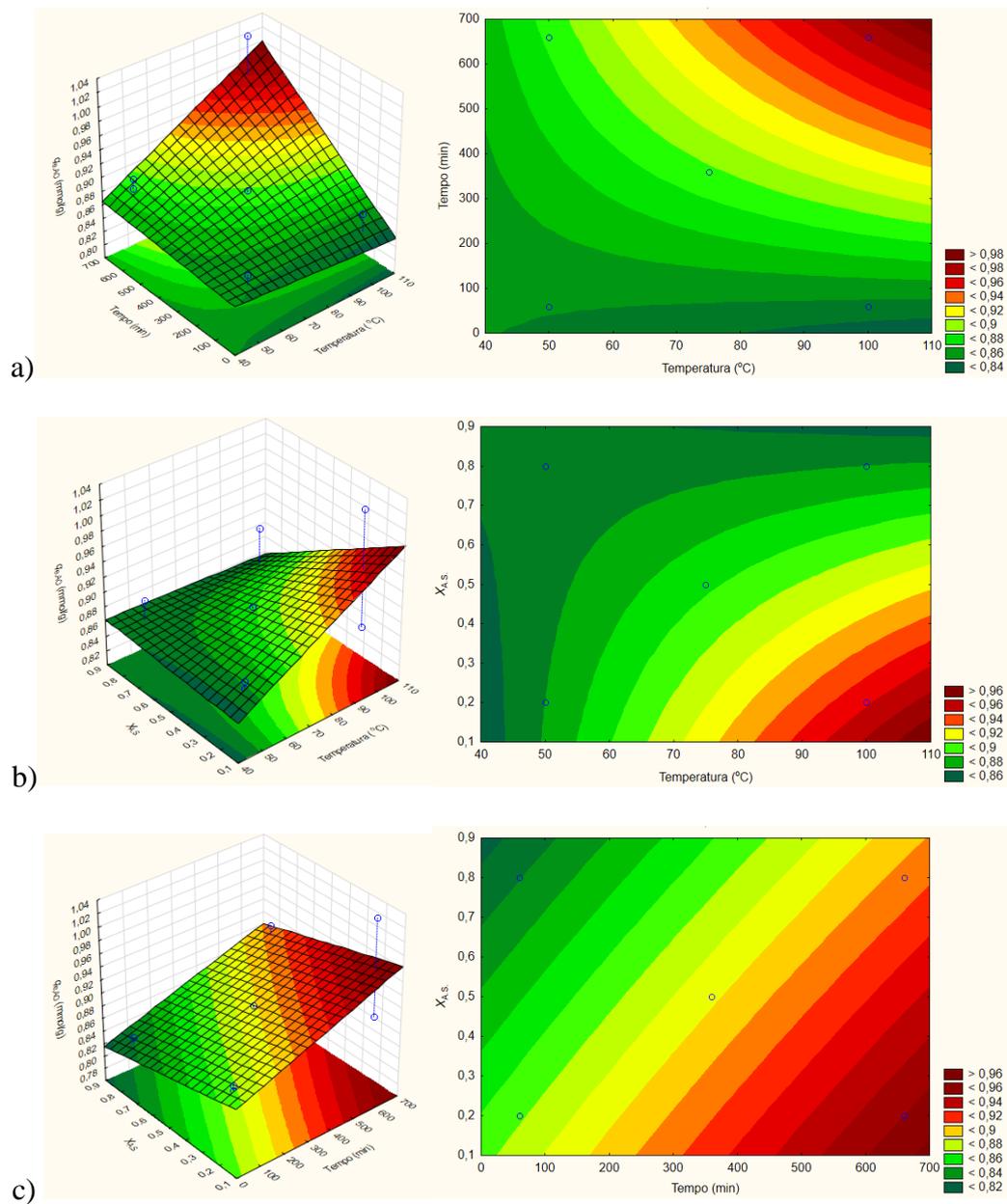


Figura 21: Superfícies de resposta em 2 eixos para  $q_{e,AO}$  como variável de resposta a) tempo contra temperatura ( $\chi_{AS}$  fixada em 0,5); b) fração molar de AS contra temperatura ( $t$  fixado em 360 min) e c) fração molar de AS contra tempo ( $T$  fixada em 75°C).

Segundo as superfícies de resposta apresentadas na Figura 21, tem-se uma maior  $q_{e,AO}$  quando trabalha-se em maiores temperaturas (>80°C), fração molar de AS inferior a 0,4 e tempos de reação superiores a 400 min, ou seja, superiores a 6,5 h, aproximadamente.

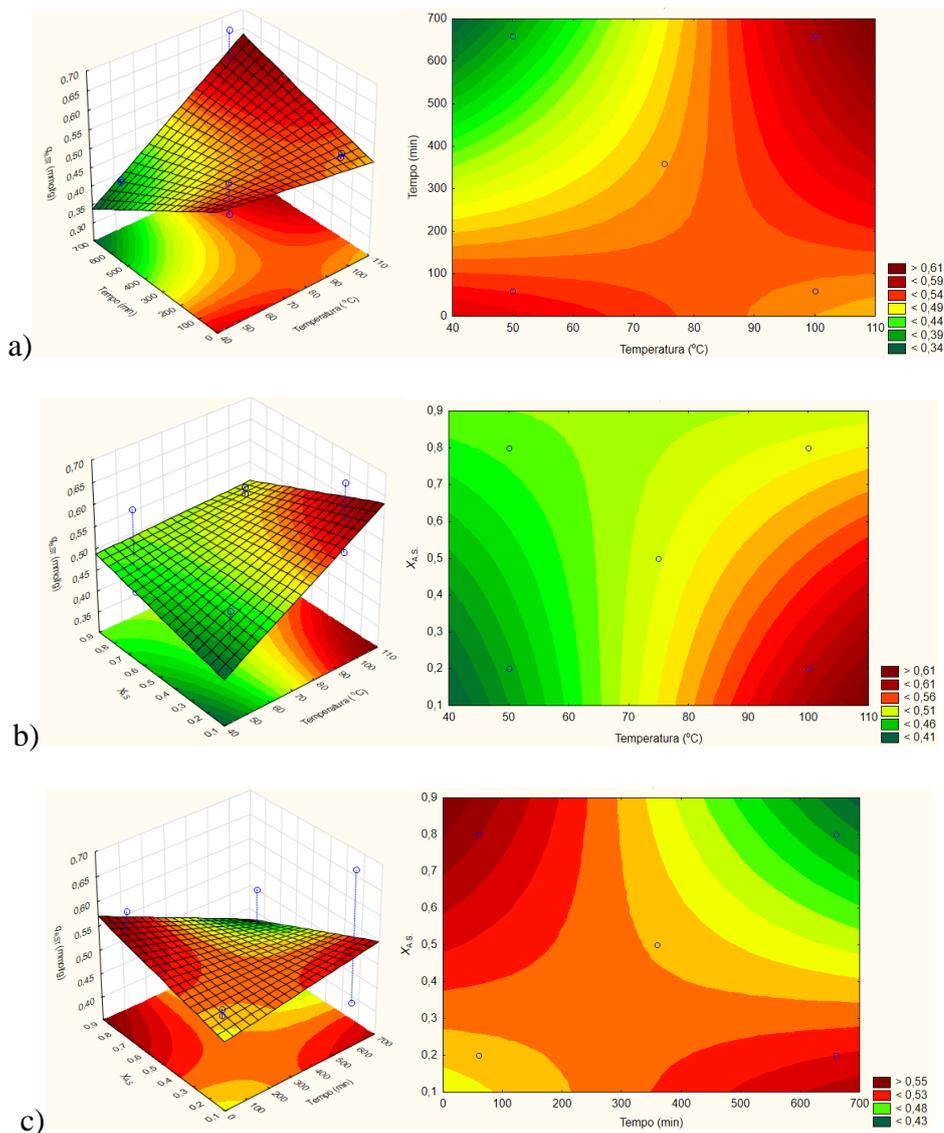


Figura 22: Superfícies de resposta em 3 e 2 eixos para  $q_{e,ST}$  como variável de resposta a) tempo contra temperatura ( $X_{AS}$  fixada em 0,5); b) fração molar de AS contra temperatura ( $t$  fixado em 360 min) e c) fração molar de AS contra tempo ( $T$  fixada em 75°C).

O perfil de cores para a capacidade de adsorção da safranina-T apresentou algumas peculiaridades. Em suma, segundo as superfícies de resposta apresentadas na Figura 22, pode-se ter uma maior  $q_{e,ST}$  quando trabalha-se em temperaturas maiores ( $>80^{\circ}\text{C}$ ), fração molar de AS inferior a 0,6 e tempos de reação superiores a 200 min, ou seja, superiores a 6,5 h, aproximadamente. Todavia, elevadas capacidades de adsorção são obtidas trabalhando-se com temperaturas inferiores a  $80^{\circ}\text{C}$ , tempos inferiores a 200 min e frações molares de AS superiores a 0,5, sendo esta última uma possível condição preferencial, pois o gasto energético é menor e a quantidade a mais de anidrido succínico utilizada seria compensada pela menor quantidade de anidrido ftálico gasta.

#### 4.1.3.4 Perfis de desejabilidade

Os perfis de desejabilidade das respostas de interesse foram construídos usando o programa Statistica, o qual gerou uma condição específica de síntese quando foi alimentado com a resposta que se desejaria obter.

Primeiramente, analisou-se separadamente cada resposta, maximizando-a, ou seja, foi colocado para cada variável resposta seu nível desejável (1), e, desta forma, encontraram-se as condições de síntese representadas nas Figuras 64 a 67, para cada resposta maximizada. Posteriormente, foi feita uma análise conjunta, ou seja, uma condição de síntese foi investigada maximizando simultaneamente as capacidades de adsorção de  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  (Figura 68), as capacidades de adsorção de AO e ST (Figura 69) e todas as cinco respostas juntas (Figura 70). As Figuras 64 a 70 dos perfis de desejabilidade encontram-se disponíveis no APÊNDICE B deste trabalho. Os resultados das condições otimizadas pelos perfis de desejabilidade estão resumidos e podem ser melhor apreciados na Tabela 15.

Tabela 15: Resumo das condições encontradas nos perfis de desejabilidade.

Resposta maximizada	Condições			Observação
	$T$ (°C)	$t$ (min)	$\chi_{AS}$	
$q_{e,\text{Ni}^{2+}}$	100	660	0,35	Não validado
$q_{e,\text{Co}^{2+}}$	100	660	0,2	Validado (material BFS13)
$q_{e,\text{AO}}$	100	660	0,2	Validado (material BFS13)
$q_{e,\text{ST}}$	100	660	0,2	Validado (material BFS13)
$q_{e,\text{Ni}^{2+}}$ e $q_{e,\text{Co}^{2+}}$	100	660	0,2	Validado (material BFS13)
$q_{e,\text{AO}}$ e $q_{e,\text{ST}}$	100	660	0,2	Validado (material BFS13)

Tendo em vista os resultados expostos na Tabela 15, que resumem as condições geradas pelos perfis de desejabilidade, percebe-se que as condições em que foi feito o material BFS13 ( $\chi_{AS} = 0,2$ ,  $T = 100^\circ\text{C}$  e  $t = 660$  min) correspondentem ao ensaio 4 da triagem, que foi a condição que permitiu a obtenção das melhores as melhores respostas, o que já havia sido notado ao analisar os dados da Tabela 10, contudo, algumas condições não foram validadas.

Pode-se concluir que, dentro do domínio experimental investigado na triagem, as condições de temperatura de  $100^\circ\text{C}$ , tempo de reação de 660 min e fração molar de anidrido succínico de 0,2 produzem o melhor material no quesito melhor capacidade de adsorção para os metais e corantes estudados. Sendo assim, em uma análise prévia, percebe-se que as interações entre os grupamentos funcionais presentes no anidrido ftálico e os adsorvatos contribuem mais para o aumento da capacidade de adsorção, pois maiores valores de  $q_e$  são

obtidos com menores frações molares de anidrido succínico, mantendo as demais variáveis constantes. Isso será confirmado pela quantificação feita pela análise de RMN.

Ao comparar na Tabela 16 este resultado obtido na triagem com os resultados obtidos por Ramos *et al.* (2016) que modificaram o BC somente com AF em uma otimização univariada observando a influencia do tempo e da quantidade de AF por grama de BC fixando todas as sínteses na temperatura de 100°C, percebe-se que os resultados obtidos neste trabalho somente com o planejamento fatorial completo possibilitaram não só uma avaliação do sistema, mas também já proporcionaram um resultado satisfatório, visto que, os dados de adsorção até este momento ainda não estão otimizados como o caso de Ramos *et al.* (2016). Logo, optou-se por não fazer a otimização via Metodologia de Superfície de Resposta devido ao maior número de sínteses que deveriam ser realizadas e devido à triagem já ter se mostrado eficiente e cujo resultado já atende aos objetivos propostos neste trabalho, que focou principalmente na comprovação de que é possível a modificação do BC com dois anidridos, produzindo um material inédito e mais, com aplicabilidade ambiental.

Tabela 16: Comparação prévia entre os resultados de capacidade de adsorção de metais encontrados para o BFS e para o BAF.

Material	T (°C)	t (min)	(AF+AS):BC	q <sub>e</sub> (mmol/g)		Referência
				Ni <sup>+2</sup>	Co <sup>+2</sup>	
BFS	100	660	4:1	0,348	0,346	Este trabalho
BAF	100	360	6:1	0,701	0,462	Ramos <i>et al.</i> (2016)

#### 4.1.3.5. Avaliação do método

O material BFS13 foi sintetizado em maior escala e para validar o método e a escolha do material BFS13 como o material com as melhores condições de síntese que propiciaram as melhores capacidades de adsorção possíveis para os dois metais e os dois corantes estudados, foram feitos estudos exploratórios de adsorção conforme metodologia descrita na seção 3.2.3, e as novas capacidades adsorptivas observadas foram comparadas às capacidades obtidas com o material sintetizado no planejamento fatorial (Tabela 17).

Tabela 17: Avaliação da síntese do bagaço modificado com anidridos ftálico e succínico.

Material	q <sub>e</sub> (mmol/g)				Seletividade
	AO	ST	Ni <sup>+2</sup>	Co <sup>+2</sup>	
BFS13 <sub>fatorial</sub>	1,026	0,678	0,348	0,346	1,006
BFS13 <sub>grande escala</sub>	0,953	0,629	0,343	0,313	1,010

Ao observar os dados apresentados na Tabela 17, percebe-se que os valores das capacidades de adsorção obtidas nos exploratórios feitos sob as mesmas condições utilizando o material BFS13 sintetizado para o planejamento fatorial e o material BFS13 sintetizado em maior escala, observa-se que os valores são bem próximos, o que indicou que a síntese é reprodutível, ou seja, as características do material feito em pequena ou grande escala mantiveram-se praticamente constantes o que colabora para a confiabilidade do método de síntese *one pot* proposto neste trabalho.

#### 4.1.4 Caracterização do material otimizado BFS13

##### 4.1.4.1 Ganho de massa, número de funções ácidas e $pH_{PCZ}$

Os resultados obtidos de ganho de massa (GM), número de funções ácidas ( $n_{COOH}$ ) e  $pH_{PCZ}$  para o material BFS13 sintetizado em maior escala são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18: Valores reais de GM,  $n_{COOH}$  e  $pH_{PCZ}$  encontrados para o BFS otimizado e obtido no planejamento fatorial.

	<b>BFS13<sub>grande escala</sub></b>	<b>BFS13<sub>fatorial</sub></b>
<b>GM (%)</b>	60,52	59,07
<b><math>n_{COOH}</math> (mmol/g)</b>	3,51 ± 0,18	3,41 ± 0,01
<b><math>pH_{PCZ}</math></b>	2,69 ± 0,04	4,26 ± 0,05

O número de funções do BC não modificado é 1,89 mmol/g e o do BFS13 é 3,51 mmol/g, logo a modificação química acrescentou uma boa quantidade de grupos ácidos na superfície do bagaço. No entanto, é importante levar em consideração o aumento de massa do bagaço de cana durante a síntese para fins de comparação entre os materiais.

O PCZ, ponto de carga zero, é definido como o valor de pH no qual a carga líquida da superfície é nula.<sup>174</sup> Quando  $pH < pH_{PCZ}$ , a superfície encontra-se com carga líquida positiva e quando  $pH > PCZ$ , a superfície apresenta carga líquida negativa. Desta forma, sendo o  $pH_{PCZ}$  do material BFS13 igual a 2,69±0,04, a adsorção de espécies catiônicas é favorecida em valores de pH superiores a este valor, devido à superfície do material encontrar-se com carga líquida superficial negativa. A Figura 23 representa as curvas de determinação do  $pH_{PCZ}$ , sendo o valor de 2,69 o resultado da média dos três pontos de convergência.

Ao comparar os dados apresentados na Tabela 18, percebe-se que os dados de porcentagem de ganho de massa, bem como o de número de funções ácidas obtidos para o material BFS13 sintetizado em menor escala foram muito similares aos do material sintetizado

em maior escala, o que aliado aos dados de capacidade de adsorção anteriormente apresentados na Tabela 11, comprovaram que a síntese do bagaço modificado com os anidridos ftálico e succínico é reprodutível. O valor de  $pH_{PCZ}$  do material BFS13 obtido no fatorial não pode ser considerado como o valor real do  $pH_{PCZ}$  deste material, pois devido às sínteses de todos os materiais do planejamento experimental terem partido de 1,0000 g de BC, a quantidade de material sintetizado não foi suficiente para fazer-se um estudo completo, visto que parte do material foi utilizado em outras caracterizações realizadas. Neste caso, usou-se apenas a massa de 0,1500 g. Como já era de se esperar, ao fazer um estudo completo de  $pH_{PCZ}$  o valor encontrado tendeu a ser menor, pois ao utilizar massas cada vez maiores o equilíbrio ácido-base é atingido e o patamar fica cada vez melhor definido.

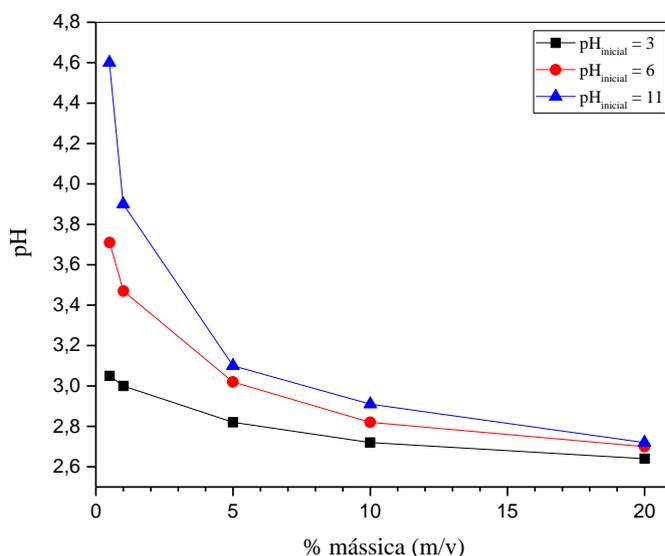


Figura 23: Curvas de determinação do  $pH_{PCZ}$  do material BFS13 sintetizado em maior escala.

#### 4.1.4.2 Análise elementar (C, H, N)

Os resultados da análise elementar feita para o BC e para o material BFS13 são apresentados na Tabela 19.

Tabela 19: Análise elementar de C, H e N para BC e BFS13.

Material	C (%)	H (%)	N (%)
BC	44,93 ± 1,07	6,07 ± 0,12	0,26 ± 0,06
BFS13	53,42 ± 0,47	4,98 ± 0,01	1,30 ± 0,00

Percebe-se que há um acréscimo nos teores de C e um decréscimo nos teores de H no BFS13 quando comparado ao BC, indicando que os grupos succinato (C = 47,53% e H = 4,99%) e ftalato (C = 64,43% e H = 3,38%) foram inseridos na matriz do BC, uma vez que esses grupos possuem um teor de carbono maior do que o BC e um teor de hidrogênio menor do que o BC. A presença de um pequeno teor de N no BC pode ser explicada devido ao mesmo possuir proteínas que podem não ter sido totalmente removidas na extração por Soxhlet. Além disso, o maior teor de N encontrado no BFS13 se deve a presença de resíduos de piridina que eventualmente não foram totalmente removidos na etapa de elaboração da reação.

#### 4.1.4.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O BC e o material sinterizado BFS13 foram analisados e caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier para comprovação estrutural de que a modificação química realizada foi bem-sucedida. Como cada tipo de ligação tem sua própria frequência natural de vibração e está em um determinado ambiente químico, logo, esta técnica possibilita identificar grupamentos funcionais presentes e fornece a informação estrutural a cerca da introdução de ambos os anidridos no bagaço de cana.<sup>182</sup> Na Figura 24 são mostrados os espectros de FTIR do BC e do BFS13.

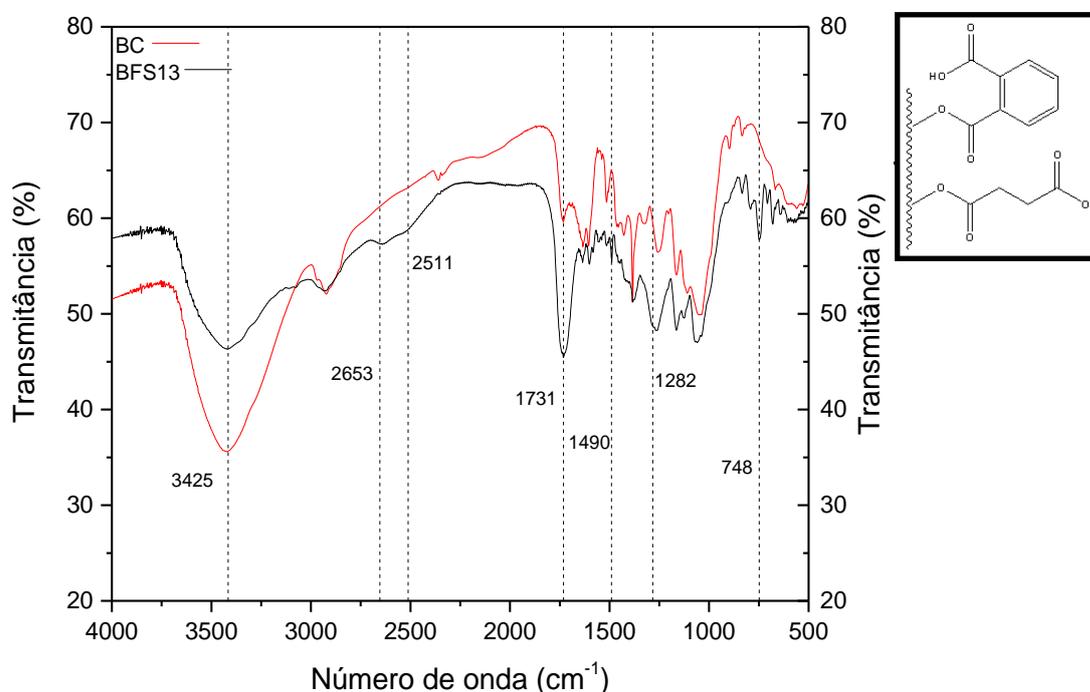


Figura 24: Espectro de FTIR do BC e do BFS13.

Ao analisar os espectros de infravermelho da Figura 24 percebe-se que as principais mudanças no espectro do BC em relação ao espectro do BFS13 são: o alargamento da banda

em  $3425\text{ cm}^{-1}$  referente à ligação de hidrogênio intramolecular entre o hidrogênio do grupo ácido carboxílico e o oxigênio da carbonila de éster; o aparecimento de duas bandas em  $2653$  e  $2511\text{ cm}^{-1}$  referentes ao estiramento da ligação de hidrogênio exibidas por dímeros de ácido carboxílico; uma forte banda em  $1731\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento do grupo carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ ) de éster conjugado, referente a ligação éster entre os grupos ftalil e os grupos hidroxila do bagaço de cana e ao estiramento do grupo funcional carbonila de éster alifático, referente a ligação éster entre os grupos succinil e os grupos hidroxila do bagaço de cana. Foi observado (espectros não apresentados neste trabalho) que a banda referente ao estiramento da ligação éster pode variar entre  $1720$  e  $1740\text{ cm}^{-1}$  quando a quantidade de grupos ftalil e succinil introduzidos varia. Se uma maior quantidade de grupos ftalil é introduzida, esta banda se aproxima de  $1720\text{ cm}^{-1}$ , e quando o oposto ocorre esta banda se aproxima de  $1740\text{ cm}^{-1}$ , sendo, portanto, essa banda um indicativo precioso da quantidade de grupos ftalil e succinil introduzidos. Essas bandas frequentemente se superpõem a banda referente ao estiramento  $\text{C}=\text{O}$  de ácido carboxílico. Também observou-se uma banda em  $1490\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento da ligação  $\text{C}=\text{C}$  em anel aromático referente ao grupo ftalato, deslocada para direita em relação ao estiramento da ligação  $\text{C}=\text{C}$  em lignina ( $1500\text{ cm}^{-1}$ ); uma banda em  $1282\text{ cm}^{-1}$  proveniente do estiramento  $\text{C}-\text{O}$  de éster e ácido carboxílico e uma banda em  $748\text{ cm}^{-1}$  atribuída à deformação da ligação  $\text{C}-\text{H}$  fora do plano presente em compostos aromáticos 1,2-substituídos.<sup>182</sup>

É possível fazer algumas observações pertinentes quanto às frequências de absorção do grupo carbonila e também com relação à formação de dímeros de ácidos carboxílicos: o grupamento carbonila está em uma série de compostos, como aldeídos, cetonas, ésteres, ácidos carboxílicos, anidridos de ácido carboxílico e etc. Esse grupo absorve com grande intensidade na faixa de  $1850$  e  $1650\text{ cm}^{-1}$  devido à enorme mudança em seu momento dipolar. Além disso, a frequência de estiramento da ligação  $\text{C}=\text{O}$  é sensivelmente afetada pelos átomos ligados a este grupamento, fazendo com que cada classe de compostos absorva em valores muito particulares. A frequência básica normal apresentada por ésteres é  $1735\text{ cm}^{-1}$ , enquanto que para ácidos carboxílicos é  $1760\text{ cm}^{-1}$ , neste último caso, esta frequência é referente quando se trata de soluções muito diluídas, pois neste caso, em especial, pode-se afirmar que um ácido carboxílico existe na forma monomérica. Caso contrário, ou seja, trabalhando-se com soluções mais concentradas, seja na forma de líquido puro ou na forma sólida, tendem a formar dímeros (Figura 25) por meio de ligações de hidrogênio e, desta forma, a dimerização diminui a constante de estiramento da ligação  $\text{C}=\text{O}$  e, por conseguinte, tem-se a diminuição na frequência de absorção, chegando a valores próximos a  $1710\text{ cm}^{-1}$ .<sup>182</sup>

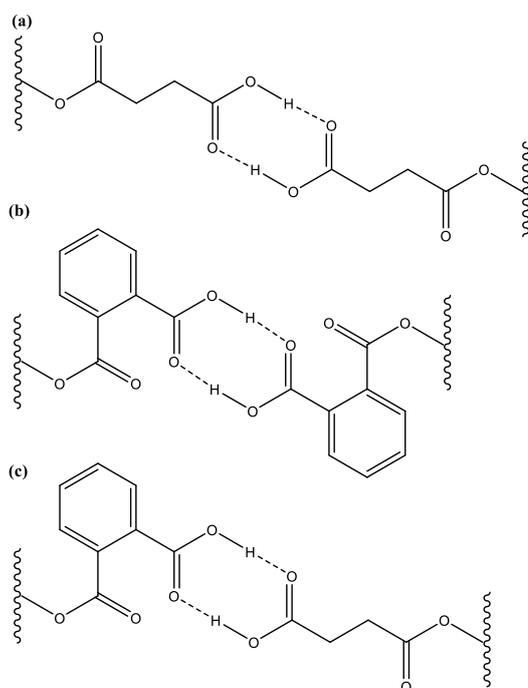


Figura 25: Esquema da formação de dímeros de ácidos carboxílicos: (a) dímeros entre os grupos succinato, (b) dímeros entre os grupos ftalato e (c) dímeros entre os grupos ftalato e succinato.

Outras considerações importantes são: o estiramento da ligação C=O de éster alifático (caso da unidade succinil ligada ao grupo hidroxila do bagaço de cana) absorve na faixa de 1750 a 1735  $\text{cm}^{-1}$ , a conjugação da ligação C=O com grupo fenila (unidade ftalil) desloca a faixa de absorção para 1740 a 1715  $\text{cm}^{-1}$  e não existe a separação das bandas referentes ao estiramento das ligações C=O alifática e aromática devido a superposição das mesmas.<sup>182</sup> Apesar desta superposição, a pequena diferença de número de onda observada se deve à diferença na energia necessária para promover a vibração da ligação. Sendo assim, a energia necessária para vibrar a ligação C=O de éster aromático (unidade ftalil) é menor devido à conjugação, onde pode ocorrer ressonância, que aumenta a distância da ligação C=O e confere a ela uma característica mais de ligação simples. Visto que a energia é proporcional à frequência, que por sua vez, é inversamente proporcional ao número de onda, ou seja, a menor energia de vibração reflete em maiores números de onda.

Essas mudanças percebidas nos espectros de FTIR presentes na Figura 24 permitem inferir que grupos carboxílicos advindos tanto do AF quanto do AS, bem como a unidade ftalato foram inseridas na matriz do BC e, por conseguinte, que as reações de esterificação ocorreram com sucesso, embora esta técnica não permitiu avaliar quanto de cada anidrido estava presente na referida matriz lignocelulósica. Outras técnicas espectroscópicas serão usadas no

desenvolvimento do trabalho para diferenciar e quantificar a introdução de cada um dos anidridos.

Os espectros de FTIR obtidos para os materiais BFS21 (AS adicionado primeiro) e BFS22 (AF adicionado primeiro), bem como para um dos materiais obtidos do planejamento fatorial na condição do ponto central (BFS12) encontram-se ilustrados na Figura 26.

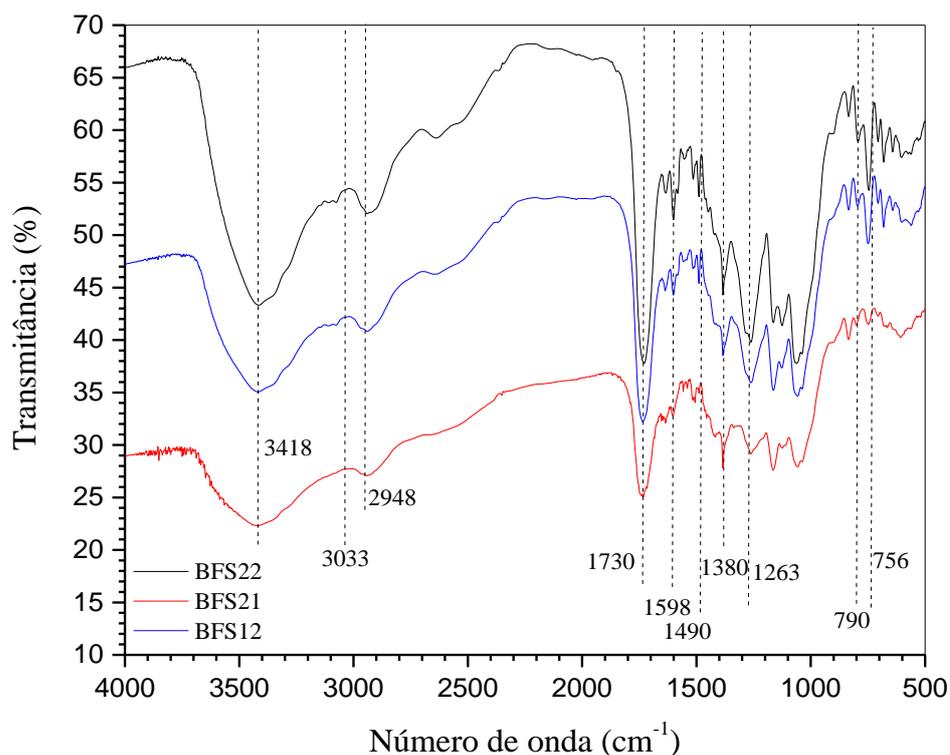


Figura 26: Espectro de infravermelho (FTIR) dos materiais BFS12, BFS21 e BFS22. Espectros transladados verticalmente em -5,203, +8,515 e +11,248, respectivamente.

Em todos os três casos as sínteses foram realizadas nas mesmas condições de temperatura, tempo e fração molar dos anidridos, diferenciando-se apenas na ordem de adição: simultaneamente (BFS12), primeiro AS e depois de 180 min de reação adicionou-se o AF (BFS21) e primeiro AF e depois de 180 min de reação adicionou-se o AS (BFS22). Na Figura 26 observa-se que houve modificação química na superfície do BC pelo aparecimento das bandas características da modificação química conforme anteriormente discutido (Figura 26). A banda em  $3418\text{ cm}^{-1}$  é referente à ligação de hidrogênio intramolecular entre o H do grupo ácido carboxílico e o oxigênio do grupo  $\text{C}=\text{O}$ ; em  $3033\text{ cm}^{-1}$  tem-se o estiramento da ligação C-H de grupo aromático que é um pouco mais evidenciada no BFS22 onde o AF foi adicionado primeiro, como o grupo ftálico é mais reativo, todas as características referentes à compostos

aromáticos foram mais evidentes no espectro do BFS22; em  $2948\text{ cm}^{-1}$  tem-se o estiramento da ligação C-H alifática, devido à presença do grupo  $-\text{CH}_2$  alifático no anidrido succínico; em  $1730$ ,  $1735$  e  $1737\text{ cm}^{-1}$  tem-se o estiramento do grupo C=O de éster e ácido carboxílico para o BFS22, BFS12 e BFS21, respectivamente. Como dito anteriormente o estiramento C=O de éster alifático presente no anidrido succínico é esperado em valores superiores aos valores para o estiramento associado ao grupo C=O ligado diretamente à um anel aromático, como o caso do anidrido ftálico, o que foi observado. A região entre  $1600$  e  $1400\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento da ligação C=C de grupos aromáticos, mais evidenciada no material BFS22. Entre  $1400$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$  referente a deformação da ligação C-O de ácidos carboxílicos. Em  $790\text{ cm}^{-1}$  tem-se a deformação angular de grupos etila ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ) e em  $756\text{ cm}^{-1}$  a deformação angular dos 4 H adjacentes em anel aromático orto-substituído, região mais pronunciada no material BFS22.

Como os perfis dos espectros FTIR foram similares para os três materiais, aliado aos resultados dos estudos exploratórios de adsorção feitos com os cátions metálicos  $\text{Co}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$  descritos na seção 4.1.2, é possível concluir que as sínteses com adição simultânea ou em separado proporcionaram uma modificação química no BC e, esses espectros indicam que um material adsorvente com capacidades adsorptivas muito parecidas, no caso dos dois metais estudados.

#### 4.1.4.4 Ressonância magnética de carbono 13 no estado sólido (RMN de $^{13}\text{C}$ )

Na Figura 27 estão apresentados os espectros de RMN das amostras de BC e BFS13. Para facilitar a análise do espectro do BFS13, primeiramente será abordada uma análise do espectro do BC. Como ambos são muito semelhantes, após esta identificação, as regiões de interesse que revelam a modificação química ocorrida na referida matriz serão mais facilmente detectadas.

O espectro obtido para o BC foi muito semelhante aos obtidos por Chandel *et al.* (2013)<sup>183</sup>, Wang *et al.* (2017)<sup>184</sup>, Bernardinelli *et al.* (2015)<sup>185</sup>, Fu-Liu *et al.* (2007)<sup>186</sup> e Rezende *et al.* (2011)<sup>187</sup>, onde todos esses autores trabalharam com amostras de BC não tratado quimicamente, da mesma forma daquele que foi utilizado neste trabalho para fazer as atribuições dos sinais observados e verificar se houveram mudanças no ambiente químico em comparação com o BFS13. Foram atribuídos 17 sinais numerados de 1 a 17, cada qual com uma cor diferente, azul, preto e vermelho, indicando os sinais de carbono dos grupamentos químicos presentes nos três constituintes majoritários do BC, lignina, celulose e hemicelulose, respectivamente, como pode ser visto na Figura 27. Algumas características gerais foram observadas, tais como: os principais deslocamentos químicos foram encontrados na região entre

50 e 120 ppm e são atribuídos aos carbonos presentes na celulose, contudo, a presença de lignina e hemiceluloses contribuem com os sinais detectados<sup>187</sup>; o sinal (10) é referente ao carbono anomérico (C1) da celulose, os sinais (7) e (8) ao C4, os sinais (5) e (6) aos C2, C3 e C5 e os sinais (3,4) ao C6.<sup>188, 189</sup> Ainda nesta região, segundo Rezende *et al.* (2011)<sup>187</sup>, o sinal (3) em 64,56 ppm e o sinal (7) em 84,08 ppm são predominantemente devido a carbonos de celulose amorfa, enquanto os sinais (4) e (8) em 62,48 e 88,62 ppm, respectivamente, são atribuídos a carbonos de celulose cristalina. Os sinais dos carbonos presentes na lignina estão concentrados, principalmente, entre 110 e 160 ppm e são relativamente mais largos devido a complexidade da estrutura desta macromolécula, além do sinal (2) em 55,73 ppm referente ao carbono do grupo metóxi (-O-CH<sub>3</sub>) de porções aromáticas presentes na estrutura da lignina. Os sinais (1), (9), (16) e (17) são atribuídos apenas aos carbonos das hemiceluloses. Um resumo dos sinais encontrados e assinalados na Figura 27 e suas respectivas localizações e os grupos químicos associados aos sinais podem ser encontrados na Tabela 20.

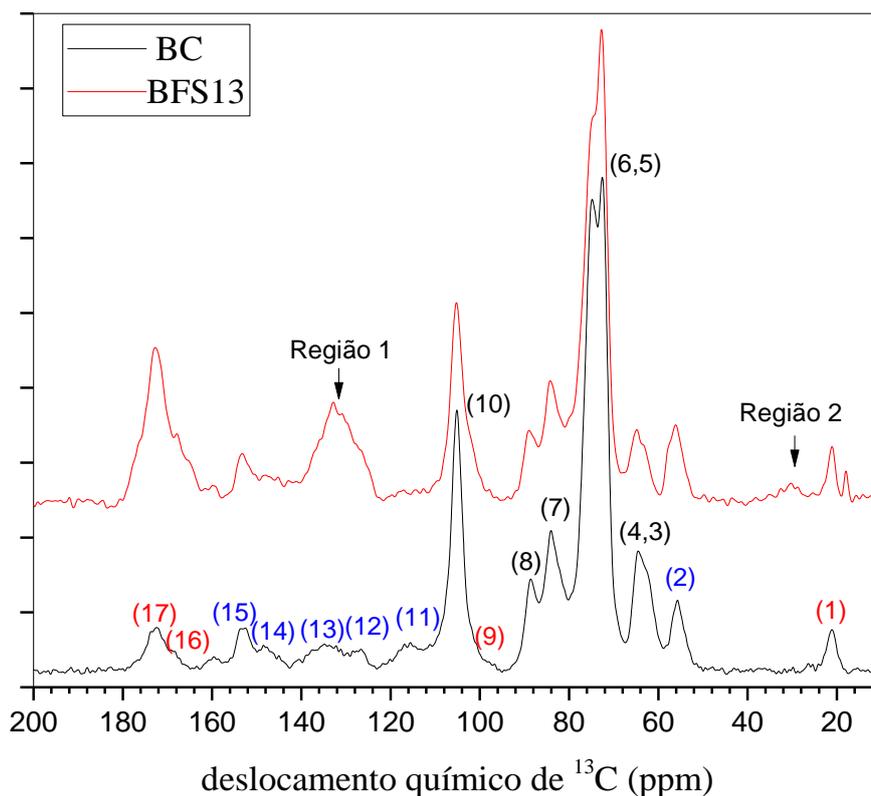


Figura 27: Espectros de RMN de <sup>13</sup>C para os materiais BC e BFS13.

Tabela 20: Sinais de RMN  $^{13}\text{C}$  encontrados para o BC e para o BFS13.

Sinal	Deslocamento químico $^{13}\text{C}$ (ppm)		Grupo químico
	BC	BFS13	
(1)	21,1	21,0; 18,0	$-\text{CH}_3$ em grupos acetila das hemiceluloses <sup>187</sup>
Região 2	-	30,2	Carbonos metilênicos alifáticos ( $-\text{CH}_2-$ ) presentes na unidade succinil adicionada à matriz do bagaço <sup>189</sup>
(2)	55,7	56,1	Grupo metoxila ( $-\text{OCH}_3$ ) ligado ao anel benzênico na lignina <sup>187</sup>
(3)	62,5	63,4	C6 de celulose não cristalina, C6 de hemiceluloses, $\text{OC}_\gamma\text{H}_2$ de lignina <sup>187</sup>
(4)	64,6	64,9	C6 de celulose cristalina <sup>187</sup>
(5)	72,6	72,8	C2, C3 e C5 de celulose, $\text{OC}_\alpha\text{H}_2$ de lignina <sup>187</sup>
(6)	74,8	74,6	C2, C3 e C5 de celulose e de hemiceluloses <sup>187</sup>
(7)	84,1	84,3	C4 de celulose não cristalina e de hemiceluloses, $\text{OC}_\beta\text{H}_2$ de lignina <sup>187</sup>
(8)	88,6	89,2	C4 de celulose cristalina <sup>187</sup>
(9)	99,5	97,6	Ombro de C1 de hemiceluloses <sup>187</sup>
(10)	105,3	105,4	C1 de celulose <sup>187</sup>
(11)	116,1	-	Carbonos aromáticos C2 e C6 da siringila e C5 e C6 da guaracila da lignina <sup>187</sup>
(12)	127,0	-	Carbono aromático C2 da guaracila da lignina <sup>187</sup>
(13)	134,3	-	Carbonos aromáticos C1 e C4 da siringila da lignina <sup>187</sup>
Região 1	-	132,6	Carbonos aromáticos presentes na unidade ftalil inserida e carbonos aromáticos da lignina <sup>184, 188</sup>
(14)	152,8	153,4	Carbonos aromáticos C3 e C5 da siringila e C1 e C4 da guaracila da lignina <sup>187</sup>
(15)	159,6	159,6	Carbonos aromáticos C3 e C5 da siringila da lignina <sup>187</sup>

(16)	168,8	168,0	Grupos carboxílicos da lignina <sup>187</sup>
(17)	172,8	172,8	Grupos carboxílicos das hemiceluloses <sup>187</sup>

Fonte: Adaptado de Rezende et al. (2011)<sup>187</sup>.

Ao analisar os deslocamentos químicos do BC e do BFS13, percebe-se que os valores são muito próximos, à exceção de duas regiões evidenciadas na Figura 27 como Região 1 e Região 2. Os vários sinais que apareceram no BC na Região 1 entre 120 e 140 ppm apareceram no BFS13 como um único sinal largo o qual, refere-se ao sinal dos carbonos aromáticos da unidade ftalil inserida na matriz (BC), além dos compostos aromáticos que pertencem à lignina. Enquanto na Região 2 entre 24 e 40 ppm para o BC não há a presença de qualquer sinal, porém no espectro do BFS13 um sinal de pequena intensidade é detectado e é referente aos carbonos metilênicos da unidade succinil. A Figura 28 apresenta uma proposta para a estrutura do bagaço modificado com AS e AF no qual os carbonos foram identificados por letras (a-l). Comparando os deslocamentos químicos obtidos para este material com os materiais obtidos por De Melo *et al.* (2010)<sup>188</sup> que trabalharam com celulose modificada com anidrido ftálico (CAF) e de Melo *et al.* (2010)<sup>189</sup> que trabalharam com celulose modificada com anidrido succínico (CAS), observou-se que ambos apresentaram grandes semelhanças: os carbonos pertencentes ao anel aromático (b-g) apresentaram um deslocamento químico em 132,64 ppm para o BFS13 e 130 ppm para a CAF; o carbono (carbonil) (h) apresentou um deslocamento químico em 172,84 ppm para o BFS13 e 174 ppm para a CAF; o carbono (carboxílico) (a) para a CAF apresentou um deslocamento químico em 184 ppm e possivelmente, no caso do BFS13, apareceu juntamente com o sinal em 172,84 ppm, não sendo possível distinguir os carbonos de carbonila de éster e de ácido carboxílico, assim como os carbonos (l) e (i) que apresentaram deslocamento químico nesta mesma região e para a CAS em 174 ppm; os carbonos metilenos (j) e (k) apresentaram deslocamento químico em 30,18 ppm para o BFS13 e em 29 ppm para a CAS. O expressivo aumento dos sinais (16) e (17) indicam um aumento nas funções ácido carboxílicos no material modificado, que além de já estarem presentes nas hemiceluloses e lignina do BC, no material modificado também estão presentes e são provenientes dos anidridos inseridos. A determinação do número de funções ácidas por retrotiluação já havia demonstrado este resultado, assim como o espectro de FTIR do BFS13, resultado este que foi confirmado por RMN de <sup>13</sup>C.

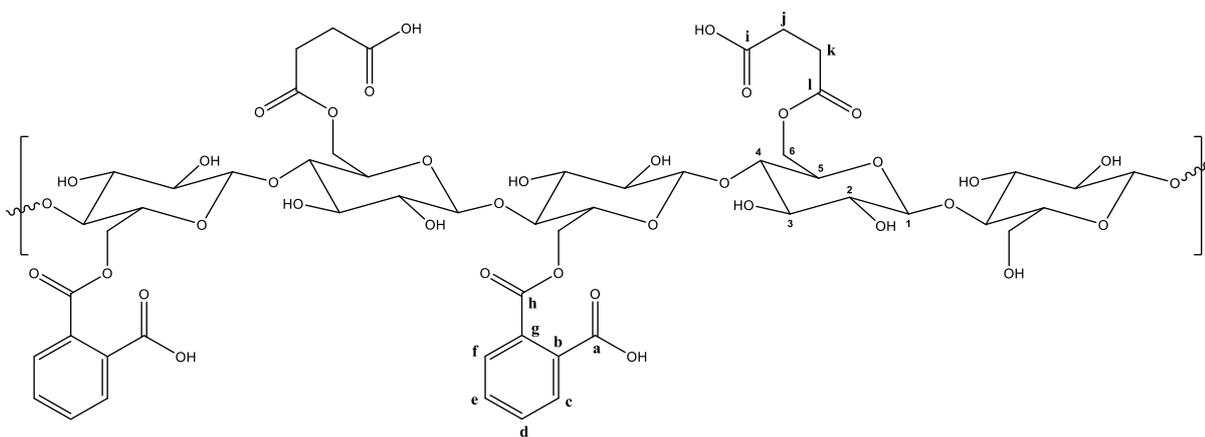


Figura 28: Estrutura proposta com base no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  para um fragmento de cadeia de celulose do bagaço de cana modificado (BFS) contendo cinco unidades de  $\beta$ -D-anidroglicose com os carbonos advindos da modificação química pelas unidades succinil e ftalil assinalados por letras (a-l). Devido a maior reatividade do carbono 6 da celulose considerou-se que a modificação química ocorreu preferencialmente nesse carbono.

Para quantificar quanto de cada anidrido (AS ou AF) foi introduzido na matriz do bagaço de cana, utilizou-se uma sequência de pulso multi-CP. Ao contrário do CP-MAS usado com frequência, o experimento multi-CP permite uma análise quantitativa devido a todos os grupos químicos serem excitados homogeneamente ao longo da sequência. A avaliação de quanto cada molécula foi introduzida na matriz do BC foi feita normalizando o espectro do BFS13 relativo à área do respectivo pico do C1 da celulose, e depois subtraindo o espectro do BFS13 pelo espectro do BC. Para cada região de interesse, a área resultante desta diferença é proporcional ao número de carbonos modificados em cada região em relação ao número de carbonos C1. Finalmente, foi dividida a intensidade obtida na Região 1 por três para obter a porcentagem de anéis aromáticos introduzidos, pela unidade repetitiva de celulose, uma vez que existem seis carbonos aromáticos e dois C1 por unidade de celobiose. Da mesma forma, a quantidade de grupos de metilênicos introduzidos é obtida pela diferença resultante na Região 2, uma vez que tem-se dois carbonos metilenos em cada unidade repetitiva de celulose. Tais medidas resultaram que a cada 1 unidade de celobiose, são inseridas na matriz 0,4 unidades de AF e 0,33 de AS para o BFS13. Para um dos materiais sintetizados na condição do ponto central (BFS12) foi feita esta mesma quantificação que resultou em 0,26 unidades ftalil e 0,37 unidades succinil a cada unidade de celobiose. Na análise prévia feita apenas com os valores de capacidade de adsorção encontrados no planejamento fatorial, na seção 4.1.3.4, onde foi notado que maiores valores de  $q_e$  são obtidos com menores frações molares de anidrido succínico, mantendo as demais variáveis constantes. A pergunta até então era se frações molares menores realmente

representavam quantidades inseridas menores, mas percebe-se que, no ponto central foram utilizadas frações molares iguais dos dois anidridos, porém houve uma maior inserção de AS na matriz, o que pode ser verificado pela maior intensidade do pico referente aos carbonos alifáticos na região de 28-30 ppm (Região 2) no material BFS12, como pode ser visto na Figura 29.

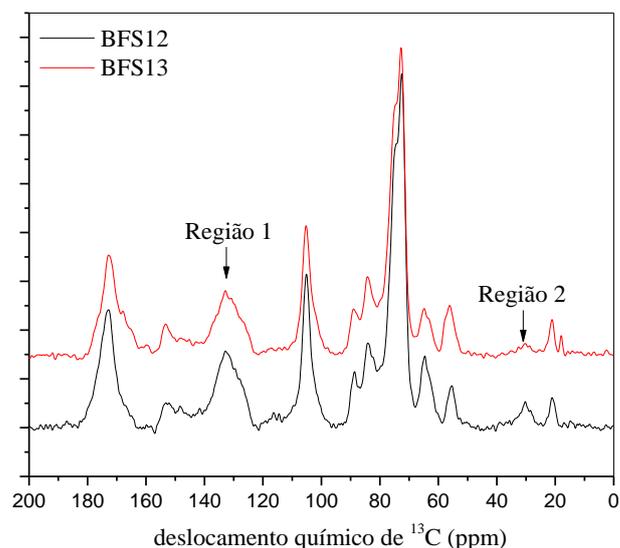


Figura 29: Espectros de RMN de <sup>13</sup>C para os materiais BFS12 e BFS13.

Trabalhando-se com maiores frações molares de AF (0,8 no caso do material BFS13) conseguiu-se inserir quantidades razoavelmente maiores de AF (aumento de 0,28 unidades em relação ao BFS12), sendo a quantidade de AS menos afetada (diminuição de 0,08 em relação ao BFS12). Isso indicou que o aumento na capacidade de adsorção observado no material BFS13 em relação ao BFS12 é advindo do expressivo aumento das unidades ftalil na matriz. Logo a técnica de RMN se mostrou de extrema importância para este trabalho porque comprovou a inserção dos dois anidridos na matriz do BC, quantificou quanto de cada um foi inserido e mais, possibilitou afirmar que a capacidade de adsorção dos quatro adsorvatos estudados está mais relacionada à quantidade de AF inserida na matriz do que à quantidade de AS.

#### 4.1.4.5 Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X para o BC e para o BFS13 são apresentados na Figura 30.

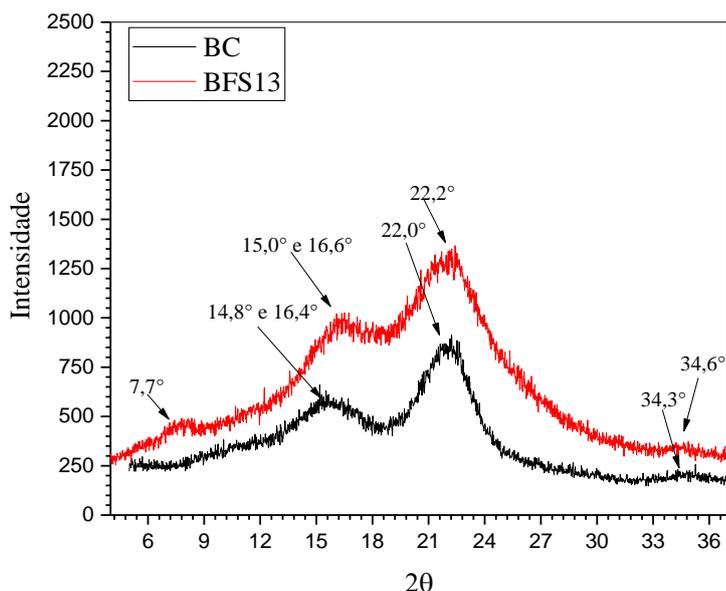


Figura 30: Difratoformas de raios-X dos materiais BC e BFS13.

Como o bagaço é composto majoritariamente por celulose, hemiceluloses e lignina, sendo a celulose o componente em maior quantidade, o perfil dos difratogramas obtidos exibiu o padrão típico de celulose I com os principais sinais de difração em  $2\theta$  para o BC 14,8, 16,4, 22,0, e 34,6° e para o BFS13: 15,0, 16,6, 22,2 e 34,3° os quais são normalmente atribuídos aos planos de difração 101,  $\overline{101}$ , 002 e 040, respectivamente.<sup>190</sup> Normalmente, em um difratograma de raios-X para celulose pura os dois picos referentes ao plano 101 e  $\overline{101}$  exibem sinal em  $2\theta$  15° e 16°, aproximadamente, além de picos mais intensos e melhor definidos. Para o bagaço, no entanto, não se observa dois picos bem separados, mas sim um alargamento. Este alargamento, foi observado nos outros picos também, o que permite concluir que o bagaço possui mais regiões amorfas quando comparado com a celulose pura, ou seja, suas regiões cristalinas são menores, o que justifica o não aparecimento de picos bem definidos e mais intensos. O mesmo perfil de difratograma foi obtido por Teixeira *et al.* (2011)<sup>191</sup> que obteve o difratograma de raios-X para bagaço de cana-de-açúcar branqueado. Comparando o grau de cristalinidade para ambos os materiais, onde  $X_{c,BC} = 0,35$  e  $X_{c,BFS13} = 0,28$  e os difratogramas do BC e do BFS13, percebe-se que os picos se alargaram ainda mais, indicando que a modificação química diminui a cristalinidade do bagaço de cana, aumentando sua porção amorfa. Também houve um aparecimento de um pico cristalino para o BFS13 em 7,7° que não estava presente na amostra de BC. A diminuição na cristalinidade de BFS13 em comparação com BC deve-se principalmente ao possível afastamento das cadeias de celulose devido a inserção de grupos volumosos como os grupos ftalil e succinil em sua estrutura. Esse afastamento diminui o grau

de organização do material e impede que as ligações de hidrogênio que estavam presentes antes da modificação química estejam presentes no material quimicamente modificado. Desta forma, uma diminuição da cristalinidade de BFS13 em comparação com BC está de acordo com o esperado.

#### 4.1.4.6 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (Figura 31) foi feita para avaliar a estabilidade térmica tanto do BC quanto do material BFS13 e identificar os principais eventos térmicos que ocorreram. As curvas em preto representam a perda de massa com o aumento da temperatura das amostras (BC e BFS13). Enquanto as curvas em vermelho representam a derivada da curva de termogravimétrica (DTG), onde os picos representam as temperaturas em que a taxa de decomposição atinge o valor máximo. Os dados para a decomposição térmica do BC, BFS13 e BAF são apresentados na Tabela 21 e a Figura 31a e b apresenta as curvas TGA e DTG para o BC e para o BFS13, respectivamente.

Tabela 21: Dados termogravimétricos para decomposição térmica do BC, BFS13 e BAF.

<b>Parâmetro</b>	<b>BC</b>	<b>BFS13</b>	<b>BAF</b>
$T_{i,1}(^{\circ}\text{C})$	30,30	30,29	36,60
$T_{m,1}(^{\circ}\text{C})$	51,31	60,31	64,90
$\Delta M_1(\%)$	6,74	2,80	3,28
$T_{i,2}(^{\circ}\text{C})$	152	100,00	110,50
$T_{m,2}(^{\circ}\text{C})$	303,64	180,38	177,30
$\Delta M_2(\%)$	31,81	35,94	49,24
$T_{i,3}(^{\circ}\text{C})$	322,00	212,00	269,5
$T_{m,3}(^{\circ}\text{C})$	353,26	318,17	362,7
$\Delta M_3(\%)$	44,27	25,06	37,84
$T_{i,4}(^{\circ}\text{C})$	427,00	367,8	305,7
$T_{m,4}(^{\circ}\text{C})$	-	-	-
$\Delta M_4(\%)$	17,18	16,69	4,14

$T_i$ : temperatura inicial de decomposição;  $T_m$ : temperatura máxima de decomposição (pico DTG);  $\Delta M$ : porcentagem de perda de massa no evento de decomposição; BAF: Bagaço de cana modificado com anidrido ftálico obtido por Ramos *et al.* (2016)<sup>42</sup>

Ao analisar as curvas de degradação térmica para o BC e para o BFS13 e os dados da Tabela 21 é possível identificar quatro eventos térmicos. O primeiro evento térmico é referente a evaporação de água absorvida (humidade do material) e inicia-se desde a temperatura inicial ( $T_i = 30,3^\circ\text{C}$ ) até a temperatura de  $100^\circ\text{C}$ , com uma perda de massa de 6,74% para o BC e 2,8% para o BFS13. As temperaturas máximas de decomposição para este evento ( $T_{m,1}$ ) foram iguais a aproximadamente  $51,31^\circ\text{C}$  e  $60,31^\circ\text{C}$  para o BC e para o BFS13, respectivamente. O segundo e o terceiro eventos são considerados os principais eventos térmicos para o BC e correspondem à geração de compostos voláteis advindos da decomposição das fibras de celulose e hemiceluloses, correspondendo a uma perda de massa de 76,08%. Para o BC, os picos DTG ( $T_{m,2}$  e  $T_{m,3}$ ) ocorreram em temperaturas iguais a  $303,64^\circ\text{C}$  e  $353,26^\circ\text{C}$  e para o BFS13 em temperaturas de  $180,38^\circ\text{C}$  e  $318,17^\circ\text{C}$ . O último evento térmico é referente a decomposição da lignina que é um processo de queima e volatilização gradual e normalmente ocorre em temperaturas acima de  $400^\circ\text{C}$ .<sup>192, 193</sup> O segundo evento térmico para o BFS13 levou a uma perda de massa de 35,94% e é possivelmente devido a decomposição dos grupos succinil e ftalil. A reação do BC com os anidridos ftálico e succínico levou a um ganho de massa de 60,52%, e, portanto, na amostra de BFS13 usada no experimento de decomposição térmica, 37,70% da massa de BFS13 equivale aos grupos succinil e ftalil, sendo, portanto, essa massa muito próxima a perda de massa identificada no segundo evento térmico para o BFS13, dando sustentação a essa hipótese.

Ainda comparando a degradação térmica do BC e do material BFS13 é possível observar que os eventos de degradação térmica no BFS13 se iniciam em temperaturas ( $T_i$ ) inferiores às observadas para o BC. Esta mesma relação foi observada para as temperaturas máximas de degradação ( $T_m$ ). Tais observações indicaram que a modificação química diminuiu a estabilidade térmica do material BFS13. Essa diminuição da estabilidade térmica do bagaço de cana após a modificação química também foi observada por Ramos *et al.* (2016) para bagaço modificado com anidrido ftálico.<sup>42</sup> Sendo assim, é possível inferir que os ésteres inseridos na superfície do BC possuem uma menor estabilidade térmica, ou seja, menos energia na forma de calor é necessária para quebrar as ligações covalentes entre o BC e os grupos succinil e ftalil. Aliado a isso, tem-se o fato de os grupamentos ácidos carboxílicos inseridos na matriz serem mais frágeis à decomposição térmica, sendo um dos mecanismos de degradação a perda de  $\text{CO}_2$  por descarboxilação.

Comparando os termogramas obtidos por Ramos *et al.* (2016)<sup>42</sup> para o BAF com os termogramas obtidos neste trabalho para o BFS13, pode-se observar algo bastante interessante em relação ao segundo evento térmico. A  $T_{m,2}$  para ambos os materiais é bem próxima, sendo

os valores iguais a 180,38°C e 177,30°C para o BFS13 e para o BAF, respectivamente. Enquanto a  $T_{m,3}$  para o BAF (362,7°C) é maior que para o BFS13 (318,17°C). Como o anidrido ftálico é o agente modificador comum a ambos os materiais, estas observações podem ser um indicativo que o grupo ftálico é o que se decompõe primeiro devido a semelhança nos valores da  $T_{m,2}$ . Como o material BFS13 é modificado com um outro anidrido (succínico) e já foi comprovado que a modificação química diminui a estabilidade do material, a  $T_{m,3}$  para o BFS13 foi menor que para o BAF, sugerindo, portanto, a temperatura em que ocorre a degradação do grupo succinil presente na matriz do BFS13 e ausente na matriz do BAF. Este fato é corroborado, inclusive, pelo valor da  $T_{m,3}$  para o BC que é igual a 353,26°C, valor próximo ao valor da  $T_{m,3}$  para o BAF, indicando que este evento é referente a degradação da parte do BC que foi menos afetada pela modificação química.

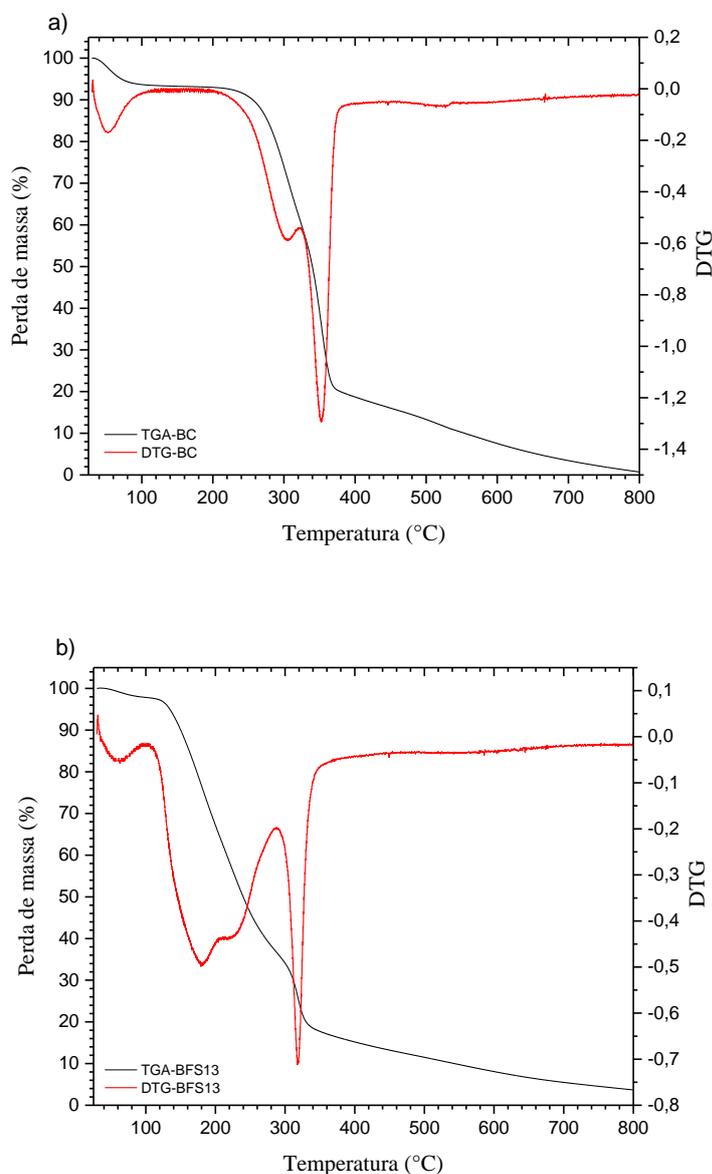


Figura 31: Curvas termogravimétricas TG e DTG para (a) BC e (b) BFS13.

#### 4.1.4.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada a fim de observar a morfologia da superfície do BC e do BFS13 (Figura 32).

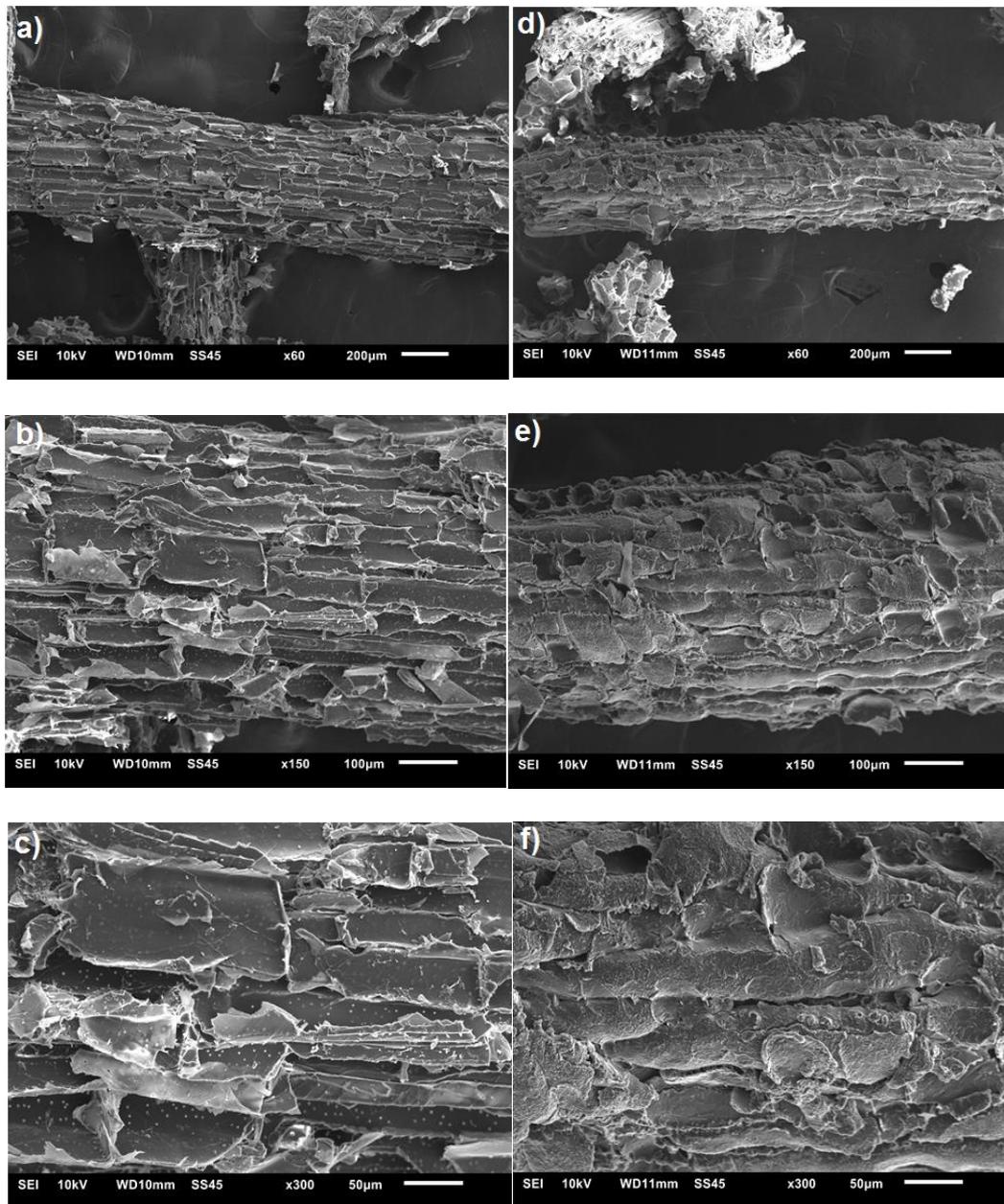


Figura 32: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do BC (a), (b) e (c) e BFS13 (d), (e) e (f) com ampliação de 60, 150 e 300  $\times$ , respectivamente.

Nas micrografias obtidas para o BC com tamanho de partícula de 32 mesh (0,500 mm) (Figura 32a-c) e para o BFS13 (Figura 32d-f) com um aumento de 60, 150 e 300 vezes, respectivamente, observaram-se que ambos os materiais possuem características fibrosas, ainda que os elementos estejam danificados pela moagem a que o BC foi submetido e que promoveu uma desintegração parcial das fibras. Quando as micrografias de BC (Figura 32b e c) e BFS13 (Figura 32e e f) são comparadas, é perceptível que houve um inchamento dos elementos

contidos na superfície do BFS13, o que provocou uma mudança morfológica na superfície das fibras. A modificação química da fração celulósica do BC com o AS e AF provavelmente afastou um pouco as cadeias de celulose, resultando nas mudanças morfológicas observadas, o que foi comprovado pela análise de DRX, que demonstrou uma diminuição da cristalinidade do BC após a modificação química. Nas micrografias de BC observaram-se vários pequenos “pontos brancos”, que estão mais evidenciados na Figura 34c, que se referem aos poros (pontuações) nas fibras do BC. Estes não são observados na micrografia de BFS13, o que permite sugerir que tais poros foram preenchidos pelos agentes de modificação ou desapareceram devido ao inchamento dos elementos fibrilares. Tais observações serão comprovadas na seção seguinte que mostra os resultados obtidos pela técnica BET, a qual revelou que houve uma diminuição da área superficial específica do BFS13 em comparação ao BC e, como a área superficial é influenciada diretamente pela porosidade do material, sabe-se que o material com maior número de poros apresentará maior área superficial.<sup>194</sup> Além disso, algumas fibras e células vegetais do BFS13 ficaram mais expostas devido ao intumescimento, o que pode contribuir para o aumento da difusão de corantes e metais, e, por conseguinte, favorecer o processo adsorptivo.

#### **4.1.4.8 Determinação da área superficial específica e tamanho de poros**

As propriedades da superfície do BC e do adsorvente BFS13 foram calculadas pelos métodos de análise BET e BJH. O BC e o adsorvente BFS13 apresentaram áreas de superfície específica de 14,157 e 5,406 m<sup>2</sup>/g, tamanhos médios de microporos de 39,593 e 35,907 Å, volumes totais de poros de 0,01499 e 0,00579 cm<sup>3</sup>/g, diâmetros máximos de poros de 513,7 e 566,5 Å e diâmetros médios de poros de 21,182 e 21,424 Å, respectivamente. De acordo com a União Internacional Química Pura e Aplicada (IUPAC), os materiais porosos podem ser classificados em três categorias: microporosos (diâmetro de poros menor que 20 Å), mesoporosos (diâmetros de poros entre 20 e 500 Å) e macroporosos (diâmetro de poros superior a 500 Å),<sup>59, 139</sup> sendo assim, o adsorvente BFS13 pode ser classificado como um material mesoporoso. Além disso, houve uma diminuição expressiva na área superficial específica do BFS13 em comparação com o BC como consequência da modificação química das fibras celulósicas, o que corrobora com as observações feitas nas micrografias do BC e BFS13.

#### **4.1.5. Conclusões parciais – PARTE I: Síntese e caracterização do material adsorvente**

A modificação química do bagaço de cana-de-açúcar com os anidridos ftálico e succínico foi realizada com sucesso. A triagem já se mostrou satisfatória e dentro do domínio experimental investigado, a condição de síntese escolhida foi a de temperatura, tempo de reação e fração molar de AS iguais a 100°C, 660 min e 0,2, respectivamente, correspondente ao ensaio

4 do *DOE*. O material correspondente obtido (BFS13) foi sintetizado em maior escala e caracterizado por análises físico-químicas e espectroscópicas. O material obteve um ganho de massa de 60,5%, 3,5 mmol/g de funções ácidas e  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  igual a 2,7. Nos espectros de FTIR observaram-se que houve modificação química na superfície do bagaço de cana, mas não permitiram quantificar a modificação do BC com cada anidrido. Sendo assim, por meio da técnica de RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido, foi revelado que ambos os anidridos foram inseridos na matriz e foi quantificado que para cada 1 unidade de  $\beta$ -D-anidroglicopiranosose (celobiose) foram inseridas 0,4 unidades de AF e 0,33 unidades de AS. Nas análises de TGA/DTG observaram-se que houve uma diminuição da estabilidade térmica do material modificado em relação ao BC *in natura* e as análises de DRX mostraram que o material BFS13 apresentou perfis de difração semelhantes ao de celulose I, porém com picos bem largos indicando a natureza amorfa do mesmo. As técnicas de MEV/EDX permitiram investigar a morfologia do BC e BFS13 e ver a natureza fibrosa do material e que houve um inchamento dos elementos celulares após a modificação química. A análise textural do BFS13 por BET revelou que o BFS13 é um material mesoporoso, de área superficial reduzida em relação ao BC que também foi caracterizado como um material mesoporoso. As sínteses dos materiais BFS21 e BFS22 indicaram que a adição dos dois anidridos simultaneamente ou a adição sequencial são igualmente eficientes na remoção de  $\text{Co}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$ .

## 4.2 PARTE II: Estudos de adsorção de corantes

Nessa parte do trabalho serão abordados os estudos de adsorção dos corantes auramina-O (AO) e safranina-T (ST) em BFS13 e em BC.

### 4.2.1 Estudos de adsorção de corantes em BFS13 e em BC *in natura*

#### 4.2.1.1 Efeito da dosagem do adsorvente BFS13

A Figura 33a e b apresentam como a variação da dosagem do adsorvente BFS13 influencia a capacidade de adsorção do material e a porcentagem de remoção dos corantes AO e ST. Verifica-se que quando a dosagem do adsorvente aumenta, há um aumento na porcentagem de corante removida, pois quando se aumenta a quantidade de material adsorvente tem-se uma maior quantidade de sítios de adsorção disponíveis. Ao mesmo tempo tem-se uma diminuição da capacidade de adsorção do material. Sabendo-se que a capacidade de adsorção de um material é dada pela massa de adsorvato adsorvida por grama de adsorvente, ao aumentar a massa de adsorvente essa relação é diminuída. Trabalhos como o de Teodoro (2015)<sup>10</sup> que investigou a adsorção de auramina-O em celulose modificada com anidrido trimelítico, Zhang *et al.* (2011)<sup>40</sup> que estudaram a adsorção de vermelho do congo em bagaço de cana-de-açúcar moído *in natura*, Ferreira *et al.* (2014)<sup>2</sup> que estudaram a adsorção de violeta cristal em bagaço de cana-de-açúcar modificado com ácido de Meldrum e Zhang *et al.* (2013)<sup>50</sup> que estudaram a adsorção de rodamina B e azul de metileno em bagaço de cana-de-açúcar moído *in natura*, também relataram resultados similares aos encontrados no presente estudo. A dosagem de 0,2 g/L foi escolhida para ser usada nos estudos subsequentes, devido a apresentar uma boa capacidade de adsorção. O parâmetro porcentagem de remoção não seria um bom parâmetro de escolha quando olhado de maneira isolada, pois para optar por ele deve-se conhecer a concentração inicial do adsorvato bem como a concentração final (na saída da estação de tratamento) que se desejaria obter. O parâmetro  $q_e$  está sempre associado a concentração de equilíbrio pela isoterma de adsorção. Nesse sentido, o objetivo deste estudo foi somente avaliar o comportamento do sistema frente a uma mudança na dosagem de adsorvente utilizada. Logo, se o objetivo, por exemplo, for remover mais que 90% de corante, tem-se que aplicar uma dosagem elevada.

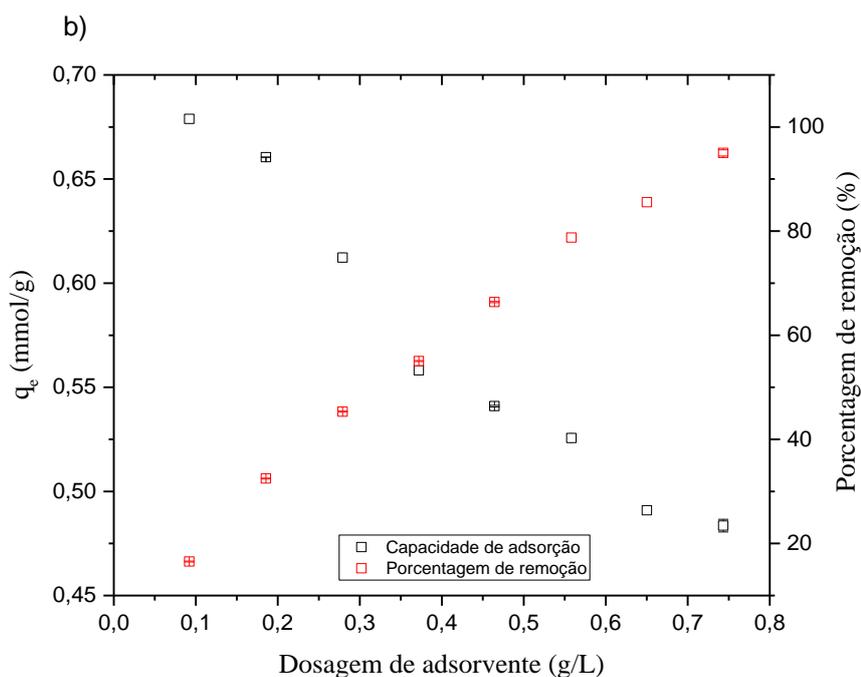
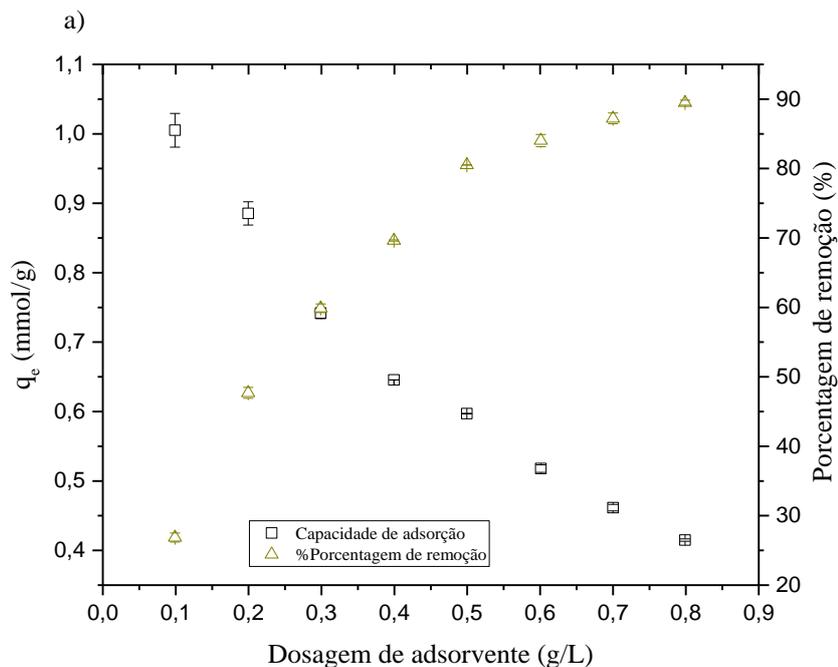


Figura 33: Efeito da dosagem do adsorvente BFS13 para adsorção de a) auramina-O e b) safranina-T. (0,374 mmol/L AO e ST, 130 rpm, 25°C, 24 h e pH 7,0).

#### 4.2.1.2 Efeito do pH na adsorção de corantes em BFS13

Na Figura 34 observa-se como o pH da solução dos corantes afeta a capacidade de adsorção do material BFS13. Nota-se que com o aumento do pH das soluções de corante a quantidade de corante adsorvida no material BFS13 aumenta. Tendo em vista que o  $pH_{PCZ}$  do material foi determinado e seu valor é igual a  $2,69 \pm 0,04$ , pode-se inferir que em valores de pH

inferiores a  $\sim 2,7$  o material estará carregado positivamente, o que não contribuiria para a adsorção de corantes catiônicos e em valores superiores a  $\sim 2,7$  a superfície do adsorvente encontraria-se carregada negativamente devido a desprotonação dos grupos carboxílicos presentes nas funções succinato e ftalato, o que contribuiria para a adsorção de espécies carregadas positivamente como o caso dos corantes estudados. A partir do pH 6,13 começa a ser observado a formação de um patamar, o que levou a escolha do pH 7,0 como sendo o de melhor capacidade de adsorção e também o escolhido para prosseguir os estudos em função do tempo de contato e da concentração inicial.

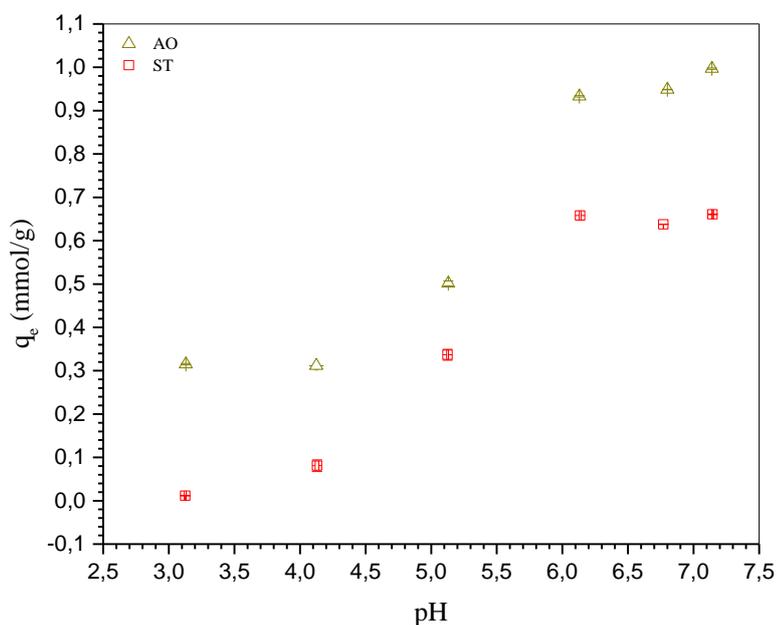


Figura 34: Efeito do pH na adsorção de auramina-O e safranina-T em BFS13 (0,374 mmol/L AO e ST, 25°C, 130 rpm, 24 h e 0,2 g/L BFS13).

Os valores de  $pK_a$  para AO e ST são 9,8 e 6,4, respectivamente.<sup>195</sup> Como o valor de  $pK_a$  fornece o valor de pH em torno do qual algum grupo da molécula é protonado/desprotonado, verifica-se que em valores de pH acima dos valores de  $pK_a$  a molécula estará desprotonada, caso contrário, estará protonada. Na Figura 35a observa-se o equilíbrio entre as formas do corante  $AO^+$  e AO neutra e na Figura 35b, o equilíbrio entre  $ST^{+2}$  e  $ST^+$ . Logo, as estruturas à esquerda predominam em  $pH < pK_a$  e as estruturas à direita em  $pH > pK_a$ . O pH escolhido para os estudos subsequentes foi o 7,0, logo a AO encontra-se como  $AO^+$  e com relação a ST pode-se afirmar que ambas as formas  $ST^+$  e  $ST^{+2}$  vão coexistir, pois em valores de pH igual a uma unidade acima do valor de  $pK_a$ , mais de 90% da espécie se encontra desprotonada, mas a forma  $ST^{+2}$  pode estar presente, mesmo que em menor proporção. Este fato pode justificar a maior

capacidade adsorviva do corante auramina-O em relação à safranina-T, além do maior efeito estérico provocado pelo anel aromático adicional presente na molécula de safranina-T, a coexistência das formas  $ST^{+2}$  e  $ST^{+1}$  no meio aquoso devido ao pH de trabalho. Sendo assim, o corante ST na forma de  $ST^{+2}$  necessita de dois sítios adsorvivos para cada molécula de adsorvato. Além disso, como será visto mais adiante as isotermas obtidas para a adsorção dos corantes em BFS13 e BC foram bem ajustadas pelo modelo de Langmuir, cuja constante  $b$  revelou que a afinidade entre ST e os materiais BFS13 e BC é maior que no caso da AO, fato este que também pode ser explicado pela presença de  $ST^{+2}$  que possui carga maior e consequentemente provoca uma maior interação eletrostática com as cargas negativas dos grupos carboxilatos, no caso do BFS13 e, como dito anteriormente, o anel aromático adicional que também faz interações do tipo  $\pi$ - $\pi$  pode justificar a maior afinidade da ST com o BC, visto que esse material adsorvente possui menor quantidade de grupos desprotonáveis (fenóis e ácidos carboxílicos, ambos em lignina e ácidos carboxílicos em hemiceluloses) do que BFS13.

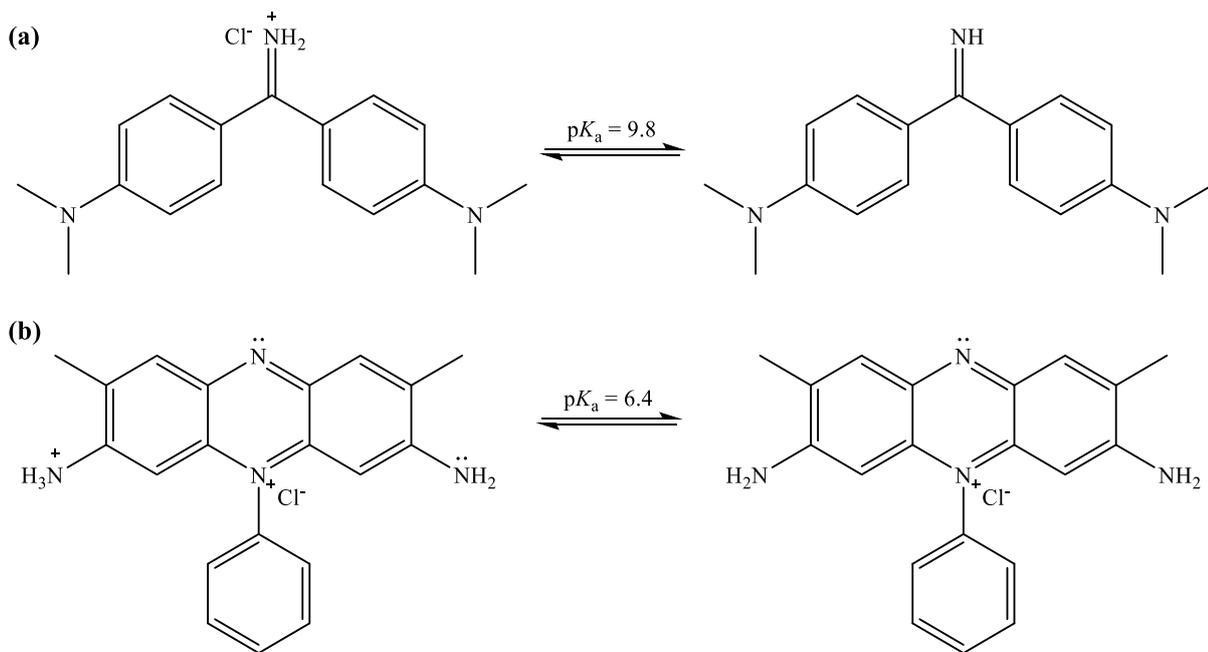


Figura 35: Formas de corantes em função do pH da solução: (a) auramina-O e (b) safranina-T.

#### 4.2.1.3 Estudo da cinética de adsorção dos corantes em BFS13

A Figura 36a e b apresentam os resultados do estudo da cinética de adsorção de AO e ST em BFS13 respectivamente, e, a Figura 39a e b apresentam os resultados do estudo da cinética de adsorção de AO e ST em BC, respectivamente. Ambos os estudos foram feitos com a finalidade de determinar o tempo de equilíbrio da adsorção dos corantes em BFS13 e BC. Os dados experimentais foram modelados com os modelos de pseudo primeira ordem (PPO),

pseudo segunda ordem (PSO), Elovich, difusão intrapartícula (Figuras 37 e 40) e de Boyd (Figuras 38 e 41) e os parâmetros estimados por esses modelos são apresentados na Tabela 22, os quais foram obtidos utilizando o software Microcal OriginPro 2015™ por meio de análise de regressão não linear onde foi empregado o algoritmo de interação de Levenberg-Marquardt e um método de peso para o tratamento estatístico que foi usado para minimizar o valor de  $\chi^2$ .

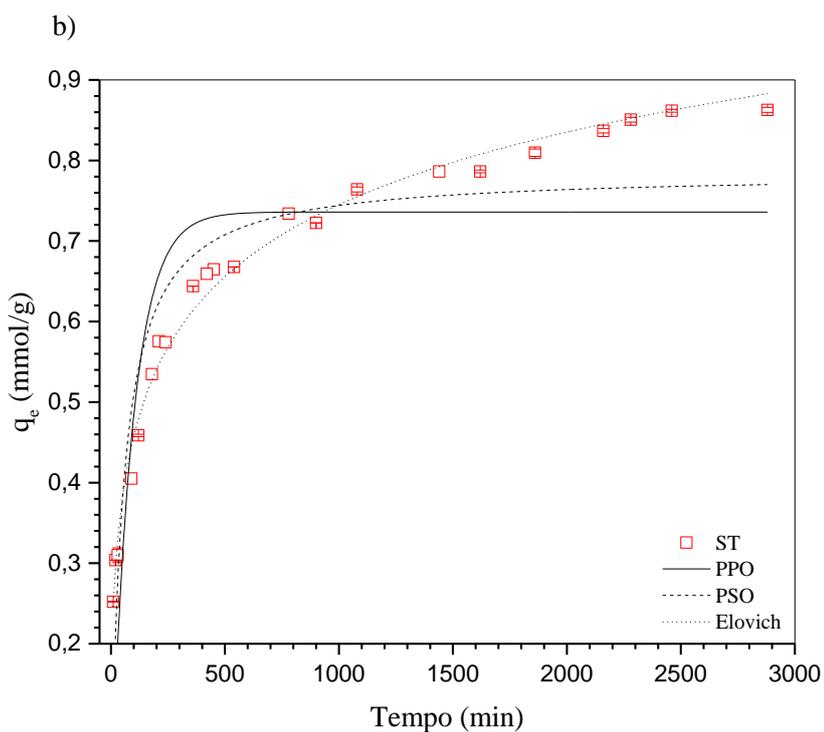
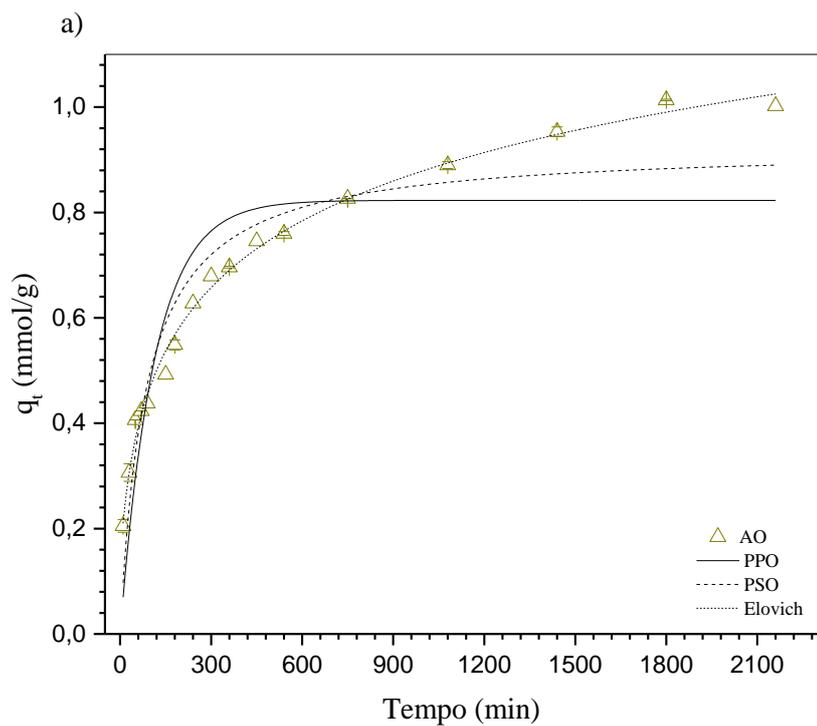


Figura 36: Cinética de adsorção de a) auramina-O e b) safranina T em BFS13 (0,374 mmol/L AO e ST, 0,2 g/L BFS13, 130 rpm, 25°C e pH 7,0).

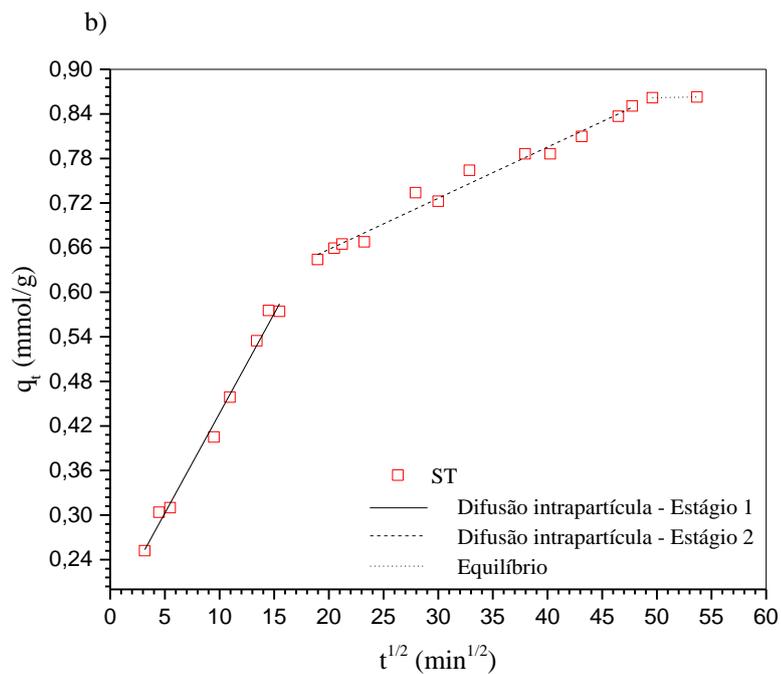
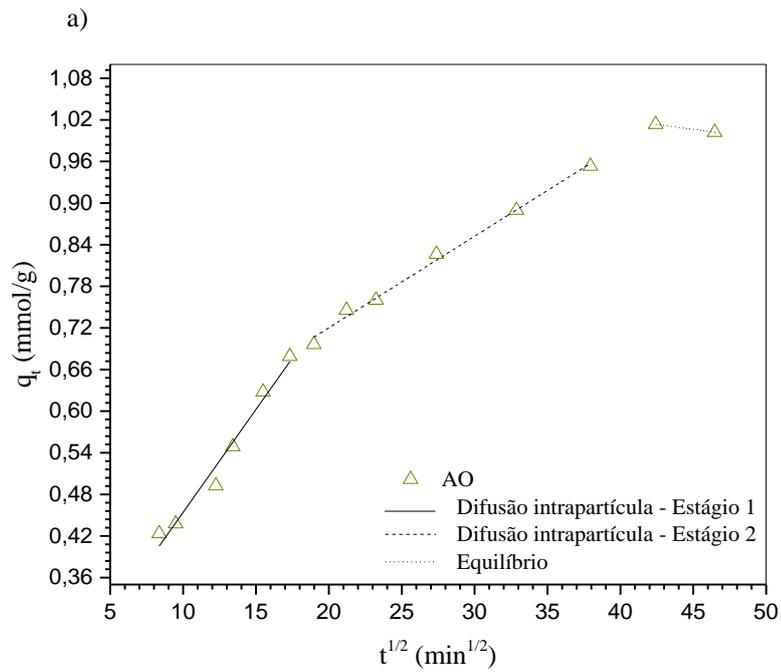


Figura 37: Gráficos da difusão intrapartícula para a adsorção de a) auramina-O e b) safranina T em BFS13 (0,374 mmol/L AO e ST, 0,2 g/L BFS13, 130 rpm, 25°C e pH 7,0).

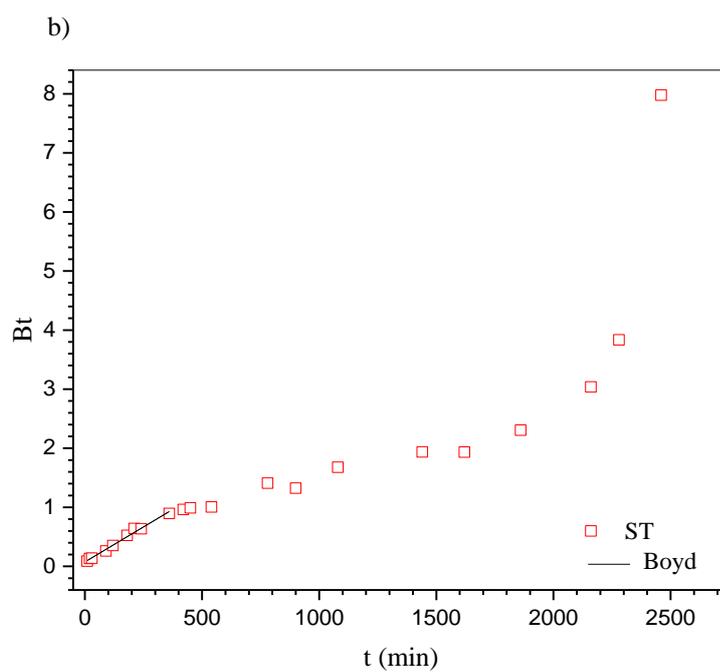
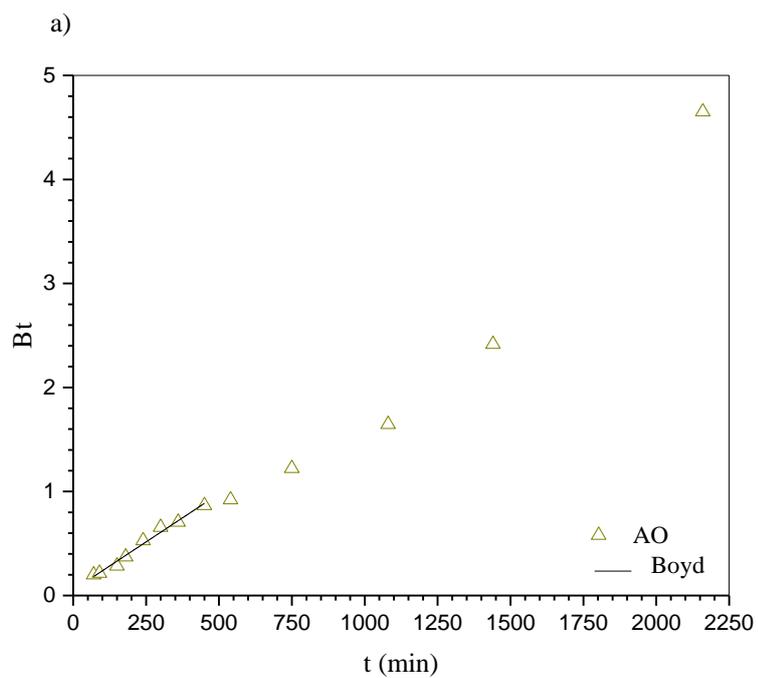


Figura 38: Gráfico de Boyd para a adsorção de a) auramina-O e b) safranina T em BFS13 (0,374 mmol/L AO e ST, 0,2 g/L BFS13, 130 rpm, 25°C e pH 7,0).

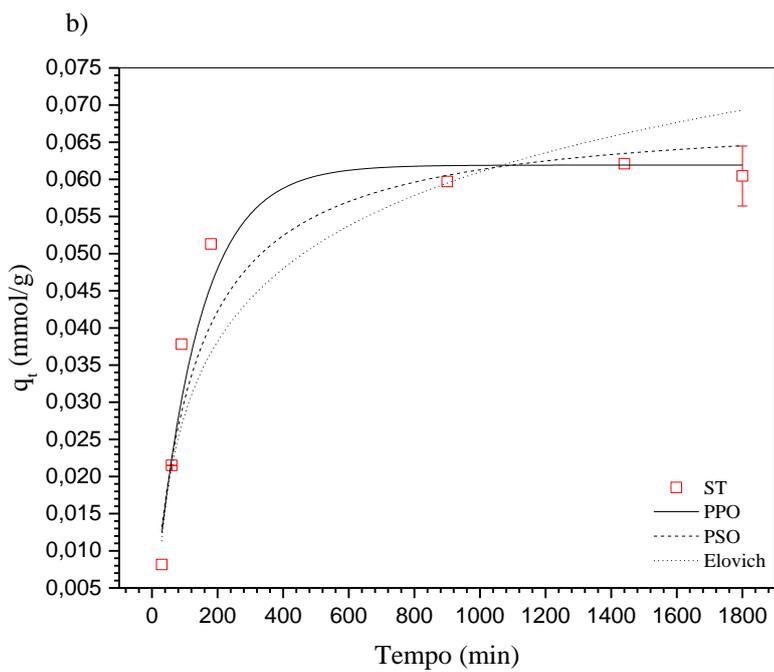
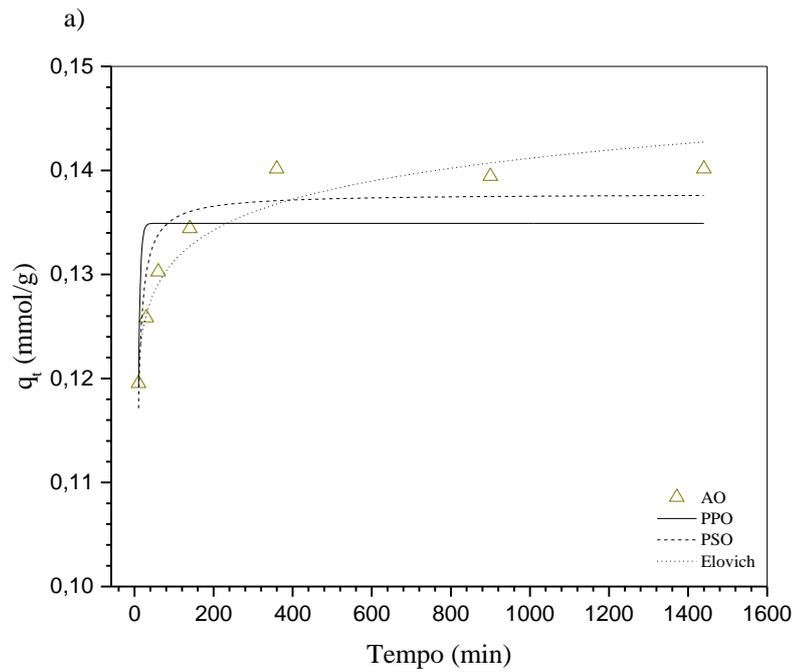


Figura 39: Cinética de adsorção de a) auramina-O e b) safranina T em BC (0,374 mmol/L AO e ST, 0,2 g/L BC, 130 rpm, 25°C e pH 7,0).

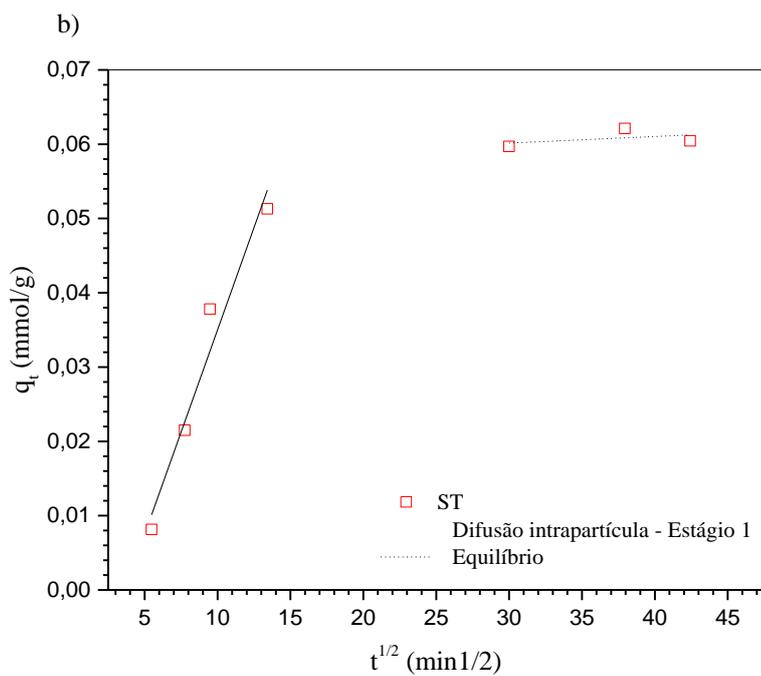
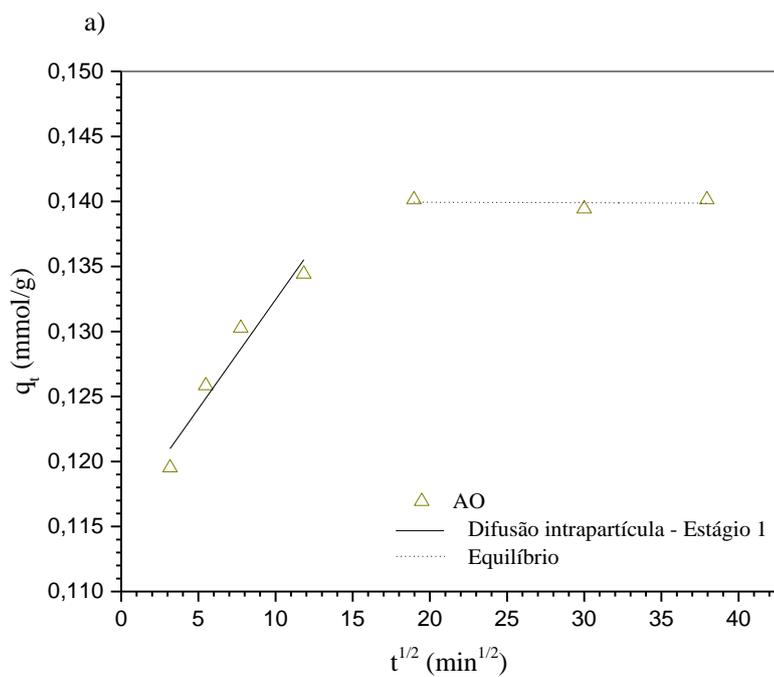


Figura 40: Gráfico da Difusão Intrapartícula da adsorção de a) auramina-O e b) safranina T em BC (0,374 mmol/L AO e ST, 0,2 g/L BC, 130 rpm, 25°C e pH 7,0).

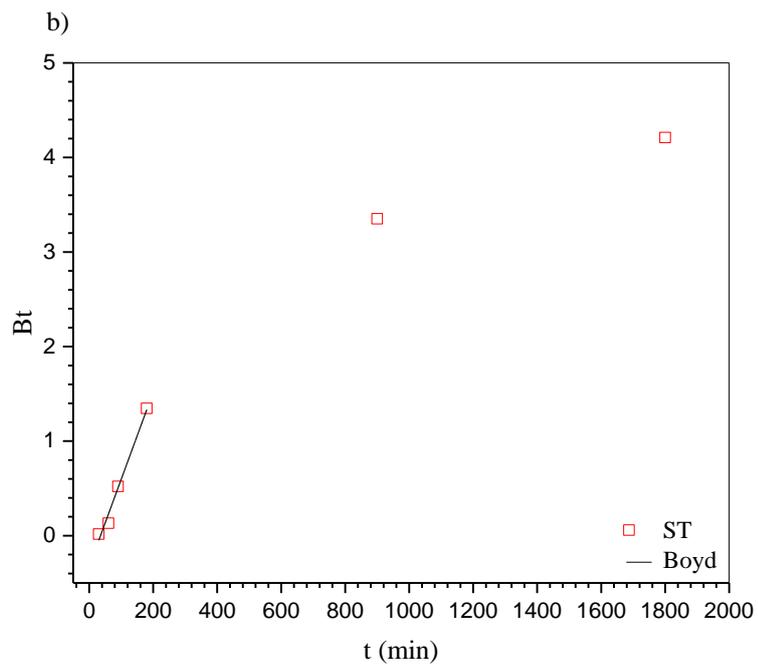
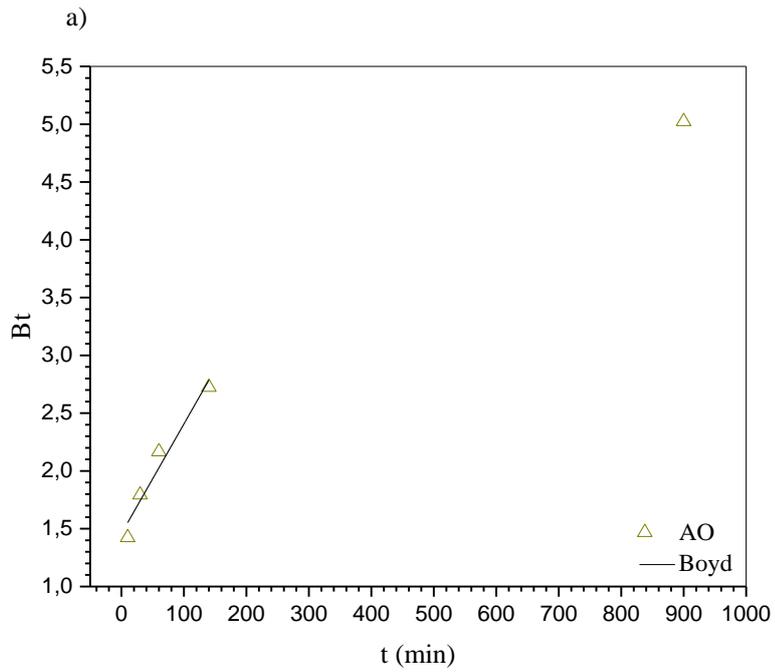


Figura 41: Gráfico de Boyd da adsorção de a) auramina-O e b) safranina T em BC (0,374 mmol/L AO e ST, 0,2 g/L BC, 130 rpm, 25°C e pH 7,0).

Tabela 22: Resultados da regressão não linear para a cinética de adsorção dos corantes catiônicos auramina-O e safranina-T em BFS13 (0,374 mmol/L AO e ST, 25°C, 130 rpm, 24 h e 0,2 g/L BFS13).

Parâmetros	BFS13		BC	
	AO	ST	AO	ST
$q_{e,exp}$ (mmol/g)	$1,008 \pm 0,006$	$0,862 \pm 0,001$	$0,140 \pm 0,000$	$0,061 \pm 0,001$
$t_e$ (min)	1800	2460	360	900
<b>PPO</b>				
$q_{e,est}$ (mmol/g)	$0,823 \pm 0,051$	$0,736 \pm 0,034$	$0,135 \pm 0,003$	$0,062 \pm 0,004$
$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$8,84 \times 10^{-3} \pm 1,7 \times 10^{-3}$	$1,07 \times 10^{-2} \pm 2,21 \times 10^{-3}$	$2,15 \times 10^{-1} \pm 3,88 \times 10^{-3}$	$7,5 \times 10^{-3} \pm 1,23 \times 10^{-3}$
$R^2$	0,812	0,748	0,558	0,961
$R^2_{adj}$	0,799	0,736	0,469	0,954
$\chi^2_{red}$	$2,4 \times 10^{-2}$	$2,1 \times 10^{-2}$	$3,0 \times 10^{-4}$	$9,0 \times 10^{-4}$
<b>PSO</b>				
$q_{e,est}$ (mmol/g)	$0,925 \pm 0,047$	$0,785 \pm 0,028$	$0,138 \pm 0,002$	$0,069 \pm 0,007$
$k_2$ (g/mmol min <sup>-1</sup> )	$1,27 \times 10^{-2} \pm 2,84 \times 10^{-3}$	$2,35 \times 10^{-2} \pm 4,99 \times 10^{-3}$	$4,124 \pm 0,896$	$0,114 \pm 0,042$

$R^2$	0,911	0,881	0,850	0,931
$R^2_{adj}$	0,905	0,875	0,820	0,918
$\chi^2_{red}$	$1,1 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$9,0 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-3}$

---

**Elovich**

---

$t_0$ (min)	$21,1 \pm 5,2$	$12,6 \pm 4,7$	$2,78 \times 10^{-14} \pm 0,00$	$8,64 \times 10^{-13} \pm 0,00$
$\alpha$ (mmol/g min)	$1,84 \times 10^{-2} \pm 0,25 \times 10^{-2}$	$3,78 \times 10^{-2} \pm 0,73 \times 10^{-2}$	$8,29 \times 10^{-8} \pm 0,33 \times 10^{-8}$	$1,05 \times 10^{-3} \pm 0,27 \times 10^{-3}$
$\beta$ (g/mmol)	$5,22 \pm 0,23$	$7,62 \pm 0,33$	$233,02 \pm 31,42$	$70,53 \pm 10,97$
$R^2$	0,994	0,992	0,933	0,913
$R^2_{adj}$	0,993	0,991	0,899	0,869
$\chi^2_{red}$	$8,0 \times 10^{-4}$	$7,0 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-3}$

---

**Difusão intrapartícula**

---

*Estágio 1*

$k_{d,1}$ (mmol/(g min <sup>1/2</sup> ))	$2,9 \times 10^{-2} \pm 2,4 \times 10^{-3}$	$2,7 \times 10^{-2} \pm 1,1 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-3} \pm 2,9 \times 10^{-4}$	$5,5 \times 10^{-3} \pm 7,9 \times 10^{-4}$
$C$ (mmol/g)	$1,6 \times 10^{-1} \pm 3,1 \times 10^{-2}$	$1,7 \times 10^{-1} \pm 1,1 \times 10^{-2}$	$1,2 \times 10^{-1} \pm 2,2 \times 10^{-3}$	$-2,0 \times 10^{-2} \pm 7,6 \times 10^{-3}$
$R^2$	0,975	0,991	0,944	0,960
$R^2_{adj}$	0,969	0,989	0,916	0,939

*Estágio 2*

$k_{d,2}$ (mmol/(g min <sup>1/2</sup> ))	$1,3 \times 10^{-2} \pm 5,2 \times 10^{-4}$	$6,8 \times 10^{-3} \pm 3,2 \times 10^{-4}$	-	-
$C$ (mmol/g)	$4,6 \times 10^{-1} \pm 1,4 \times 10^{-2}$	$5,2 \times 10^{-1} \pm 1,1 \times 10^{-2}$	-	-
$R^2$	0,994	0,979		
$R^2_{adj}$	0,992	0,977	-	-
<b>Modelo de Boyd</b>				
$B$	$1,85 \times 10^{-3} \pm 9,32 \times 10^{-5}$	$2,37 \times 10^{-3} \pm 9,73 \times 10^{-5}$	$9,48 \times 10^{-3} \pm 1,47 \times 10^{-3}$	$9,22 \times 10^{-3} \pm 7,38 \times 10^{-3}$
$D_i$ (m <sup>2</sup> /min)	$1,17 \times 10^{-11}$	$1,50 \times 10^{-11}$	$6,00 \times 10^{-11}$	$5,84 \times 10^{-11}$

Ao analisar as curvas apresentadas na Figura 36a e b observa-se que inicialmente houve um grande aumento da capacidade de adsorção em um curto intervalo de tempo para ambos os corantes, ~150 min para a AO e ~250 min para a ST, em BFS13 e, a partir daí, a capacidade de adsorção aumentou gradualmente até que o equilíbrio fosse atingindo. O tempo de equilíbrio foi considerado como sendo de 1800 e 2460 min para AO e ST, respectivamente, ou seja, o equilíbrio para a adsorção de ST em BFS13 foi alcançado mais tardiamente do que para a adsorção de AO. Teodoro (2015), que estudou a cinética de adsorção destes corantes em celulose modificada com AT (CAT) observou tempos de equilíbrio da ordem de 720 min para AO e ST em estudos em valor de pH de 4,5 e 450 min para ST e 240 min para AO em valor de pH 7,0. Estudos cinéticos da adsorção destes corantes em bagaço modificado com anidrido trimelítico (BAT), que foram feitos no GFQO (ainda não publicados) mostraram tempos de equilíbrio iguais a 1560 min para ST e 1260 min para AO em valor de pH de 4,5 e 1560 min para ST e 720 min para AO em valor de pH de 7,0. Pode-se notar que em todos os estudos, e assim como neste trabalho, a cinética do corante AO é mais rápida que a do corante ST.

Apesar dos tempos de equilíbrios relativamente longos encontrados neste trabalho para adsorção de AO e ST em BFS13, ao observar mais criteriosamente a Figura 38, já pensando em uma aplicação industrial, pode-se fazer a seguinte aproximação: para a cinética de AO em BFS13 o ponto em 750 min permite obter uma capacidade de adsorção de 0,826 mmol/g, mesmo não sendo a capacidade máxima encontrada na cinética (1,002 mmol/g), que consiste em uma diminuição em 17,5% em capacidade de adsorção, mas permite um ganho de tempo de cerca de 42%, ou seja, uma economia de 17,5 h (1050 min), o que diminuiria muito os custos da operação. Para a cinética da ST em BFS13, de forma análoga, se o ponto de 1080 min for considerado, por exemplo, cuja capacidade de adsorção é 0,764 mmol/g, sendo a capacidade máxima encontrada nesta cinética de 0,863 mmol/g (2460 min). Ao adotar o tempo de 1080 min, há uma perda em 11,5% da capacidade de adsorção, mas um ganho de tempo de operação de 56,1% (diminuição de 1380 min). Para os estudos em função da concentração inicial, adotou-se os tempos de equilíbrio obtidos na cinética de forma a obter a capacidade de adsorção máxima do material, embora em uma aplicação industrial estes tempos poderiam ser reduzidos com a finalidade de agilizar a operação e diminuir os custos com a mesma.

Os resultados das modelagens feitas para a cinética de adsorção de AO e ST em BFS13 mostraram que o modelo de Elovich foi o que matematicamente melhor descreveu a cinética de adsorção dos corantes AO e ST em BFS13, pois dentre os três modelos analisados foi o que apresentou os maiores valores para o coeficiente de correlação  $R^2$  e menores valores para  $\chi^2_{\text{red}}$ . O modelo de Elovich, de aplicação geral em processos que envolvem quimiossorção, assume

que os sítios ativos do bioadsorvente são heterogêneos<sup>196</sup> e, portanto, exibem diferentes energias de ativação<sup>197</sup>, sendo assim, verifica-se que as características que são propostas por esse modelo representam bem o sistema estudado no que concerne à heterogeneidade da superfície do bagaço de cana-de-açúcar modificado, porém quando se trata de quimiossorção, como será visto mais adiante, as medidas calorimétricas realizadas indicaram que a adsorção de ambos os corantes em BFS13 é de natureza física.

Teng e Hsieh (1999)<sup>198</sup> propuseram que na equação de Elovich (Eq. 17) a constante  $\alpha$  está relacionada com a velocidade inicial de adsorção e a constante  $\beta$  está relacionada com a velocidade de dessorção. A constante  $\alpha$ , que está relacionada com a velocidade inicial de adsorção, para a adsorção de ST em BFS13 é ~2,1 vezes maior do que para a adsorção de AO em BFS13. Por outro lado, a constante  $\beta$ , que está relacionada com a taxa de dessorção, para a adsorção de ST em BFS13 é ~1,5 vezes maior do que para a adsorção de AO em BFS13. Isso indica que o corante ST provavelmente tem uma maior afinidade pelos sítios adsorventes de BFS13 do que o corante AO, resultando, portanto, em uma maior força de ligação de ST com a superfície de BFS13 do que AO. Adiante essa hipótese será confirmada pelos valores de variação da entalpia de adsorção e das constante de Langmuir, que indicam a afinidade dos sítios de adsorção por um determinado adsorvato. Cabe ainda ressaltar que de acordo com os tempos de equilíbrio obtidos experimentalmente, o patamar da cinética de adsorção de ST é alcançado mais tardiamente que o de AO, revelando também a diferença de interação existente entre os dois corantes e os sítios de adsorção de BFS13. A equação de Elovich tem se mostrado com uma aplicação bem sucedida, como mostram trabalhos encontrados na literatura para superfícies catalíticas heterogêneas, com base em um mecanismo de reação de segunda ordem.<sup>196</sup> Como exemplo, tem-se a adsorção de íons de cádmio sobre resíduos de laranja.<sup>199</sup>

O BC sem modificação também foi capaz de adsorver os corantes estudados, mesmo que em quantidades menores quando comparado ao material modificado (BFS13), e isso se deve as funções hidroxilas primárias, secundárias e fenólicas, além de grupos carboxílicos e carbonílicos de cetona e anéis aromáticos, que são encontrados nos componentes majoritários do BC (celulose, hemiceluloses e lignina). A maior capacidade de adsorção encontrada para o BFS13 é resultado da modificação química que foi realizada em sua superfície, a qual introduziu mais grupos funcionais com afinidade para os corantes estudados. Assim como o estudo destes corantes em BFS13, CAT<sup>10</sup> e BAF, a cinética de adsorção de AO em BC mostrou-se mais rápida ( $t_e = 360$  min) do que a cinética de ST em BC ( $t_e = 900$  min). Os menores tempos também são indícios que devido ao menor número de sítios adsorvativos presentes no BC em comparação ao BFS13, a saturação dos mesmos ocorre mais prontamente.

Assim como para a cinética de adsorção de AO em BFS13, para a adsorção de AO em BC, o modelo que melhor se ajustou foi o de Elovich, que apresentou menores valores de  $\chi^2_{\text{red}}$  e maiores valores de  $R^2$ , indicando, da mesma forma, que os sítios do bagaço de cana são heterogêneos, mas neste caso, como não foram feitas medidas calorimétricas utilizando o BC *in natura* não é possível afirmar se se trata de quimiossorção ou fisiossorção. Enquanto que para a adsorção de ST em BC, o modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de PPO, e o valor de  $q_{e,\text{est}}$  (0,062 mmol/g) foi muito próximo ao de  $q_{e,\text{exp}}$  (0,061 mmol/g).

As Figuras 37 e 39a e b mostram os gráficos obtidos traçando  $q_t$  versus  $t^{1/2}$  para a adsorção de AO e ST no adsorvente BFS13 e no BC, respectivamente, com o objetivo de determinar qual mecanismo governa o processo de adsorção, o qual geralmente é considerado por envolver mais de um estágio, e uma ou qualquer combinação das quais pode ser o mecanismo de controle da cinética de adsorção.<sup>124</sup>

Para a adsorção de AO e ST em BFS13 foram obtidos 3 estágios, o primeiro deles foi atribuído à difusão dos corantes do seio da solução para a superfície externa do adsorvente BFS13 ou a difusão de moléculas de soluto na fina camada de hidratação envolvendo as partículas do adsorvente. O segundo estágio descreveu uma adsorção gradual, onde ocorreu a difusão intrapartícula das moléculas de corante nos poros do adsorvente BFS13. O terceiro estágio foi atribuído ao estágio de equilíbrio. Nos dois casos analisados o primeiro estágio não cruzou a origem ( $C \neq 0$ ), ou seja, o coeficiente linear foi diferente de zero, então a difusão intrafilme (difusão das moléculas de corante no filme que recobre o adsorvente) poderia ser considerada a etapa limitante da velocidade do processo de adsorção.<sup>59, 124</sup> Na Tabela 22 encontram-se disponíveis os valores de  $k_d$  que é o coeficiente de difusão intrapartícula obtido por meio do valor da inclinação das retas e de  $C$  que é a interceção das retas com o eixo y, ou seja, uma constante que pode estar relacionada com a espessura da camada limite. O primeiro estágio, para ambos os corantes, foram as retas que apresentaram maior inclinação, ou seja, maiores valores de  $k_d$  que pode ser devido a uma forte atração eletrostática inicial entre a carga positiva dos corantes e a superfície externa do adsorvente, a qual é carregada negativamente no pH da solução de trabalho.<sup>39</sup> Enquanto para a adsorção de AO e ST em BC foram obtidos apenas 2 estágios, onde o primeiro deles foi atribuído à difusão dos corantes do seio da solução para a superfície externa do BC e o segundo à fase de equilíbrio. Como a reta do estágio 1 não cruzou a origem, a difusão intrafilme também foi o processo dominante na adsorção de AO e ST em BC. Os valores de  $k_d$  também se encontram na Tabela 22.

As Figuras 38a e b 41a e b mostram os gráficos de Boyd para a adsorção de AO e ST no adsorvente BFS13 e no BC, respectivamente. Os coeficientes angulares ( $B$ ) obtidos a partir

das retas traçadas foram utilizados para calcular o coeficiente de difusão efetivo ( $D_i$ ), os quais são apresentados na Tabela 22. Os gráficos de Boyd foram lineares no período inicial de adsorção e não cruzaram a origem, então a difusão intraporto não pode ser considerada como a etapa limitante na cinética de adsorção para a faixa de tempo especificada, concordando com os resultados obtidos pelo modelo da difusão intrapartícula. Analisando os valores de  $D_i$  observou-se que a difusividade da ST é maior que a de AO em BFS13, e, no de BC ambos os corantes possuem difusividade semelhante. O diâmetro médio das partículas de adsorvente é 0,500 mm.

#### **4.2.1.4 Isotermas de adsorção de corantes em BFS13 e em BC**

Para determinar quais mecanismos estão envolvidos no processo de adsorção dos corantes em BFS13 e BC foi necessário realizar estudos em função da concentração inicial dos corantes, cujo resultado é uma isoterma, ou seja, um gráfico de  $q_e$  versus  $C_e$ . Nas Figura 42a e b e a Figura 45a e b são representados as isotermas obtidas para AO e ST em BFS13 e em BC, respectivamente. Os dados obtidos experimentalmente foram modelados com os modelos de Langmuir, Sips, Redlich-Peterson (R-P) e Dubinin–Radushkevich (D-R) e os resultados são apresentados na Tabela 23. As modelagens foram feitas utilizando o software Microcal OriginPro 2015<sup>TM</sup> por meio de análise de regressão não linear onde foi empregado o algoritmo de interação de Levenberg-Marquardt por minimização do chi-quadrado ( $\chi^2$ ).

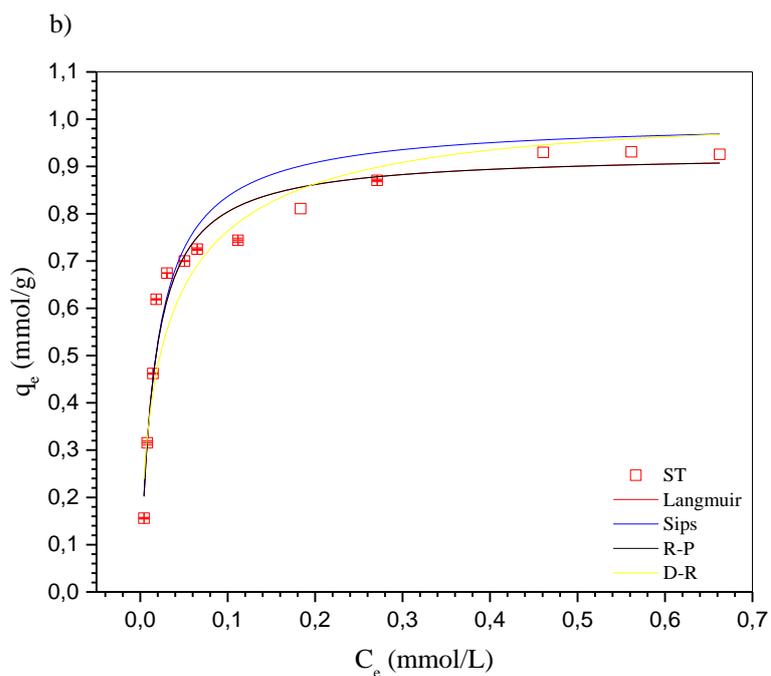
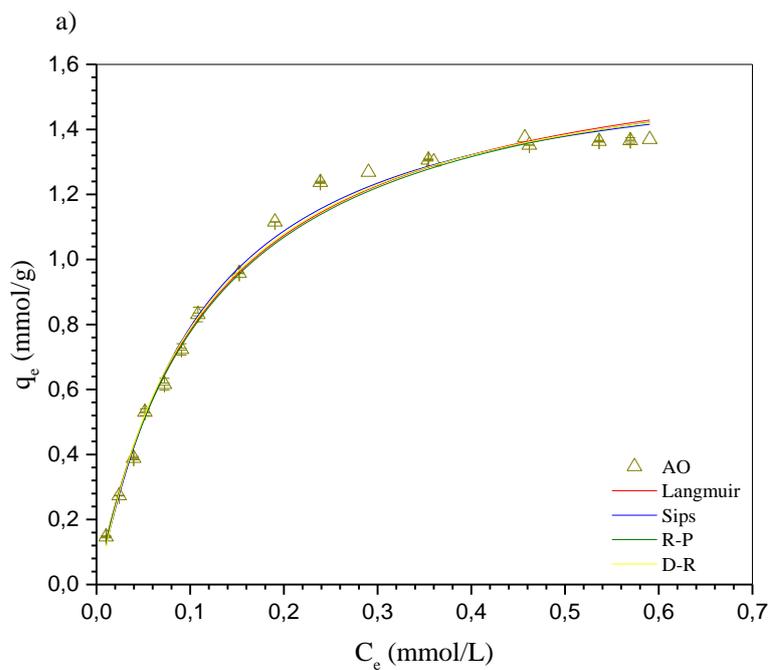


Figura 42: Isothermas de adsorção de a) auramina-O e b) safranina-T em BFS13 (0,2 g/L BFS13, pH 7,0, 25°C, 130 rpm, 30 h AO e 41 h ST).

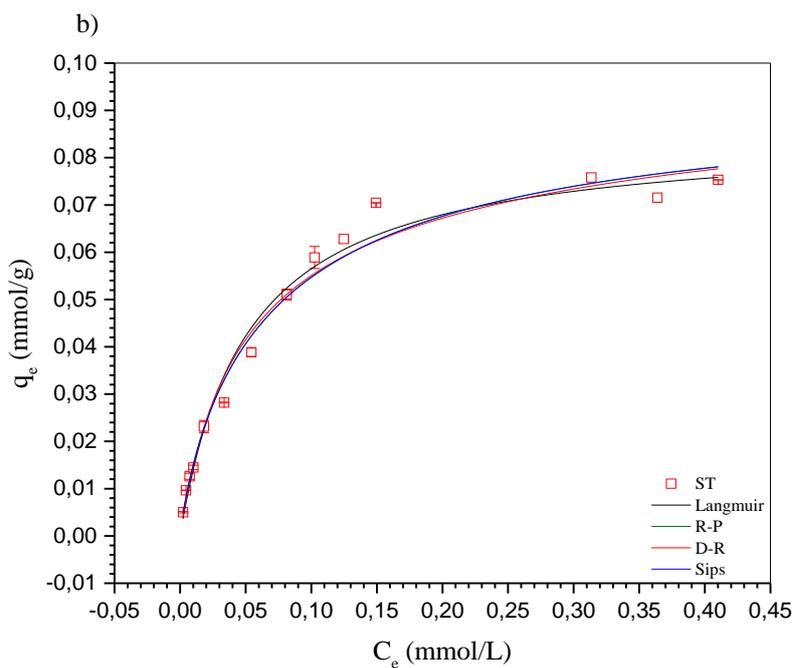
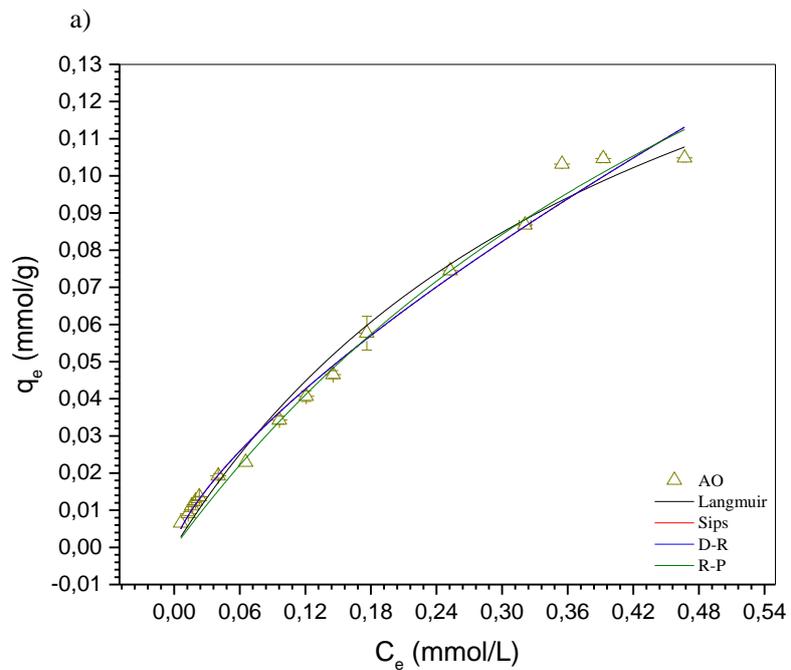


Figura 43: Isothermas de adsorção de a) auramina-O e b) safranina-T em BC (0,2 g/L BFS13, pH 7,0, 25°C, 130 rpm, 6 h AO e 15 h ST).

Tabela 23: Resultados da modelagem das isotermas de adsorção dos corantes AO e ST utilizando modelos monocomponente.

Parâmetros	BFS13		BC	
	AO	ST	AO	ST
$q_{e,exp}$ (mmol/g)	$1,37 \pm 0,01$	$0,93 \pm 0,00$	$0,10 \pm 0,00$	$0,07 \pm 0,00$
<b>Langmuir</b>				
$Q_{max,est}$ (mmol/g)	$1,72 \pm 0,04$	$0,93 \pm 0,03$	$0,21 \pm 0,03$	$0,09 \pm 0,00$
$b$ (L/mmol)	$8,31 \pm 0,45$	$64,59 \pm 7,59$	$2,25 \pm 0,52$	$19,65 \pm 2,27$
$R^2$	0,995	0,973	0,975	0,986
$R^2_{adj}$	0,995	0,971	0,973	0,985
$\chi^2_{red}$	$1,7 \times 10^{-3}$	$4,8 \times 10^{-3}$	$7,0 \times 10^{-4}$	$3,0 \times 10^{-4}$
$RSS$	$2,0 \times 10^{-2}$	$4,1 \times 10^{-1}$	$2,9 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-4}$
<b>Sips</b>				
$Q_{max}$ (mmol/g)	$1,64 \pm 0,06$	$1,00 \pm 0,06$	$2,00 \pm 7,43$	$0,09 \pm 0,01$
$b$ (L/mmol)	$9,38 \pm 0,88$	$55,74 \pm 11,71$	$0,05 \pm 0,26$	$14,09 \pm 3,70$
$n$	$0,93 \pm 0,05$	$1,05 \pm 0,17$	$1,34 \pm 0,13$	$1,17 \pm 0,10$
$R^2$	0,996	0,961	0,990	0,989
$R^2_{adj}$	0,995	0,953	0,988	0,987
$\chi^2_{red}$	$1,6 \times 10^{-3}$	$7,8 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-4}$	$3,0 \times 10^{-4}$

<i>RSS</i>	$1,56 \times 10^{-2}$	$5,95 \times 10^{-1}$	$2,4 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-4}$
<b>Redlich-Peterson (R-P)</b>				
$K_R$ (L/g)	$14,18 \pm 1,16$	$59,95 \pm 9,53$	$0,40 \pm 0,09$	$1,91 \pm 0,29$
$a_d$ (L/mmol)	$8,27 \pm 0,58$	$64,57 \pm 9,28$	$1,42 \pm 0,59$	$20,72 \pm 2,72$
$Q_{\max,est}$ (mmol/g)	$1,71 \pm 0,19$	$0,93 \pm 0,20$	$0,28 \pm 0,14$	$0,09 \pm 0,02$
$\beta$	$1,00 \pm 0,07$	$1,00 \pm 0,04$	$1,00 \pm 0,87$	$0,92 \pm 0,07$
$R^2$	0,995	0,973	0,969	0,987
$R^2_{adj}$	0,995	0,968	0,964	0,984
$\chi^2_{red}$	$1,9 \times 10^{-3}$	$5,3 \times 10^{-3}$	$9,5 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-4}$
<i>RSS</i>	$2,10 \times 10^{-2}$	$4,04 \times 10^{-1}$	$2,40 \times 10^{-4}$	$1,80 \times 10^{-4}$
<b>Dubinin-Radushkevich (D-R)</b>				
$Q_{\max,est}$ (mmol/g)	$1,60 \pm 0,02$	$1,01 \pm 0,05$	$0,12 \pm 0,01$	$0,09 \pm 0,00$
$k$ (mmol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup> )	$2,0 \times 10^{-2} \pm 5 \times 10^{-4}$	$7,9 \times 10^{-3} \pm 8,0 \times 10^{-4}$	$2,8 \times 10^{-2} \pm 3,0 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-2} \pm 6,0 \times 10^{-4}$
$R^2$	0,995	0,938	0,933	0,988
$R^2_{adj}$	0,994	0,933	0,928	0,987
$\chi^2_{red}$	$1,9 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-2}$	$1,9 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-4}$
<i>RSS</i>	$1,9 \times 10^{-2}$	$4,23 \times 10^{-1}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-4}$

Ao analisar os perfis das isotermas obtidas para AO e ST adsorvidos em BFS13, pode-se inferir que a relação entre a massa de corante adsorvida por unidade de massa do adsorvente e a concentração de equilíbrio do corante na fase líquida é favorável, ou seja, a capacidade de adsorção do material BFS13 cresce significativamente mesmo em baixas concentrações de equilíbrio do corante na fase líquida. Isso foi observado para ambos os corantes. Tais isotermas foram bem descritas pelos 4 modelos utilizados, pois apresentaram elevados valores de coeficientes de correlação ( $R^2_{\text{adj}}$ ) e baixos valores de  $\chi^2_{\text{red}}$ .

Os modelos que melhor se ajustaram aos dados obtidos para a adsorção de AO e ST em BFS13 foram os modelos de Sips e de Langmuir, respectivamente, pois foram os que apresentaram maiores valores de  $R^2_{\text{adj}}$  e menores valores de  $\chi^2_{\text{red}}$ . Porém o modelo de Sips é um modelo híbrido, derivado da isoterma de Langmuir, ou seja, o mesmo se reduz a equação da isoterma de Langmuir quando  $n = 1$ . Para AO,  $n = 0,93 \pm 0,05$  e para ST,  $n = 1,05 \pm 0,17$ , ou seja, valores próximos à unidade, o que sugere que a isoterma de Langmuir pode descrever bem o sistema e pelos valores de  $n$  apresenta baixa heterogeneidade, e, além disso, também sugere-se que uma cobertura em monocamada dos corantes na superfície do bagaço modificado foi formada.<sup>200</sup> Fato este sustentado pelos valores do número de coordenação ( $NC$ ) encontrados (calculados usando a Eq. (47)<sup>201</sup>) para AO e ST que foram iguais a 2,04 e 3,78. Além disso, o modelo de Langmuir prevê bem a capacidade máxima de adsorção do corante ST, pois o  $Q_{\text{max,est}}$  é muito próximo ao  $q_e$  obtido experimentalmente, o que não aconteceu para a AO, sendo que a isoterma de Sips prevê melhor a capacidade de adsorção para este corante. A constante de Langmuir ( $b$ ) está relacionada com a energia envolvida na adsorção, logo, sendo o valor de  $b_{\text{ST}} > b_{\text{AO}}$ , conclui-se que a afinidade da ST pelos sítios de adsorção do BFS13 é maior que no caso da AO.

O modelo R-P incorpora as características dos modelos de Freundlich e Langmuir, e é capaz de representar o equilíbrio de adsorção em uma ampla faixa de concentração. Quando o parâmetro  $\beta$  é igual a 1 a equação R-P se reduz à isoterma de Langmuir, porém quando se tem uma baixa cobertura superficial a mesma se reduz a uma isoterma linear.<sup>149</sup> Para ambos os corantes os valores de  $\beta$  foram próximos a 1, o que indica que ambos os sistemas apresentam características que poderiam ser descritas pelo modelo de Langmuir.

Apesar de o modelo de Langmuir ter se ajustado muito bem aos dados experimentais e as modelagens Sips e R-P indicarem que o presente sistema poderia ser descrito por este modelo, sabe-se que a superfície do bagaço de cana, bem como do bagaço modificado não é

uniforme, logo os sítios de adsorção não são idênticos e a energia deles não é a mesma, como será comprovado mais adiante pelas medidas calorimétricas. Estes fatos são contrários aos propostos pelo modelo de Langmuir, logo, apesar de a equação matemática se ajustar e prever com precisão a realidade encontrada, os pressupostos deste modelo não descrevem completamente os sistemas estudados.

Com relação ao modelo D-R pode-se inferir que a equação desse modelo foi elaborada para adsorção em sólidos microporosos onde o processo adsorptivo segue um mecanismo de preenchimento de superfície energeticamente não uniforme. A equação D-R é excelente para ser aplicada a adsorção de compostos orgânicos (em fase gasosa) em sólidos porosos, e, raramente é utilizada na adsorção em fase líquida devido às complexidades associadas à outros fatores como pH e os equilíbrios iônicos inerentes a esses sistemas.<sup>139, 148, 149</sup> Além disso, este modelo é geralmente aplicado para expressar o mecanismo de adsorção com uma distribuição de energia gaussiana sobre uma superfície heterogênea.<sup>139, 202</sup> Apesar de os adsorvatos estudados encontrarem-se em fase aquosa, o modelo de D-R apresentou bons ajustes, assim como em outros trabalhos encontrados na literatura<sup>62, 151, 200, 202-204</sup> e, a partir dele pode-se tirar o valor da energia média de adsorção e inferir sobre a natureza da adsorção, ou seja, se trata-se de quimio- ou fisiossorção. Tal energia é dada pelo inverso da raiz do dobro da constante  $k$ , e, portanto, expressa em kJ/mol. Os valores obtidos para  $E$  em ambos os sistemas foram:  $E_{AO} = 4,98$  kJ/mol e  $E_{ST} = 7,96$  kJ/mol. Segundo Smith (1981)<sup>205</sup> faixas de energia entre 2 e 20 kJ/mol são características de fisiossorção<sup>200</sup> e Helfferich (1962)<sup>206</sup> já considera intervalos entre 8 e 16 kJ/mol como energias correspondentes a mecanismos de troca iônica<sup>62</sup>, o que indica que a adsorção de AO e ST em BFS13 é de natureza física, sendo que no caso do corante ST pode ocorrer mecanismos mistos devido à maior energia, como interações intermoleculares do tipo dipolo-dipolo e dispersões de London entre as moléculas de corante e o adsorvente e interação do tipo  $\pi$ - $\pi$  (pi-stacking ou empilhamento pi) entre os anéis aromáticos do corante e os presentes no bagaço de cana modificado e na lignina. A hipótese de que ocorre fisiossorção como tipo de interação entre os adsorvatos e BFS13 será confirmada pelos valores de entalpia de adsorção encontrados nas medidas de calorimetria de titulação isotérmica realizadas.

Assim como as isotermas de adsorção de AO e ST em BFS13, os perfis das isotermas obtidas para a adsorção de AO e ST em BC foram favoráveis, e bem descritas pelos 4 modelos utilizados, pois eles apresentaram elevados coeficientes de correlação ( $R^2_{adj}$ ) e baixos valores de  $\chi^2_{red}$ .

Os modelos que melhor se ajustaram aos dados obtidos para a adsorção de AO e ST em BC foram o modelo de R-P e o de Sips, respectivamente, pois foram aqueles que apresentaram

melhores ajustes e menores valores para a função de erro. Porém, os valores de  $R^2_{\text{adj}}$  e  $\chi^2_{\text{red}}$  estão muito próximos para todos os modelamentos, não sendo, portanto, um critério exclusivo para a escolha do melhor modelo. O erro  $RSS$  foi menor nos modelos de Sips e R-P para a adsorção de AO em BC e menor no modelo de Langmuir para a adsorção de ST em BC. Além disso, os modelos de Langmuir e Sips não foram capazes de estimar capacidades de adsorção próximas às obtidas experimentalmente. Analisando os parâmetros obtidos pelo modelo R-P, para ST o valor de  $\beta$  foi próximo da unidade (0,92), o que indica que o sistema BC-ST apresenta pode apresentar características do modelo de Langmuir. Como enfatizado anteriormente, apesar de a equação matemática que representa o modelo de Langmuir se ajustar bem aos dados experimentais, os pressupostos deste modelo não descrevem completamente os sistemas estudados, devido à heterogeneidade do BC já mencionada. Assim como na adsorção de AO e ST em BFS13 o valor da constante de Langmuir para a adsorção de AO e ST em BC mostrou a mesma relação  $b_{\text{ST}} > b_{\text{AO}}$ , onde a ST mostrou-se mais afim pelos sítios de adsorção do BC. Os valores obtidos para  $E$  pelo modelo D-R em ambos os sistemas foram:  $E_{\text{AO}} = 4,20$  kJ/mol e  $E_{\text{ST}} = 6,13$  kJ/mol. Segundo Smith (1981)<sup>205</sup> faixas de energia entre 2 e 20 kJ/mol são características de fisissorção<sup>200</sup>, o que indica que a adsorção de AO e ST em BC é de natureza física. Como para estes sistemas não foram realizadas medidas calorimétricas e tomando como base os valores de energia encontrados pelo modelo D-R, sugere que o mecanismo que pode estar envolvido na adsorção de AO e ST em BC são interações intermoleculares do tipo dipolo-dipolo e dispersões de London entre as moléculas de corante e o adsorvente e interação do tipo  $\pi$ - $\pi$  (pi-stacking ou empilhamento pi) entre os anéis aromáticos do corante e os presentes no BC.

#### 4.2.3 Calorimetria de titulação isotérmica dos corantes AO e ST em BFS13

A calorimetria de titulação isotérmica foi usada neste trabalho para obter a variação de entalpia molar de adsorção dos corantes AO e ST sobre BFS13 como uma função da cobertura superficial do adsorvente. As Figuras 44 e 71 apresentam a variação da entalpia molar de adsorção dos corantes AO e ST sobre a superfície do adsorvente BFS13 em função da quantidade de corante adsorvida ( $q_e$ ) e em função do recobrimento da superfície do BFS13 ( $\theta = q_e/Q_{\text{max}}$ ), respectivamente, ambos em pH 7,0 e 25°C. A Figura 71 encontra-se no APÊNDICE C deste trabalho.

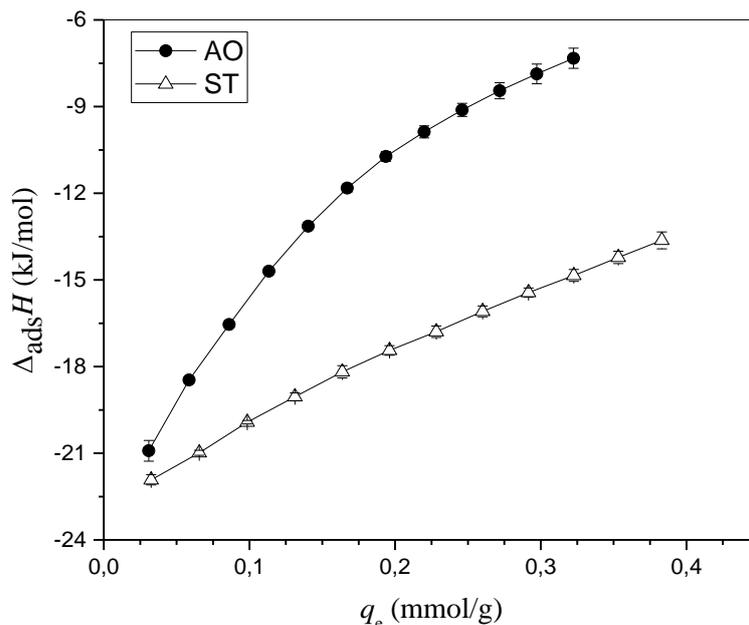


Figura 44: Variação da entalpia molar de adsorção como uma função da quantidade adsorvida no equilíbrio para adsorção de (●) AO e (△) ST sobre a superfície de bagaço de cana modificado (BFS13), em pH 7,0 e 25°C.

De forma geral, os valores de  $\Delta_{ads}H$  são negativos em toda faixa de  $q_e$  investigada, mostrando que o processo de adsorção é exotérmico. Além disso, os valores de  $\Delta_{ads}H$  aumentam à medida que  $q_e$  aumenta, sugerindo que os sítios de adsorção do adsorvente possuem energias distintas, contrastando com os pressupostos do modelo de Langmuir. Apesar desta tendência ser a mesma para ambas as curvas, sugerindo que os processos envolvidos na adsorção são similares para os dois corantes, verifica-se que a variação de  $\Delta_{ads}H$  com  $q_e$  é sempre maior para o corante AO. Além disso, o perfil da curva para ST é praticamente linear, enquanto que para AO a variação de  $\Delta_{ads}H$  com  $q_e$  diminui à medida que  $q_e$  aumenta.

Os valores de variação de entalpia de adsorção encontrados podem ser considerados como a soma de três termos associados a subprocessos independentes que acontecem durante o processo de adsorção, sendo estes: (i) a desolvatação do corante e dos sítios de adsorção do adsorvente, (ii) a formação de interações corante-sítio de adsorção e (iii) a formação e o rompimento de interações corante-corante na superfície do adsorvente e no bulk da solução, respectivamente. Assim, os valores de  $\Delta_{ads}H$  podem ser expressos de acordo com a Eq. (55):

$$\Delta_{ads}H = \Delta_{desol}H^{sítio\ BFS13,cor} + \Delta_{int}H^{sítio\ BFS13-cor} + \Delta_{int}H^{cor-cor} \quad \text{Eq. (55)}$$

onde,  $\Delta_{desol}H^{sítio\ BFS13,cor}$ ,  $\Delta_{int}H^{sítio\ BFS13-cor}$  e  $\Delta_{int}H^{cor-cor}$  são as variações de entalpia associadas aos subprocessos *i*, *ii* e *iii*, respectivamente.

O subprocesso *i* envolve o rompimento de interações adsorvato-solvente e adsorvente-solvente e a formação de novas interações solvente-solvente no bulk da solução, podendo ser exotérmico ou endotérmico. Por outro lado, o subprocesso *ii* é sempre exotérmico. Para os primeiros pontos na curva de  $\Delta_{ads}H$  versus  $q_e$ , as concentrações de corante no sistema foram muito baixas (da ordem de  $10^{-6}$  mol/L) e o termo associado ao subprocesso *iii* pode ser desconsiderado na Eq. (55). Nesta condição, para que os valores de  $\Delta_{ads}H$  sejam negativos, duas situações podem ocorrer: ou  $\Delta_{desol}H^{sítio\ BFS13,cor} < 0$  ou  $\Delta_{desol}H^{sítio\ BFS13,cor} > 0$ , mas com  $|\Delta_{desol}H^{sítio\ BFS13,cor}| < |\Delta_{int}H^{sítio\ BFS13-cor}|$ .

À medida que a cobertura superficial aumenta e, conseqüentemente, a concentração de corante na solução aumenta, os valores de  $\Delta_{ads}H$  variam, sugerindo que a variação de entalpia associada à interação entre moléculas de corante na superfície do adsorvente e na solução passa a ser importante e/ou que as energias associadas aos subprocessos *i* e *ii* dependem da concentração de corante na solução e na superfície do adsorvente. Uma vez que  $\Delta_{ads}H$  torna-se menos negativo quando  $q_e$  aumenta, essas hipóteses são justificadas, por exemplo, se: (a) o termo  $\Delta_{int}H^{cor-cor}$  na Eq. (55) é positivo, o que pode ser atribuído às interações eletrostáticas repulsivas que podem ocorrer entre os corantes carregados positivamente na superfície do adsorvente, (b) os sítios de adsorção sobre a superfície do BFS13 são distintos entre si e interagem com o corante levando a diferentes valores de  $\Delta_{int}H^{sítio\ BFS13-cor}$ , sendo os sítios de maior energia os primeiros a serem ocupados e/ou (c) os valores de  $\Delta_{desol}H^{sítio\ BFS13,cor}$  aumentam à medida que  $q_e$  aumenta, o que pode ser consequência da presença de sítios de adsorção diferentes e de alterações nas camadas de solvatação do corante e do adsorvente à medida que a concentração de corante aumenta no sistema.

Em toda faixa de  $q_e$  investigada, os valores de  $\Delta_{ads}H$  para ST são mais negativos que aqueles para AO e quanto maior a cobertura superficial do adsorvente, maior a diferença entre os valores de  $\Delta_{ads}H$  dos dois corantes. Além das diferenças estruturais entre AO e ST (Figura 10), em pH 7,0 é possível afirmar que enquanto a AO está na forma de um cátion monovalente (AO<sup>+</sup>) ( $pK_a$  (AO) = 9,8), a ST possui uma fração de suas moléculas na forma de um cátion bivalente (ST<sup>2+</sup>) ( $pK_a$  (ST) = 6,4).<sup>195</sup> Assim, sendo o processo de adsorção governado principalmente por interações eletrostáticas atrativas entre os grupos carboxilatos de carga negativa na superfície do BFS13 e os corante carregados positivamente, é possível afirmar que este resultado pode ser atribuído em parte à interação eletrostática sítio-corante mais intensa para o corante ST, o que leva a valores de  $\Delta_{int}H^{sítio\ BFS13-cor}$  mais negativos e, conseqüentemente, contribui para valores de  $\Delta_{ads}H$  mais negativos.

#### 4.2.4 Cálculos dos parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção dos corantes AO e ST em BFS13

Para finalizar a análise termodinâmica do processo de adsorção dos corantes AO e ST sobre BFS13, os parâmetros termodinâmicos de adsorção  $\Delta_{\text{ads}}H^\circ$ ,  $\Delta_{\text{ads}}G^\circ$  e  $\Delta_{\text{ads}}S^\circ$  foram calculados. A variação de entalpia padrão de adsorção foi obtida pela extrapolação da curva de  $\Delta_{\text{ads}}H$  versus  $C_e$  para  $C_e$  igual a zero. A variação de energia livre de Gibbs padrão de adsorção foi calculada de acordo com a Eq. (31) e a variação de entropia padrão de adsorção foi determinada a partir da equação fundamental expressa na Eq. (34). Os parâmetros calculados são apresentados na Tabela 24.

Tabela 24: Parâmetros termodinâmicos referentes a adsorção de AO e ST em BFS13 em pH 7,0 e 298 K.

Parâmetro termodinâmico (kJ/mol)	AO	ST
$\Delta_{\text{ads}}G^\circ$	$-23,06 \pm 0,53$	$-28,14 \pm 0,75$
$\Delta_{\text{ads}}H^\circ$	$-22,12 \pm 0,30$	$-23,44 \pm 0,01$
$T\Delta_{\text{ads}}S^\circ$	$0,94 \pm 0,61$	$4,70 \pm 0,75$

O valor de  $\Delta_{\text{ads}}G^\circ$  foi negativo para ambos os corantes, indicando que os corantes se concentram preferencialmente na superfície do BFS13 na condição padrão. Os valores de  $\Delta_{\text{ads}}H^\circ$  foram negativos para ambos os corantes e muito próximos entre si, sendo suas magnitudes muito maiores que os valores de  $T\Delta_{\text{ads}}S^\circ$ , que foram positivos. O aumento da entropia observado em ambos os sistemas pode ser atribuído à liberação de moléculas de água solvatando regiões hidrofóbicas dos corantes e do BFS13. A entropia molar da água solvatando cadeias de baixa polaridade é menor que aquela da água no bulk da solução porque, naquela situação, as moléculas de água perdem graus de liberdade translacional, vibracional e rotacional. Isto é devido ao fato de as interações do tipo ligação de hidrogênio serem mais intensas entre moléculas de água solvatando regiões hidrofóbicas (ligações de hidrogênio são orientadas).

#### 4.2.5 Estudos de dessorção de corantes de BFS13

##### 4.2.5.1 Cinética de dessorção

Foi feito o carregamento do material adsorvente para se obter um valor médio de capacidade de adsorção ( $q_{e,\text{médio}}$ ) para os corantes AO e ST, os quais são apresentados na Tabela 25.

Tabela 25: Valores médios de capacidade de adsorção ( $q_{e,médio}$ ) encontrados para o carregamento de BFS13 com AO e ST.

Corante	$q_{e,médio}$ (mmol/g)
AO	$0,968 \pm 0,012$
ST	$0,711 \pm 0,016$

Após o carregamento, procedeu-se à cinética de dessorção, na qual utilizou-se como agente de dessorção uma solução aquosa de HCl 0,01 mol/L, que foi escolhida com base nos resultados obtidos por Teodoro (2015)<sup>10</sup>, que avaliou esse agente de dessorção para dessorver auramina-O e safranina-T de celulose modificada com anidrido trimelítico. Para a cinética de dessorção foram investigados 3 tempos de contato entre o material carregado com corante e o agente de dessorção, sendo esses 1, 3 e 6 h e os resultados da eficiência de dessorção,  $E_{des}$  (%), encontrados para os dois corantes nos respectivos tempos são apresentados na Tabela 26.

Tabela 26: Eficiência de dessorção dos corantes safranina-T e auramina-O em BFS13 em diferentes tempos de contato (agente de dessorção HCl 0,01 mol/L, 130 rpm e 25°C).

Tempo (h)	$E_{des}$ (%)		
	1	3	6
AO	$32,27 \pm 0,93$	$38,63 \pm 0,22$	$42,76 \pm 0,18$
ST	$39,94 \pm 1,44$	$51,30 \pm 0,96$	$54,30 \pm 1,86$

Com o passar do tempo foi possível dessorver quantidades maiores de corante, porém não foi possível dessorver todo o corante adsorvido no adsorvente BFS13, o que indicou que os corantes AO e ST encontram-se fortemente ligados aos sítios de adsorção do bagaço de cana modificado BFS13. Essa mesma observação foi feita por Teodoro (2015)<sup>10</sup>, que mesmo trabalhando com tempos de contato longos não observou a dessorção total de AO e ST da celulose modificada com anidrido trimelítico.<sup>10</sup> No presente estudo, o tempo de 6 h foi considerado o melhor tempo de dessorção e utilizado para dessorver uma maior quantidade de material para proceder-se aos estudos de re-adsorção. Apesar de o tempo de 6 h ter propiciado uma melhor eficiência de dessorção dentre os três tempos investigados, percebe-se que a diferença na porcentagem de eficiência de dessorção entre o tempo de 3 h e o tempo de 6 h para

AO foi de 4,13% e para ST de 3%, sem considerar os desvios em cada tempo, ou seja, o tempo de 3 h poderia ser adotado também como tempo de dessorção com a finalidade de diminuir os custos com a operação e obviamente o tempo com esta etapa. Porém, como os testes de re-adsorção subsequentes foram feitos com o material obtido após o tempo de dessorção de 6 h a escolha do tempo de 3 h deve ser feita apenas se testes de re-adsorção com materiais obtidos após este tempo indicarem eficiências de re-adsorção tão boas quanto para o tempo de 6 h. Como tais estudos não foram feitos no tempo de 3 h esta avaliação não pôde ser realizada neste trabalho.

#### 4.2.5.2 Re-adsorção

Para os estudos de re-adsorção foram utilizadas as massas dos materiais adsorventes BFS13 obtidas após a dessorção de 6 h (BFS13<sub>des</sub>), as quais foram submetidas a um novo estudo de adsorção sob as mesmas condições nas quais o primeiro carregamento (metodologia descrita na seção 3.2.6.1, condições da adsorção em função do tempo de contato) foi realizado. O estudo de re-adsorção foi realizado com a finalidade de verificar se o material adsorvente BFS13 poderia ser reutilizado mesmo após a dessorção incompleta dos corantes AO e ST. Os valores da capacidade de adsorção encontrados para os dois corantes após um ciclo de adsorção-dessorção-re-adsorção são apresentados na Tabela 27.

Tabela 27: Avaliação da capacidade de re-adsorção dos corantes AO e ST em BFS13<sub>des</sub>.

Corante	$q_{e, inicial}$ (mmol/g)	$q_{e, re-ad}$ (mmol/g)	$E_{re-ad}$ (%)
AO	$0,968 \pm 0,012$	$0,958 \pm 0,080$	98,90
ST	$0,711 \pm 0,016$	$0,546 \pm 0,067$	76,79

Analisando os resultados apresentados na Tabela 27, nota-se que a eficiência de re-adsorção foi próxima de 100% para a AO e próxima a 80% para a ST. Como a eficiência de dessorção não foi de 100%, esperava-se que devido ao material BFS13<sub>des</sub> possuir uma quantidade de sítios ativos disponíveis menor que o material BFS13, a capacidade de adsorção no experimento de re-adsorção fosse menor que a capacidade adsorviva obtida inicialmente, o que de fato foi observado experimentalmente.

Para uma melhor compreensão matemática das quantidades mássicas de corante adsorvida, dessorvida e re-adsorvida, na Tabela 28 é apresentado um balanço de massa para um ciclo adsorção-dessorção-re-adsorção. Observa-se que o material re-adsorve uma quantidade mássica maior de corante depois da dessorção para ambos os casos. Tal fato indicou que de

alguma maneira o processo de dessorção e/ou o fato de o material já possuir corante adsorvido em sua superfície contribuiu para uma maior interação entre os corantes e a superfície do material BFS13. Os corantes podem estar interagindo entre si por interações do tipo  $\pi$ - $\pi$  entre os anéis aromáticos presentes em sua estrutura, interações intermoleculares do tipo dipolo-dipolo e forças dispersivas como as de London. Sendo assim, comprovou-se que o material BFS13 pôde ser reutilizado após a dessorção com um incremento em sua capacidade adsortiva para ambos os corantes AO e ST. No entanto, embora esse resultado possa ser considerado como positivo para o reuso do BFS13, para que ele seja aplicado com sucesso em uma estação de tratamento de efluentes têxteis, um sistema de monitoramento *on-line* da remoção de corantes pelo BFS13 deve ser considerado, uma vez que a capacidade adsortiva de BFS13 não pode ser prevista com precisão após ele ter sido dessorvido.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 28, observa-se que para a capacidade de adsorção ( $q_i$ ) do processo de re-adsorção são apresentados dois valores. Um deles representa a capacidade de re-adsorção do material levando em consideração apenas a massa de corante adsorvida na re-adsorção, e a outra além desta, leva em conta a massa de corante que já estava no material antes de iniciar o processo da re-adsorção. É importante enfatizar ambas, pois a primeira relata a capacidade do BFS13 em re-adsorver os corantes, enquanto a segunda mostra a capacidade total do material após um ciclo de adsorção-dessorção-re-adsorção. Para um processo de uso contínuo de BFS13 para tratamento de um efluente têxtil a capacidade de re-adsorção total é muito importante, pois se houver uma maior dessorção no segundo ciclo do que houve no primeiro ciclo a quantidade de corante efetivamente dessorvida no segundo ciclo poderá ser computada e a capacidade de re-adsorção de BFS13 recalculada.

Tabela 28: Balanço de massa para os experimentos de dessorção e re-adsorção.

AO	Adsorção	$m_{BFS13}$ (mg)		$q$ (mg/g)	$m_{adsorvida}$ (mg)
		20,0		259,85	5,20
	Desorção	$m_{BFS13+AO}$ (mg)		$m_{AO,não desorvida}$ (mg)	$m_{AO,desorvida}$ (mg)
		20,0			
		$m_{BFS13}$ (mg)	$m_{AO}$ (mg)	2,36	1,76
		15,88	4,12		
ST	Re-adsorção	$m_{BFS13+AO}$ (mg)		$m_{AO,re-adsorvida}$ (mg)	$q_t$ (mg/g)
		20,0			
		$m_{BFS13}$ (mg)	$m_{AO}$ (mg)	4,47	256,75 <sup>a</sup>
		17,41	2,59		405,51 <sup>b</sup>
AO	Adsorção	$m_{BFS13}$ (mg)		$q$ (mg/g)	$m_{adsorvida}$ (mg)
		20,0		224,28	4,48
	Desorção	$m_{BFS13+ST}$ (mg)		$m_{ST,não desorvida}$ (mg)	$m_{ST,desorvida}$ (mg)
		20,0			
		$m_{BFS13}$ (mg)	$m_{ST}$ (mg)	1,67	1,99
		16,34	3,66		
ST	Re-adsorção	$m_{BFS13+ST}$ (mg)		$m_{ST,re-adsorvida}$ (mg)	$q_t$ (mg/g)
		20,0			
		$m_{BFS13}$ (mg)	$m_{ST}$ (mg)	2,95	171,51 <sup>a</sup>
		18,14	1,85		334,30 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> capacidade de re-adsorção calculada considerando apenas a quantidade de corante re-adsorvida em relação à massa de adsorvente contida em  $m_{BFS13+corante}$ ; <sup>b</sup> capacidade de re-adsorção calculada considerando a soma da massa de corante re-adsorvida e a massa de corante já presente no material antes da re-adsorção em relação à massa de adsorvente contida em  $m_{BFS13+corante}$ .

#### 4.2.6 Comparação com a literatura

Na Tabela 29, encontram-se listados alguns materiais adsorventes encontrados na literatura que foram estudados para adsorver AO e ST para efeito de comparação com a performance do material sinterizado neste trabalho (BFS13).

Ao comparar estudos realizados no mesmo pH (7,0) e em que a matriz do material adsorvente é celulósica ou lignocelulósica tem-se que a celulose modificada possui maior capacidade adsortiva que o bagaço de cana modificado com anidrido trimelítico, que por sua vez tem maior capacidade adsortiva que o bagaço modificado com anidridos ftálico e succínico, que tem maior capacidade adsortiva que o bagaço de cana *in natura*. Sendo assim, pode-se inferir que a modificação química aumenta a funcionalização da superfície dos materiais lignocelulósicos, as quais são responsáveis pela melhoria da capacidade de adsorção dos corantes estudados. Obviamente a capacidade de adsorção da celulose modificada é maior, pois espera-se que a modificação química na celulose ocorra de maneira mais intensa, visto que os materiais lignocelulósicos possuem a lignina e as hemiceluloses, que entrelaçam as cadeias de celulose, diminuindo a acessibilidade dos anidridos que são moléculas grandes em comparação com íons inorgânicos, conhecidamente usados para aumentar a acessibilidade a celulose, como

os compostos de lítio (LiCl) e os básicos como NaOH.<sup>207</sup> Desta forma, espera-se que o grau de funcionalização de um material lignocelulósico seja menor do que da celulose pura, tanto pelo lignocelulósico possuir um menor teor de celulose quanto por essa ser menos acessível dentro do complexo lignocelulósico do que na forma pura. Então, também se espera que a sua capacidade de adsorção seja menor. Comparando a capacidade de adsorção do bagaço de cana modificado com um anidrido de ácido carboxílico<sup>3</sup> e o material obtido neste trabalho, que foi modificado com dois anidridos de ácido carboxílico diferentes, observou-se uma menor capacidade de adsorção do material obtido neste trabalho. Provavelmente durante a modificação química existe uma distribuição irregular dos grupos succinil e ftalil devido a diferença de reatividade entre ambos os anidridos, sendo o anidrido ftálico um eletrófilo mais forte do que o anidrido succínico, o que provoca uma competição entre os eles pelos grupos hidroxila do bagaço de cana durante a síntese, fato este suportado pelos dados de modificação química obtidos por RMN. Ainda existe a possibilidade de ocorrer intercruzamento<sup>207</sup> entre as cadeias, ou ainda, de ocorrerem interações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio entre os grupos succinil-succinil, ftalil-ftalil e succinil-ftalil, tornando os grupos funcionais menos disponíveis para interagir com os adsorvatos. Embora ambas as possibilidades discutidas poderiam levar a uma diminuição da capacidade adsorvativa de BFS13, mas como as ligações de hidrogênio e o intercruzamento também poderiam ocorrer em uma modificação química quando somente um anidrido de ácido carboxílico é usado, sugere-se que a distribuição aleatória dos grupos succinil e ftalil seria então a maior responsável pela menor capacidade de adsorção de BFS13.

Em contrapartida ao compararmos o material BFS13 com outros materiais que têm a matriz diferente da lignocelulósica percebe-se que o mesmo possui maior potencial como adsorvente que os demais, logo sua aplicação ambiental é totalmente factível, ainda mais pelo fato de ser um material que pode ser reutilizado via dessorção e a matriz usada para seu preparo é um resíduo agroindustrial que diminui os custos de sua produção.

Vale salientar que os estudos feitos com celulose modificada<sup>10</sup> utilizaram o material adsorvente em uma granulometria inferior ao material deste trabalho, e quanto menor a granulometria do material maior a sua área de contato, sendo a adsorção um fenômeno de superfície, e, portanto, diretamente influenciada por essa variável. Além disso, outros fatores estão intimamente relacionados com o processo adsorvativo e interferem no mesmo como pH, dosagem do adsorvente, concentração inicial, etc.<sup>139</sup>, sendo assim, todos estes fatores devem ser levados em conta na avaliação do material adsorvente, e inclusive, pode-se citar um importante parâmetro de escolha que é o custo de produção do material adsorvente, o qual engloba o custo

da matriz (suporte sólido), custo dos reagentes de modificação química (quando for o caso), se utiliza solventes orgânicos, tempo de reação, temperatura (custo energético), número de etapas durante a síntese, dentre outros.

Tabela 29: Comparação das capacidades de adsorção do material BFS13 para os corantes AO e ST com outros materiais encontrados na literatura.

Adsorvente	Adsorvato	$q_e$ (mmol/g)	pH	$T$ (°C)	Granulometria (mm)	Dosagem (g/L)	Referência
Celulose modificada com anidrido trimelítico	AO	2,628 <sup>a</sup>	4,5	25	0,250	0,2	10
		5,175 <sup>a</sup>	7,0				
Bagaço de cana-de-açúcar modificado com anidrido trimelítico	AO	1,005 <sup>a</sup>	4,5	25	0,500	0,2	c
		1,734 <sup>a</sup>	7,0				
Cinza de bagaço de cana	AO	0,117 <sup>b</sup>	7,0	30	-	0,2	80
Carvão ativado	AO	0,353 <sup>b</sup>	7,0	25	-	0,04	208
Folhas de goiaba	AO	0,029 <sup>b</sup>	9,0	30	0,200	-	74
Bagaço de cana-de-açúcar modificado com anidridos ftálico e succínico	AO	1,370 <sup>a</sup>	7,0	25	0,500	0,2	Este trabalho
Bagaço de cana-de-açúcar <i>in natura</i>	AO	0,104 <sup>a</sup>	7,0	25	0,500	0,2	Este trabalho
Nano tubos de carbono/poliuretano	ST	1,585 <sup>b</sup>	7,0	30	$1,0 \times 10^{-5} - 3 \times 10^{-5}$	0,1	82
HDTMA- <i>algae</i>	ST	0,171 <sup>b</sup>	4,0	25	$9,3 \times 10^{-5}$	5,0	209

Cascas de arroz	ST	0,212 <sup>b</sup>	6,5	40	0,15-0,3	2,0	83
Material mesoporoso	ST	0,218 <sup>b</sup>	7,0	30	-	1,0	79
Bagaço de cana-de-açúcar modificado com anidrido trimelítico	ST	0,638 <sup>a</sup>	4,5	25	0,500	0,2	c
		1,230 <sup>a</sup>	7,0	25			
Celulose modificada com anidrido trimelítico	ST	3,178 <sup>a</sup>	4,5	25	0,250	0,2	10
		3,743 <sup>a</sup>	7,0	25			
Bagaço de cana-de-açúcar modificado com anidridos ftálico e succínico	ST	0,929 <sup>a</sup>	7,0	25	0,500	0,2	Este trabalho
Bagaço de cana-de-açúcar <i>in natura</i>	ST	0,073 <sup>a</sup>	7,0	25	0,500	0,2	Este trabalho

---

<sup>a</sup> Resultados obtidos dos dados de equilíbrio; <sup>b</sup> Obtido pelo modelo de Langmuir; <sup>c</sup> Resultados ainda não publicados pelo Grupo de Físico-Química Orgânica da Universidade Federal de Ouro Preto que foram gentilmente cedidos pela Renata Aparecida Fidelis.

## 4.2.7 Caracterização das amostras de BFS13 carregadas com corantes

### 4.2.7.1 Espectroscopia na região do infravermelho

Foram obtidos espectros de FTIR para as amostras de BFS13 carregadas com corantes e após processo de dessorção (Figura 45).

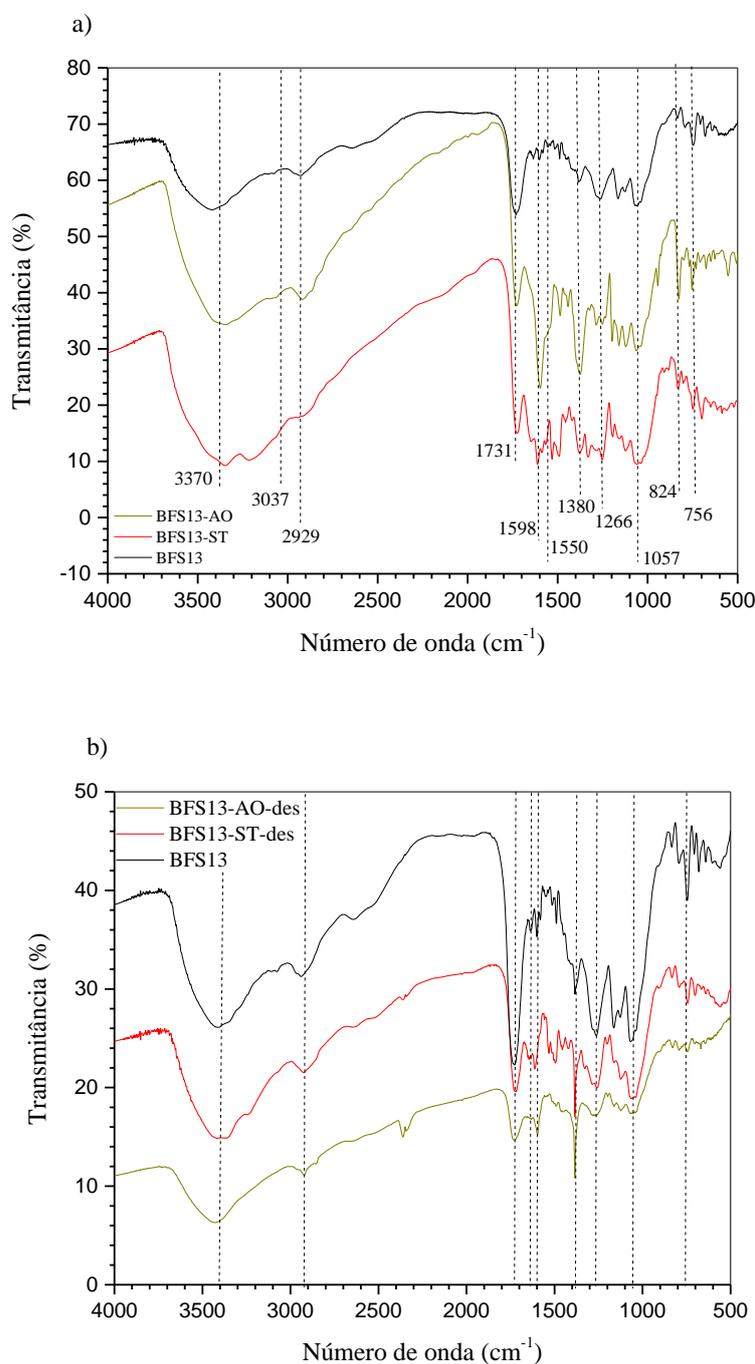


Figura 45: Espectro de infravermelho (FTIR) de BFS13 carregado com (a) AO (deslocado verticalmente em +16,008) e ST e (b) de BFS13 após dessorção de AO (deslocado verticalmente em -43,691) e ST (deslocados verticalmente em -32,531). Espectro de BFS13 deslocado verticalmente em +28,444 em (a).

Na Figura 45a são mostrados os espectros de FTIR do material BFS13 e do BFS13 carregado com AO e ST (BFS13-AO e BFS13-ST). Primeiramente na região de 3400 a 3300  $\text{cm}^{-1}$  observa-se um alargamento da banda referente ao estiramento do grupo hidroxila (-OH), região relativa a interação intramolecular do hidrogênio do grupo hidroxila do ácido carboxílico (H-O-C=O) com o oxigênio do grupo carbonila (C=O) de éster, o que pode indicar que os grupamentos hidroxila estão envolvidos na adsorção dos corantes. No espectro do BFS13-AO, a banda em 2929  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento C-H alifático, já presente no BFS13 devido aos grupos -CH<sub>2</sub> do grupo succinil, teve um aumento de intensidade, o que pode estar relacionado à presença de grupamentos -CH<sub>3</sub> presentes nos corantes. A adsorção dos corantes catiônicos foi caracterizada pelo deslocamento da banda referente ao estiramento do grupo carbonila (C=O) do grupo ácido carboxílico para números de onda menores, indicando que as funções ácidas estão envolvidas na adsorção (1731  $\text{cm}^{-1}$  para BFS13, 1725  $\text{cm}^{-1}$  para BFS13-ST e 1728  $\text{cm}^{-1}$  para BFS13-AO). A banda em 1685  $\text{cm}^{-1}$  é referente ao estiramento do grupo carbonila presente na função carboxilato (COO<sup>-</sup>). Quando os corantes foram adsorvidos em BFS13 ocorreu a divisão dessa banda e apareceram duas novas bandas em 1598 e 1550  $\text{cm}^{-1}$  que correspondem aos estiramentos simétrico e assimétrico dos grupos carboxilatos. Sendo assim, esta divisão da banda pode ser um indício de que os grupos carboxilatos estão envolvidos na adsorção.<sup>3, 42, 210, 211</sup> Esta região também é característica do estiramento C=C de aromáticos. Estas bandas estão presentes em pequena intensidade no BFS13, mas aparecem em intensidade expressivamente maior nos materiais carregados, uma vez que os corantes possuem vários grupos aromáticos. Em 1380  $\text{cm}^{-1}$  está presente uma banda que já se encontrava no BFS13, porém nos materiais carregados houve um aumento de sua intensidade além de estarem melhor definidas. Visto que se trata da deformação da ligação C-O de ácidos carboxílicos e esse oxigênio está diretamente envolvido no processo de adsorção, é um indicativo da ocorrência do mesmo. Em 1266 e 1057  $\text{cm}^{-1}$  referentes ao estiramento da ligação C-O de ésteres. A região entre 900 e 700  $\text{cm}^{-1}$  refere-se à deformação da ligação C-H de anéis aromáticos. A Figura 45b mostra os espectros de FTIR obtidos para BFS13 após a dessorção de AO e ST, respectivamente. Como a eficiência de dessorção não foi 100% parte das funções ácidas encontram-se protonadas e parte ainda está envolvida na adsorção, logo, ambos os espectros das amostras carregadas com corantes após dessorção apresentaram perfis intermediários entre os espectros do BFS13 e do BFS13-carregado, apresentando bandas comuns a ambos. Observa-se uma tendência à regeneração do BFS13, mas a divisão das bandas da carbonila do carboxilato ainda é notada, mesmo que com menor intensidade, além da banda em 1380  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento da ligação C-O de grupos carboxílicos, que apresentou maior intensidade quando comparado ao BFS13, mas menor quando comparada aos materiais carregados, indicando que houve a dessorção. Sendo

assim, a dessorção do material para sua posterior reutilização com adsorvente é totalmente factível, o que já foi comprovado por meio dos resultados obtidos para os estudos adsorção-dessorção-re-adsorção.

#### 4.2.7.2 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX)

A técnica de EDX foi utilizada para fazer um mapeamento da superfície do bagaço de cana modificado e carregado com os corantes AO e ST (BFS13-AO e BFS13-ST). Por meio dessa técnica foi possível analisar a distribuição dos corantes AO e ST na superfície do adsorvente BFS13. As micrografias obtidas para BFS13-AO e BFS13-ST são apresentadas na Figura 46a e b.

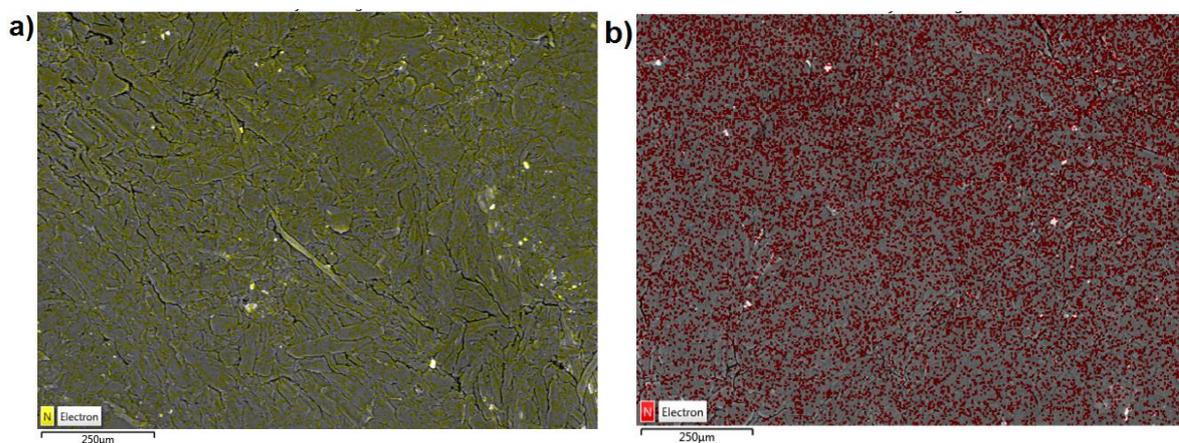


Figura 46: Micrografias obtidas por MEV-EDX de BFS13 contendo (a) AO e (b) ST adsorvidos com uma magnitude de 100 ×.

Na Figura 46 é ilustrada a distribuição de AO e ST na superfície adsorvente do BFS13 e mostra que as distribuições dos dois corantes estudados ocorrem de forma uniforme ao longo da superfície do adsorvente BFS13, sendo os pontos coloridos onde se encontram as moléculas de adsorvato adsorvidas e as partes acinzentadas o adsorvente. Este resultado é concordante com os resultados encontrados nas modelagens das isotermas, onde o modelo de Langmuir se ajustou bem a ambos. Os modelos de Sips e R-P também sugeriram que os sistemas apresentam características que podem ser associadas aos pressupostos de Langmuir, ou seja, sugerem uma cobertura mais homogênea dos adsorvatos na superfície do bagaço. Teodoro (2015)<sup>10</sup> mapeou a superfície de celulose modificada com anidrido trimelítico carregada com AO e ST e também observou uma distribuição mais homogênea dos adsorvatos na superfície do adsorvente.

#### 4.2.8 Conclusões parciais - PARTE II: Adsorção de corantes em BFS13 e BC

O material BFS13 mostrou-se eficaz na adsorção dos corantes catiônicos AO e ST. Os estudos de adsorção revelaram que o pH de maior adsorção para ambos os corantes foi o 7,0. A adsorção dos corantes em BFS13 em função do tempo foi modelada pelo modelo de Elovich e o tempo

de equilíbrio foi de 1800 e 2460 min para AO e ST, respectivamente. O modelo de Elovich assume que os sítios ativos do bioadsorvente são heterogêneos e, portanto, exibem diferentes energias. Os modelamentos de Boyd e difusão intrapartícula mostraram que a difusão intrafilme é a etapa limitante dos processos de adsorção de AO e ST em BC e BFS13. Os modelos que melhor se ajustaram as isotermas obtidas para a adsorção de AO e ST em BFS13 foram os modelos de Sips e de Langmuir, respectivamente, sendo aqueles que apresentaram melhor ajuste ( $R^2_{adj}$ ) e menor erro ( $\chi^2_{red}$ ). Porém o modelo de Sips é um modelo híbrido, derivado dos modelos de Langmuir e Freundlich, ou seja, o mesmo se reduz a equação da isoterma de Langmuir quando  $n = 1$ . Para a adsorção de AO,  $n = 0,93 \pm 0,05$  e para ST,  $n = 1,05 \pm 0,17$ , ou seja, valores próximos à unidade, o que aliado aos números de coordenação encontrados, sugere uma cobertura em monocamada dos corantes na superfície do bagaço de cana modificado. As capacidades de adsorção obtidas experimentalmente foram  $q_{e,AO} = 1,370 \pm 0,006$  mmol/g e  $q_{e,ST} = 0,929 \pm 0,030$  mmol/g. O modelo de R-P corroborou para inferir que ambos os sistemas apresentam características que poderiam ser descritas pelo modelo de Langmuir devido ao valor de  $\beta$  ter sido igual a unidade. O modelo D-R permitiu obter os valores para a energia de adsorção em ambos os sistemas:  $E_{AO} = 4,98$  kJ/mol e  $E_{ST} = 7,96$  kJ/mol, o que indicou que a adsorção de AO e ST em BFS13 é de natureza física (fisiissorção). Os estudos de dessorção de AO e ST usando ácido clorídrico como agente de dessorção mostraram uma eficiência de dessorção de  $42,76 \pm 0,18$  % e  $54,30 \pm 1,86$  % para AO e ST, respectivamente, para um tempo de dessorção de 6 h. Os estudos de re-adsorção mostraram uma eficiência de 98,90% e 76,79% para AO e ST, respectivamente, o que indicou que o material pode ser reutilizado sem perda de sua capacidade adsorptiva. Os estudos de calorimetria revelaram que a variação da entalpia padrão de adsorção para os corantes foi  $\Delta_{ads}H^\circ_{AO} = -22,12 \pm 0,30$  kJ/mol e  $\Delta_{ads}H^\circ_{ST} = -23,44 \pm 0,01$  kJ/mol, o que indicou que a adsorção dos corantes é um processo exotérmico e que ocorre adsorção física entre os corantes e BFS13, sendo o mecanismo de adsorção principal o de troca iônica, mas como em valores de pH próximo ao valor de  $pH_{PCZ}$  do BFS13 foi observado que o material já mostrava capacidade adsorptiva, isso indica que também ocorrem interações entre a molécula de corante e o adsorvente como interações do tipo dipolo-dipolo e interações do tipo  $\pi$ - $\pi$  ( $\pi$  stacking ou empilhamento  $\pi$ ). Os cálculos de  $\Delta_{ads}G^\circ$  e  $\Delta_{ads}S^\circ$  revelaram que o processo de adsorção de corantes é espontâneo e governado por mecanismos entálpicos. Estudos de adsorção de AO e ST em bagaço de cana *in natura* foram feitos apenas com o intuito de comprovar que o bagaço de cana após modificação química possui melhores propriedades adsorptivas que o bagaço de cana *in natura* e que, sendo assim, a modificação química agrega valor a esse importante resíduo agroindustrial brasileiro.

### 4.3 PARTE III: Estudos de adsorção de metais em BFS13

Nesta parte do trabalho serão abordados os estudos de adsorção dos cátions metálicos  $\text{Co}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$  em BFS13.

#### 4.3.1 Estudos de adsorção de metais em BFS13

##### 4.3.1.1 Efeito do pH na adsorção de metais em BFS13

Na Figura 47 é mostrado como o pH da solução dos metais  $\text{Co}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$  afeta a capacidade de adsorção do material BFS13 na faixa de 2 a 5,75. O comportamento desse sistema está relacionado com a carga superficial do material adsorvente. Tendo em vista que o PCZ do material foi determinado e seu valor foi  $\sim 2,7$ , pode-se inferir que em valores de pH inferiores a  $\sim 2,7$  o material possui carga líquida superficial positiva, o que não contribuiria para a adsorção de cátions metálicos, e em valores superiores a  $\sim 2,7$  a superfície do adsorvente possui carga líquida negativa devido a desprotonação dos grupos carboxílicos presentes nas funções succinilato e ftalato, o que contribuiu para a adsorção de espécies carregadas positivamente como o caso dos cátions metálicos em questão. O pH onde foi observada a maior capacidade de adsorção para ambos os metais foi o pH 5,75 e como tal, foi escolhido para prosseguir os estudos cinéticos e de equilíbrio em sistemas monocomponente. No caso dos íons metálicos estudados, não investigou-se a adsorção em valores de pH acima de 5,75 para evitar a formação de espécies hidrolisadas que poderiam precipitar-se, tendo em vista as constantes de solubilidade ( $K_{ps}$ ) dos mesmos,  $K_{ps\text{Co}(\text{OH})_2} = 5,92 \times 10^{-15}$  e  $K_{ps\text{Ni}(\text{OH})_2} = 5,48 \times 10^{-16}$ .<sup>212</sup>

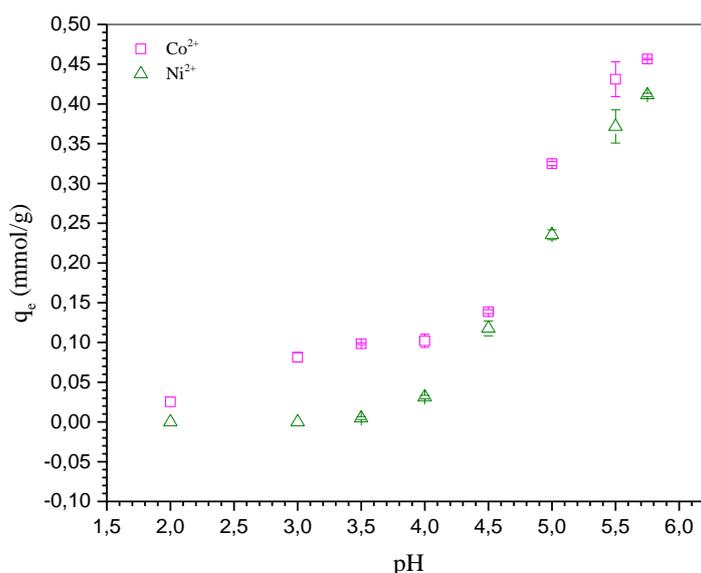


Figura 47: Efeito do pH na adsorção de  $\text{Co}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$  em BFS13. (0,848 mmol/L de  $\text{Co}^{+2}$  e 0,852 mmol/L de  $\text{Ni}^{+2}$ , 25°C, 130 rpm, 4 h e 0,5 g/L BFS13).

#### **4.3.1.2 Efeito do tempo de contato na adsorção de metais em BFS13**

Na Figura 48a e b é mostrada a cinética de adsorção de  $\text{Co}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$  em BFS13, respectivamente. Os dados experimentais foram modelados com os modelos de pseudo primeira ordem (PPO) e pseudo segunda ordem (PSO), difusão intrapartícula (Figura 49) e modelo de Boyd (Figura 50), e os resultados encontram-se na Tabela 30. Assim, como os modelamentos feitos para os dados de adsorção de corantes, fez-se uso do software Microcal OriginPro 2015<sup>TM</sup> por meio de análise de regressão não linear onde foi empregado o algoritmo de interação de Levenberg-Marquardt e um método de peso para o tratamento estatístico que foi usado para minimizar o valor de  $\chi^2$ .

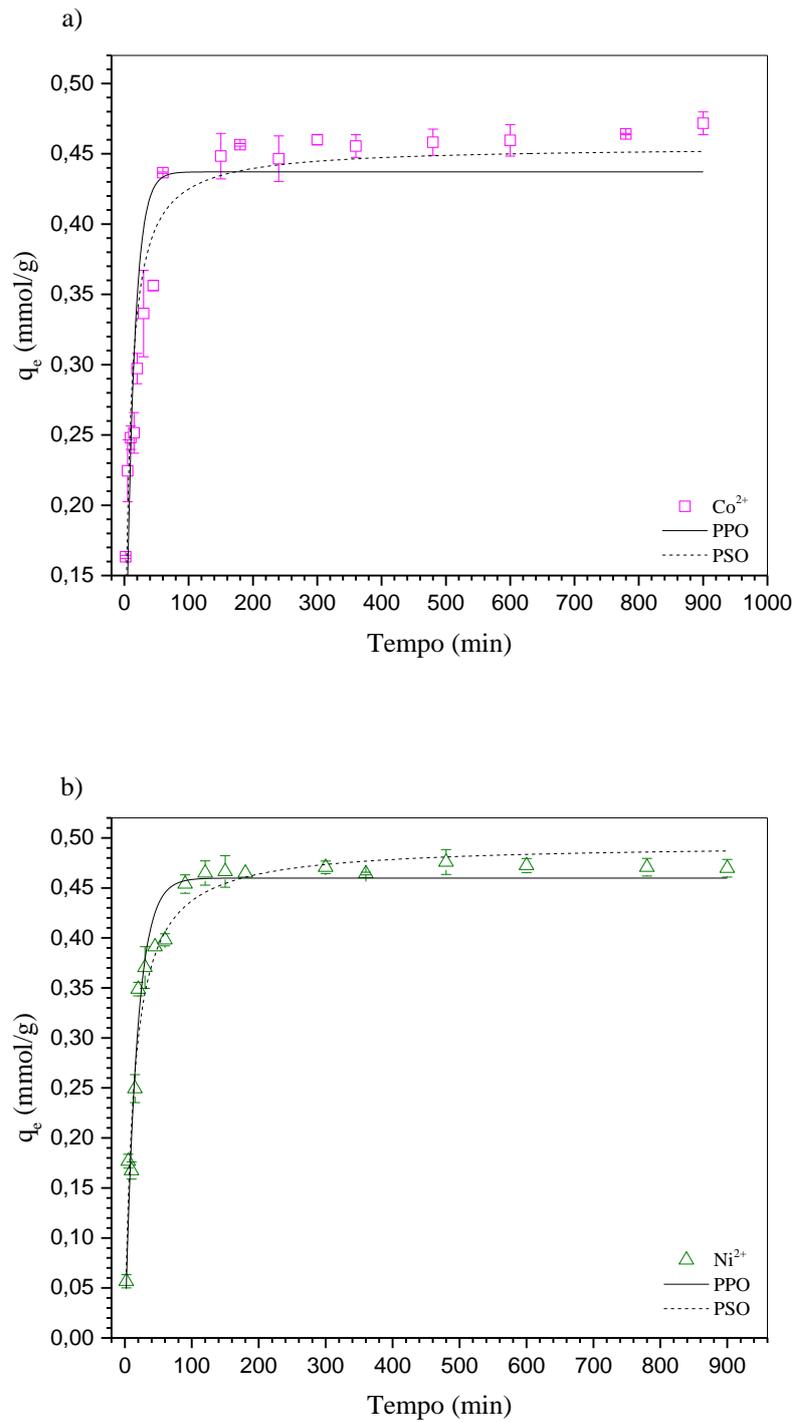


Figura 48: Efeito do tempo de contato na adsorção de a)  $\text{Co}^{+2}$  e b)  $\text{Ni}^{+2}$  em BFS13 (0,848 mmol/L de  $\text{Co}^{+2}$  e 0,852 mmol/L de  $\text{Ni}^{+2}$ , 25°C, 130 rpm, pH 5,75 e 0,5 g/L BFS13).

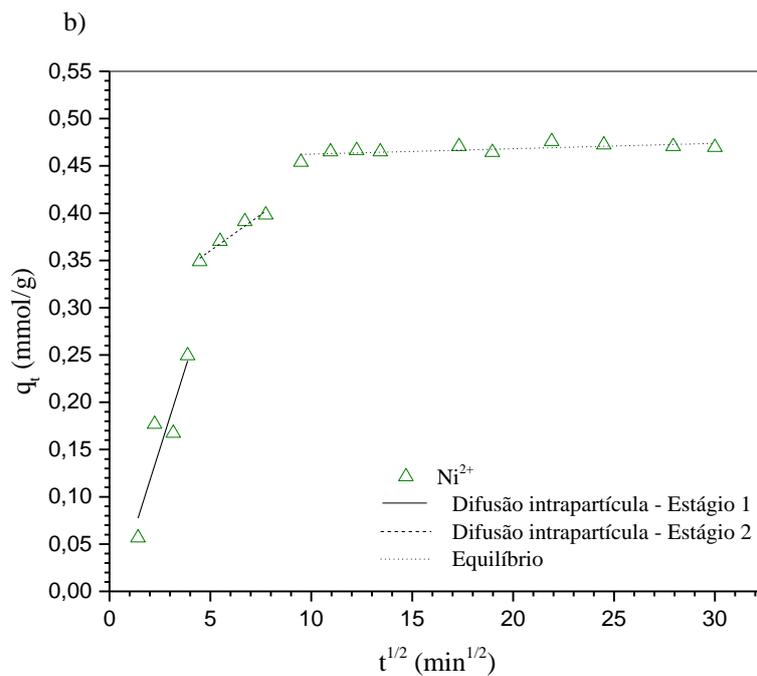
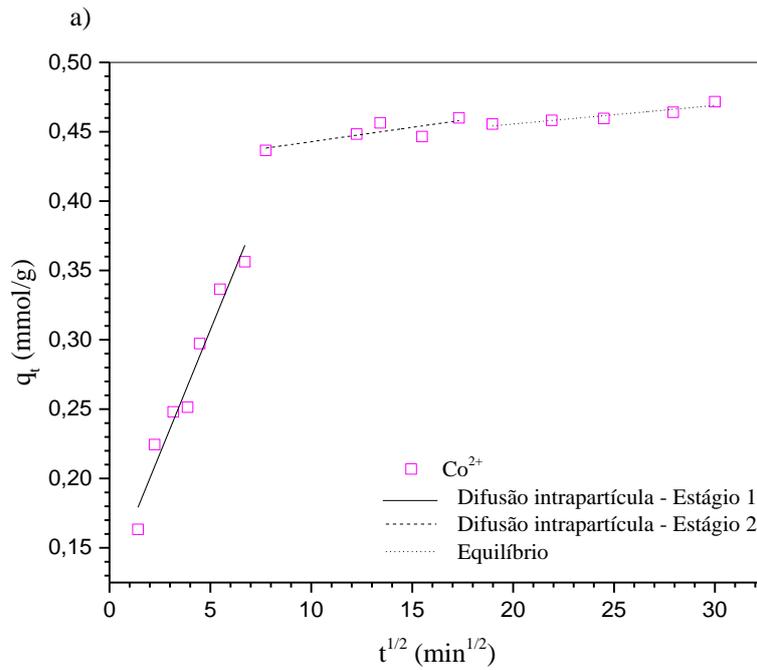


Figura 49: Gráficos de difusão intrapartícula para a adsorção de a)  $\text{Co}^{+2}$  e b)  $\text{Ni}^{+2}$  em BFS13. (0,848 mmol/L de  $\text{Co}^{+2}$  e 0,852 mmol/L de  $\text{Ni}^{+2}$ , 25°C, 130 rpm, pH 5,75 e 0,5 g/L BFS13).

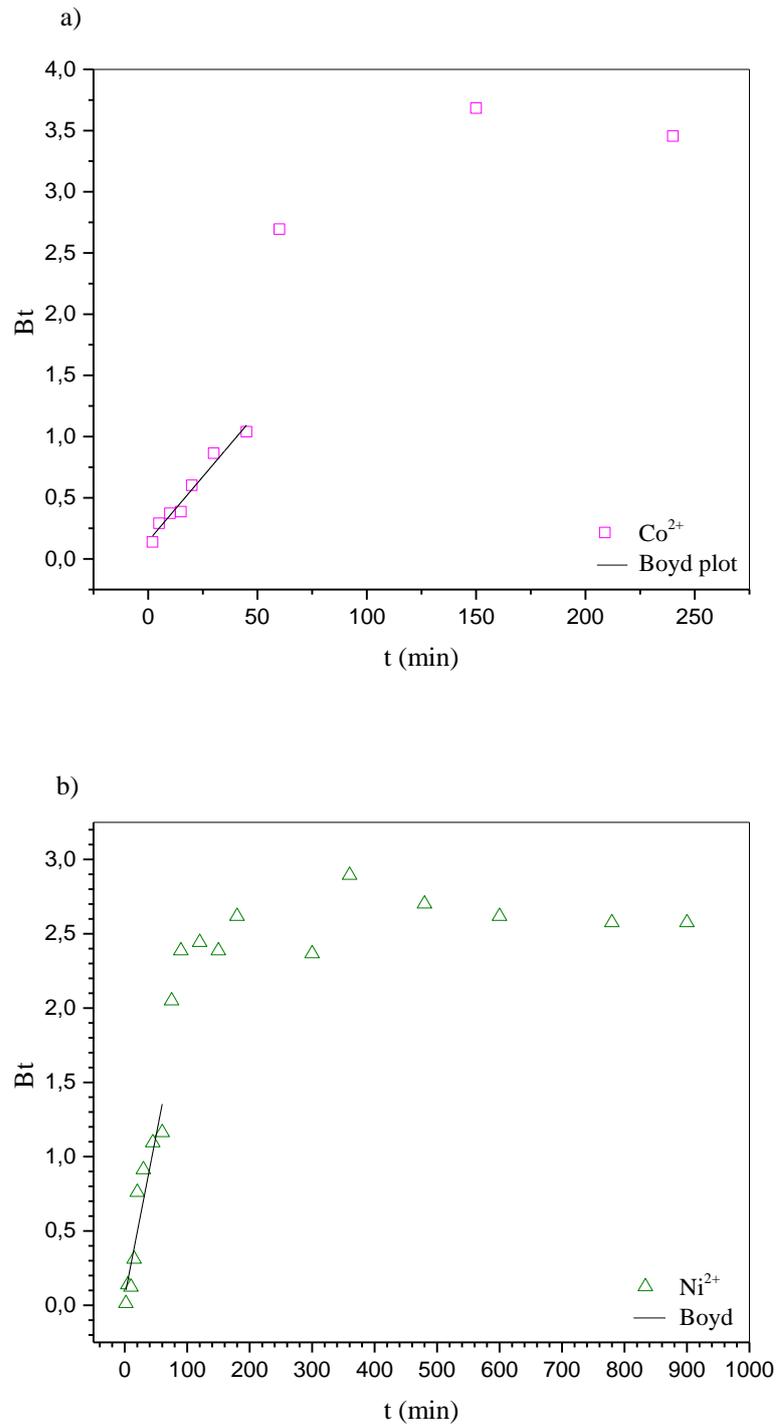


Figura 50: Gráfico de Boyd para a adsorção de a)  $\text{Co}^{+2}$  e b)  $\text{Ni}^{+2}$  em BFS13 (0,848 mmol/L de  $\text{Co}^{+2}$  e 0,852 mmol/L de  $\text{Ni}^{+2}$ , 25°C, 130 rpm, pH 5,75 e 0,5 g/L BFS13).

Tabela 30: Resultados da regressão não linear para a cinética de adsorção dos metais  $\text{Co}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$  em BFS13 (0,848 mmol/L de  $\text{Co}^{+2}$  e 0,852 mmol/L de  $\text{Ni}^{+2}$ , 25°C, 130 rpm, pH 5,75 e 0,5 g/L BFS13).

<b>Parâmetros</b>	<b><math>\text{Co}^{+2}</math></b>	<b><math>\text{Ni}^{+2}</math></b>
$q_{e,\text{exp}}$ (mmol/g)	$0,459 \pm 0,007$	$0,470 \pm 0,004$
$t_e$ (min)	180	120
<b>PPO</b>		
$q_{e,\text{est}}$ (mmol/g)	$0,437 \pm 0,020$	$0,455 \pm 0,011$
$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$0,080 \pm 0,015$	$0,058 \pm 0,005$
$R^2$	0,767	0,973
$R^2_{\text{adj}}$	0,753	0,972
$\chi^2_{\text{red}}$	0,009	0,003
<b>PSO</b>		
$q_{e,\text{est}}$ (mmol/g)	$0,455 \pm 0,015$	$0,493 \pm 0,012$
$k_2$ (g/mmol min)	$0,308 \pm 0,058$	$0,156 \pm 0,019$
$R^2$	0,899	0,980
$R^2_{\text{adj}}$	0,892	0,978
$\chi^2_{\text{red}}$	0,004	0,002
<b>Difusão Intrapartícula</b>		
<i>Estágio 1</i>		
$k_{d,1}$ (mmol/(g min <sup>1/2</sup> ))	$3,6 \times 10^{-2} \pm 3,4 \times 10^{-3}$	$6,7 \times 10^{-2} \pm 2,1 \times 10^{-2}$
$C$ (mmol/g)	$1,3 \times 10^{-1} \pm 1,4 \times 10^{-2}$	$-1,8 \times 10^{-2} \pm 6,1 \times 10^{-2}$
$R^2$	0,957	0,832
$R^2_{\text{adj}}$	0,948	0,748
<i>Estágio 2</i>		
$k_{d,2}$ (mmol/(g min <sup>1/2</sup> ))	$2,1 \times 10^{-3} \pm 8,3 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-2} \pm 2,2 \times 10^{-3}$
$C$ (mmol/g)	$4,2 \times 10^{-1} \pm 1,1 \times 10^{-2}$	$2,8 \times 10^{-1} \pm 1,4 \times 10^{-2}$
$R^2$	0,677	0,960
$R^2_{\text{adj}}$	0,569	0,939
<b>Modelo de Boyd</b>		
$B$	$2,11 \times 10^{-2} \pm 1,77 \times 10^{-3}$	$2,15 \times 10^{-2} \pm 3,33 \times 10^{-3}$
$D_i$ (m <sup>2</sup> /s)	$1,33 \times 10^{-10}$	$1,36 \times 10^{-10}$

Ao analisar a Figura 48 percebe-se inicialmente que nos primeiros 60 min houve um grande aumento da capacidade de adsorção de  $\text{Co}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$  em BFS13. Partir daí, a capacidade de adsorção aumentou de forma gradual ao longo do tempo até que o equilíbrio fosse atingido. Os tempos de equilíbrio encontrados foram de 180 e 120 min para  $\text{Co}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$ , respectivamente, ou seja, o equilíbrio para a adsorção de  $\text{Ni}^{+2}$  em BFS13 foi alcançado mais rapidamente do que para a adsorção de  $\text{Co}^{+2}$ . Resultados semelhantes foram observados por Ramos *et al.* (2016)<sup>42</sup> que trabalharam com adsorção de  $\text{Co}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$  em bagaço de cana-de-açúcar modificado com anidrido ftálico e encontraram tempos de equilíbrio iguais a 180 e 75 min para  $\text{Co}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$ , respectivamente. Ao compararmos os tempos de equilíbrio obtidos para corantes com os obtidos para os metais, observa-se que o equilíbrio para a adsorção de metais é alcançado muito mais rapidamente do que para a adsorção de corantes. Isso pode ser devido ao fato de os metais serem elementos relativamente pequenos e conseguem facilmente migrar pelos poros do material e interagir com os sítios do material. Os resultados mostraram que o modelo de PSO foi o que melhor descreveu a cinética de adsorção dos metais  $\text{Co}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$  em BFS13, pois foi aquele que apresentou os maiores valores para o coeficiente de correlação  $R^2_{\text{adj}}$  e menores valores para  $\chi^2_{\text{red}}$ . O modelo de PSO conseguiu prever melhor a capacidade de adsorção do  $\text{Co}^{+2}$ , mas não tão bem a capacidade de adsorção de  $\text{Ni}^{+2}$ , sendo assim, se analisarmos para o adsorvato  $\text{Ni}^{+2}$  os valores de  $R^2_{\text{adj}}$  e  $\chi^2_{\text{red}}$ , observamos que para ambos os modelos esses valores são próximos e o modelo de PPO prevê melhor a capacidade de adsorção para  $\text{Ni}^{+2}$ .

A Figura 49a e b mostram os gráficos obtidos traçando valores de  $q_t$  contra os valores de  $t^{1/2}$  para a adsorção de  $\text{Co}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$  em BFS13, respectivamente. Como enfatizado anteriormente, o objetivo desta modelagem é determinar qual mecanismo cinético governa o processo de adsorção.<sup>124</sup> Para a adsorção de ambos os metais em BFS13 foram obtidos 3 estágios. Assim como foi observado para os corantes, o primeiro estágio foi atribuído à difusão dos metais do seio da solução para a superfície externa do adsorvente BFS13, o segundo foi atribuído à difusão intrapartícula dos cátions metálicos nos poros do adsorvente BFS13 e o último estágio foi atribuído ao equilíbrio de adsorção gradual, onde uma quantidade menor de íons foi sendo acomodada na superfície de BFS13 ao longo do tempo. Em ambos os casos, a adsorção de  $\text{Co}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$  o primeiro estágio não cruzou a origem (0,0), logo, pode-se afirmar que a difusão intrafilme, ou seja, a difusão dos íons metálicos no filme fino (camada de molécula de água que estão solvatando os sítios polares e iônicos do adsorvente) que recobre o adsorvente é o mecanismo cinético que governa a adsorção.<sup>59, 124</sup> Na Tabela 30 encontram-se disponíveis os valores de  $k_d$ , que é o coeficiente de difusão intrapartícula obtido por meio do valor da inclinação das retas e de  $C$ . O primeiro estágio, para ambos os corantes, foram as retas que

apresentaram maior inclinação, ou seja, maiores valores de  $k_d$  que pode ser devido a uma forte atração eletrostática inicial entre a carga positiva dos metais e a superfície externa do adsorvente carregada negativamente.<sup>39</sup>

Na Figura 50a e b são mostrados os gráficos de Boyd para a adsorção de  $\text{Co}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$  no adsorvente BFS13, respectivamente. Os coeficientes angulares ( $B$ ) obtidos a partir das retas traçadas foram utilizados para calcular o coeficiente de difusão efetivo ( $D_i$ ), que são apresentados na Tabela 30. O diâmetro médio das partículas de adsorvente é de 0,500 mm. Os gráficos de Boyd foram lineares no período inicial de adsorção e não cruzaram a origem, então pode ser considerado que a difusão intraporo não é a etapa limitante na cinética de adsorção para a faixa de tempo especificada, concordando com os resultados obtidos pelo modelo de difusão intrapartícula para ambos os íons  $\text{Co}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$ . Os valores de  $D_i$  encontrados, revelaram que a difusividade dos metais  $\text{Co}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$  são semelhantes.

#### **4.3.1.3 Efeito da concentração inicial na adsorção de metais em BFS13**

Para saber quais mecanismos estão envolvidos no processo de adsorção dos íons metálicos  $\text{Co}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$  em BFS13 foi necessário conduzir estudos de adsorção em função da concentração inicial de  $\text{Co}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$ , cujos resultados foram expressados na forma de gráficos de  $q_e$  contra  $C_e$ , mais conhecidos como isotermas de adsorção. A Figura 51a e b ilustram os perfis das isotermas obtidas para  $\text{Co}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$ , respectivamente. Os dados experimentais de equilíbrio foram modelados com os modelos de Langmuir, Sips, Redlich-Peterson (R-P) e Dubinin-Radushkevich (D-R) e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 31. As modelagens foram feitas utilizando o software Microcal OriginPro 2015<sup>TM</sup> por meio de análise de regressão não linear onde foi empregado o algoritmo de interação de Levenberg-Marquardt por minimização do chi-quadrado ( $\chi^2$ ).

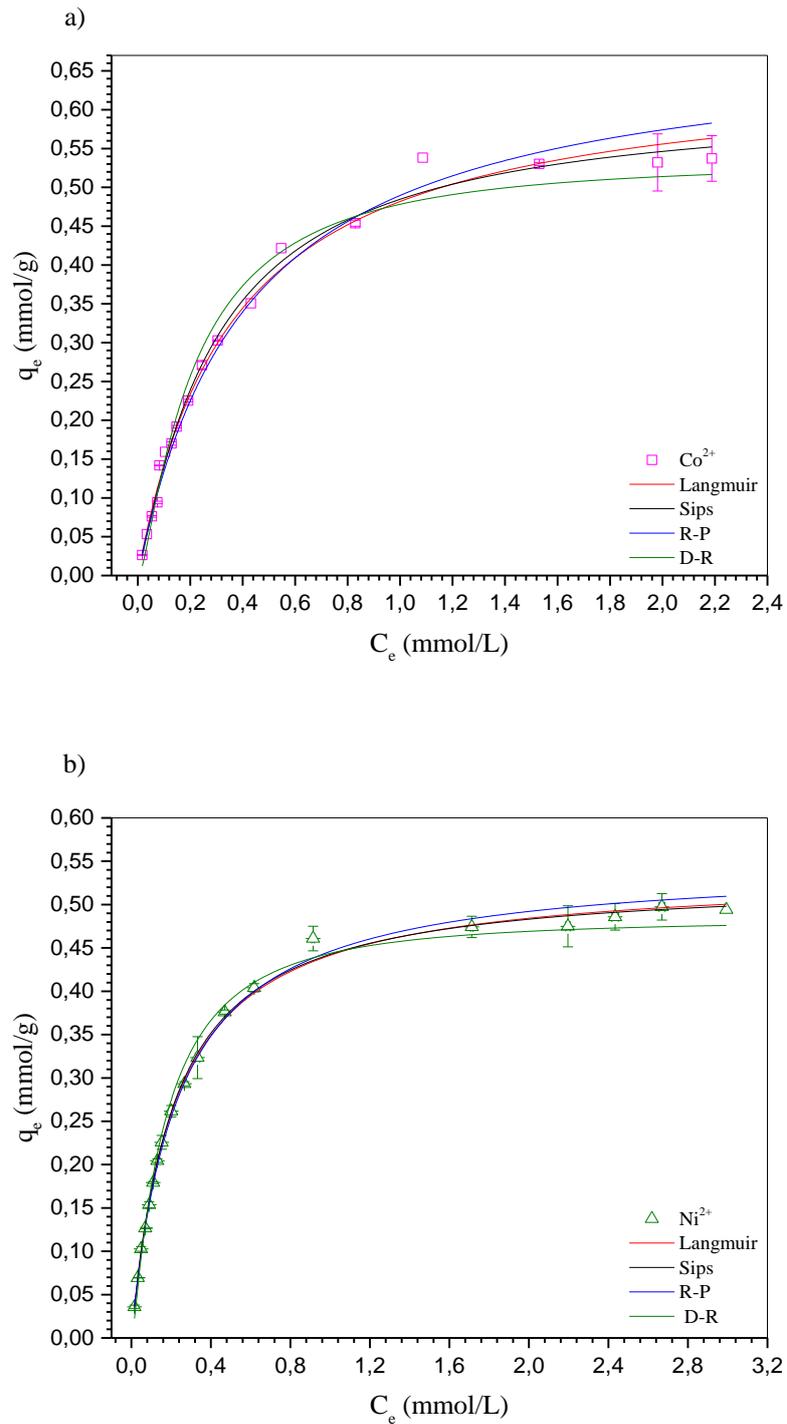


Figura 51: Isothermas de adsorção de a)  $\text{Co}^{+2}$  e b)  $\text{Ni}^{+2}$  em BFS13 (0,5 g/L BFS13, pH 5,75, 25°C, 130 rpm, 180 min para  $\text{Co}^{+2}$  e 120 min para  $\text{Ni}^{+2}$ ).

Tabela 31: Resultados da modelagem das isotermas de adsorção dos metais  $\text{Co}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$  utilizando modelos monocomponente.

<b>Parâmetros</b>	<b><math>\text{Co}^{+2}</math></b>	<b><math>\text{Ni}^{+2}</math></b>
$q_{e,\text{exp}}$ (mmol/g)	$0,53 \pm 0,00$	$0,49 \pm 0,01$
<b>Langmuir</b>		
$Q_{\text{max}}$ (mmol/g)	$0,66 \pm 0,02$	$0,54 \pm 0,01$
$b$ (L/mmol)	$2,76 \pm 0,17$	$4,66 \pm 0,11$
$R^2$	0,993	0,999
$R^2_{\text{adj}}$	0,993	0,999
$\chi^2_{\text{red}}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-4}$
$RSS$	$5,1 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-3}$
<b>Sips</b>		
$Q_{\text{max}}$ (mmol/g)	$0,62 \pm 0,02$	$0,53 \pm 0,01$
$b$ (L/mmol)	$3,31 \pm 0,32$	$4,84 \pm 0,18$
$n$	$0,91 \pm 0,05$	$0,97 \pm 0,02$
$R^2$	0,995	0,999
$R^2_{\text{adj}}$	0,994	0,999
$\chi^2_{\text{red}}$	$9,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$
$RSS$	$4,1 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$
<b>Redlich-Peterson</b>		
$K_R$ (L/g)	$1,66 \pm 0,15$	$2,38 \pm 0,10$
$a_R$ (L/mmol)	$2,40 \pm 0,35$	$4,33 \pm 0,25$
$Q_{\text{max,est}}$ (mmol/g)	$0,69 \pm 0,12$	$0,55 \pm 0,04$
$\beta$	$1,00 \pm 0,08$	$1,00 \pm 0,02$
$R^2$	0,991	0,998
$R^2_{\text{adj}}$	0,990	0,998
$\chi^2_{\text{red}}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-3}$
$RSS$	$7,9 \times 10^{-3}$	$1,9 \times 10^{-3}$
<b>Dubinin–Radushkevich</b>		
$Q_{\text{max,est}}$ (mmol/g)	$0,53 \pm 0,01$	$0,48 \pm 0,01$

$k$ (mmol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup> )	0,03 ± 0,00	0,03 ± 0,00
$R^2$	0,985	0,993
$R^2_{adj}$	0,984	0,992
$\chi^2_{red}$	$2,4 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$
$RSS$	$9,0 \times 10^{-3}$	$3,5 \times 10^{-3}$

Ao analisar os perfis das isotermas obtidas para a adsorção de  $\text{Co}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$  em BFS13 é possível observar que ambas as isotermas de adsorção foram favoráveis. Tais isotermas foram bem descritas pelos 4 modelos utilizados, pois apresentaram excelentes coeficientes de ajuste ( $R^2_{adj}$ ) e pequenos valores de  $\chi^2_{red}$ , como mostrado na Tabela 31.

O modelo que melhor se ajustou aos dados de equilíbrio para a adsorção de  $\text{Co}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$  em BFS13 foi o de Sips, pois foi aquele que apresentou o melhor ajuste e menor erro. Porém o modelo de Sips se reduz a equação da isoterma de Langmuir quando  $n = 1$ . Para  $\text{Co}^{+2}$ ,  $n = 0,909 \pm 0,045$  e para  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $n = 0,973 \pm 0,022$ , ou seja, valores próximo à unidade, o que sugere uma cobertura em monocamada dos metais na superfície do bagaço modificado.<sup>200</sup> Fato este sustentado pelos valores do número de coordenação ( $NC$ ) encontrados e que foram calculados usando a Eq. (47)<sup>201</sup> para  $\text{Co}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$  que foram iguais a 5,34 e 6,54, respectivamente. Os valores de  $NC$  indicam que aproximadamente 5,3 e 6,5 grupos carboxilatos são usados para adsorver um íon  $\text{Co}^{+2}$  e um íon  $\text{Ni}^{+2}$ , respectivamente. Além disso, tanto o modelo de Langmuir, quanto o modelo de Sips, superestimaram, mesmo que ligeiramente, a capacidade máxima de adsorção de BFS13. Sendo assim, deve-se considerar os demais modelos que tão bem quanto, se ajustaram aos dados experimentais. O modelo R-P incorpora características dos modelos de Freundlich e Langmuir.<sup>149</sup> Para ambos os íons metálicos o valor de  $\beta$  foi igual a 1, o que indica que ambos os sistemas apresentam características que poderiam ser descritas pelo modelo de Langmuir. A constante de Langmuir ( $b$ ) está relacionada com a energia envolvida na adsorção, logo, sendo o valor de  $b_{\text{Ni}^{2+}} > b_{\text{Co}^{2+}}$ , conclui-se que a afinidade do  $\text{Ni}^{2+}$  pelos sítios de adsorção do BFS13 é maior que no caso do  $\text{Co}^{2+}$ . Como será comprovado mais adiante pelas medidas de titulação calorimétrica isotérmica, a variação de entalpia à medida que o recobrimento da superfície aumenta praticamente não é alterada, indicando que a adsorção dos metais é mais homogênea, podendo assumir características propostas pelo modelo de Langmuir apesar do mesmo superestimar a capacidade de adsorção para ambos os metais. No caso do  $\text{Ni}^{2+}$  a variação de entalpia é um pouco mais pronunciada. Com relação ao modelo de D-R, os valores

obtidos para  $E$  em ambos os sistemas foram:  $E_{\text{Co}^{2+}} = 3,67 \text{ kJ/mol}$  e  $E_{\text{Ni}^{2+}} = 4,17 \text{ kJ/mol}$ . Segundo Smith (1981)<sup>205</sup> faixas de energia entre 2 e 20 kJ/mol são características de fisiossorção,<sup>200</sup> o que indica que a adsorção de  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  em BFS13 é de natureza física. Além disso, o modelo de D-R foi o que melhor conseguiu prever as capacidades máximas de adsorção do material para os dois cátions metálicos estudados.

### 4.3.2 Calorimetria de titulação isotérmica

Na Figura 52 é apresentada a variação de entalpia molar de adsorção dos metais  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  sobre a superfície do adsorvente BFS13 em função da quantidade de metal adsorvida ( $q_e$ ), em pH 5,75 e 25°C. No APÊNDICE C deste trabalho encontra-se a Figura 72 que mostra a variação da entalpia molar de adsorção em função do recobrimento da superfície  $\theta$ .

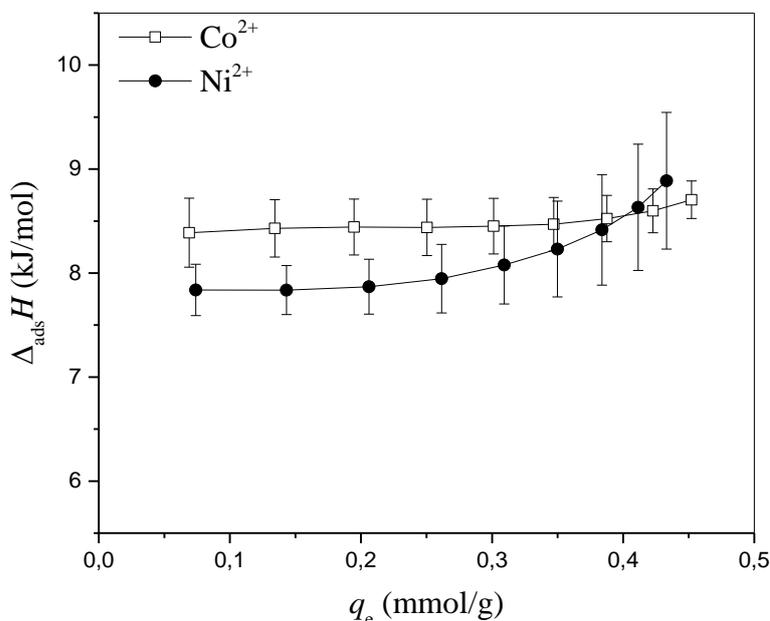


Figura 52: Curvas de variação de entalpia molar de adsorção como uma função da cobertura superficial do adsorvente para adsorção de (●)  $\text{Ni}^{2+}$  e (□)  $\text{Co}^{2+}$  sobre a superfície de bagaço de cana modificado (BFS13), em pH 5,75 e 25°C.

Como se observa na Figura 52, os valores de  $\Delta_{\text{ads}} H$  são positivos em toda a faixa de  $q_e$  analisada, indicando que o processo de adsorção dos metais sobre a superfície do BFS13 é endotérmico. Além disso, verifica-se que inicialmente os valores de  $\Delta_{\text{ads}} H$  praticamente não variam com o aumento da quantidade de metal adsorvida, porém em valores de  $q_e$  acima de 0,25 mmol/g para a curva referente ao  $\text{Ni}^{2+}$  nota-se que os valores de  $\Delta_{\text{ads}} H$  aumentam ligeiramente com o aumento da capacidade de adsorção. Esse aumento também pode ser

verificado na curva referente ao  $\text{Co}^{2+}$ , mas em uma extensão bem menor e para valores de  $q_e$  mais elevados. Apesar dessa variação ser menos pronunciada no caso do  $\text{Co}^{2+}$  (variação de  $\sim 0,3$  kJ/mol) em relação ao  $\text{Ni}^{2+}$  (variação de  $\sim 1$  kJ/mol) pode-se afirmar que a tendência do aumento dos valores de  $\Delta_{\text{ads}}H$  à medida que  $q_e$  aumenta é similar para ambos os metais, sugerindo que as interações envolvidas no processo de adsorção dos dois metais são semelhantes.

A pequena variação dos valores de  $\Delta_{\text{ads}}H$  à medida que  $q_e$  aumenta pode sugerir a princípio que os sítios de adsorção sobre a superfície do BFS13 possuem energias muito próximas, resultado este que estaria de acordo com os pressupostos do modelo de Langmuir. Essa análise corrobora com os resultados obtidos anteriormente, em que o modelo de Sips ajustou-se melhor aos dados de isoterma obtidos experimentalmente, sendo os valores de  $n$  encontrados no ajuste próximos à unidade (o modelo de Sips é um modelo híbrido que se reduz ao modelo de Langmuir quando  $n$  é igual a 1). Apesar disso, sabe-se que a superfície do material adsorvente estudado neste trabalho é heterogênea, de modo que os resultados sugerem que durante a adsorção dos íons metálicos sobre a superfície do BFS13 parece não haver diferenciação dos sítios ativos presentes no adsorvente. Como a adsorção ocorre basicamente pela interação eletrostática entre as cargas positivas do metal e as cargas negativas dos grupos carboxilatos presentes na superfície do BFS13 que são provenientes dos grupos ftalato e succinato, os resultados podem ser um indício que no processo adsorvivo os metais não diferenciam os carboxilatos advindos do anidrido ftálico e do anidrido succínico e/ou que há uma compensação energética à medida que a superfície do adsorvente torna-se recoberta pelo adsorvato

De forma análoga à discutida para o processo global de adsorção de corantes, a variação de entalpia associada ao processo de adsorção de metais em BFS13 pode ser expressa como uma soma das contribuições de três subprocessos que ocorrem simultaneamente, como mostra a Eq. (56).

$$\Delta_{\text{ads}}H = \Delta_{\text{desol}}H^{\text{sítio BFS13,metal}} + \Delta_{\text{int}}H^{\text{sítio BFS13-metal}} - \Delta_{\text{int}}H^{\text{metal-metal}} \quad \text{Eq. (56)}$$

onde  $\Delta_{\text{desol}}H^{\text{sítio BFS13,metal}}$  é a variação de entalpia referente à desolvatação do metal e dos sítios de adsorção do adsorvente (subprocesso *i*),  $\Delta_{\text{int}}H^{\text{sítio BFS13-metal}}$  é a variação de entalpia associada à formação de interações entre os metais e os sítios de adsorção do BFS13 (subprocesso *ii*) e  $\Delta_{\text{int}}H^{\text{metal-metal}}$  é a variação de entalpia referente à formação e rompimento de interações metal-metal na superfície do BFS13 e no bulk da solução, respectivamente (subprocesso *iii*).

A formação de uma interação ocorre com liberação de energia (processo exotérmico) e o rompimento de uma interação requer absorção de energia (processo endotérmico). Sendo

assim, os subprocessos *i* e *iii*, que envolvem rompimento e formação de interações podem ser exo- ou endotérmicos, enquanto o subprocesso *ii* é exotérmico. Como o valor de  $\Delta_{\text{ads}}H$  para o processo global é positivo, mesmo para valores de  $q_e$  muito baixos (quando a interação metal-metal é mínima), pode-se afirmar que o subprocesso *i* deve ser endotérmico, ou seja,  $\Delta_{\text{desol}}H^{\text{sítio BFS13,metal}} > 0$  e sua magnitude deve ser maior que a variação de entalpia associada ao subprocesso *ii*, ou seja,  $|\Delta_{\text{desol}}H^{\text{sítio BFS13,metal}}| > |\Delta_{\text{int}}H^{\text{sítio BFS13-metal}}|$ . O subprocesso *iii*, referente as interações metal-metal, contribui para um aumento dos valores de  $\Delta_{\text{ads}}H$ , porém essa contribuição no estágio inicial é menos significativa do que as demais, visto que os valores de  $\Delta_{\text{ads}}H$  não variam significativamente com o aumento da concentração dos íons metálicos no início do processo adsorptivo. Quando a concentração de íons metálicos em solução aumenta, os valores de  $\Delta_{\text{ads}}H$  aumentam ligeiramente. Isso indica que o subprocesso *iii* começa a contribuir para o aumento da entalpia do sistema devido à repulsão entre as cargas positivas dos íons metálicos presentes na superfície do adsorvente e/ou que os valores de entalpia associados aos subprocessos *i* e *ii* dependem da concentração de íons metálicos na solução e na superfície do adsorvente. Em uma terceira possibilidade, as energias associadas a estes processos poderiam estar se compensando e gerando valores de  $\Delta_{\text{ads}}H$  praticamente constantes ao longo de toda faixa de  $q_e$  investigada.

Comparando os resultados encontrados neste trabalho com os resultados obtidos por Teodoro et al. (2016)<sup>59</sup> que avaliaram a variação da entalpia para o processo de adsorção de  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  em celulose modificada com anidrido trimelítico (CAT), nota-se que em ambos os trabalhos o processo de adsorção dos íons metálicos foi endotérmico e os valores de  $\Delta_{\text{ads}}H$  foram ligeiramente maiores neste trabalho para ambos os metais. Neste trabalho observou-se um pequeno incremento nos valores de entalpia com o aumento de  $q_e$ , ao contrário dos resultados de Teodoro et al. (2016)<sup>59</sup> que mostraram um pequeno decréscimo nesses valores. Estas diferenças resultam das diferentes características dos materiais adsorventes (o material CAT tem matriz celulósica e foi modificado com anidrido trimelítico, enquanto que o BFS13 é bagaço de cana, ou seja, um matriz lignocelulósica que contém em sua composição química a celulose e outros componentes como a lignina e as hemiceluloses que podem contribuir para que ocorra esta diferença), que fazem com que energias associadas à dessolvatação dos sítios na superfície adsorvente e à interação metal-sítio sejam distintas. Assim, a partir das diferenças observadas, espera-se que o subprocesso *ii* contribua mais para a diminuição da entalpia do sistema metal-CAT do que no sistema metal-BFS13 e/ou que o termo associado à desolvatação do CAT contribui menos do que a desolvatação do BFS13 para que o processo seja endotérmico.

Ao retomar a seção 4.2.3, verifica-se grandes mudanças quando comparam-se as curvas de  $\Delta_{\text{ads}}H$  versus  $q_e$  obtidas para corantes com aquelas obtidas para metais. Observa-se que a mudança da natureza da espécie que está sendo adsorvida muda completamente a magnitude das energias envolvidas durante o processo de adsorção. Para exemplificar, no caso da adsorção de corantes o processo foi exotérmico, enquanto que para a adsorção de metais o processo foi endotérmico. Além disso, tendo em vista que a faixa de  $q_e$  investigada em ambos os sistemas foi similar ( $\sim 0,05$  a  $\sim 0,4$  mmol/g), as curvas obtidas exibiram perfis muito diferentes, sendo que com o aumento de  $q_e$  as energias associadas ao processo de adsorção de corantes variaram significativamente e tornaram-se menos exotérmicas, e, no caso de metais este aumento foi bem discreto e os valores de entalpia associados tornaram-se mais endotérmicos. Logo, conclui-se que as energias envolvidas em um processo de adsorção estão intimamente associadas à natureza e estrutura química dos adsorvatos.

#### 4.3.3 Cálculos dos parâmetros termodinâmicos para o processo de adsorção de metais em BFS13

A variação da energia livre de Gibbs padrão de adsorção foi calculada de acordo com a Eq. (31). O coeficiente de atividade dos metais na solução foi calculado de acordo com a Eq. (34), sendo o raio iônico hidratado de 600 pm para os dois íons metálicos estudados<sup>59</sup>. Os valores dos parâmetros termodinâmicos foram calculados de modo análogo ao discutido na seção 4.2.4. Na Tabela 32 são apresentados os valores dos parâmetros termodinâmicos para a adsorção dos íons metálicos  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  em BFS13.

Tabela 32: Parâmetros termodinâmicos referentes a adsorção dos íons metálicos  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  em BFS13 em pH 7,0 e 298 K.

Parâmetros termodinâmicos (kJ/mol)	Metais	
	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$
$\Delta_{\text{ads}}G^\circ$ (kJ/mol)	$-21,39 \pm 0,76$	$-22,80 \pm 0,25$
$\Delta_{\text{ads}}H^\circ$ (kJ/mol)	$8,43 \pm 0,14$	$7,79 \pm 0,11$
$T\Delta_{\text{ads}}S^\circ$ (kJ/mol)	$29,82 \pm 0,77$	$30,59 \pm 0,27$

Observa-se que o valor de  $\Delta_{\text{ads}}G^\circ$  foi negativo para ambos os íons metálicos estudados, mostrando que estes tendem a se concentrar preferencialmente na superfície do material adsorvente no estado de equilíbrio, na condição padrão. A variação da energia livre de Gibbs é um parâmetro termodinâmico resultado de contribuições entálpicas e entrópicas. A magnitude

dos valores de  $T\Delta_{\text{ads}}S^\circ$  é expressivamente maior que os valores de  $\Delta_{\text{ads}}H^\circ$ , os quais foram positivos para os dois metais. De tal modo, o referido processo é dirigido pelo aumento de entropia do sistema, sendo entalpicamente desfavorável. O aumento de entropia foi atribuído à liberação de moléculas de água que são liberadas da camada de solvatação dos íons metálicos e dos sítios de adsorção do BFS13, o que compensou a perda na entropia configuracional associada à migração dos íons metálicos do bulk da solução para a superfície do adsorvente.

#### **4.3.4 Estudos de dessorção e re-adsorção de metais de BFS13**

Os estudos de dessorção e re-adsorção dos metais  $\text{Co}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$  em BFS13 foram feitos empregando-se um planejamento fatorial do tipo  $2^2$ , que possui duas variáveis independentes cada qual com dois níveis (inferior (-) e superior (+)). Neste caso, foram feitos 4 experimentos que correspondem aos vértices de um quadrado, mais uma condição específica do ponto central a qual foi repetida 3 vezes, resultando, ao todo, em 7 experimentos. As variáveis independentes foram a concentração do agente de dessorção e o tempo de contato entre o material BFS13 carregado com o metal e o agente de dessorção. O agente de dessorção utilizado foi solução aquosa de  $\text{HNO}_3$  devido aos excelentes resultados obtidos por Ramos *et al.* (2015) e Ramos *et al.* (2016) que realizaram a dessorção de  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$  de bagaço de cana-de-açúcar modificado com anidro trimelítico e ftálico, respectivamente e Teodoro *et al.* (2016) que avaliaram a dessorção desses mesmos três cátions metálicos de celulose modificada com anidrido trimelítico.<sup>3, 42, 59</sup> Como variáveis resposta foram avaliadas as eficiências de dessorção e de re-adsorção. Nas Tabelas 33 e 34 são mostrados um resumo das condições de concentração de  $\text{HNO}_3$  e tempo de dessorção usados, bem como seus valores codificados, além das respostas obtidas experimentalmente para  $\text{Ni}^{+2}$  e  $\text{Co}^{+2}$ , respectivamente.

Tabela 33: Matriz de planejamento experimental da dessorção e re-adsorção de Ni<sup>2+</sup> com os valores reais e codificados e as respostas obtidas e previstas.

N° do experimentos	Variáveis independentes				Variáveis dependentes	
	Valores Reais		Valores codificados		Valores obtidos experimentalmente	
	HNO <sub>3</sub> (mol/L)	tempo (min)	HNO <sub>3</sub> (mol/L)	tempo (min)	$E_{des, Ni^{2+}}$ (%)	$E_{re-ad, Ni^{2+}}$ (%)
1	0,01	5	-1	-1	58,28 ± 4,86	100,09
2	1	5	+1	-1	90,33 ± 7,20	119,55
3	0,01	45	-1	+1	90,33 ± 0,37	107,85
4	1	45	+1	+1	95,67 ± 5,02	100,15
5	0,0505	25	0	0	84,38 ± 0,53	109,20
6	0,0505	25	0	0	83,16 ± 0,53	109,24
7	0,0505	25	0	0	84,99 ± 0,53	109,19

Tabela 34: Matriz de planejamento experimental da dessorção e re-adsorção de  $\text{Co}^{+2}$  com os valores reais e codificados e as respostas obtidas e previstas.

N° do experimentos	Variáveis independentes				Variáveis dependentes	
	Valores Reais		Valores codificados		Valores obtidos experimentalmente	
	$\text{HNO}_3$ (mol/L)	tempo (min)	$\text{HNO}_3$ (mol/L)	tempo (min)	$E_{\text{des,Co}^{+2}}$ (%)	$E_{\text{re-ad,Co}^{+2}}$ (%)
1	0,01	5	-1	-1	$49,33 \pm 0,48$	86,58
2	1	5	+1	-1	$67,28 \pm 2,82$	103,29
3	0,01	45	-1	+1	$79,86 \pm 1,14$	92,84
4	1	45	+1	+1	$83,29 \pm 1,75$	86,08
5	0,0505	25	0	0	$71,86 \pm 0,50$	93,58
6	0,0505	25	0	0	$73,01 \pm 0,50$	93,61
7	0,0505	25	0	0	$72,72 \pm 1,31$	93,59

Observa-se na Tabela 33 que à exceção da condição mais branda para ambas as variáveis dependentes, que corresponde ao experimento número 1, todas as combinações de ensaios obtiveram boas eficiências de dessorção de  $\text{Ni}^{+2}$  superiores a 80%. Além disso, em todos os experimentos realizados foram obtidas eficiências de re-adsorção superiores a 100%, o que indica que o material pode ser reutilizado após um ciclo de adsorção-dessorção com eficácia sem perda de sua capacidade adsorptiva para o metal  $\text{Ni}^{+2}$ . Confrontando estes dados com os obtidos para  $\text{Co}^{+2}$ , os quais estão apresentados na Tabela 34 percebe-se que para todas as combinações de ensaios as eficiências de dessorção e de re-adsorção são menores para o metal  $\text{Co}^{+2}$ . Além disso, observando os dados do experimento 1 para os dois metais, percebe-se que em ambos os casos foi a condição que resultou em uma menor eficiência de dessorção, o que indicou que as condições de tempo de 5 min e concentração de ácido nítrico 0,01 mol/L quando combinadas não são indicadas para serem usadas na dessorção de  $\text{Co}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$  quando o objetivo principal for obter uma elevada eficiência de dessorção. Para facilitar a compreensão, nas Tabelas 35 e 36 são apresentados balanços de massa para um ciclo adsorção-dessorção-re-adsorção para  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ , respectivamente. Como comentado anteriormente na seção de

dessorção/re-adsorção de corantes, ao fazer o balanço de massa do processo após um ciclo adsorção-dessorção-re-adsorção observa-se que o material BFS13 apresenta dois valores de capacidade de re-adsorção, onde um leva em conta a massa de metal que permaneceu adsorvida no material após a dessorção e o outro não. Caso a eficiência de dessorção fosse 100%, possivelmente a capacidade de re-adsorção seria igual a de adsorção. No experimento 4 para o  $\text{Ni}^{+2}$  onde a  $E_{\text{des}}$  foi igual a ~96% observou-se que as duas capacidades calculadas na re-adsorção foram bem próximas, pois apenas uma pequena quantidade de  $\text{Ni}^{+2}$  não foi dessorvida do material. Se ampliarmos esta análise para uma estação de tratamento de efluentes líquidos que contenha estes metais e em que o processo de remoção por adsorção opere em fluxo contínuo é importante conhecer ambas as capacidades calculadas após dessorção para que nos ciclos subsequentes, caso a eficiência de dessorção mude em cada ciclo, os parâmetros capacidade de re-adsorção possam ser estimados com precisão para controle do processo adsorptivo como um todo.

Tabela 35: Balanço de massa para um ciclo de adsorção-dessorção-re-adsorção para o metal Ni<sup>2+</sup> em BFS13.

<b>Adsorção</b>		<i>m</i> <sub>BFS13</sub> (mg)		<i>q</i> <sub>t</sub> (mg/g)	<i>m</i> <sub>adsorvida</sub> (mg)	
		50,0		24,20	1,26	
		<i>m</i> <sub>BFS13+Ni<sup>2+</sup></sub> (mg)	<b>Exp.</b>	<i>m</i> <sub>Ni<sup>2+</sup>, não dessorvida</sub> (mg)	<i>m</i> <sub>Ni<sup>2+</sup>, dessorvida</sub> (mg)	
		50,0				
		<i>m</i> <sub>BFS13</sub> (mg)	<i>m</i> <sub>Ni<sup>2+</sup></sub> (mg)			
<b>Dessorção</b>				1	0,49	0,69
				2	0,11	1,07
				3	0,11	1,07
		48,82	1,18	4	0,05	1,13
				5	0,18	1,00
				6	0,20	0,98
				7	0,18	1,00
<b>Ni<sup>2+</sup></b>		<i>m</i> <sub>BFS13+Ni<sup>2+</sup></sub> (mg)	<b>Exp.</b>	<i>m</i> <sub>Ni<sup>2+</sup>, re-adsorvida</sub> (mg)	<i>q</i> <sub>t</sub> (mg/g)	
		50,0				
		<i>m</i> <sub>BFS13</sub> (mg)	<i>m</i> <sub>Ni<sup>2+</sup></sub> (mg)			
<b>Re-adsorção</b>		49,50	0,50	1	1,25	25,25 <sup>a</sup> 35,35 <sup>b</sup>
		49,89	0,11	2	1,50	30,07 <sup>a</sup> 32,27 <sup>b</sup>
		49,89	0,11	3	1,35	27,06 <sup>a</sup> 29,26 <sup>b</sup>
		49,95	0,05	4	1,26	25,22 <sup>a</sup> 26,23 <sup>b</sup>
		49,80	0,20	5	1,37	27,51 <sup>a</sup> 31,53 <sup>b</sup>
		49,82	0,19	6	1,37	27,50 <sup>a</sup> 31,31 <sup>b</sup>
		49,80	0,20	7	1,37	27,51 <sup>a</sup> 31,53 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> capacidade de re-adsorção calculada considerando apenas a quantidade de metal re-adsorvida em relação à massa de adsorvente contida em *m*<sub>BFS13+M<sup>2+</sup></sub>; <sup>b</sup> capacidade de re-adsorção calculada considerando a soma da massa de metal re-adsorvida e a massa de metal já presente no material antes da re-adsorção em relação à massa de adsorvente contida em *m*<sub>BFS13+M<sup>2+</sup></sub>; Exp. = n° do experimento do planejamento estatístico.

Tabela 36: Balanço de massa para um ciclo de adsorção-dessorção-re-adsorção para o metal  $\text{Co}^{2+}$  em BFS13.

	<b>Adsorção</b>		<b>Exp.</b>	$m_{\text{Co}^{2+}, \text{não dessorvida}}$ (mg)	$m_{\text{Co}^{2+}, \text{dessorvida}}$ (mg)
	$m_{\text{BFS13}}$ (mg)	$m_{\text{BFS13}+\text{Co}^{2+}}$ (mg)			
	50,0	50,0		29,37	1,47
<b>Dessorção</b>	$m_{\text{BFS13}}$ (mg)	$m_{\text{Ni}^{2+}}$ (mg)	1	0,73	0,70
			2	0,47	0,96
			3	0,29	1,14
	48,57	1,43	4	0,24	1,19
			5	0,40	1,03
			6	0,38	1,05
			7	0,39	1,04
	<b>Co<sup>2+</sup></b>	$m_{\text{BFS13}}$ (mg)	$m_{\text{Co}^{2+}}$ (mg)	<b>Exp.</b>	$m_{\text{Co}^{2+}, \text{re-adsorvida}}$ (mg)
$m_{\text{BFS13}+\text{Co}^{2+}}$ (mg)		50,0			
48,99		1,01	1	1,25	25,51 <sup>a</sup> 46,13 <sup>b</sup>
49,24		0,76	2	1,50	30,46 <sup>a</sup> 45,90 <sup>b</sup>
49,43		0,57	3	1,35	27,31 <sup>a</sup> 38,84 <sup>b</sup>
49,48		0,52	4	1,26	25,46 <sup>a</sup> 35,97 <sup>b</sup>
49,32		0,68	5	1,37	27,78 <sup>a</sup> 41,56 <sup>b</sup>
49,34		0,66	6	1,37	27,77 <sup>a</sup> 47,22 <sup>b</sup>
49,33		0,67	7	1,37	27,77 <sup>a</sup> 41,35 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> capacidade de re-adsorção calculada considerando apenas a quantidade de metal re-adsorvida em relação à massa de adsorvente contida em  $m_{\text{BFS13}+\text{M}^{2+}}$ ; <sup>b</sup> capacidade de re-adsorção calculada considerando a soma da massa de metal re-adsorvida e a massa de metal já presente no material antes da re-adsorção em relação à massa de adsorvente contida em  $m_{\text{BFS13}+\text{M}^{2+}}$ ; Exp. = n° do experimento do planejamento estatístico.

#### 4.3.2.1 Avaliações das condições de dessorção/re-adsorção pela triagem

Os modelamentos foram feitos usando um modelo mais complexo que leva em conta todas as interações entre as variáveis independentes (*3-way-interaction*), e considerando a soma dos quadrados dos resíduos (*SS residuals*), que considera o erro de todos os ensaios experimentais em função do modelo matemático ajustado.

### 4.3.2.2 Significância das variáveis e interações

Para considerar se alguma variável independente e/ou a interação entre as variáveis teve efeito significativo na resposta desejada, deve-se considerar o  $p$ -valor. Quando esse valor é menor que 0,05 no caso de testes que consideram 95% de confiança, significa que a variável ou interação teve efeito significativo na resposta. Os valores de  $p$ -valor encontrados para as duas variáveis respostas ( $E_{des,M^{+2}}$  (%) e  $E_{re-ad,M^{+2}}$  (%)) encontram-se disponíveis para consulta nas Tabelas de análise de variância (ANOVA) no APÊNDICE D deste trabalho. Graficamente a significância pode ser vista com o auxílio do Gráfico de Pareto (Figura 53), onde as barras que ultrapassam o limite do  $p$ -valor correspondem as variáveis e/ou interações que foram significativas para a resposta em questão.

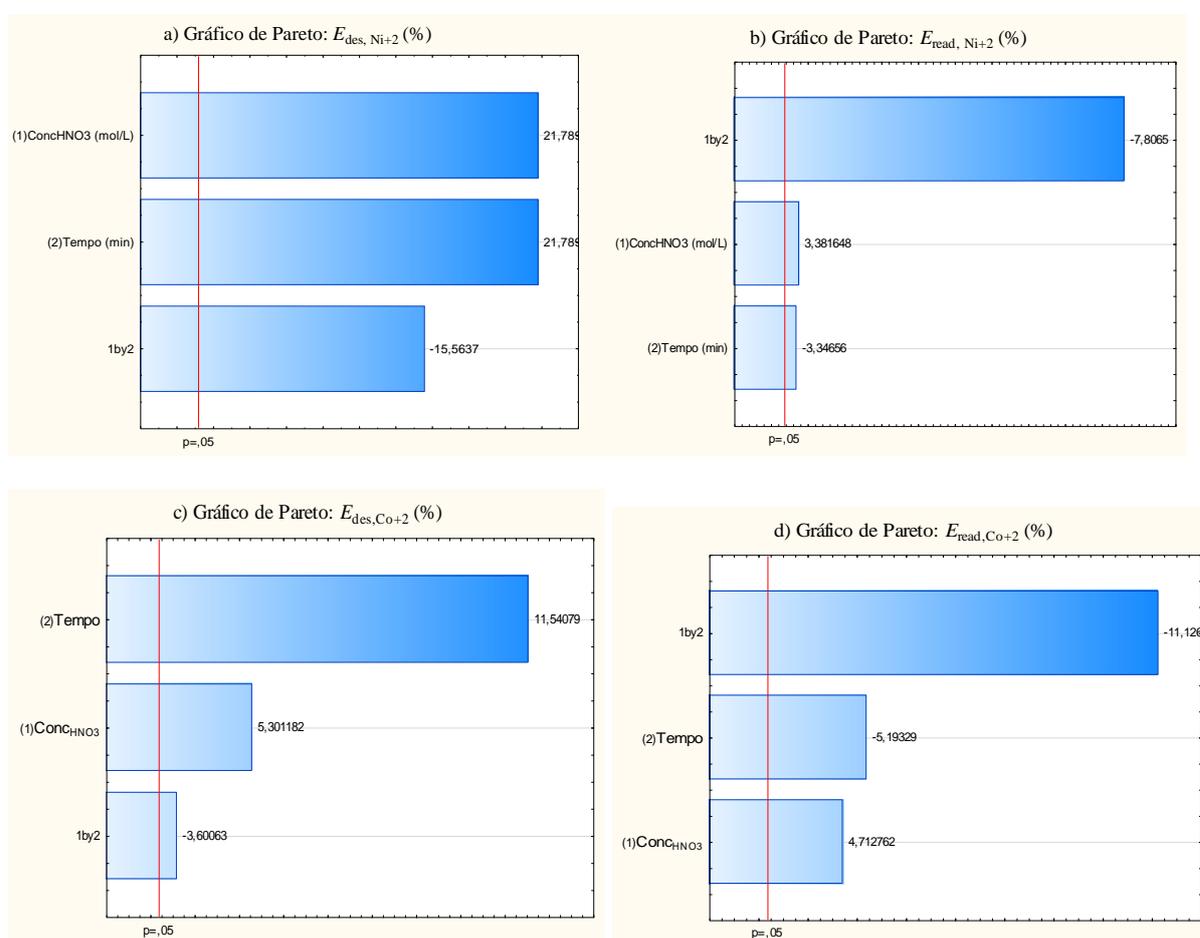


Figura 53: Gráfico de Pareto para (a)  $E_{des, Ni^{+2}}$  (%), (b)  $E_{re-ad, Ni^{+2}}$  (%), (c)  $E_{des, Co^{+2}}$  (%) e (d)  $E_{re-ad, Co^{+2}}$  (%), como variáveis resposta.

Ao analisar a Figura 53, percebe-se que para as eficiências de dessorção e re-adsorção tanto de  $Ni^{+2}$  quanto  $Co^{+2}$  as variáveis concentração de ácido nítrico e tempo de dessorção, bem como a interação entre elas foram significativas em todos os casos. As variáveis  $t$  e  $Conc_{HNO_3}$  tiveram efeito positivo na resposta  $E_{des}(\%)$  para ambos os metais, indicando que para se obter

as máximas eficiências de dessorção estas variáveis devem ser trabalhadas no seu nível superior, ou seja, 45 min e 1 mol/L, respectivamente, o que foi observado no ensaio 4, que foi o que possibilitou melhores  $E_{des}(\%)$  para  $Co^{2+}$  e  $Ni^{2+}$ . As variáveis  $t$  e  $Con_{CHNO_3}$  tiveram efeito negativo e positivo na resposta  $E_{re-ad}(\%)$ , respectivamente, para ambos os metais, logo, para obter as melhores eficiências de re-adsorção a variável  $t$  deve estar no seu nível inferior (5 min) e a variável  $Con_{CHNO_3}$  no seu nível superior (1 mol/L), condição que corresponde ao ensaio 2 do planejamento, onde realmente observou-se as melhores  $E_{re-ad}(\%)$ .

#### 4.3.2.3 Obtenção dos coeficientes do polinômio e efeito das respostas

O comportamento do sistema é definido pelo modelo polinomial de primeira ordem generalizado na Eq. (57) e leva em conta a interação entre as duas variáveis independentes.

$$y = \beta_0 + \beta_1 C_{HNO_3} + \beta_2 t + \beta_{12} C_{HNO_3} t \quad \text{Eq. (57)}$$

em que  $\beta_0$  é o termo independente ou também chamado de termo de intercessão,  $\beta_1$  e  $\beta_2$  são os efeitos lineares das variáveis  $C_{HNO_3}$  e  $t$ , respectivamente,  $\beta_{12}$  é o efeito da interação entre as duas variáveis.

Os coeficientes de regressão calculados para cada uma das variáveis de resposta são apresentados na Tabela 37.

Tabela 37: Coeficientes de regressão do polinômio que define cada variável resposta e os ajustes para cada variável resposta.

<b>Coefficientes</b>	$E_{des, Ni^{+2}} (\%)$	$E_{re-ad, Ni^{+2}} (\%)$	$E_{des, Co^{+2}} (\%)$	$E_{re-ad, Co^{+2}} (\%)$
$\beta_0$	83,878	107,896	71,052	92,798
$\beta_1$	9,347	2,940	10,690	4,973
$\beta_2$	9,347	-2,910	23,272	-5,480
$\beta_{12}$	-6,677	-6,787	-7,260	-11,740
$R^2$	0,997	0,965	0,983	0,983
$R^2_{adj}$	0,995	0,931	0,966	0,966

Mais que auxiliarem no cálculo do ajuste do polinômio aos dados experimentais, outra informação que os coeficientes de regressão fornecem é se a variável e/ou a interação entre as variáveis que o acompanham tem efeito positivo ou negativo na resposta, a qual é avaliada por meio do sinal que a precede. Sendo assim, a variável  $C_{HNO_3}$  tem efeito positivo para as quatro variáveis resposta. O tempo  $t$  têm efeito positivo nas  $E_{des} (\%)$  e efeito negativo nas  $E_{re-ad} (\%)$  para ambos os metais. Enquanto, a interação entre essas duas variáveis independentes tem efeito

negativo para todas as quatro variáveis resposta. O coeficiente de regressão obtido ( $R^2$ ) indica que porcentagem da variabilidade pode ser explicada pelo modelo, logo todas as respostas apresentaram bons valores de  $R^2$ , o que permite inferir que o modelo prevê muito bem o sistema para as variáveis resposta em questão.

Os valores preditos pelos modelos são calculados substituindo os valores codificados das variáveis independentes no polinômio que define a resposta e a porcentagem de ajuste é dada pela relação entre os valores preditos e os obtidos experimentalmente. Os resultados para cada variável de resposta são apresentados na Tabela 37 e as porcentagens de ajuste dos modelos na Tabela 38.

Tabela 38: Valores obtidos experimentalmente e valores preditos pelo modelo.

N° do ensaio	$E_{des,Co^{+2}} (%)$		$E_{re-ad, Co^{+2}} (%)$		$E_{des,Ni^{+2}} (%)$		$E_{re-ad, Ni^{+2}} (%)$	
	Exp.	Predito	Exp.	Predito	Exp.	Predito	Exp.	Predito
1	49,33	50,44	86,58	87,18	58,28	58,51	100,09	101,08
2	67,28	68,39	103,29	103,89	90,33	90,55	119,55	120,53
3	79,86	80,97	92,84	93,44	90,33	90,55	107,85	108,83
4	83,29	84,40	86,08	86,67	95,67	95,90	100,15	101,14
5	71,86	71,05	93,58	92,80	84,38	83,88	109,20	107,89
6	73,01	71,05	93,61	92,80	83,16	83,88	109,24	107,89
7	72,72	71,05	93,59	92,80	84,99	83,88	109,19	107,90

Exp. = dados obtidos experimentalmente.

Tabela 39: Porcentagem de ajuste do modelo aos dados experimentais

N° do ensaio	$E_{des,Co^{+2}}$ (%)	$E_{re-ad,Co^{+2}}$ (%)	$E_{des,Ni^{+2}}$ (%)	$E_{re-ad,Ni^{+2}}$ (%)
1	97,80	99,31	99,62	99,02
2	98,38	99,42	99,75	99,18
3	98,63	99,36	99,75	99,09
4	98,68	99,31	99,77	99,02
5	101,14	100,84	100,60	101,21
6	102,75	100,88	99,14	101,24
7	102,35	100,85	101,32	101,20

Percebe-se que todos os polinômios se ajustaram muito bem aos dados experimentais alcançando ajustes superiores a 97% na maioria dos ensaios para todas as variáveis resposta. Sendo assim, o modelo estatístico prevê com precisão a realidade observada experimentalmente.

#### 4.3.2.4 Superfícies de resposta

O programa Statistica® versão 12 da Statsoft permitiu a geração de superfícies de respostas que indicam tendências, ou seja, regiões onde têm-se as melhores combinações das condições de tempo e concentração de  $HNO_3$  de forma a se obter as melhores respostas desejadas. Estas regiões caminham das cores verdes onde tem-se as piores combinações em direção as regiões mais avermelhadas que indicam as melhores combinações, e, por conseguinte as melhores respostas. Como os polinômios são lineares, obviamente os resultados foram superfícies planas. Neste caso, gerou-se superfícies em três dimensões onde o eixo z é a resposta e os eixos x e y sendo as duas variáveis independentes. As superfícies em duas dimensões são as projeções das superfícies em três dimensões nos eixos x e y. Tais ilustrações são apresentadas nas Figuras 54, 55, 56 e 57 para as variáveis resposta  $E_{des,Ni^{+2}}$ ,  $E_{re-ad,Ni^{+2}}$ ,  $E_{des,Co^{+2}}$  e  $E_{re-ad,Co^{+2}}$ , respectivamente.

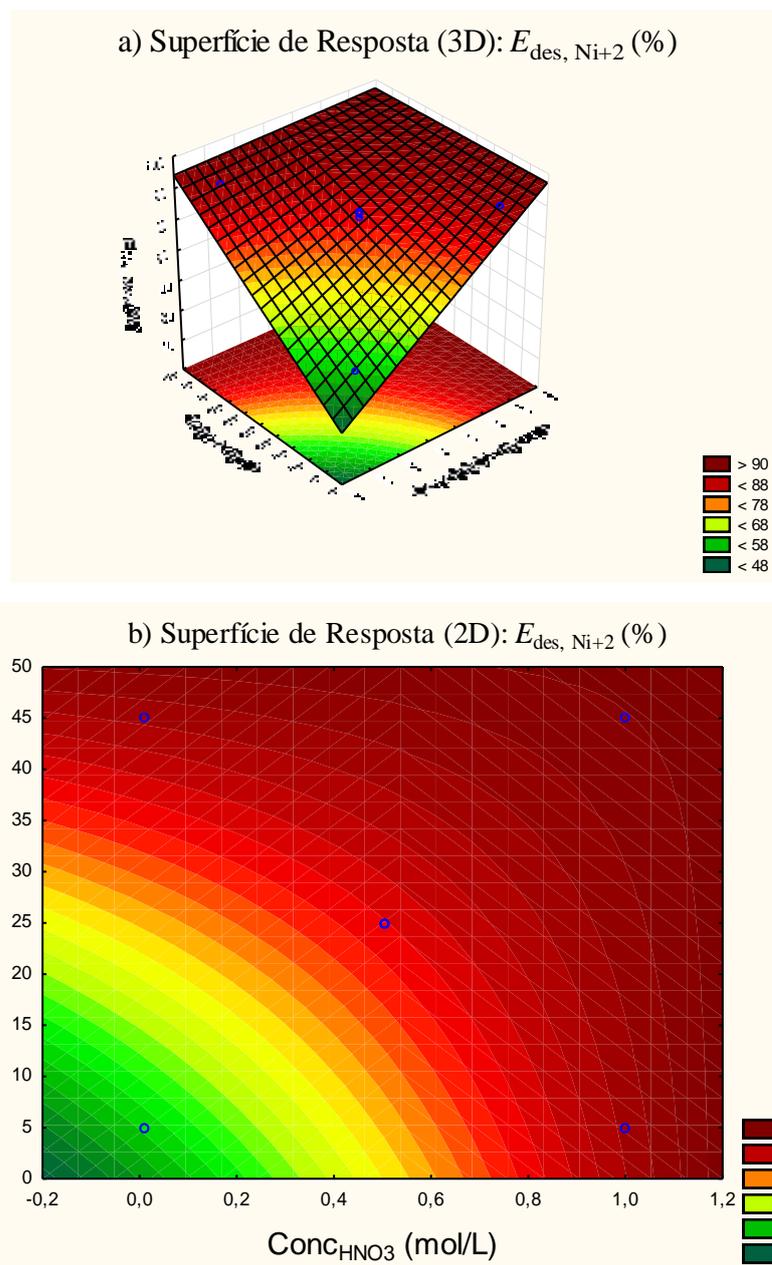


Figura 54: Superfícies de resposta (a) em 3 dimensões e (b) em 2 dimensões para  $E_{\text{des, Ni}^{+2}}$  (%) como variável de resposta.

Na Figura 54 é observa-se uma ampla faixa avermelhada para a resposta  $E_{\text{des, Ni}^{+2}}$ . A melhor região para se obter uma maior eficiência de dessorção de  $\text{Ni}^{+2}$  encontra-se quando utiliza-se maiores concentrações de solução de ácido nítrico e maiores tempos de contato entre agente de dessorção e o material carregado com o metal. Mas ainda assim é possível ver que combinações de elevadas concentrações de solução ácida ( $> 0,9 \text{ mol/L}$ ) com menores tempos de contato ou o inverso, menores concentrações de solução ácida e tempos de contato maiores ( $> 40 \text{ min}$ ) também proporcionariam maiores eficiências de dessorção.

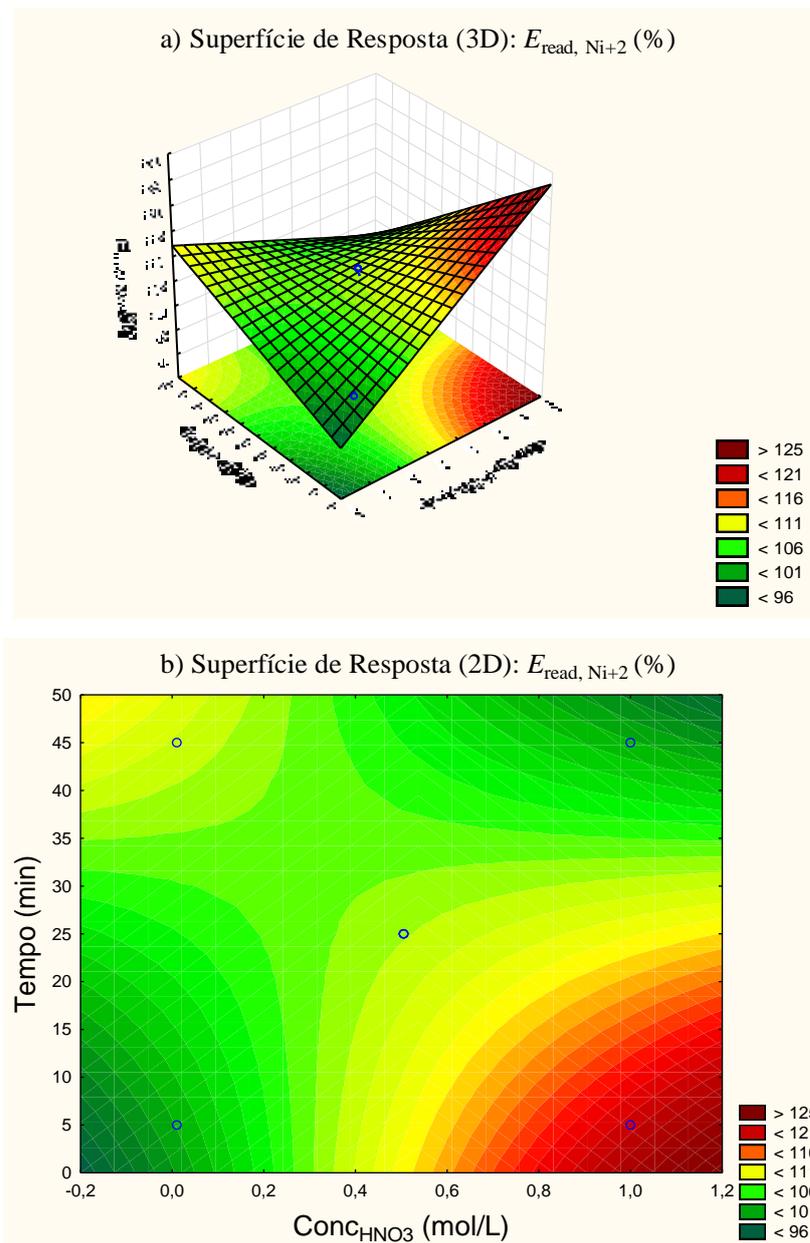


Figura 55: Superfícies de resposta (a) em 3 dimensões e (b) em 2 dimensões para  $E_{\text{re-ad, Ni}^{+2}}$  (%) como variável de resposta.

Na Figura 55 observa-se uma pequena faixa avermelhada para a resposta  $E_{\text{re-ad, Ni}^{+2}}$ . A melhor região para se obter uma maior eficiência de re-adsorção de  $\text{Ni}^{+2}$  após um ciclo de adsorção-dessorção-re-adsorção, encontra-se quando se utiliza maiores concentrações de solução de ácido nítrico ( $> 0,7 \text{ mol/L}$ ) e menores tempos de contato ( $< 20 \text{ min}$ ) entre agente de dessorção e o material carregado com o metal.

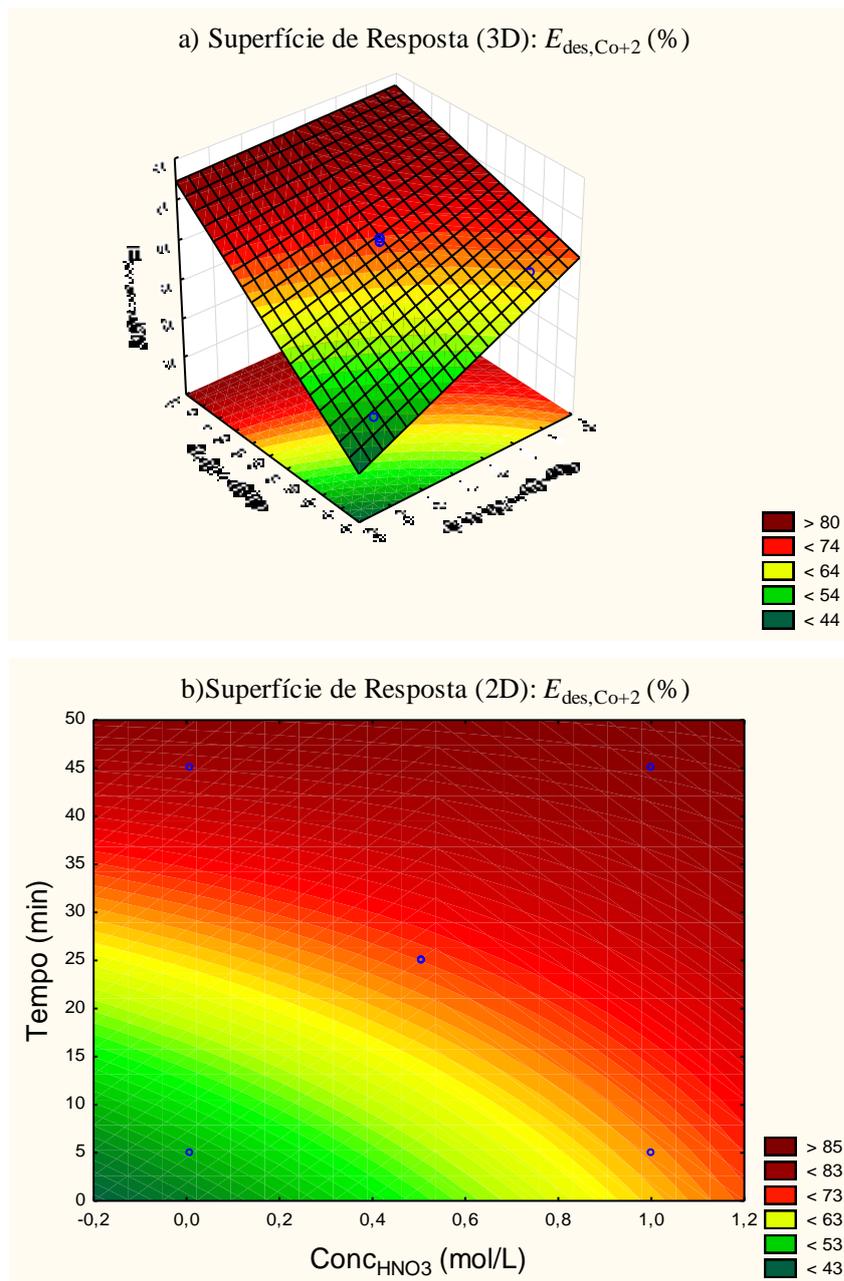


Figura 56: Superfícies de resposta (a) em 3 dimensões e (b) em 2 dimensões para  $E_{des,Co^{+2}}$  (%) como variável de resposta.

Na Figura 56 observa-se uma ampla faixa avermelhada para a resposta  $E_{des,Co^{+2}}$  na porção superior do gráfico. A melhor região para se obter uma maior eficiência de dessorção de  $Co^{+2}$  encontra-se quando se utiliza maiores tempos de contato ( $> 35$  min) entre agente de dessorção e o material carregado com o metal e é praticamente independente da concentração da solução ácida.

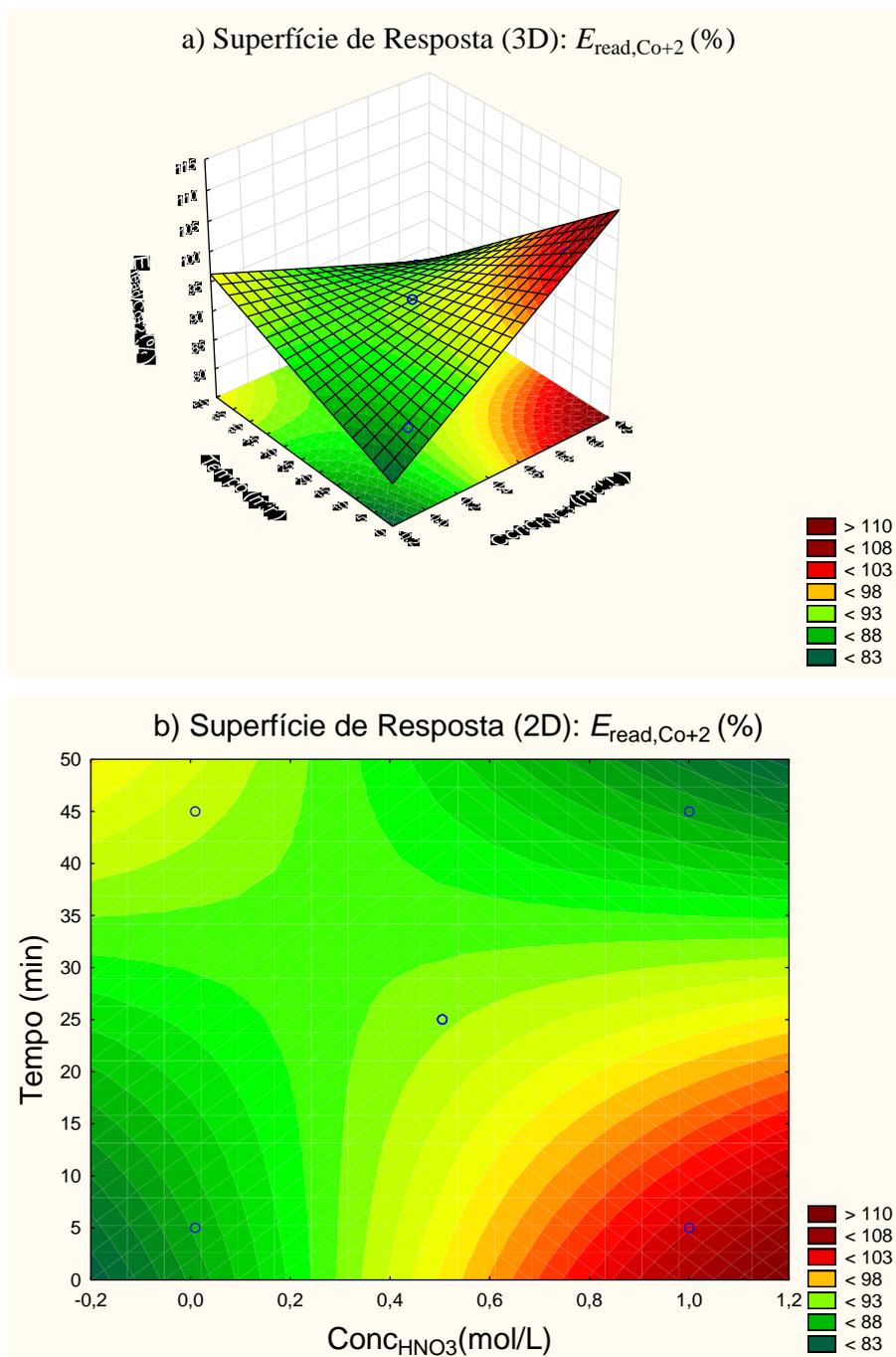


Figura 57: Superfícies de resposta (a) em 3 dimensões e (b) em 2 dimensões para  $E_{\text{re-ad,Co}^{+2}}$ (%) como variável de resposta.

Na Figura 57 observa-se uma pequena faixa avermelhada para a resposta  $E_{\text{des,Co}^{+2}}$  (%) na porção inferior do gráfico. A melhor região para se obter uma maior eficiência de re-adsorção de  $\text{Co}^{+2}$  encontra-se quando se utiliza menores tempos de contato (< 10 min) entre agente de dessorção e o material carregado com o metal e concentrações de solução ácida com concentrações inferiores a 0,8 mol/L, aproximadamente.

Ao analisar as Figuras 54 a 57, observou-se superfícies de resposta semelhantes entre as  $E_{\text{des}}$  (%) para ambos os metais e também para as  $E_{\text{re-ad}}$  (%) para ambos os metais. Este fato

indicou que são necessárias condições de tempo e concentração de ácido nítrico semelhantes para obter os melhores resultados para ambos os metais.

#### **4.3.2.5 Perfis de desejabilidade**

Também foram gerados perfis de desejabilidade ilustrados nas Figuras (58 a 60), ou seja, o programa Statistica gerou uma condição específica para se proceder ao estudo de dessorção quando foi alimentado com a resposta que se desejaria obter.

Primeiramente, analisou-se separadamente cada resposta, maximizando-a (Figura 58 e Figura 59), ou seja, foi colocado para cada variável resposta seu nível desejável (1), e posteriormente, foi feita uma análise conjunta, ou seja, maximizando simultaneamente as duas variáveis de resposta (Figura 60).

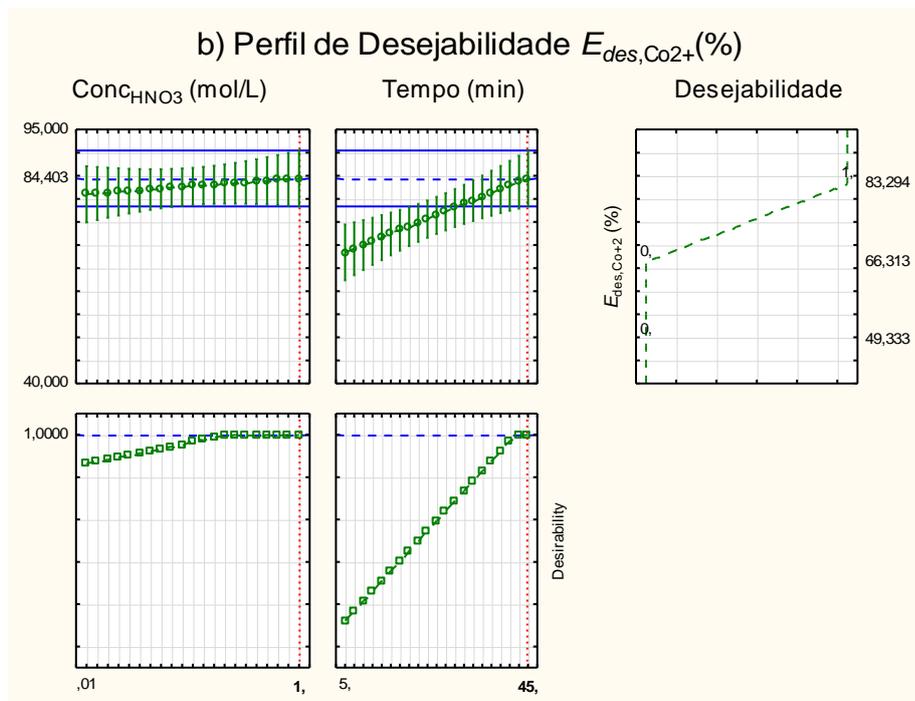
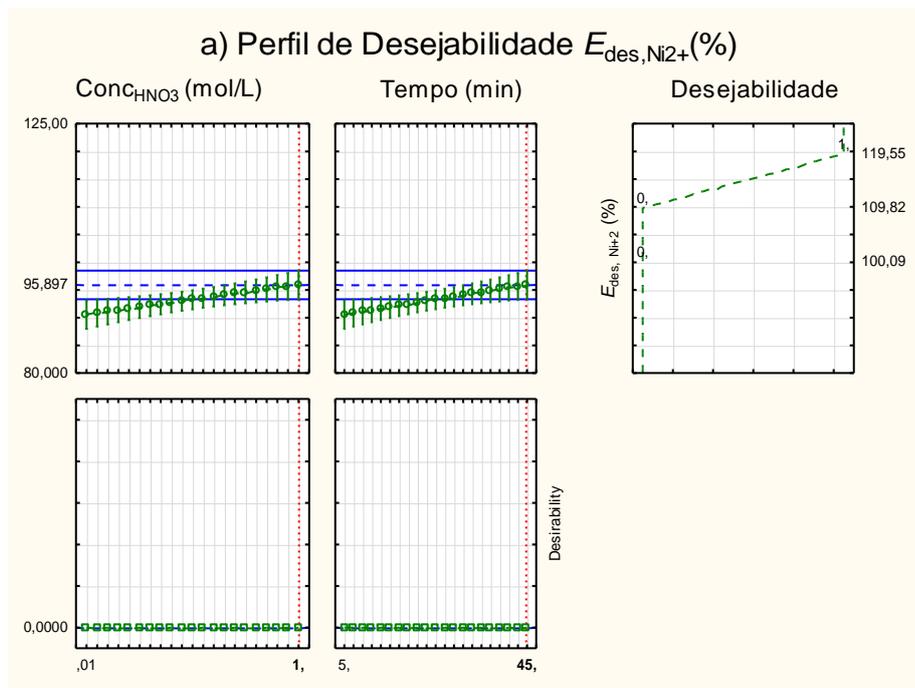


Figura 58: Perfil de desejabilidade encontrado ao se maximizar as respostas (a)  $E_{des, Ni^{2+}}$  (%) e (b)  $E_{des, Co^{2+}}$  (%).

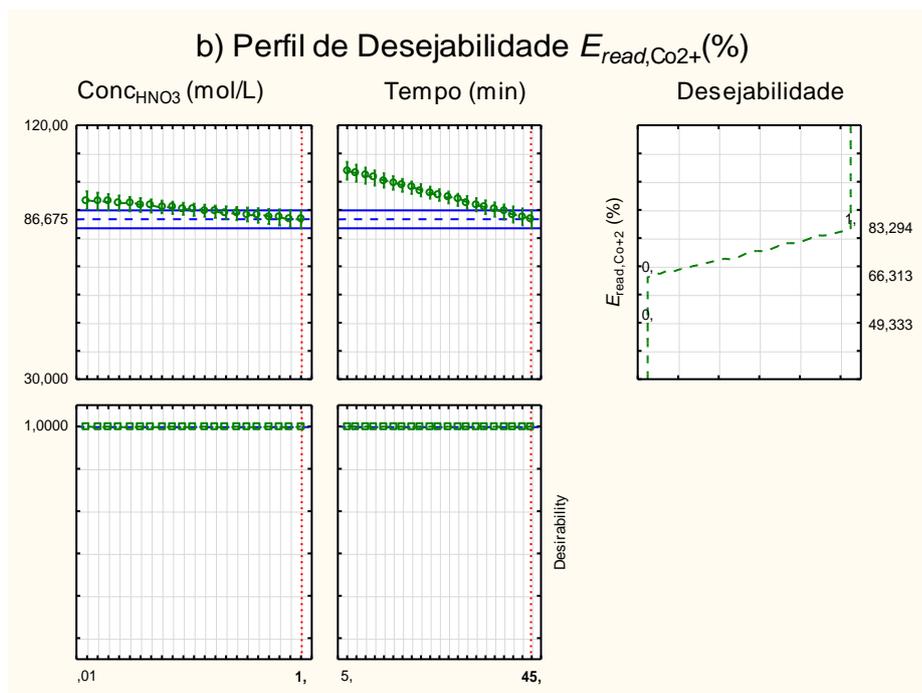
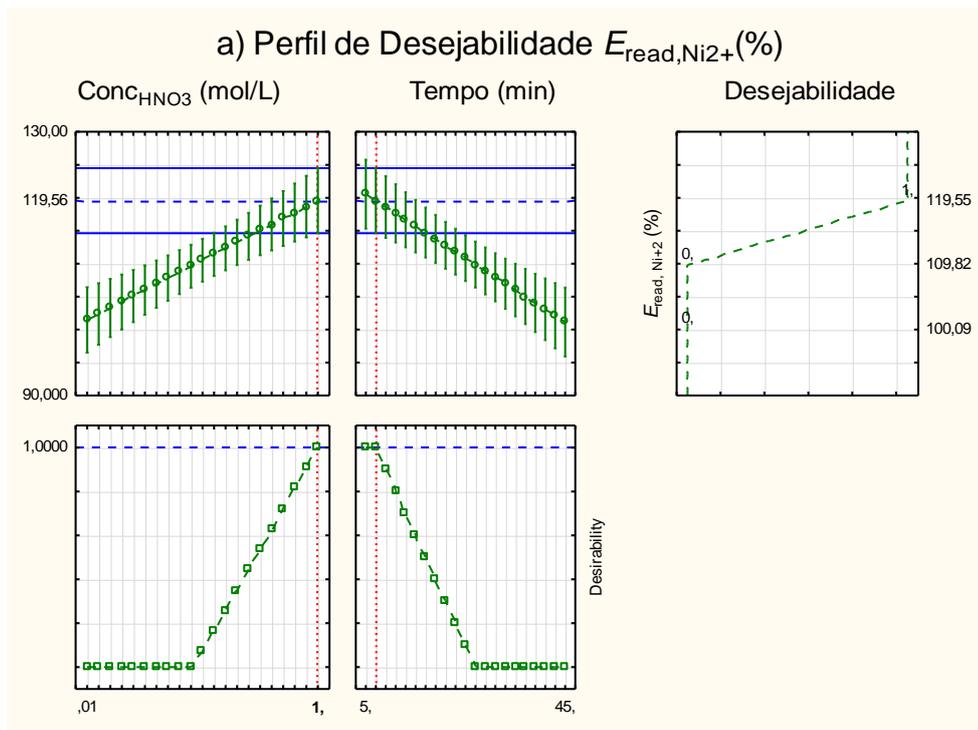


Figura 59: Perfil de deseabilidade encontrado maximizando as respostas (a)  $E_{re-ad, Ni^{2+}}$  (%) e (b)  $E_{re-ad, Co^{2+}}$  (%).

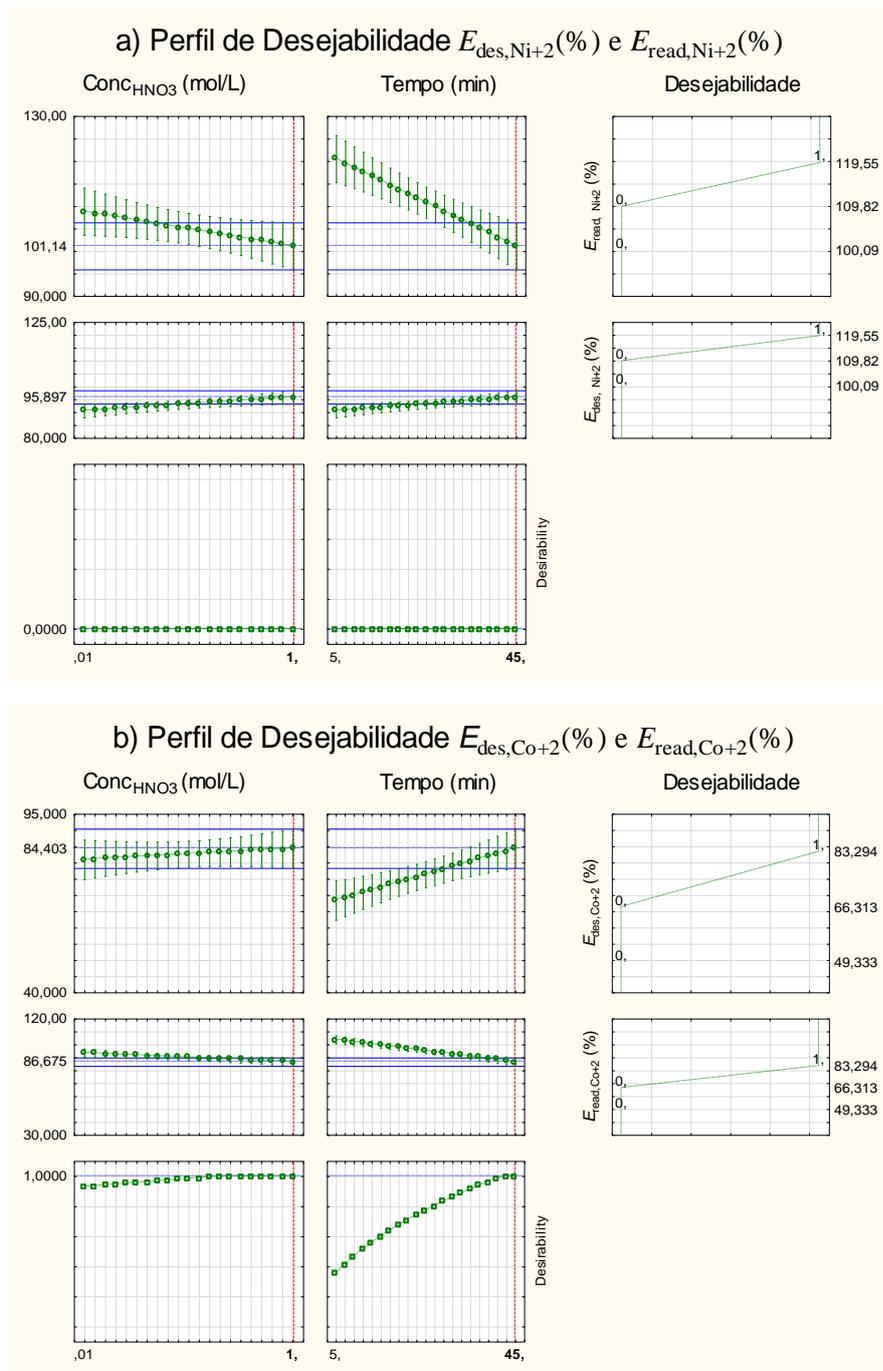


Figura 60: Perfil de desejabilidade encontrado maximizando simultaneamente as respostas (a)  $E_{des,Ni^{+2}}(\%)$  e  $E_{read,Ni^{+2}}(\%)$  e (b)  $E_{des,Co^{+2}}(\%)$  e  $E_{read,Co^{+2}}(\%)$ .

Os 6 perfis de desejabilidade encontrados maximizando a resposta  $E_{des}$  para ambos os metais indicaram que para obter uma melhor eficiência de dessorção as condições utilizadas devem-se ser  $Conc_{HNO_3}$  igual a 1,0 mol/L e tempo de 45 min, o que corresponde à condição do experimento n° 4. Para a  $E_{re-ad,Ni^{+2}}$ , o perfil de desejabilidade encontrado indicou como melhor condição trabalhar com uma  $C_{HNO_3}$  igua a 1,0 mol/L e tempo de 5 min (condição do experimento n° 2), enquanto que para a  $E_{re-ad,Co^{+2}}$ , o perfil de desejabilidade encontrado indicou como melhor

condição trabalhar com uma  $C_{\text{HNO}_3}$  igua a 1,0 mol/L e tempo de 45 min. Maximizando simultaneamente a  $E_{\text{des}}$  e a  $E_{\text{re-ad}}$ , os perfis de desejabilidade para ambos os metais indicaram a mesma condição, sendo estas  $C_{\text{HNO}_3}$  igua a 1,0 mol/L e tempo de 45 min. Logo, a condição que mais apareceu dentre os perfis de desejabilidade gerados refere-se as condições usadas no ensaio n° 4 ( $C_{\text{HNO}_3} = 1,0$  mol/L e  $t = 45$ min).

Fazendo uma análise mais crítica dos resultados experimentais, observa-se que a variação nas condições em que os estudos de dessorção foram realizados, afeta a  $E_{\text{des}}$ , porém não afeta significativamente a  $E_{\text{re-ad}}$ , para ambos os metais, pois em ambos os casos a maioria das  $E_{\text{re-ad}}$  para o caso do  $\text{Ni}^{2+}$  foram superiores a 100% e para o  $\text{Co}^{2+}$  foram acima de 86%. A Tabela 40 contém uma comparação entre os resultados obtidos neste trabalho com os resultados obtidos por Ramos *et al.* (2016) que fez estudos de dessorção de  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  de BAF.

Tabela 40: Comparação entre os resultados de dessorção e re-adsorção de metais encontrados para o BFS e para o BAF.

Material	$C_{\text{HNO}_3}$ (mol/L)	t (min)	$E_{\text{des}}$ (%)		$E_{\text{re-ad}}$ (%)		Referência
			$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	
BFS	1	45	96,7	83,3	100,2	86,1	Este trabalho
	0,1	25	84,2	72,5	109,2	93,6	
	1	5	90,3	67,3	119,6	103,3	
BAF	1	5	100	100	100	100	Ramos <i>et al.</i> (2016) <sup>42</sup>

Ao analisarmos os dados da Tabela 40 percebe-se que a condição mais extrema (1 mol/L; 45 min) propicia as melhores eficiências de dessorção e a condição de 1 mol/L e 5 min permitiu as maiores eficiências de re-adsorção, sendo esta a mesma condição usada por Ramos *et al.* (2016) que obteve 100% de eficiências de dessorção e de re-adsorção. Sendo assim, este trabalho sugere, como alternativa à condição imposta pelos perfis de desejabilidade, a melhor condição para a se proceder à dessorção de BFS13 carregado tanto com  $\text{Co}^{2+}$  quanto  $\text{Ni}^{2+}$  a condição de 1 mol/L e 5 min de dessorção ou a condição do ponto central (0,0505 mol/L; 25 min), visto que tais condições possibilitam bons valores de  $E_{\text{des}}$  e  $E_{\text{re-ad}}$  para ambos os metais, e além disso, seriam condições mais brandas o que diminuiria a possibilidade de degradação das fibras do material e hidrólise dos grupos éster, que são a forma como os ligantes se ligam covalentemente aos grupos hidroxila do bagaço de cana, devido a menor concentração de ácido e tempos mais curtos já pensando em uma aplicação industrial, o que também diminuiria os custos com esta operação. Resultados semelhantes foram obtidos por Ramos *et al.* (2015) e Ramos *et al.* (2016) que obtiveram  $E_{\text{des}}$  iguais a 100% e  $E_{\text{re-ad}}$  iguais a 100% para  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{+2}$  para bagaço de cana modificado com anidrido trimelítico e ftálico, respectivamente<sup>3, 42</sup>, e

Teodoro *et al.* (2016) que obteve  $E_{des}$  iguais a 97,31, 98,81 e 100,31% e  $E_{re-ad}$  iguais a 96,17, 97,79 e 97,53% para  $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$  e  $Cu^{+2}$ , respectivamente, trabalhando com celulose modificada com anidrido trimelítico.<sup>59</sup> O mecanismo de dessorção sugerido é o de troca iônica onde os cátions metálicos adsorvidos no bagaço modificado são trocados pelos íons  $H_3O^+$  presentes na solução ácida. Os estudos de dessorção e re-adsorção após um ciclo de dessorção, mostraram que o material BFS13 carregado com os metais  $Co^{+2}$  e  $Ni^{+2}$  ao ser tratado com solução ácida consegue ser praticamente regenerado e sua capacidade adsorptiva após o processo de dessorção é mantida. Os espectros de FTIR dos materiais dessorvidos que serão expostos na seção 4.5.6 comprovaram que o material não é degradado pela solução ácida, mantendo sua integridade física e apresentando desempenho satisfatório na re-adsorção dos cátions metálicos estudados.

Por fim, destaca-se que os experimentos realizados no planejamento fatorial  $2^2$  possibilitaram uma análise do sistema e identificar que tanto a concentração do agente de dessorção quanto o tempo de dessorção são importantes para as respostas  $E_{des}$  e  $E_{re-ad}$ . Além disso, os resultados desta triagem já se mostraram satisfatórios e dentro do domínio experimental investigado já foi possível obter condições que permitiram não só obter uma eficiência de re-adsorção elevada, mas incrementar a capacidade adsorptiva do material. Sendo assim, uma otimização posterior não foi realizada devido aos resultados da triagem já se mostrarem adequados e satisfatórios para o objetivo deste trabalho.

#### **4.3.5 Comparação das capacidades de adsorção com outros materiais encontrados na literatura**

Na Tabela 41 são apresentados os valores de capacidade de adsorção dos metais  $Ni^{2+}$  e  $Co^{2+}$  para diversos adsorventes encontrados na literatura.

Tabela 41: Comparação das capacidades de adsorção do material BFS13 para os cátions metálicos  $\text{Co}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$  com outros materiais encontrados na literatura.

Adsorvente	Adsorvato	$q_e$ (mmol/g)	pH	Granulometria (mm)	Dosagem (g/L)	Referência
Bagaço de cana-de-açúcar modificado com anidrido ftálico	$\text{Co}^{2+}$	0,462 <sup>a</sup>	5,75	0,250	0,2	42
Celulose modificada com anidrido trimelítico	$\text{Co}^{2+}$	0,749 <sup>a</sup>	5,5	0,250	0,2	59
Bagaço de cana-de-açúcar <i>in natura</i>	$\text{Co}^{+2}$	0,064 <sup>a</sup>	5,75	0,500	0,2	c
Bagaço de cana-de-açúcar modificado com anidrido trimelítico	$\text{Co}^{2+}$	0,950 <sup>a</sup>	5,75	0,250	0,2	3
Bagaço de cana-de-açúcar modificado com anidrido succínico	$\text{Co}^{2+}$	1,92 <sup>b</sup>	6,5	0,075	1,0	1
Bagaço de cana-de-açúcar modificado com anidridos ftálico e succínico	$\text{Co}^{2+}$	0,534 <sup>a</sup>	5,75	0,500	0,5	Este trabalho
Alga Marinha ( <i>Sargassum</i> sp.)	$\text{Ni}^{2+}$	0,610 <sup>b</sup>	5,5	0,500-0,800	1,0	213
Alga marinha ( <i>Padina</i> sp.).	$\text{Ni}^{2+}$	0,630 <sup>b</sup>	5,5	0,500-0,800	1,0	213
Alga marinha ( <i>Ulva</i> sp.).	$\text{Ni}^{2+}$	0,290 <sup>b</sup>	5,5	0,500-0,800	1,0	213
Alga marinha ( <i>Gracillaria</i> sp.).	$\text{Ni}^{2+}$	0,028 <sup>b</sup>	5,5	0,500-0,800	1,0	213

Cinza de casca de arroz	Ni <sup>2+</sup>	1,4x10 <sup>-3b</sup>	6,0	0,150	10	60
Cinza de bagaço de cana	Ni <sup>2+</sup>	0,111 <sup>b</sup>	6,0	<0,180-1,400	10	61
Celulose modificada com anidrido trimelítico	Ni <sup>2+</sup>	1,001 <sup>a</sup>	5,5	0,250	0,2	59
Bagaço de cana-de-açúcar <i>in natura</i>	Ni <sup>2+</sup>	0,089 <sup>a</sup>	5,75	0,500	0,2	c
Bagaço de cana-de-açúcar modificado com anidrido trimelítico	Ni <sup>2+</sup>	1,295 <sup>a</sup>	5,75	0,250	0,2	3
Bagaço de cana-de-açúcar modificado com anidrido ftálico	Ni <sup>2+</sup>	0.701 <sup>a</sup>	5,75	0,250	0,2	42
Bagaço de cana-de-açúcar modificado com anidridos ftálico e succínico	Ni <sup>2+</sup>	0,494 <sup>a</sup>	5,75	0,500	0,5	Este trabalho

<sup>a</sup> Resultados obtidos por meio dos dados de equilíbrio; <sup>b</sup> Obtido pelo modelo de Langmuir; <sup>c</sup> Resultados ainda não publicados pelo Grupo de Físico-Química Orgânica da Universidade Federal de Ouro Preto que foram gentilmente cedidos pela Francine Tatiane Rezende de Almeida.

Ao comparar estudos feitos no mesmo pH (5,75) e nos casos em que a matriz do material adsorvente é lignocelulósica tem-se que para a adsorção de cobalto, os bagaços modificados com anidrido trimelítico e succínico são os únicos que possuem maior capacidade adsortiva que o bagaço modificado com anidridos ftálico e succínico que por sua vez tem maior capacidade adsortiva que o bagaço modificado com anidrido ftálico e que o bagaço *in natura*, sendo assim, pode-se inferir que a modificação química aumenta a funcionalização da superfície dos materiais lignocelulósicos, as quais são responsáveis pela adsorção dos metais estudados. Ainda comparando estudos feitos em pH 5,75, para a adsorção de níquel, o potencial adsortivo do material deste estudo fica à frente apenas do bagaço de cana *in natura*. Já analisando estudos feitos em outros valores de pH percebe-se que a capacidade de adsorção da celulose modificada é mais expressiva, pois espera-se que a modificação química na celulose ocorra de maneira mais intensa, visto que os materiais lignocelulósicos possuem hemiceluloses e lignina interfaciando as fibrilas de celulose, o que impede ou limita a acessibilidade de reagentes mais volumosos como os anidridos utilizados nesse estudo, diminuindo o grau de funcionalização do material e, por conseguinte, diminuindo a sua capacidade de adsorção. Comparando a capacidade de adsorção do bagaço de cana modificado com um anidrido e o material deste trabalho modificado com dois anidridos, nota-se uma menor capacidade de adsorção do material deste trabalho que pode ser explicada devido ao fato já mencionado anteriormente de haver uma possível competição entre os anidridos durante as sínteses, ou haver inter cruzamento entre as cadeias, ou ainda, haver interações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio entre os anidridos tornando os grupos funcionais menos disponíveis para interagir com os adsorvatos. Comparando a capacidade deste material para  $Ni^{2+}$  com os materiais advindos de cinzas de bagaço, casca de arroz e de algas percebe-se que o material deste trabalho tem grande potencial adsortivo. Portanto, o material BSF13 possui grande potencial como adsorvente, logo sua aplicação ambiental é totalmente factível pelo fato de ser um material que pode ser reutilizado via dessorção e a matriz usada para seu preparo é um resíduo agroindustrial, o que diminui os custos de sua produção.

Vale ressaltar que para saber efetivamente se um adsorvente seria bom para um determinado processo cabe analisar outros parâmetros além da capacidade adsortiva, como custos para sua produção, se ele é capaz de ser dessorvido e reutilizado sem perda de suas propriedades, granulometria, visto que a adsorção é um fenômeno de superfície, dentre outros.

### 4.3.6 Caracterização das amostras de BFS13 carregadas com $\text{Co}^{+2}$ e $\text{Ni}^{+2}$

#### 4.3.6.1 Espectroscopia da região do infravermelho

Foram obtidos espectros de FTIR para o material BFS13 carregado com metais e após o processo de dessorção (Figura 61).

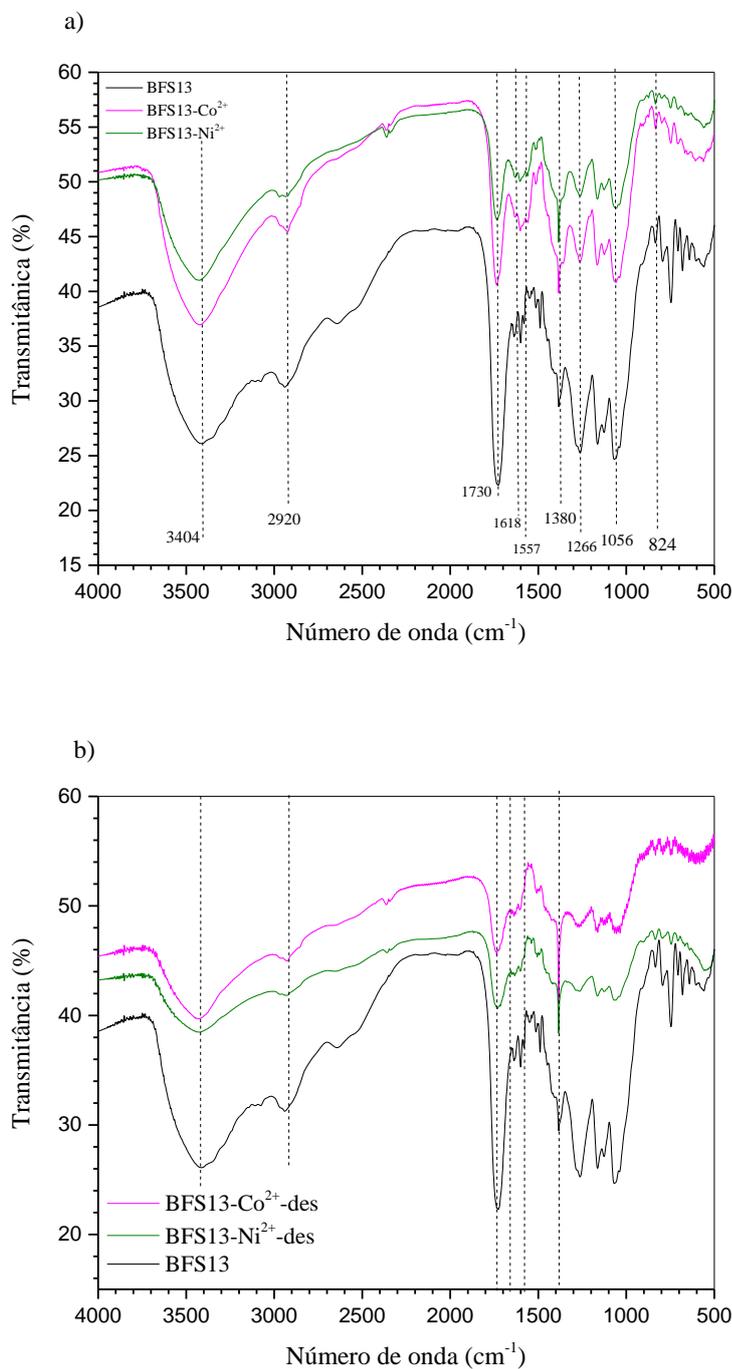


Figura 61: Espectro de infravermelho (FTIR) de BFS13 carregado com (a)  $\text{Co}^{2+}$  (deslocado verticalmente em +6,889) e  $\text{Ni}^{2+}$  e de BFS13 após dessorção de (b)  $\text{Co}^{2+}$  (deslocado verticalmente em -13,500) e  $\text{Ni}^{2+}$  (deslocado verticalmente em +9,791).

Na Figura 61a são apresentados os espectros de FTIR do material BFS13 e do BFS13 carregado com  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  (BFS13- $\text{Co}^{2+}$  e BFS13- $\text{Ni}^{2+}$ ). As bandas características do material BFS13 já foram detalhadamente discutidas na seção 4.1.4.3 e retomadas ao discutir este material carregado com corantes na seção 4.2.7.2, onde foram observadas diferenças mais significativas nos espectros dos materiais carregados e do material antes do carregamento. Para os materiais carregados com os metais, a diferença mais significativa notada foi a banda em  $1685\text{ cm}^{-1}$  é referente ao estiramento do grupo carbonila de ácido carboxílico que normalmente é sobreposta pela banda em  $1730\text{ cm}^{-1}$ , quando esse grupo encontra-se na forma protonada. Quando cátions metálicos foram adsorvidos em BFS13 ocorreu a divisão dessa banda e apareceram duas novas bandas em  $1618$  e  $1557\text{ cm}^{-1}$  que correspondem aos estiramentos simétrico e assimétrico dos grupos carboxilatos. Sendo assim, esta divisão da banda pode ser um indício de que os grupos carboxilatos estão envolvidos na adsorção. Observações semelhantes foram pontuadas nos espectros de FTIR de bagaço modificado com anidrido ftálico carregado com  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  obtidos por Ramos *et al.* (2016), de bagaço de cana modificado com anidrido trimelítico carregado com  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  obtidos por Ramos *et al.* (2015) e celulose modificada com anidrido trimelítico carregada com  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  obtidos por Teodoro *et al.* (2016).<sup>3, 42, 59, 210, 211</sup>. Na Figura 61b são apresentados os espectros de FTIR obtidos para BFS13 após a dessorção de  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  para as condições usadas no experimento n° 4 que proporcionou o material com maior capacidade de dessorção para ambos os metais (~95% para  $\text{Ni}^{2+}$  e ~83% para  $\text{Co}^{2+}$ ). Como a eficiência de dessorção foi próxima a 100%, praticamente a totalidade das funções ácidas encontram-se protonadas o que foi evidenciado pelo desaparecimento das bandas na região de  $1600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ , indicando que praticamente as funções ácidas encontram-se regeneradas (protonadas). A similitude das bandas encontradas nos materiais carregados com as do material BFS13 é um indício que a estrutura do adsorvente foi preservada após a dessorção, sendo este processo totalmente factível, o que já foi comprovado por meio dos resultados obtidos para os estudos adsorção-dessorção-re-adsorção.

#### **4.3.6.2 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX)**

A técnica de EDX foi utilizada para fazer um mapeamento da superfície do bagaço de cana modificado e carregado com com íons metálicos  $\text{Co}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$  (BFS13- $\text{Co}^{+2}$  e BFS13- $\text{Ni}^{+2}$ ). Por meio dessa técnica foi possível analisar a distribuição dos metais na superfície do adsorvente BFS13. As micrografias obtidas para BFS13- $\text{Co}^{+2}$  e BFS13- $\text{Ni}^{+2}$  são apresentadas na Figura 62.

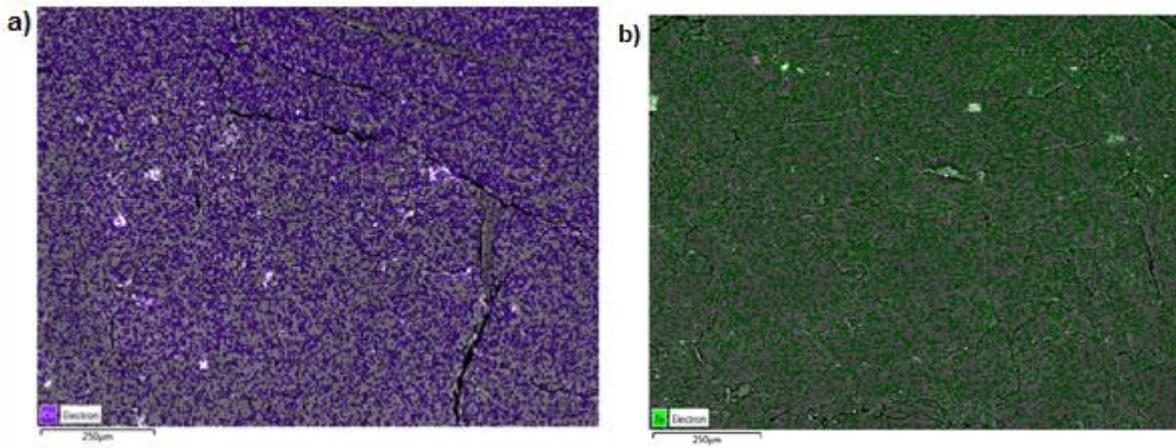


Figura 62: Micrografias obtidas por MEV-EDX de BFS13 contendo (a)  $\text{Co}^{2+}$  e (b)  $\text{Ni}^{2+}$  adsorvidos em uma magnitude de  $100\times$ .

A Figura 62 indica que as distribuições dos metais estudados ocorrem de forma homogênea ao longo da superfície do adsorvente BFS13, sendo os pontos coloridos onde se encontram os íons do adsorvato adsorvidos e as partes acinzentadas o adsorvente. Este resultado é concordante com os resultados encontrados nas modelagens das isotermas de adsorção que foram bem modeladas por Sips e sugerem uma cobertura mais homogênea dos adsorvatos na superfície do bagaço de cana modificado. Este resultado contrasta com os resultados obtidos por Ramos *et al.* (2015) e Ramos *et al.* (2016), que mapearam a superfície de bagaço de cana modificado com anidrido trimelítico e bagaço de cana modificado com anidrido ftálico, respectivamente, ambos carregados com  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  e  $\text{Cu}^{+2}$ .<sup>3, 42</sup> Isso sugere que a diferença de granulometria utilizada neste trabalho (32 mesh, 0,500 mm) e nos trabalhos de Ramos *et al.* (2015)<sup>3</sup> e (2016)<sup>42</sup>, que trabalharam com uma granulometria menor (60 mesh, 0,250 mm), pode provocar diferenças na modificação química e conseqüentemente na adsorção. Ao se trabalhar com menores granulometrias de bagaço de cana tende-se a ter uma maior proporção de medula, possivelmente mais susceptível a uma maior modificação química, o que pode ter contribuído para que a adsorção acontecesse preferencialmente em algumas regiões que em outras.

Para as amostras de BFS13 carregadas com metais foi feita uma varredura na linha a  $45^\circ$  com o intuito de se observar como a quantidade de íons metálicos variou neste percurso, de forma que a variação na linha neste ângulo pudesse ser representativa da amostra como um todo. A Figura 63a e b ilustra amostras de BFS13 carregadas com  $\text{Co}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$ , respectivamente, com aumento de 100 vezes e com suas respectivas linhas traçadas a  $45^\circ$  em relação ao eixo x e ao seu lado direito a variação do metal em contagens por segundo (cps) ao longo da linha ( $\mu\text{m}$ ). As intensidades dos sinais são proporcionais à quantidade do elemento mapeado. Entretanto, a intensidade do sinal depende do número atômico do elemento, logo a comparação direta de

dados de dois elementos químicos distintos é inviável, pois o mapeamento pode dar sinais com intensidades semelhantes e as quantidades dos elementos serem muito distintas. No caso dos elementos Co ( $Z = 27$ ) e Ni ( $Z = 28$ ) que possuem números atômicos próximos é razoável fazer esta equiparação. Percebe-se que a variação de ambos os metais ao longo da amostra segue um padrão razoavelmente semelhante, ou seja, a distribuição de  $\text{Co}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$  ocorre em quantidades equiparáveis na superfície do bagaço modificado. Para o  $\text{Co}^{+2}$  tem-se cps variando de 50 a 180 e para  $\text{Ni}^{+2}$  de 55 a 125. Esta maior contagem para o  $\text{Co}^{+2}$  é resultado da maior capacidade de adsorção apresentada pelo  $\text{Co}^{+2}$  em relação ao  $\text{Ni}^{+2}$ , logo, espera-se que na superfície do bagaço tenha-se uma maior quantidade deste metal. Os picos descententes coincidem com os interstícios das pastilhas (rachaduras), o que justifica a baixa contagem. Essa varredura é feita quando é solicitado ao equipamento mapear por determinado elemento químico. Sendo assim, no caso de metais buscou-se por Co e Ni e no caso dos corantes o elemento químico usado para mapeá-los na superfície do BFS13 foi o nitrogênio, que está presente em ambos os corantes, e, portanto, como não existe outro heteroátomo que possa diferenciar a AO da ST, essa análise não foi realizada.

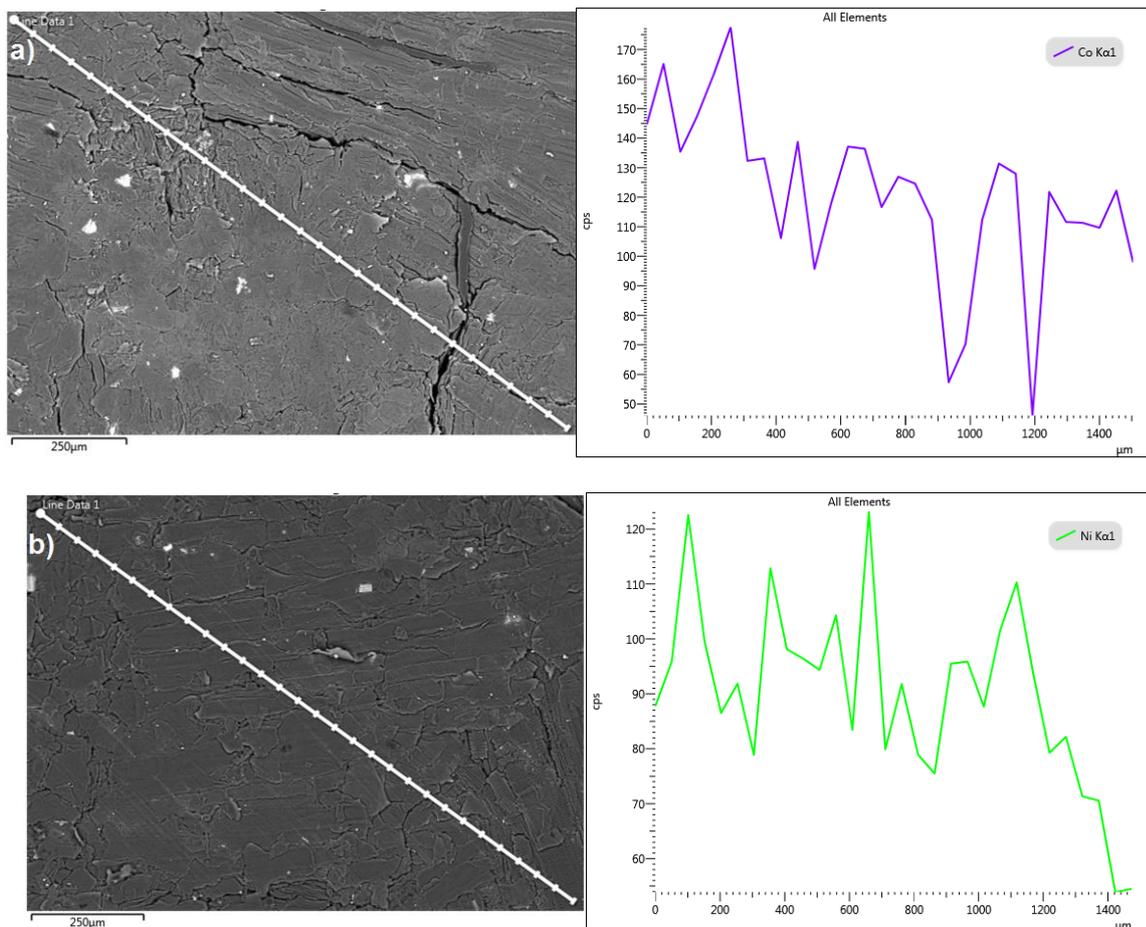


Figura 63: Micrografias de MEV do BFS13 carregado com (a)  $\text{Co}^{+2}$  e (b)  $\text{Ni}^{+2}$  com aumento de 100 vezes com varredura na linha a  $45^\circ$  do eixo  $x$  e contagens por segundo ao longo da linha.

#### 4.3.7 Conclusões parciais – PARTE III: Adsorção de metais em BFS13

O bagaço de cana modificado com os anidridos ftálico e succínico (BFS13) foi eficiente na remoção por adsorção de  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  de solução aquosa sinteticamente contaminada. Os estudos de adsorção revelaram que o pH de maior adsorção para ambos os metais foi o 5,75. A cinética de adsorção dos metais em BFS13 foi melhor modelada pelo modelo de PSO e os tempos de equilíbrio encontrados foram de 180 e 120 min para  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ , respectivamente. Os modelamentos de Boyd e difusão intrapartícula mostraram que a difusão intrafilme é a etapa que controla a velocidade do processo de adsorção de  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  em BFS13. O modelo que melhor se ajustou as isotermas obtidas para a adsorção de ambos os metais em BFS13 foi o de Sips. Como este modelo é um híbrido, derivado dos modelos de Langmuir e Freundlich, ou seja, o mesmo se reduz a equação da isoterma de Langmuir quando  $n = 1$ , e os valores encontrados foram  $n_{\text{Co}^{+2}} = 0,909 \pm 0,045$  e  $n_{\text{Ni}^{+2}} = 0,973 \pm 0,022$ , ou seja, valores próximos à unidade, o que, aliado aos valores de  $NC$  encontrados, sugere uma cobertura em monocamada dos metais na superfície do bagaço de cana modificado. As capacidades de adsorção obtidas

experimentalmente foram  $q_{e,Co+2} = 0,534 \pm 0,004$  mmol/g e  $q_{e,Ni+2} = 0,494 \pm 0,006$  mmol/g. Os valores de  $\beta$  obtidos na modelagem R-P foram iguais a 1 e reforçaram a ideia dos sistemas estudados poderem ser explicados pelos pressupostos de Langmuir. O modelo D-R foi o que melhor estimou as capacidades de adsorção para ambos os metais e permitiu obter os valores para a energia média de adsorção em ambos os sistemas:  $E_{Co+2} = 3,67$  kJ/mol e  $E_{Ni+2} = 4,17$  kJ/mol, valores estes que sugerem uma interação entre os sítios adsorventes e os metais do tipo fisiossorção. Os estudos de dessorção de metais foram feitos com ácido nítrico como agente de dessorção e ambos os estudos de dessorção e re-adsorção foram otimizados por meio de um planejamento fatorial  $2^2$ . A otimização das melhores condições de dessorção,  $E_{des}$ , e re-adsorção,  $E_{re-ad}$ , foi realizada usando o programa Statística versão 12 ao gerar o perfil de desejabilidade maximizando ambas variáveis resposta, a qual compreendeu às condições do ensaio n° 4 ( $C_{HNO_3} = 1,0$  mol/L e  $t = 45$  min). Porém, concluiu-se que a variação nas condições dos estudos de dessorção afetou a  $E_{des}$ , porém não afetou significativamente a  $E_{re-ad}$ , para ambos os metais, sugerindo que a condição do ponto central ( $C_{HNO_3} = 0,0505$  mol/L e  $t = 5$  min), que é uma condição considerada branda poderia ser utilizada sem perdas significativas na capacidade adsortiva do material. Os estudos de calorimetria revelaram que a variação da entalpia padrão de adsorção para os metais foi  $\Delta_{ads}H^\circ_{(Ni+2)} = 7,79 \pm 0,11$  kJ/mol e  $\Delta_{ads}H^\circ_{(Co+2)} = 8,43 \pm 0,14$  kJ/mol, o que indicou que a adsorção dos corantes é um processo endotérmico e que ocorre fisiossorção entre metais e os sítios de adsorção de BFS13, sendo o mecanismo de troca iônica o mais provável. Os cálculos de  $\Delta_{ads}G^\circ$  e  $\Delta_{ads}S^\circ$  revelaram que os metais concentraram-se preferencialmente na superfície do BFS13 na condição padrão e que este processo foi governado por mecanismos entrópicos.

## 5 CONCLUSÕES FINAIS

Concluiu-se que o bagaço de cana-de-açúcar foi modificado com sucesso com dois tipos de anidridos de ácido carboxílico cíclicos, o que possibilitou a inserção de funções ácidas na superfície do bagaço, as foram responsáveis pelo grande incremento da capacidade de adsorção observado para os corantes catiônicos auramina-O e safranina-T e os cátions metálicos  $\text{Co}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$ . O planejamento fatorial completo  $2^3$  mostrou ser uma técnica estatística útil que possibilitou a avaliação das condições da síntese do bagaço modificado com redução no número de experimentos a serem realizados. O bagaço modificado e o bagaço de cana *in natura* foram caracterizados por técnicas espectroscópicas e físico-químicas que permitiram afirmar que a modificação foi bem sucedida, sendo a técnica de RMN de  $^{13}\text{C}$  responsável pela quantificação de cada anidrido inserido na matriz por unidade de celobiose. O pH de maior capacidade adsortiva foi 7,0 para auramina-O e safranina-T e 5,75 para  $\text{Co}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$ . A cinética de adsorção de ambos os corantes foi melhor modelada pelo modelo de Elovich e os metais pelo modelo cinético de PSO. O modelo de Langmuir se ajustou bem para a adsorção dos corantes e metais, porém como a superfície do bagaço é heterogênea, alguns pressupostos deste modelo não puderam ser aplicados aos sistemas estudados. As medidas de calorimetria de titulação isotérmica, neste sentido foram de grande valia, pois não só permitiram fazer uma análise da termodinâmica do processo de adsorção (os valores de  $\Delta_{\text{ads}}H^\circ$  indicaram que a adsorção de metais e corantes foi um processo endo- e exotérmico, respectivamente, e os valores de  $\Delta_{\text{ads}}G^\circ$  mostraram que os metais e corantes tenderam a se concentrar na superfície do BFS13 na condição padrão e, também discutir como a natureza do adsorvato implicou em diferenças substanciais nas energias envolvidas durante este processo. Além disso, permitiram avaliar que apesar de uma equação matemática se ajustar aos dados obtidos experimentalmente, os pressupostos de um modelo podem não se encaixar no sistema estudado, o que hoje é um grande desafio: obter um modelo para cada caso em particular. As capacidades máximas de adsorção em mmol/g obtidas experimentalmente para o BFS13 foram  $q_{e, \text{AO}} = 1,37 \pm 0,01$ ,  $q_{e, \text{ST}} = 0,93 \pm 0,00$ ,  $q_{e, \text{Co}^{2+}} = 0,53 \pm 0,00$  e  $q_{e, \text{Ni}^{2+}} = 0,49 \pm 0,01$  e para o BC  $q_{e, \text{AO}} = 0,10 \pm 0,00$  e  $q_{e, \text{ST}} = 0,07 \pm 0,00$ . Os resultados para os estudos de dessorção mostraram que é possível tratar o bagaço modificado carregado com metais e corantes com solução ácida sem afetar a estrutura do material e os estudos de re-adsorção revelaram que há incremento da capacidade adsortiva do material após um ciclo de adsorção-dessorção-re-adsorção, principalmente no caso dos sistemas envolvendo corantes e BFS13.

## 6 ETAPAS FUTURAS

Para aumentar a complexidade dos estudos realizados e aproximar os estudos modelo ainda mais de uma situação real, ou seja, um efluente onde os contaminantes não encontram-se isolados, os trabalhos subsequentes pretendem investigar a adsorção bicomponente entre os corantes auramina-O e safranina-T e entre os metais  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ . Os dados brutos dos estudos bicomponente já foram obtidos, mas por se tratarem de modelagens matemáticas mais complexas, estas não ficaram prontas a tempo de serem apresentadas neste trabalho. As caracterizações por FTIR e MEV das amostras carregadas em sistemas bicomponente também já foram obtidas. Pretende-se também investigar a adsorção mono- e bicomponente em coluna de leito fixo e, possivelmente estudos onde este material seja aplicado a um efluente real.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. da Silva, A.G.M.; Rodrigues, T.S.; Gurgel, L.V.A.; de Assis, P.A.; Gil, L.F.; Robles-Dutenhefner, P.A. "A new use for modified sugarcane bagasse containing adsorbed Co<sup>2+</sup> and Cr<sup>3+</sup>: Catalytic oxidation of terpenes". *Industrial Crops and Products*. 50, 288-296, **2013**.
2. 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*. 65, 521-534, **2015**.
3. do Carmo Ramos, S.N.; Xavier, A.L.P.; Teodoro, F.S.; Elias, M.M.C.; Gonçalves, F.J.; Gil, L.F.; de Freitas, R.P.; Gurgel, L.V.A. "Modeling mono-and multi-component adsorption of cobalt (II), copper (II), and nickel (II) metal ions from aqueous solution onto a new carboxylated sugarcane bagasse. Part I: Batch adsorption study". *Industrial Crops and Products*. 74, 357-371, **2015**.
4. Philippini, R.R. Variedades híbridas de bagaço de cana-de-açúcar: caracterização química e hidrólise enzimática em condições de pré-tratamento diferenciadas. 2012. p. Tese de - Universidade de São Paulo.
5. GERON, L.J.V.; MIGUEL, G.Z.; AGOSTINHO, A. "Composição química, valor de pH e temperatura do bagaço de cana-de-açúcar in natura e hidrolisado com cal (CaO) conservados em mini silos". *Revista de Ciências Agro-Ambientais, Alta Floresta*. 8(1), 57-68, **2010**.
6. Gurgel, L.V.A.; de Freitas, R.P.; Gil, L.F. "Adsorption of Cu (II), Cd (II), and Pb (II) from aqueous single metal solutions by sugarcane bagasse and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with succinic anhydride". *Carbohydrate Polymers*. 74(4), 922-929, **2008**.
7. Júnior, O.K.; Gurgel, L.V.A.; de Freitas, R.P.; Gil, L.F. "Adsorption of Cu (II), Cd (II), and Pb (II) from aqueous single metal solutions by mercerized cellulose and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with EDTA dianhydride (EDTAD)". *Carbohydrate Polymers*. 77(3), 643-650, **2009**.
8. Gupta, V. "Application of low-cost adsorbents for dye removal—A review". *Journal of environmental management*. 90(8), 2313-2342, **2009**.
9. O'Connell, D.W.; Birkinshaw, C.; O'Dwyer, T.F. "Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review". *Bioresource Technology*. 99(15), 6709-6724, **2008**.

10. Teodoro, F.S. Adsorção de metais e corantes em celulose modificada com anidrido trimelítico. . 2015. 91 p. Tese de Mestrado, Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental - Universidade federal de Ouro Preto.
11. Li, X.; Liu, S.; Na, Z.; Lu, D.; Liu, Z. "Adsorption, concentration, and recovery of aqueous heavy metal ions with the root powder of *Eichhornia crassipes*". *Ecological engineering*. 60, 160-166, **2013**.
12. Kunz, A.; Peralta-Zamora, P.; de Moraes, S.G.; Durán, N. "Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis". *Química nova*. 25(1), 78-82, **2002**.
13. Karnitz, O.; Gurgel, L.V.A.; De Melo, J.C.P.; Botaro, V.R.; Melo, T.M.S.; de Freitas Gil, R.P.; Gil, L.F. "Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse". *Bioresource Technology*. 98(6), 1291-1297, **2007**.
14. Allen, S.; McKay, G.; Porter, J. "Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems". *Journal of colloid and interface science*. 280(2), 322-333, **2004**.
15. Bastos, V.D. "Biorrefinarias, biocombustíveis e química renovável: revolução tecnológica e financiamento". *Revista do BNDES, Rio de Janeiro*. (38), 85-138, **2012**.
16. Folder: O Conceito de biorrefinaria. Disponível em:<<https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/908142/biorrefinarias>>. 10/04/2016.
17. King, D.; Inderwildi, O.; Williams, A.; Hagan, A. *The future of industrial biorefineries*. 2010. World Economic Forum Geneva.
18. VAZ JUNIOR, S. "Estratégias para o uso de biomassa em química renovável". *Embrapa Agroenergia-Documentos (INFOTECA-E)*. **2013**.
19. Vaz Júnior, S.; Damaso, M.C.S. "Conclusões do simpósio e perspectivas para as biorrefinarias do Brasil. Biorrefinarias: cenários e perspectivas.". *Embrapa Agroenergia-Documentos (INFOTECA-E)*. 169-175, **2011**.
20. Favaro, S.; Miranda, C. "Aproveitamento de espécies nativas e seus coprodutos no contexto de biorrefinaria". *Embrapa Agroenergia-Documentos (INFOTECA-E)*. **2013**.
21. Gurgel, L.V.A. Hidrólise ácida de bagaço de cana-de-açúcar: Estudo cinético de sacarificação de celulose para produção de etanol. 2011. 314 p. Tese de Doutorado, Doutorado em Ciências - Universidade de São Paulo.
22. Santos, M. "Elaboração da Technology Roadmap para Biorrefinaria de Produtos da Lignina no Brasil". *Rio de Janeiro: UFRJ/EQ*. **2011**.

23. Eichler, P.; Santos, F.; Toledo, M.; Zerbin, P.; Schmitz, G.; Alves, C.; Ries, L.; Gomes, F. "Produção do biometanol via gaseificação de biomassa lignocelulósica". *Química Nova*. 38, 828-835, **2015**.
24. BARRETO, E.J.F.; Rendeiros, G.; Nogueira, M. "Combustão e gasificação de biomassa sólida: soluções energéticas para a Amazônia". *LPT, MME*. **2008**.
25. D'ALMEIDA, M. "Composição química dos materiais lignocelulósicos". *Celulose e Papel*. 2, 45-106, **1988**.
26. Shleser, R. 1994. Ethanol Production in Hawaii: Processes, Feedstocks, and Current Economic Feasibility of Fuel Grade Ethanol Production in Hawaii: Final Report. ed., ed. Vol.: Hawaii State Department of Business, Economic Development & Tourism, Energy Division. p.
27. de Moraes Rocha, G.J.; Nascimento, V.M.; Goncalves, A.R.; Silva, V.F.N.; Martín, C. "Influence of mixed sugarcane bagasse samples evaluated by elemental and physical-chemical composition". *Industrial Crops and Products*. 64, 52-58, **2015**.
28. Klemm, D.; Philipp, B.; Heinze, T.; Heinze, U.; Wagenknecht, W. *Comprehensive Cellulose Chemistry, Vol. 1. Fundamentals and analytical methods*. 1998, p.
29. Klemm, D.; Heublein, B.; Fink, H.P.; Bohn, A. "Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material". *Angewandte Chemie International Edition*. 44(22), 3358-3393, **2005**.
30. Demirbas, A. "Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review". *Journal of hazardous materials*. 157(2), 220-229, **2008**.
31. Spiridon, I.; Popa, V.I. "Hemicelluloses: major sources, properties and applications". *Monomers, polymers and composites from renewable resources*. 1, 289, **2008**.
32. Fernandes, D. "Estudo da Estabilidade Térmica de Blendas de Poli (álcool vinílico)/lignina Modificada". *Maringá, Abril de*. **2005**.
33. Carrott, P.; Carrott, M.R. "Lignin—from natural adsorbent to activated carbon: a review". *Bioresource technology*. 98(12), 2301-2312, **2007**.
34. Nimz, H. "Beech lignin—proposal of a constitutional scheme". *Angewandte Chemie International Edition in English*. 13(5), 313-321, **1974**.
35. Fengel, D.; Wegener, G. 1983. *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. ed., ed. Vol.: Walter de Gruyter. p.
36. Moore, P.H.; Botha, F.C. 2013. *Sugarcane: Physiology, Biochemistry and Functional Biology*. ed., ed. Vol.: John Wiley & Sons. p.
37. Oliveira, T.; Rocha Júnior, V.; Reis, S.; Aguiar, E.; Souza, A.; Silva, G.; Dutra, E.; Silva, C.; Abreu, C.; Bonalti, F. "Composição química do bagaço de cana-de-açúcar

- amonizado com diferentes doses de uréia e soja grão". *Archivos de zootecnia*. 60(231), 625-635, **2011**.
38. Teixeira, F.A. "Bagaço de cana-de-açúcar na alimentação de bovinos (Sugarcane pulp". *REDVET. Revista eletrônica de Veterinaria*. 1695, 7504, **2007**.
  39. Gusmão, K.A.G. "Estudo de adsorção em solução aquosa de dois corantes catiônicos e de uma eteramina usando bagaços de cana modificados quimicamente". **2011**.
  40. Zhang, Z.; Moghaddam, L.; O'Hara, I.M.; Doherty, W.O. "Congo Red adsorption by ball-milled sugarcane bagasse". *Chemical Engineering Journal*. 178, 122-128, **2011**.
  41. Dos Santos, V.C.; De Souza, J.V.; Tarley, C.R.; Caetano, J.; Dragunski, D.C. "Copper ions adsorption from aqueous medium using the biosorbent sugarcane bagasse in natura and chemically modified". *Water, Air, & Soil Pollution*. 216(1-4), 351-359, **2011**.
  42. do Carmo Ramos, S.N.; Xavier, A.L.P.; Teodoro, F.S.; Gil, L.F.; Gurgel, L.V.A. "Removal of cobalt (II), copper (II), and nickel (II) ions from aqueous solutions using phthalate-functionalized sugarcane bagasse: mono-and multicomponent adsorption in batch mode". *Industrial Crops and Products*. 79, 116-130, **2016**.
  43. Yu, J.-X.; Wang, L.-Y.; Chi, R.-A.; Zhang, Y.-F.; Xu, Z.-G.; Guo, J. "Competitive adsorption of Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> on magnetic modified sugarcane bagasse prepared by two simple steps". *Applied Surface Science*. 268, 163-170, **2013**.
  44. Khoramzadeh, E.; Nasernejad, B.; Halladj, R. "Mercury biosorption from aqueous solutions by sugarcane bagasse". *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 44(2), 266-269, **2013**.
  45. Pereira, F.V.; Gurgel, L.V.A.; Gil, L.F. "Removal of Zn<sup>2+</sup> from aqueous single metal solutions and electroplating wastewater with wood sawdust and sugarcane bagasse modified with EDTA dianhydride (EDTAD)". *Journal of Hazardous Materials*. 176(1), 856-863, **2010**.
  46. Gusmão, K.A.G.; Gurgel, L.V.A.; Melo, T.M.S.; Gil, L.F. "Adsorption studies of methylene blue and gentian violet on sugarcane bagasse modified with EDTA dianhydride (EDTAD) in aqueous solutions: kinetic and equilibrium aspects". *Journal of environmental management*. 118, 135-143, **2013**.
  47. Gusmão, K.A.G.; Gurgel, L.V.A.; Melo, T.M.S.; Gil, L.F. "Application of succinylated sugarcane bagasse as adsorbent to remove methylene blue and gentian violet from aqueous solutions—kinetic and equilibrium studies". *Dyes and Pigments*. 92(3), 967-974, **2012**.
  48. Saad, S.; Isa, K.M.; Bahari, R. "Chemically modified sugarcane bagasse as a potentially low-cost biosorbent for dye removal". *Desalination*. 264(1), 123-128, **2010**.

49. Xing, Y.; Liu, D.; Zhang, L.-P. "Enhanced adsorption of Methylene Blue by EDTAD-modified sugarcane bagasse and photocatalytic regeneration of the adsorbent". *Desalination*. 259(1), 187-191, **2010**.
50. Zhang, Z.; O'Hara, I.M.; Kent, G.A.; Doherty, W.O. "Comparative study on adsorption of two cationic dyes by milled sugarcane bagasse". *Industrial Crops and Products*. 42, 41-49, **2013**.
51. de Almeida, F.T.R.; Ferreira, B.C.S.; Moreira, A.L.d.S.L.; de Freitas, R.P.; Gil, L.F.; Gurgel, L.V.A. "Application of a new bifunctionalized chitosan derivative with zwitterionic characteristics for the adsorption of Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, and oxyanions of Cr<sup>6+</sup> from aqueous solutions: Kinetic and equilibrium aspects". *Journal of colloid and interface science*. 466, 297-309, **2016**.
52. Vaca-Garcia, C.; Borredon, M.; Gaseta, A. "Determination of the degree of substitution (DS) of mixed cellulose esters by elemental analysis". *Cellulose*. 8(3), 225-231, **2001**.
53. Vaca-Garcia, C.; Thiebaud, S.; Borredon, M.; Gozzelino, G. "Cellulose esterification with fatty acids and acetic anhydride in lithium chloride/N, N-dimethylacetamide medium". *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 75(2), 315-319, **1998**.
54. Duffus, J.H. "" Heavy metals" a meaningless term?(IUPAC Technical Report)". *Pure and applied chemistry*. 74(5), 793-807, **2002**.
55. Barakat, M. "New trends in removing heavy metals from industrial wastewater". *Arabian Journal of Chemistry*. 4(4), 361-377, **2011**.
56. Ngah, W.W.; Hanafiah, M.A.K.M. "Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review". *Bioresource technology*. 99(10), 3935-3948, **2008**.
57. Fu, F.; Wang, Q. "Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review". *Journal of environmental management*. 92(3), 407-418, **2011**.
58. Mirzabe, G.H.; Keshtkar, A.R. "Application of response surface methodology for thorium adsorption on PVA/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/APTES nanohybrid adsorbent". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 26, 277-285, **2015**.
59. Teodoro, F.S.; do Carmo Ramos, S.N.; Elias, M.M.C.; Mageste, A.B.; Ferreira, G.M.D.; da Silva, L.H.M.; Gil, L.F.; Gurgel, L.V.A. "Synthesis and application of a new carboxylated cellulose derivative. Part I: Removal of Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> from monocomponent spiked aqueous solution". *Journal of Colloid and Interface Science*. 483, 185-200, **2016**.

60. Srivastava, V.C.; Mall, I.D.; Mishra, I.M. "Competitive adsorption of cadmium (II) and nickel (II) metal ions from aqueous solution onto rice husk ash". *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 48(1), 370-379, **2009**.
61. Srivastava, V.C.; Mall, I.D.; Mishra, I.M. "Equilibrium modelling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash". *Chemical Engineering Journal*. 117(1), 79-91, **2006**.
62. Vijayaraghavan, K.; Padmesh, T.; 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*. 133(1), 304-308, **2006**.
63. Caramalău, C.; Bulgariu, L.; Macoveanu, M. "Cobalt (II) removal from aqueous solutions by adsorption on modified peat moss". *Chemical Bulletin of "POLITEHNICA" University of Timisoara*. 54(68), 13-17, **2009**.
64. Patnaik, P. 2003. Handbook of inorganic chemicals. ed., ed. Vol. 28. McGraw-Hill New York. p.
65. Barańkiewicz, D.; Siepak, J. "Chromium, nickel and cobalt in environmental samples and existing legal norms". *Polish Journal of Environmental Studies*. 8(4), 201-208, **1999**.
66. Conama, R. "357, de 17 de Março de 2005". *Conselho Nacional do Meio Ambiente- CONAMA*. 357, **2005**.
67. Resolução CONAMA n°430, de 13 de maio de 2011. Disponível em:<<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. 26/12.
68. PORTARIA N° 2.914, DE 12 DE DEZEMBRO DE 2011. Disponível em:<[http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914\\_12\\_12\\_2011.html](http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html)>. 26/12.
69. Guaratini, C.C.; Zanoni, M.V.B. "Corantes têxteis". *Química nova*. 23(1), 71-78, **2000**.
70. Catanho, M.; Malpass, G.R.P.; Motheo, A.d.J. "Evaluation of electrochemical and photoelectrochemical methods for the degradation of three textile dyes". *Química Nova*. 29(5), 983-989, **2006**.
71. ANDRADE, F.V.d.; LOPES, É.N. "ESTUDO DE ESTABILIDADE DO CORANTE ÍNDIGO CARMIM EM CONDIÇÕES DE DEGRADAÇÃO FORÇADA". *Revista Brasileira de Ciências da Vida*. 3(2), **2016**.
72. Martelli, A.; Campart, G.B.; Canonero, R.; Carrozzino, R.; Mattioli, F.; Robbiano, L.; Cavanna, M. "Evaluation of auramine genotoxicity in primary rat and human hepatocytes and in the intact rat". *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*. 414(1), 37-47, **1998**.

73. Ferreira, A.U.d.C. Estudo das interações entre o corante catiônico auramina O e partículas de argila em suspensão aquosa. p. Tese de - Universidade de São Paulo.
74. Gaikwad, R.W.; Kinldy, S.A.M. "Studies on auramine dye adsorption on psidium guava leaves". *Korean Journal of Chemical Engineering*. 26(1), 102-107, **2009**.
75. Auramine and Auramine Production IARC MONOGRAPHS – 100F. Disponível em:<<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol100F/mono100F-12.pdf> >. 03/05/2016.
76. Herrero, R.; Moncelli, M.R.; Becucci, L.; Guidelli, R. "Adsorption and reduction kinetics of safranin T in self-assembled phospholipid monolayers deposited on mercury". *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 425(1), 87-95, **1997**.
77. Mondal, S.; Doloi, B.; Ghosh, S. "Spectroscopic studies of interaction of safranin T with ionic surfactants". *Fluid Phase Equilibria*. 360, 180-187, **2013**.
78. Khatua, P.K.; Ghosh, S.K.; Bera, S.C.; Bhattacharya, S.C. "Triplet state interaction of Safranin T with inorganic cations in different solvents". *Journal of molecular structure*. 737(1), 43-48, **2005**.
79. Kaur, S.; Rani, S.; Mahajan, R.; Asif, M.; Gupta, V.K. "Synthesis and adsorption properties of mesoporous material for the removal of dye safranin: kinetics, equilibrium, and thermodynamics". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 22, 19-27, **2015**.
80. Mall, I.D.; Srivastava, V.C.; Agarwal, N.K. "Adsorptive removal of Auramine-O: Kinetic and equilibrium study". *Journal of Hazardous materials*. 143(1), 386-395, **2007**.
81. Asfaram, A.; Ghaedi, M.; Agarwal, S.; Tyagi, I.; Gupta, V.K. "Removal of basic dye Auramine-O by ZnS: Cu nanoparticles loaded on activated carbon: optimization of parameters using response surface methodology with central composite design". *RSC Advances*. 5(24), 18438-18450, **2015**.
82. Khan, T.A.; Nazir, M.; Khan, E.A.; Riaz, U. "Multiwalled carbon nanotube–polyurethane (MWCNT/PU) composite adsorbent for safranin T and Pb (II) removal from aqueous solution: Batch and fixed-bed studies". *Journal of Molecular Liquids*. 212, 467-479, **2015**.
83. Gupta, V.K.; Mittal, A.; Jain, R.; Mathur, M.; Sikarwar, S. "Adsorption of Safranin-T from wastewater using waste materials—activated carbon and activated rice husks". *Journal of Colloid and Interface Science*. 303(1), 80-86, **2006**.

84. Regulamento Técnico Mercosul Sobre Etiquetagem de Produtos Têxteis – Resolução Conmetro/MDIC nº 02, de 06 de Maio de 2008. Disponível em:<<http://www.inmetro.gov.br/legislacao/resc/pdf/RESC000213.pdf> >. 03/05/2016.
85. Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil. Disponível em:<[http://feam.br/images/stories/producao\\_sustentavel/GUIAS\\_TECNICOS\\_AMBIENTAIS/guia\\_textil.pdf](http://feam.br/images/stories/producao_sustentavel/GUIAS_TECNICOS_AMBIENTAIS/guia_textil.pdf) >. 03/05/2016.
86. Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil Série P+L. Disponível em:<[http://www.sinditextilsp.org.br/guia\\_p%2Bl.pdf.pdf](http://www.sinditextilsp.org.br/guia_p%2Bl.pdf.pdf) >.
87. Alcântara, M.; Daltin, D. "A química do processamento têxtil". *Química nova*. 19(3), 320-330, **1996**.
88. Leão, M.; Carneiro, E.; SCHWABE, W.K.; Ribeiro, E.; TORQUETTI, C.; Soares, A.; NETO, F. "Controle ambiental na indústria têxtil: acabamento de malhas". *Belo Horizonte: Projeto Minas Ambiente*. **2002**.
89. Kunz, A.; Mansilla, H.F. *J. Baeza, J.; Duran, N. in Proc. 5th Braz. Symp. on the Chem. Lignins Wood Compon.* 1997.
90. Peralta-Zamora, P.; Kunz, A.; de Moraes, S.G.; Pelegrini, R.; de Campos Moleiro, P.; Reyes, J.; Duran, N. "Degradation of reactive dyes I. A comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical processes". *Chemosphere*. 38(4), 835-852, **1999**.
91. Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A. "Photochemical processes for water treatment". *Chemical reviews*. 93(2), 671-698, **1993**.
92. Linsebigler, A.L.; Lu, G.; Yates Jr, J.T. "Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms, and selected results". *Chemical reviews*. 95(3), 735-758, **1995**.
93. Hoffmann, M.R.; Martin, S.T.; Choi, W.; Bahnemann, D.W. "Environmental applications of semiconductor photocatalysis". *Chemical reviews*. 95(1), 69-96, **1995**.
94. Gomes, A.C.; Porter, J.J. "The rejection of anionic dyes and salt from water solutions using a polypropylene microfilter". *Desalination*. (128), **2010**.
95. Reife, A.; Freeman, H.S. "Pollution Prevention in the Production of Dyes and Pigments". *Textile Chemist & Colorist & American Dyestuff Reporter*. 32(1), **2000**.
96. Sójka-Ledakowicz, J.; Koprowski, T.; Machnowski, W.; Knudsen, H.H. "Membrane filtration of textile dyehouse wastewater for technological water reuse". *Desalination*. 119(1), 1-9, **1998**.
97. Diaper, C.; Correia, V.; Judd, S. "The use of membranes for the recycling of water and chemicals from dyehouse effluents: an economic assessment". *Journal of the Society of Dyers and Colourists*. 112(10), 273-281, **1996**.

98. Lin, S.H.; Peng, C.F. "Continuous treatment of textile wastewater by combined coagulation, electrochemical oxidation and activated sludge". *Water research*. 30(3), 587-592, **1996**.
99. Vandevivere, P.C.; Bianchi, R.; Verstraete, W. "Review: Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies". *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 72(4), 289-302, **1998**.
100. Adak, A.; Bandyopadhyay, M.; Pal, A. "Removal of crystal violet dye from wastewater by surfactant-modified alumina". *Separation and Purification Technology*. 44(2), 139-144, **2005**.
101. Adak, A.; Bandyopadhyay, M.; Pal, A. "Fixed bed column study for the removal of crystal violet (CI Basic Violet 3) dye from aquatic environment by surfactant-modified alumina". *Dyes and pigments*. 69(3), 245-251, **2006**.
102. McKay, G.; Alexander, F. "Kinetics of the removal of basic dye from effluent using silica. Part 2: Fluidised bed experiments". *Chemical Engineer*. **1977**.
103. Allingham, M.M.; Cullen, J.; Giles, C.; Jain, S.; Woods, J. "Adsorption at inorganic surfaces. II. Adsorption of dyes and related compounds by silica". *Journal of Applied Chemistry*. 8(2), 108-116, **1958**.
104. Alpat, S.K.; Özbayrak, Ö.; Alpat, Ş.; Akçay, H. "The adsorption kinetics and removal of cationic dye, Toluidine Blue O, from aqueous solution with Turkish zeolite". *Journal of hazardous materials*. 151(1), 213-220, **2008**.
105. Armagan, B.; Ozdemir, O.; Turan, M.; Çelik, M.S. "Adsorption of negatively charged azo dyes onto surfactant-modified sepiolite". *Journal of Environmental Engineering*. 129(8), 709-715, **2003**.
106. Handreck, G.P.; Smith, T.D. "Adsorption of methylene blue from aqueous solutions by ZSM-5-type zeolites and related silica polymorphs". *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. 84(11), 4191-4201, **1988**.
107. Meshko, V.; Markovska, L.; Mincheva, M.; Rodrigues, A. "Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite". *Water research*. 35(14), 3357-3366, **2001**.
108. Nur, H.; Manan, A.F.N.A.; Wei, L.K.; Muhid, M.N.M.; Hamdan, H. "Simultaneous adsorption of a mixture of paraquat and dye by NaY zeolite covered with alkylsilane". *Journal of Hazardous Materials*. 117(1), 35-40, **2005**.

109. Ozdemir, O.; Armagan, B.; Turan, M.; Celik, M.S. "Comparison of the adsorption characteristics of azo-reactive dyes on mezoporous minerals". *Dyes and Pigments*. 62(1), 49-60, **2004**.
110. Wang, S.; Li, H.; Xie, S.; Liu, S.; Xu, L. "Physical and chemical regeneration of zeolitic adsorbents for dye removal in wastewater treatment". *Chemosphere*. 65(1), 82-87, **2006**.
111. Wang, S.; Li, H.; Xu, L. "Application of zeolite MCM-22 for basic dye removal from wastewater". *Journal of colloid and interface science*. 295(1), 71-78, **2006**.
112. Wang, S.; Ariyanto, E. "Competitive adsorption of malachite green and Pb ions on natural zeolite". *Journal of Colloid and Interface Science*. 314(1), 25-31, **2007**.
113. Yuan, X.; Zhuo, S.-P.; Xing, W.; Cui, H.-Y.; Dai, X.-D.; Liu, X.-M.; Yan, Z.-F. "Aqueous dye adsorption on ordered mesoporous carbons". *Journal of colloid and interface science*. 310(1), 83-89, **2007**.
114. Al-Degs, Y.; Khraisheh, M.; Allen, S.; Ahmad, M. "Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent". *Water Research*. 34(3), 927-935, **2000**.
115. Al-Degs, Y.; Khraisheh, M.; Allen, S.; Ahmad, M. "Sorption behavior of cationic and anionic dyes from aqueous solution on different types of activated carbons". *Separation Science and Technology*. 36(1), 91-102, **2001**.
116. DiGiano, F.A.; Natter, A.S. "Disperse dye-carrier interactions on activated carbon". *Journal (Water Pollution Control Federation)*. 235-244, **1977**.
117. Pelekani, C.; Snoeyink, V.L. "Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution". *Carbon*. 38(10), 1423-1436, **2000**.
118. Walker, G.; Weatherley, L. "Kinetics of acid dye adsorption on GAC". *Water Research*. 33(8), 1895-1899, **1999**.
119. Juang, R.-S.; Wu, F.-C.; Tseng, R.-L. "Characterization and use of activated carbons prepared from bagasses for liquid-phase adsorption". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 201(1), 191-199, **2002**.
120. Annadurai, G.; Ling, L.Y.; Lee, J.-F. "Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis". *Journal of hazardous materials*. 152(1), 337-346, **2008**.
121. Annadurai, G. "Design of optimum response surface experiments for adsorption of direct dye on chitosan". *Bioprocess engineering*. 23(5), 451-455, **2000**.

122. Cestari, A.R.; Vieira, E.F.; Mota, J.A. "The removal of an anionic red dye from aqueous solutions using chitosan beads—the role of experimental factors on adsorption using a full factorial design". *Journal of hazardous materials*. 160(2), 337-343, **2008**.
123. Chatterjee, S.; Chatterjee, S.; Chatterjee, B.P.; Guha, A.K. "Adsorptive removal of congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: Binding mechanism, equilibrium and kinetics". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 299(1), 146-152, **2007**.
124. Cheung, W.; Szeto, Y.; McKay, G. "Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan". *Bioresource technology*. 98(15), 2897-2904, **2007**.
125. Chiou, M.-S.; Ho, P.-Y.; Li, H.-Y. "Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads". *Dyes and Pigments*. 60(1), 69-84, **2004**.
126. Chiou, M.; Li, H. "Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads". *Chemosphere*. 50(8), 1095-1105, **2003**.
127. Chiou, M.-S.; Li, H.-Y. "Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads". *Journal of hazardous materials*. 93(2), 233-248, **2002**.
128. Hasan, M.; Ahmad, A.; Hameed, B. "Adsorption of reactive dye onto cross-linked chitosan/oil palm ash composite beads". *Chemical Engineering Journal*. 136(2), 164-172, **2008**.
129. Hu, Z.; Zhang, J.; Chan, W.; Szeto, Y. "The sorption of acid dye onto chitosan nanoparticles". *Polymer*. 47(16), 5838-5842, **2006**.
130. Morais, W.; Fernandes, A.; Dantas, T.; Pereira, M.; Fonseca, J. "Sorption studies of a model anionic dye on crosslinked chitosan". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 310(1), 20-31, **2007**.
131. Wong, Y.; Szeto, Y.; Cheung, W.; McKay, G. "Adsorption of acid dyes on chitosan—equilibrium isotherm analyses". *Process Biochemistry*. 39(6), 695-704, **2004**.
132. Wu, F.-C.; Tseng, R.-L.; Juang, R.-S. "Comparative adsorption of metal and dye on flake-and bead-types of chitosans prepared from fishery wastes". *Journal of hazardous materials*. 73(1), 63-75, **2000**.
133. Wu, F.-C.; Tseng, R.-L.; Juang, R.-S. "Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan". *Water Research*. 35(3), 613-618, **2001**.
134. Namasivayam, C.; Muniasamy, N.; Gayatri, K.; Rani, M.; Ranganathan, K. "Removal of dyes from aqueous solutions by cellulosic waste orange peel". *Bioresource Technology*. 57(1), 37-43, **1996**.

135. Sivaraj, R.; Namasivayam, C.; Kadirvelu, K. "Orange peel as an adsorbent in the removal of acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions". *Waste management*. 21(1), 105-110, **2001**.
136. McKay, G.; Porter, J.; Prasad, G. "The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials". *Water, Air, and Soil Pollution*. 114(3-4), 423-438, **1999**.
137. Ferreira, G.M.D. "Estudo da adsorção de moléculas-modelo sobre a superfície de nanotubos de carbono: uma abordagem termodinâmica". **2016**.
138. Levine, I.N. 2004. Fisicoquímica. 5ª ed., ed. Vol. 1. Madrid. p.
139. do Nascimento, R.F.; de Lima, A.C.A.; Vidal, C.B.; de Quadros Melo, D.; Raulino, G.S.C. "Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais". *Biblioteca de Ciências e Tecnologia*. **2014**.
140. GOMIDE, R. "Operações unitárias-1º volume: operações com sistemas sólidos granulares". *São Paulo: Câmara Brasileira do Livro*. **1983**.
141. Liu, Y. "Is the free energy change of adsorption correctly calculated?". *Journal of Chemical & Engineering Data*. 54(7), 1981-1985, **2009**.
142. Cooney, D.O. 1998. Adsorption design for wastewater treatment. ed., ed. Vol.: CRC Press. p.
143. Moreira, S.d.A. Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo. 2008. p. Tese de -
144. Langmuir, I. "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum". *Journal of the American Chemical Society*. 40(9), 1361-1403, **1918**.
145. Langmuir, I. "THE DISSOCIATION OF HYDROGEN INTO ATOMS. III. THE MECHANISM OF THE REACTION". *Journal of the American Chemical Society*. 38(6), 1145-1156, **1916**.
146. Freundlich, H. "Over the adsorption in solution". *J. Phys. Chem.* 57(385471), 1100-1107, **1906**.
147. Do, D.D. 1998. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics:(With CD Containing Computer Matlab Programs). ed., ed. Vol. 2. World Scientific. p.
148. Dąbrowski, A. "Adsorption—from theory to practice". *Advances in colloid and interface science*. 93(1), 135-224, **2001**.
149. Febrianto, J.; Kosasih, A.N.; Sunarso, J.; Ju, Y.-H.; Indraswati, N.; Ismadji, S. "Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies". *Journal of hazardous materials*. 162(2), 616-645, **2009**.

150. Dubinin, M. "The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces". *Chemical Reviews*. 60(2), 235-241, **1960**.
151. Kiran, B.; Kaushik, A. "Chromium binding capacity of Lyngbya putealis exopolysaccharides". *Biochemical Engineering Journal*. 38(1), 47-54, **2008**.
152. ROCHA, O.d.; NASCIMENTO, G.d.; Campos, N.F.; SILVA, V.d.; DUARTE, M. "Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R". *Quim. Nova*. 35(7), 1369-1374, **2012**.
153. Lagergren, S. 1898. Zur theorie der sogenannten absorption gelöster stoffe. ed., ed. Vol.: PA Norstedt & söner. p.
154. Ho, Y.; McKay, G. "Kinetic model for lead (II) sorption on to peat". *Adsorption science & technology*. 16(4), 243-255, **1998**.
155. Qiu, H.; Lv, L.; Pan, B.-c.; Zhang, Q.-j.; Zhang, W.-m.; Zhang, Q.-x. "Critical review in adsorption kinetic models". *Journal of Zhejiang University-Science A*. 10(5), 716-724, **2009**.
156. Ho, Y.; McKay, G. "A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith". *Resources, conservation and recycling*. 25(3), 171-193, **1999**.
157. Weber, W.J.; Morris, J.C. "Kinetics of adsorption on carbon from solution". *Journal of the Sanitary Engineering Division*. 89(2), 31-60, **1963**.
158. Kumar, R.; Sharma, R.K.; Singh, A.P. "Cellulose based grafted biosorbents-Journey from lignocellulose biomass to toxic metal ions sorption applications-A review". *Journal of Molecular Liquids*. **2017**.
159. Wu, F.-C.; Tseng, R.-L.; Juang, R.-S. "Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics". *Chemical Engineering Journal*. 153(1), 1-8, **2009**.
160. Boyd, G.; Schubert, J.; Adamson, A. "The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. I. Ion-exchange equilibria". *Journal of the American Chemical Society*. 69(11), 2818-2829, **1947**.
161. Viegas, R.M.; Campinas, M.; Costa, H.; Rosa, M.J. "How do the HSDM and Boyd's model compare for estimating intraparticle diffusion coefficients in adsorption processes". *Adsorption*. 20(5-6), 737-746, **2014**.
162. Davies, C.W. 1962. Ion association. ed., ed. Vol.: Butterworths. p.
163. Grolier, J.-P.E.; del Río, J.M. "Isothermal titration calorimetry: A thermodynamic interpretation of measurements". *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 55, 193-202, **2012**.

164. Ferreira, G.M.D. Termodinâmica de interação de lactoferrina e poli (óxido de etileno) com surfactantes aniônicos. 2016. 145 p. Tese de Doutorado, Pós-Graduação em Agroquímica - Universidade Federal de Viçosa.
165. Crowe, M.C.; Campbell, C.T. "Adsorption microcalorimetry: Recent advances in instrumentation and application". *Annual Review of Analytical Chemistry*. 4, 41-58, **2011**.
166. Jiskoot, W.; Crommelin, D. 2005. Methods for structural analysis of protein pharmaceuticals. ed., ed. Vol. 3. Springer Science & Business Media. p.
167. Teófilo, R.F.; Ferreira, M. "Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial". *Química Nova*. **2006**.
168. Almeida, F.T.R.d. "Adsorção de cátions metálicos e oxianions em solução aquosa usando novos materiais bifuncionalizados a partir da celulose e da quitosana". **2014**.
169. Hong, S.; Wen, C.; He, J.; Gan, F.; Ho, Y.-S. "Adsorption thermodynamics of methylene blue onto bentonite". *Journal of Hazardous Materials*. 167(1), 630-633, **2009**.
170. Meenakshi, S.; Viswanathan, N. "Identification of selective ion-exchange resin for fluoride sorption". *Journal of Colloid and Interface Science*. 308(2), 438-450, **2007**.
171. Chan, L.; Cheung, W.; Allen, S.; McKay, G. "Error analysis of adsorption isotherm models for acid dyes onto bamboo derived activated carbon". *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 20(3), 535-542, **2012**.
172. Rodrigues, M.; Iemma, A. "Planejamento de experimentos e otimização de processos. 2ª". *Campinas*. **2009**.
173. Parks, G.A.; Bruyn, P.D. "The Zero Point of Charge of Oxides<sup>1</sup>". *The Journal of Physical Chemistry*. 66(6), 967-973, **1962**.
174. Noh, J.S.; Schwarz, J.A. "Effect of HNO<sub>3</sub> treatment on the surface acidity of activated carbons". *Carbon*. 28(5), 675-682, **1990**.
175. Johnson, R.L.; Schmidt-Rohr, K. "Quantitative solid-state <sup>13</sup> C NMR with signal enhancement by multiple cross polarization". *Journal of magnetic resonance*. 239, 44-49, **2014**.
176. Kim, U.-J.; Eom, S.H.; Wada, M. "Thermal decomposition of native cellulose: influence on crystallite size". *Polymer Degradation and Stability*. 95(5), 778-781, **2010**.
177. Guo, J.; Catchmark, J.M. "Surface area and porosity of acid hydrolyzed cellulose nanowhiskers and cellulose produced by *Gluconacetobacter xylinus*". *Carbohydrate Polymers*. 87(2), 1026-1037, **2012**.

178. Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E. "Adsorption of gases in multimolecular layers". *J. Am. Chem. Soc.* 60(2), 309-319, **1938**.
179. Barrett, E.P.; Joyner, L.G.; Halenda, P.P. "The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms". *J. Am. chem. soc.* 73(1), 373-380, **1951**.
180. Harris, D.C. 2010. Quantitative chemical analysis. ed., ed. Vol.: Macmillan. p.
181. Grubbs, F.E. "Procedures for detecting outlying observations in samples". *Technometrics.* 11(1), 1-21, **1969**.
182. Pavia, D.L.; Lampman, G.M.; Kriz, G.S.; Vyvyan, J.A. 2008. Introduction to spectroscopy. ed., ed. Vol.: Cengage Learning. p.
183. Chandel, A.K.; Antunes, F.A.; Silva, M.B.; da Silva, S.S. "Unraveling the structure of sugarcane bagasse after soaking in concentrated aqueous ammonia (SCAA) and ethanol production by *Scheffersomyces (Pichia) stipitis*". *Biotechnology for biofuels.* 6(1), 102, **2013**.
184. Wang, H.H.; Zhang, X.Q.; Wei, Y.; Liu, C.F. 2017. Reaction Behaviors of Bagasse Modified with Phthalic Anhydride in 1-Allyl-3-Methylimidazolium Chloride with Catalyst 4-Dimethylaminopyridine. ed. Biomass Volume Estimation and Valorization for Energy. ed. Vol.: InTech. p.
185. Bernardinelli, O.D.; Lima, M.A.; Rezende, C.A.; Polikarpov, I.; Ribeiro deAzevedo, E. "Quantitative <sup>13</sup>C MultiCP solid-state NMR as a tool for evaluation of cellulose crystallinity index measured directly inside sugarcane biomass". *Biotechnology for biofuels.* 8(1), 110, **2015**.
186. Liu, C.-F.; Sun, R.-C.; Qin, M.-H.; Zhang, A.-P.; Ren, J.-L.; Xu, F.; Ye, J.; Wu, S.-B. "Chemical modification of ultrasound-pretreated sugarcane bagasse with maleic anhydride". *Industrial Crops and Products.* 26(2), 212-219, **2007**.
187. Rezende, C.A.; de Lima, M.A.; Maziero, P.; Ribeiro deAzevedo, E.; Garcia, W.; Polikarpov, I. "Chemical and morphological characterization of sugarcane bagasse submitted to a delignification process for enhanced enzymatic digestibility". *Biotechnology for Biofuels.* 4(1), 54, **2011**.
188. de Melo, J.C.; da Silva Filho, E.C.; Santana, S.A.; Airoidi, C. "Exploring the favorable ion-exchange ability of phthalylated cellulose biopolymer using thermodynamic data". *Carbohydrate research.* 345(13), 1914-1921, **2010**.
189. Melo, J.C.; Silva Filho, E.C.; Santana, S.A.; Airoidi, C. "Synthesized cellulose/succinic anhydride as an ion exchanger. Calorimetry of divalent cations in aqueous suspension". *Thermochimica acta.* 524(1), 29-34, **2011**.

190. Freire, C.; Silvestre, A.; Neto, C.P.; Belgacem, M.N.; Gandini, A. "Controlled heterogeneous modification of cellulose fibers with fatty acids: effect of reaction conditions on the extent of esterification and fiber properties". *Journal of Applied Polymer Science*. 100(2), 1093-1102, **2006**.
191. de Morais Teixeira, E.; Bondancia, T.J.; Teodoro, K.B.R.; Corrêa, A.C.; Marconcini, J.M.; Mattoso, L.H.C. "Sugarcane bagasse whiskers: extraction and characterizations". *Industrial Crops and Products*. 33(1), 63-66, **2011**.
192. Varhegyi, G.; Antal Jr, M.J.; Szekely, T.; Szabo, P. "Kinetics of the thermal decomposition of cellulose, hemicellulose, and sugarcane bagasse". *Energy & Fuels*. 3(3), 329-335, **1989**.
193. de Melo, J.C.; da Silva Filho, E.C.; Santana, S.A.; Airoidi, C. "Maleic anhydride incorporated onto cellulose and thermodynamics of cation-exchange process at the solid/liquid interface". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 346(1), 138-145, **2009**.
194. Cessa, R.M.A.; Celi, L.; Vitorino, A.C.T.; Novelino, J.O.; Barberis, E. "Área superficial específica, porosidade da fração argila e adsorção de fósforo em dois Latossolos Vermelhos". *Revista Brasileira de Ciência do solo*. 33(5), 1153-1162, **2009**.
195. Sabnis, R.W. 2010. Handbook of biological dyes and stains: synthesis and industrial applications. ed., ed. Vol.: John Wiley & Sons. p.
196. Cheung, C.; Porter, J.; McKay, G. "Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char". *Water Research*. 35(3), 605-612, **2001**.
197. PINZÓN-BEDOYA, M.L.; VERA VILLAMIZAR, L.E. "Modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr (III) usando cáscara de naranja". *Dyna*. 76(160), 95-106, **2009**.
198. Teng, H.; Hsieh, C.-T. "Activation energy for oxygen chemisorption on carbon at low temperatures". *Industrial & engineering chemistry research*. 38(1), 292-297, **1999**.
199. Pérez-Marín, A.; Zapata, V.M.; Ortuno, J.; Aguilar, M.; Sáez, J.; Lloréns, M. "Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste". *Journal of hazardous materials*. 139(1), 122-131, **2007**.
200. Apiratikul, R.; Pavasant, P. "Batch and column studies of biosorption of heavy metals by *Caulerpa lentillifera*". *Bioresource technology*. 99(8), 2766-2777, **2008**.
201. Gurgel, L.V.A.; Júnior, O.K.; de Freitas Gil, R.P.; Gil, L.F. "Adsorption of Cu (II), Cd (II), and Pb (II) from aqueous single metal solutions by cellulose and mercerized cellulose chemically modified with succinic anhydride". *Bioresource Technology*. 99(8), 3077-3083, **2008**.

202. Dada, A.; Olalekan, A.; Olatunya, A.; Dada, O. "Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn<sup>2+</sup> unto phosphoric acid modified rice husk". *IOSR Journal of Applied Chemistry*. 3(1), 38-45, **2012**.
203. Cabuk, A.; Akar, T.; Tunali, S.; Gedikli, S. "Biosorption of Pb (II) by industrial strain of *Saccharomyces cerevisiae* immobilized on the biomatrix of cone biomass of *Pinus nigra*: equilibrium and mechanism analysis". *Chemical Engineering Journal*. 131(1), 293-300, **2007**.
204. Igwe, J.C.; Abia, A.A. "Equilibrium sorption isotherm studies of Cd (II), Pb (II) and Zn (II) ions detoxification from waste water using unmodified and EDTA-modified maize husk". *Electronic Journal of Biotechnology*. 10(4), 536-548, **2007**.
205. Smith, J.M. 1981. Chemical engineering kinetics. ed., ed. Vol.: McGraw-Hill. p.
206. Helfferich, F.G. 1962. Ion exchange chromatography. ed., ed. Vol.: McGraw-Hill. p.
207. Gurgel, L.V.A. "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)". **2007**.
208. Asfaram, A.; Ghaedi, M.; Hajati, S.; Rezaeinejad, M.; Goudarzi, A.; Purkait, M.K. "Rapid removal of Auramine-O and Methylene blue by ZnS: Cu nanoparticles loaded on activated carbon: a response surface methodology approach". *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 53, 80-91, **2015**.
209. Guler, U.A.; Ersan, M.; Tuncel, E.; Dügenci, F. "Mono and simultaneous removal of crystal violet and safranin dyes from aqueous solutions by HDTMA-modified *Spirulina* sp". *Process Safety and Environmental Protection*. 99, 194-206, **2016**.
210. Łyszczek, R. "Thermal and spectroscopic investigations of new lanthanide complexes with 1, 2, 4-benzenetricarboxylic acid". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 90(2), 533-539, **2007**.
211. Sartape, A.S.; Mandhare, A.M.; Jadhav, V.V.; Raut, P.D.; Anuse, M.A.; Kolekar, S.S. "Removal of malachite green dye from aqueous solution with adsorption technique using *Limonia acidissima* (wood apple) shell as low cost adsorbent". *Arabian Journal of Chemistry*. **2013**.
212. Haynes, W.M. 2014. CRC handbook of chemistry and physics. ed., ed. Vol.: CRC press. p.
213. Sheng, P.X.; Ting, Y.-P.; Chen, J.P.; Hong, L. "Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and

investigation of mechanisms". *Journal of colloid and interface science*. 275(1), 131-141, **2004**.

## 8 APÊNDICES

### APÊNDICE A - Tabelas das análises de variâncias (ANOVA) para as capacidades de adsorção de Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, AO e ST e a seletividade de metais como variáveis resposta.

Tabela 42: Análise da variância (ANOVA) para superfície de resposta para o modelo linear da capacidade de adsorção de Ni<sup>2+</sup>.

Variável	Soma dos resíduos	Graus de liberdade	Erro quadrático médio	F-valor	p-valor
<i>T</i> (°C)	0,002213	1	0,002213	4,73732	0,117731
<i>t</i> (min)	0,012811	1	0,012811	27,42108	0,013554
$\chi_{AS}$	0,000785	1	0,000785	1,67933	0,285706
<i>T</i> × <i>t</i>	0,000299	1	0,000299	0,63973	0,482284
<i>T</i> × $\chi_{AS}$	0,000031	1	0,000031	0,06717	0,812265
<i>t</i> × $\chi_{AS}$	0,000187	1	0,000187	0,40021	0,571911
<i>T</i> × <i>t</i> × $\chi_{AS}$	0,000274	1	0,000274	0,58735	0,499231
Erro	0,001402	3	0,000467		
Total	0,018002	10			

$R^2 = 0,9221$ ;  $R^2_{Ajustado} = 0,7405$ ; Erro Residual = 0,0004672

Tabela 43: Análise da variância (ANOVA) para superfície de resposta para o modelo linear da capacidade de adsorção de  $\text{Co}^{+2}$ .

Variável	Soma dos resíduos	Graus de liberdade	Erro quadrático médio	F-valor	p-valor
$T$ (°C)	0,002145	1	0,002145	1,728557	0,280068
$t$ (min)	0,003276	1	0,003276	2,639647	0,202693
$\chi_{AS}$	0,002864	1	0,002864	2,307697	0,226046
$T \times t$	0,000333	1	0,000333	0,268038	0,640407
$T \times \chi_{AS}$	0,000035	1	0,000035	0,027855	0,878066
$t \times \chi_{AS}$	0,000684	1	0,000684	0,551343	0,511624
$T \times t \times \chi_{AS}$	0,000054	1	0,000054	0,043169	0,848713
Erro	0,003723	3	0,001241		
Total	0,013112	10			

$R^2 = 0,7161$ ;  $R^2_{\text{Ajustado}} = 0,0536$ ; Erro Residual = 0,0012409

Tabela 44: Análise da variância (ANOVA) para superfície de resposta para o modelo linear da capacidade de adsorção de AO.

Variável	Soma dos resíduos	Graus de liberdade	Erro quadrático médio	<i>F</i> -valor	<i>p</i> -valor
<i>T</i> (°C)	0,003655	1	0,003655	69,3861	0,003626
<i>t</i> (min)	0,012090	1	0,012090	229,5098	0,000624
$\chi_{AS}$	0,003655	1	0,003655	69,3861	0,003626
<i>T</i> × <i>t</i>	0,004371	1	0,004371	82,9781	0,002796
<i>T</i> × $\chi_{AS}$	0,002556	1	0,002556	48,5235	0,006070
<i>t</i> × $\chi_{AS}$	0,000028	1	0,000028	0,5339	0,517864
<i>T</i> × <i>t</i> × $\chi_{AS}$	0,001225	1	0,001225	23,2568	0,016990
Erro	0,000158	3	0,000053		
Total	0,027739	10			

$R^2 = 0,9943$ ;  $R^2_{Ajustado} = 0,98101$ ; Erro residual = 0,0000527

Tabela 45: Análise da variância (ANOVA) para superfície de resposta para o modelo linear da capacidade de adsorção de ST.

Variável	Soma dos resíduos	Graus de liberdade	Erro quadrático médio	<i>F</i> -valor	<i>p</i> -valor
<i>T</i> (°C)	0,015225	1	0,015225	12,87046	0,037088
<i>t</i> (min)	0,003081	1	0,003081	2,60461	0,204958
$\chi_{AS}$	0,000703	1	0,000703	0,59438	0,496884
<i>T</i> × <i>t</i>	0,023871	1	0,023871	20,17931	0,020587
<i>T</i> × $\chi_{AS}$	0,006328	1	0,006328	5,34944	0,103757
<i>t</i> × $\chi_{AS}$	0,008128	1	0,008128	6,87106	0,078915
<i>T</i> × <i>t</i> × $\chi_{AS}$	0,000903	1	0,000903	0,76345	0,446560
Erro	0,003549	3	0,001183		
Total	0,061789	10			

$R^2 = 0,9426$ ;  $R^2_{Ajustado} = 0,80855$ ; Erro residual = 0,001183

Tabela 46: Análise da variância (ANOVA) para superfície de resposta para o modelo linear da capacidade de adsorção de ST.

Variável	Soma dos resíduos	Graus de liberdade	Erro quadrático médio	F-valor	p-valor
$T$ (°C)	0,000009	1	0,000009	0,00251	0,963158
$t$ (min)	0,047366	1	0,047366	12,83124	0,037232
$\chi_{AS}$	0,009435	1	0,009435	2,55591	0,208178
$T \times t$	0,022894	1	0,022894	6,20187	0,088456
$T \times \chi_{AS}$	0,000107	1	0,000107	0,02907	0,875462
$t \times \chi_{AS}$	0,025825	1	0,025825	6,99588	0,077326
$T \times t \times \chi_{AS}$	0,011885	1	0,011885	3,21967	0,170644
Erro	0,011074	3	0,003691		
Total	0,128597	10			

$R^2 = 0,9139$ ;  $R^2_{\text{Ajustado}} = 0,71294$ ; Erro Residual = 0,0036915

APÊNDICE B – Perfis de deseabilidade gerados para a otimização da síntese do BFS.

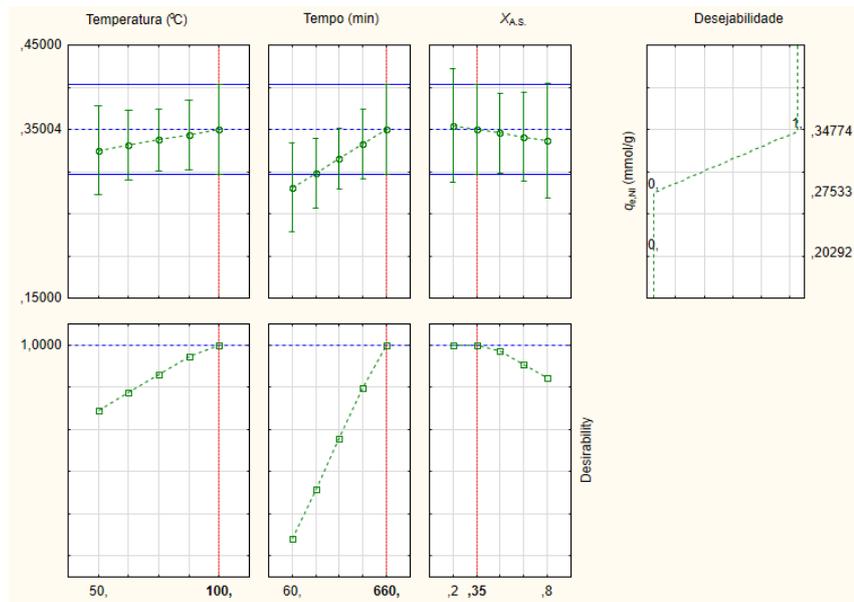


Figura 64: Perfil de deseabilidade encontrado maximizando a resposta  $q_{e,Ni^{2+}}$ .

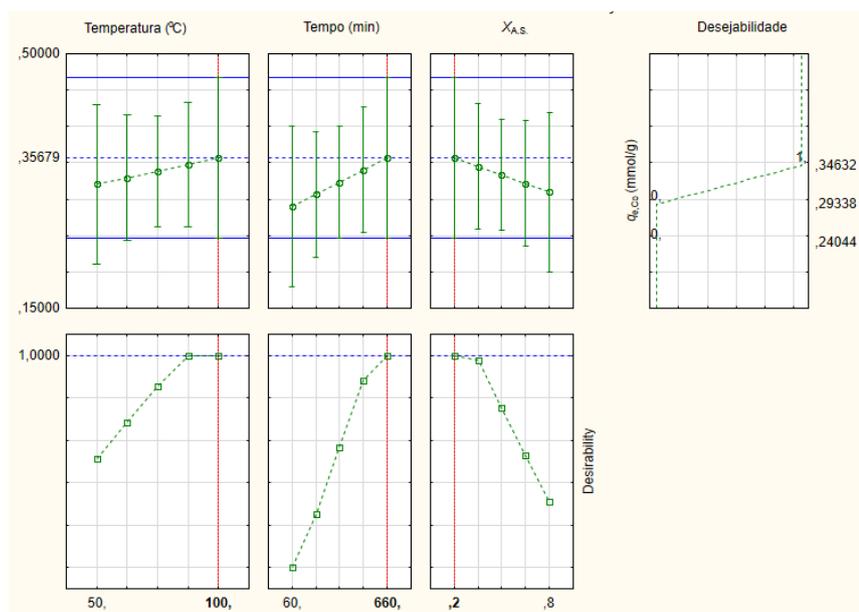


Figura 65: Perfil de deseabilidade encontrado maximizando a resposta  $q_{e,Co^{2+}}$ .

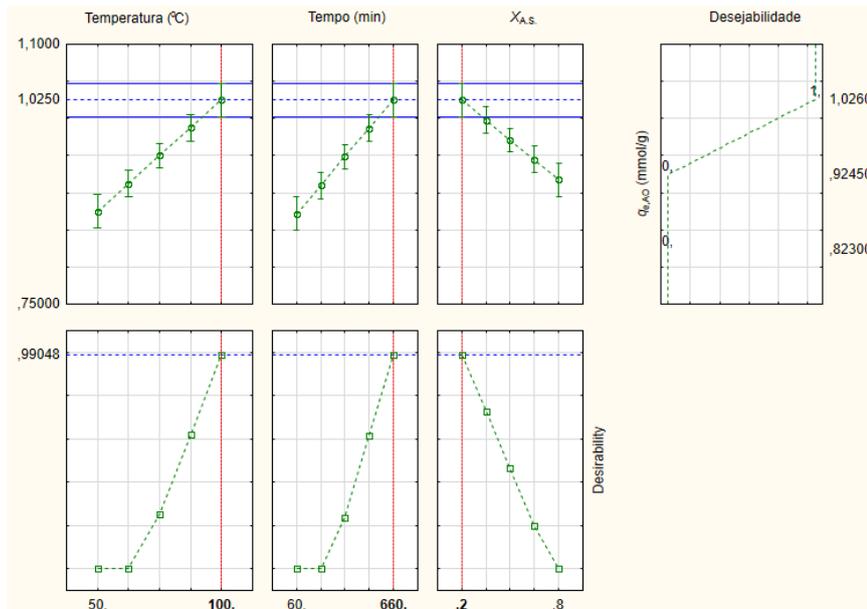


Figura 66: Perfil de deseabilidade encontrado maximizando a resposta  $q_{e,AO}$ .

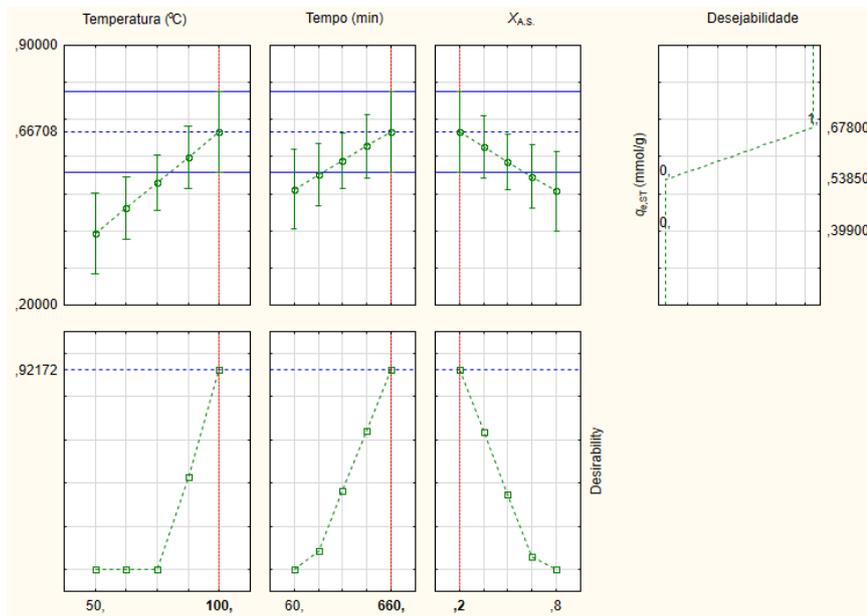


Figura 67: Perfil de deseabilidade encontrado maximizando a resposta  $q_{e,ST}$ .

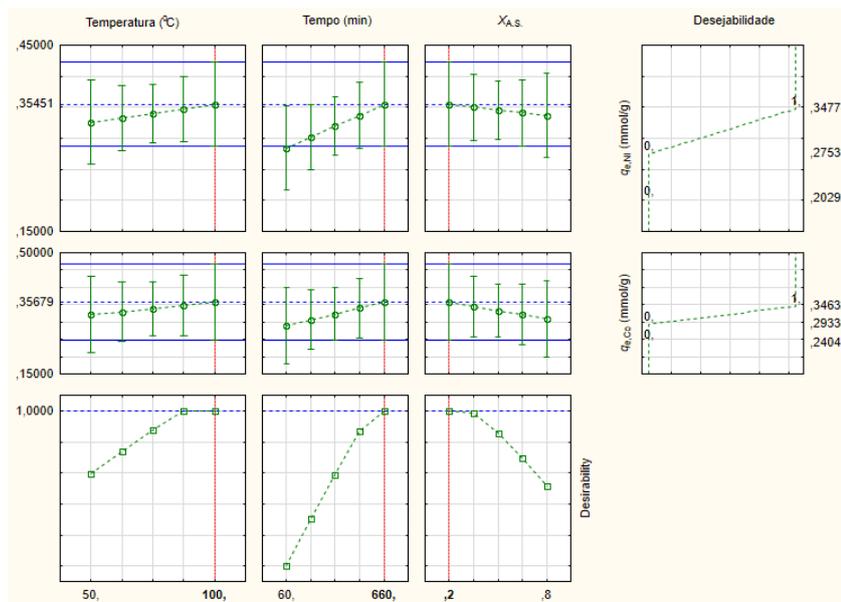


Figura 68: Perfil de desejabilidade encontrado maximizando simultaneamente as respostas  $q_{e,Ni^{2+}}$  e  $q_{e,Co^{2+}}$ .

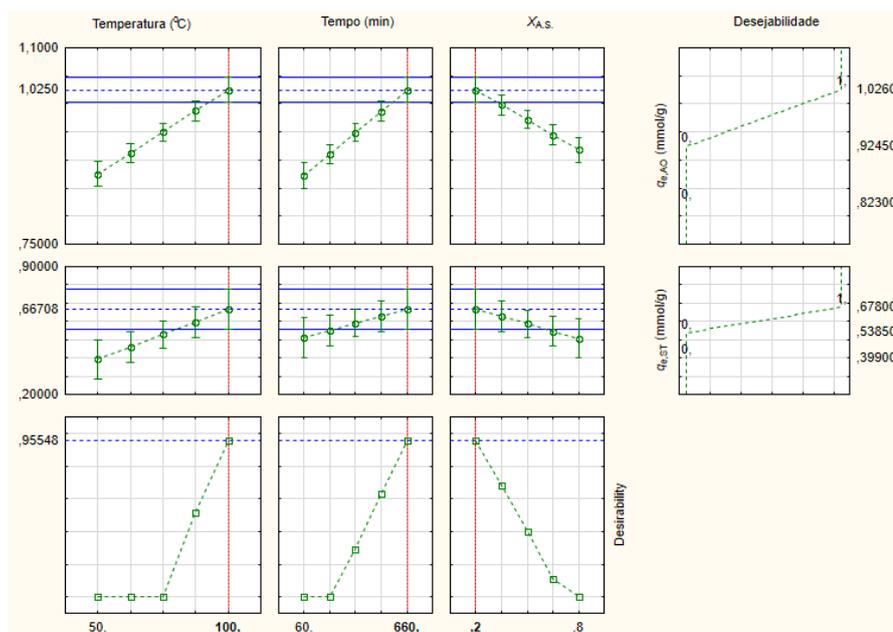


Figura 69: Perfil de desejabilidade encontrado maximizando simultaneamente as respostas  $q_{e,AO}$  e  $q_{e,ST}$ .

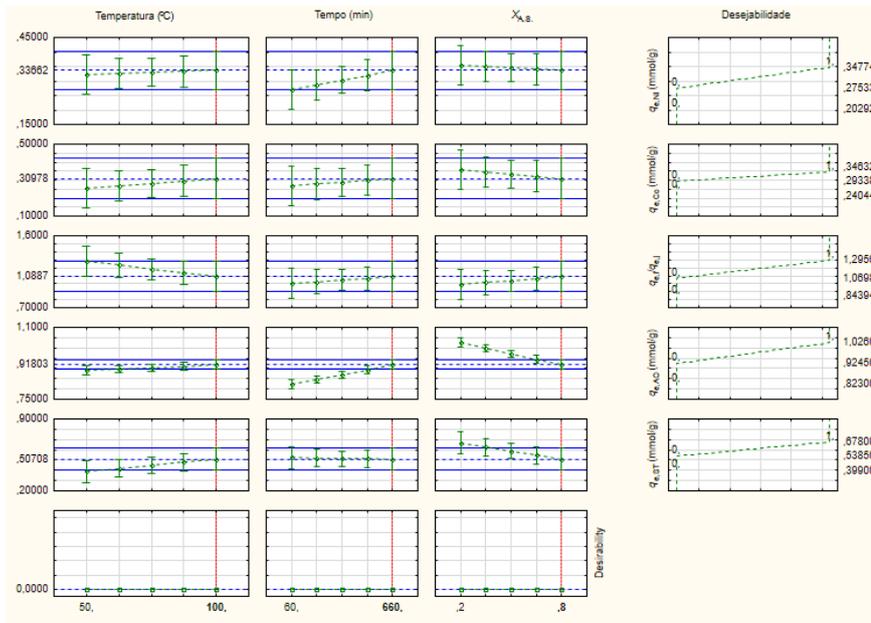


Figura 70: Perfil de desejabilidade encontrado maximizando simultaneamente as cinco respostas ( $q_{e,Ni^{2+}}$  e  $q_{e,Co^{2+}}$ ,  $q_{e,Ni^{2+}}/q_{e,Co^{2+}}$ ,  $q_{e,AO}$  e  $q_{e,ST}$ ).

APÊNDICE C – Gráficos de variação da entalpia a variação de entalpia molar de adsorção dos corantes AO e ST em pH 7,0 e 25°C e dos metais  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  em pH 5,75 e 25°C sobre a superfície do adsorvente BFS13 em função do recobrimento da superfície ( $\theta = q_e/Q_{\max}$ ).

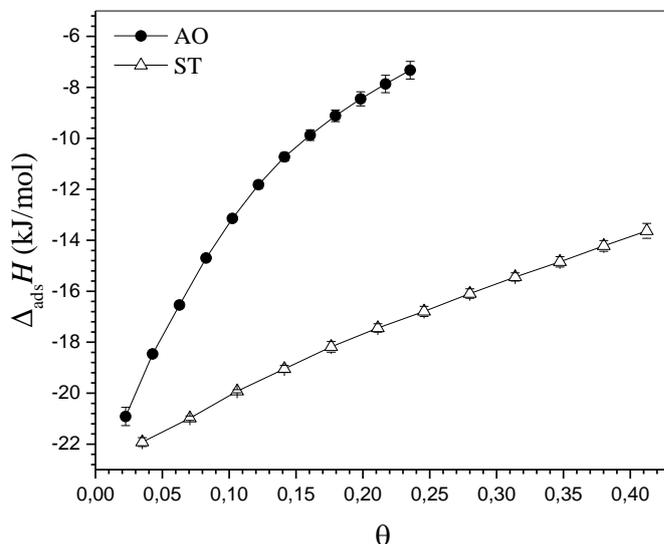


Figura 71: Variação da entalpia molar de adsorção como uma função do recobrimento da superfície de BFS13 por (●) AO e (Δ) ST, em pH 7,0 e 25°C.

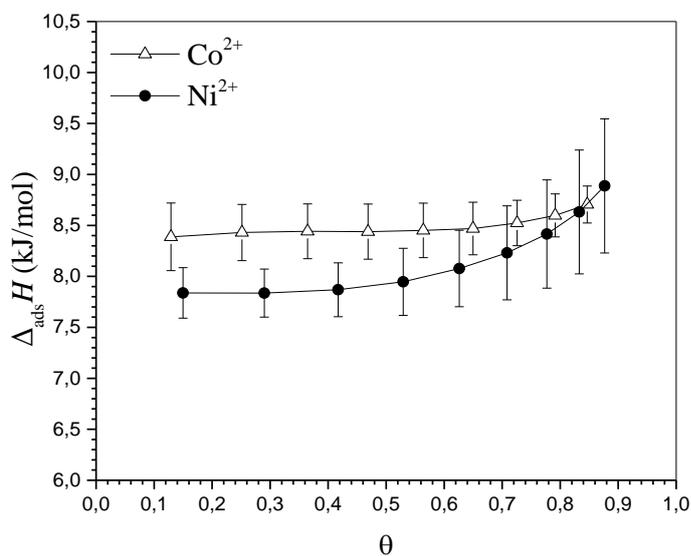


Figura 72: Variação da entalpia molar de adsorção como uma função do recobrimento da superfície de BFS13 por (●)  $\text{Ni}^{2+}$  e (Δ)  $\text{Co}^{2+}$ , em pH 5,75 e 25°C.

**APÊNDICE D – Esquemas de descontaminação de soluções contendo corantes e metais.**

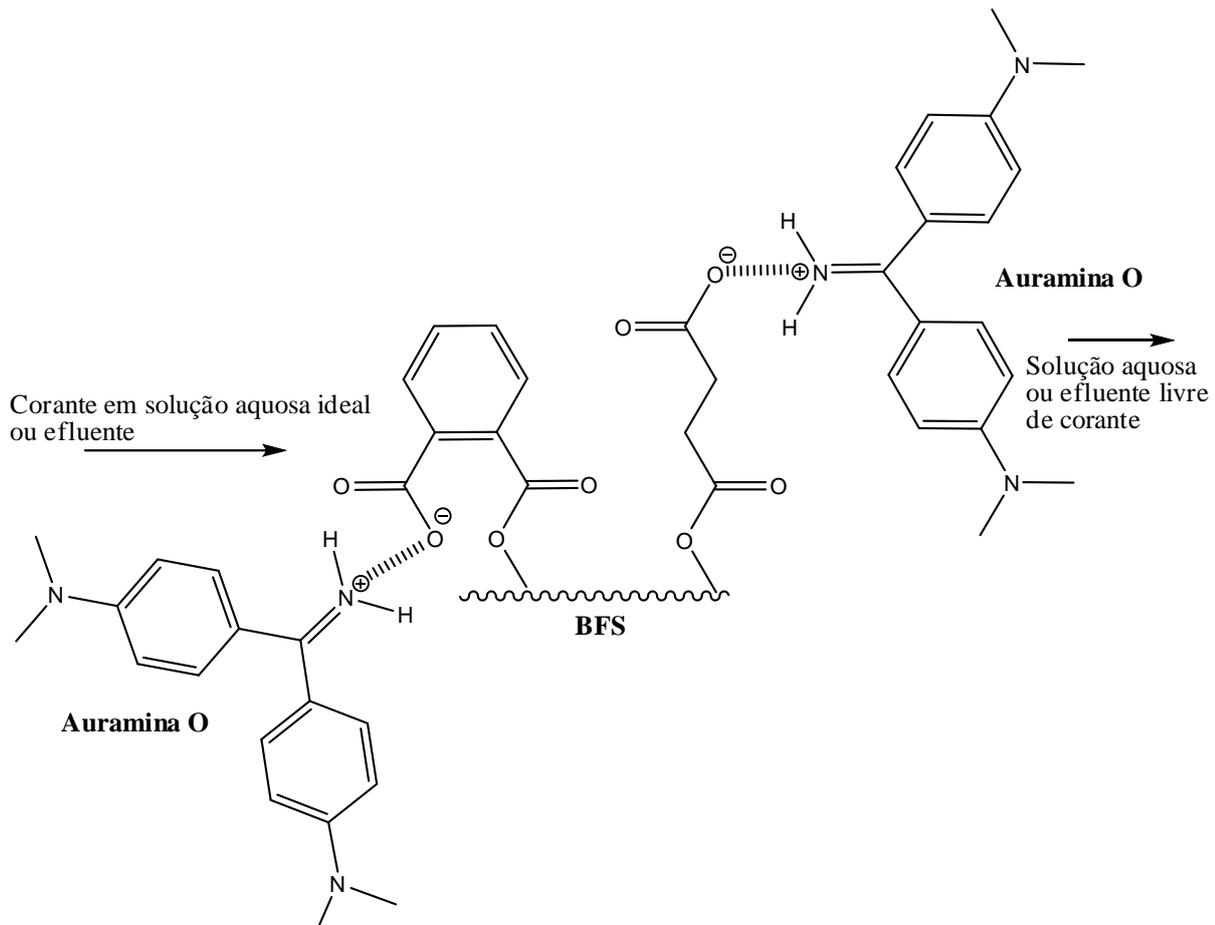


Figura 73: Esquema da descontaminação de uma solução aquosa sintética contendo o corante catiônico AO.

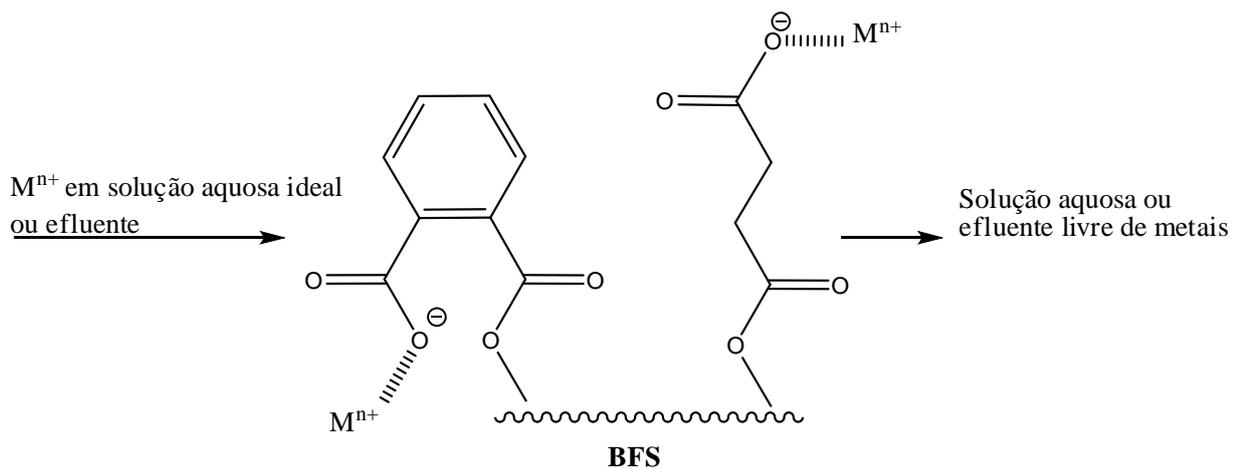


Figura 74: Esquema da descontaminação de uma solução aquosa ideal contendo íons de metais pesados, através do BFS.

**APÊNDICE E - Tabelas das análises de variâncias (ANOVA) para as eficiências de dessorção e re-adsorção de  $\text{Co}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$  como variáveis de resposta.**

Tabela 47: Análise da variância (ANOVA) para superfície de resposta para o modelo linear da eficiência de dessorção de  $\text{Co}^{+2}$ .

Variável	Soma dos resíduos	Graus de liberdade	Erro quadrático médio	F-valor	p-valor
$C_{\text{HNO}_3}$ (mol/L)	114,2687	1	114,2687	28,1025	0,013102
$t$ (min)	541,5686	1	541,5686	133,1899	0,001397
$C_{\text{HNO}_3} \times t$	52,7156	1	52,7156	12,9645	0,036746
Erro	12,1984	3	4,0661		
Total	720,7513	6			

$R^2 = 0,9831$ ;  $R^2_{\text{Ajustado}} = 0,9662$ ; Erro Residual = 4,066138

Tabela 48: Análise da variância (ANOVA) para superfície de resposta para o modelo linear da eficiência de readsorção de  $\text{Co}^{+2}$ .

Variável	Soma dos resíduos	Graus de liberdade	Erro quadrático médio	F-valor	p-valor
$C_{\text{HNO}_3}$ (mol/L)	24,7271	1	24,7271	22,2101	0,018087
$t$ (min)	30,0267	1	30,0267	26,9703	0,013868
$C_{\text{HNO}_3} \times t$	137,8175	1	137,8175	123,7890	0,001556
Erro	3,3400	3	1,1133		
Total	195,9113	6			

$R^2 = 0,9830$ ;  $R^2_{\text{Ajustado}} = 0,9659$ ; Erro Residual = 1,113326

Tabela 49: Análise da variância (ANOVA) para superfície de resposta para o modelo linear da eficiência de dessorção de Ni<sup>2+</sup>.

Variável	Soma dos resíduos	Graus de liberdade	Erro quadrático médio	F-valor	p-valor
C <sub>HNO<sub>3</sub></sub> (mol/L)	349,5017	1	349,5017	474,7950	0,000212
t (min)	349,5017	1	349,5017	474,7950	0,000212
C <sub>HNO<sub>3</sub></sub> × t	178,3062	1	178,3062	242,2275	0,000576
Erro	2,2083	3	0,7361		
Total	879,5179	6			

$R^2 = 0,99749$ ;  $R^2_{\text{Ajustado}} = 0,99498$ ; Erro Residual = 0,7361107

Tabela 50: Análise da variância (ANOVA) para superfície de resposta para o modelo linear da eficiência de readsorção de Ni<sup>2+</sup>.

Variável	Soma dos resíduos	Graus de liberdade	Erro quadrático médio	F-valor	p-valor
$C_{\text{HNO}_3}$ (mol/L)	34,5788	1	34,5788	11,43555	0,043039
$t$ (min)	33,8649	1	33,8649	11,19946	0,044172
$C_{\text{HNO}_3} \times t$	184,2746	1	184,2746	60,94139	0,004375
Erro	9,0714	3	3,0238		
Total	261,7897	6			

$R^2 = 0,96535$ ;  $R^2_{\text{Ajustado}} = 0,9307$ ; Erro Residual = 3,0238

## 9 ANEXO

### Análises quânticas dos corantes auramina-O e safranina-T.

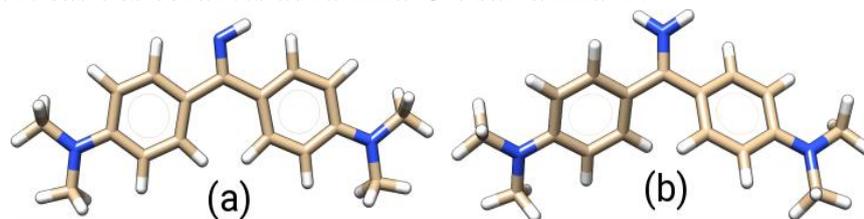


Figura 75: Estruturas totalmente otimizadas calculadas para a auramina-O em dois estados (a) neutro e (b)  $AO^{+1}$ , usando o nível da teoria B3LYP / 6-31 (2d, 2p).

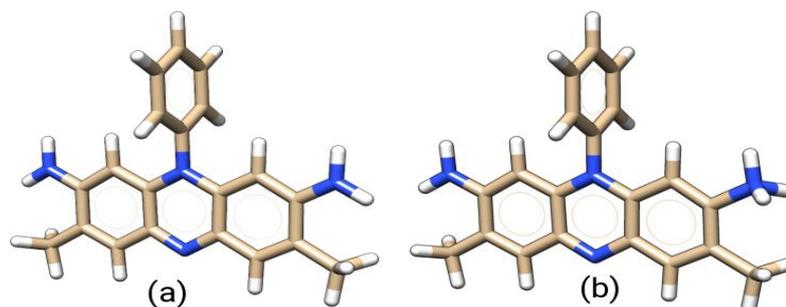


Figura 76: Estruturas totalmente otimizadas calculadas para a safranina-T em dois estados (a)  $ST^{+1}$  e (b)  $ST^{+2}$ , usando o nível da teoria B3LYP / 6-31 (2d, 2p).

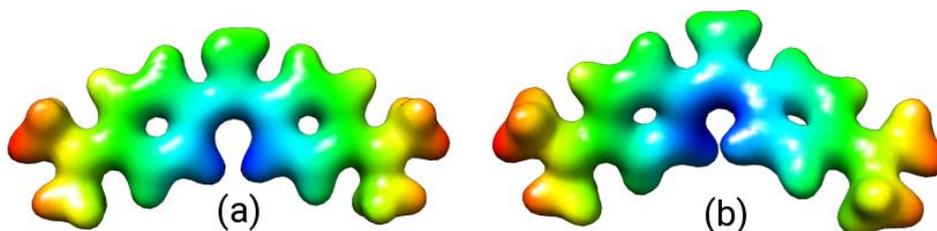


Figura 77: Mapas de densidade eletrônica molecular calculados para a auramina-O em dois estados (a) AO e (b)  $AO^{+1}$ , usando o nível da teoria B3LYP / 6-31 (2d, 2p).

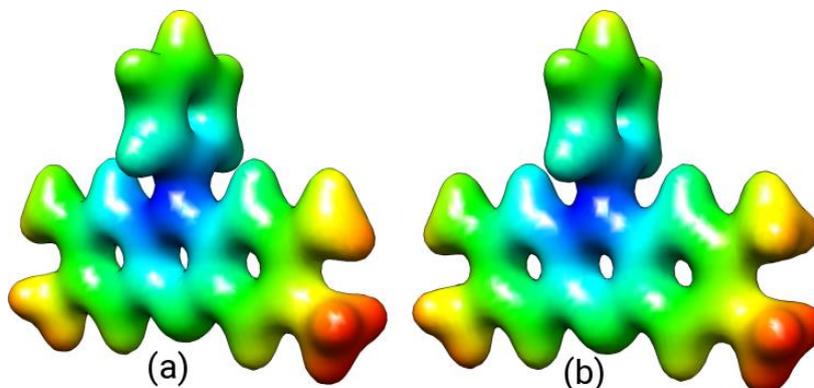


Figura 78: Mapas de densidade eletrônica molecular calculados para a safranina-T em dois estados (a)  $ST^{+1}$  e (b)  $ST^{+2}$ , usando o nível da teoria B3LYP / 6-31 (2d, 2p).

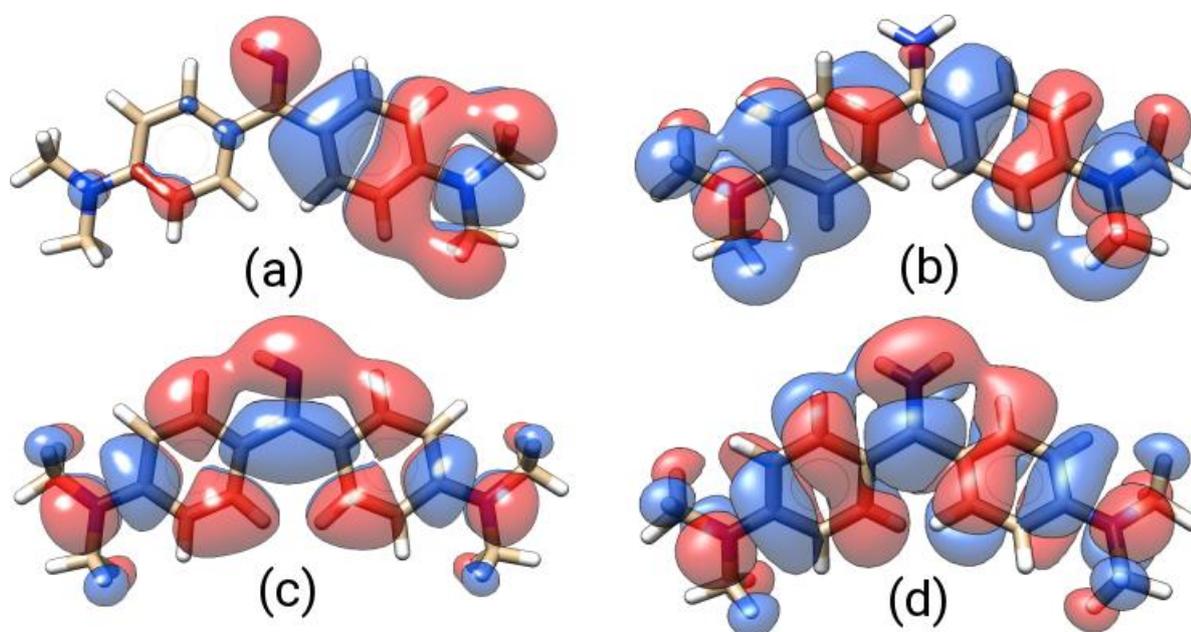


Figura 79: Orbitais moleculares de fronteira (a) e (b) HOMO e (c) e (d) LUMO calculados para AO (esquerda) e  $AO^{+1}$  (direita).

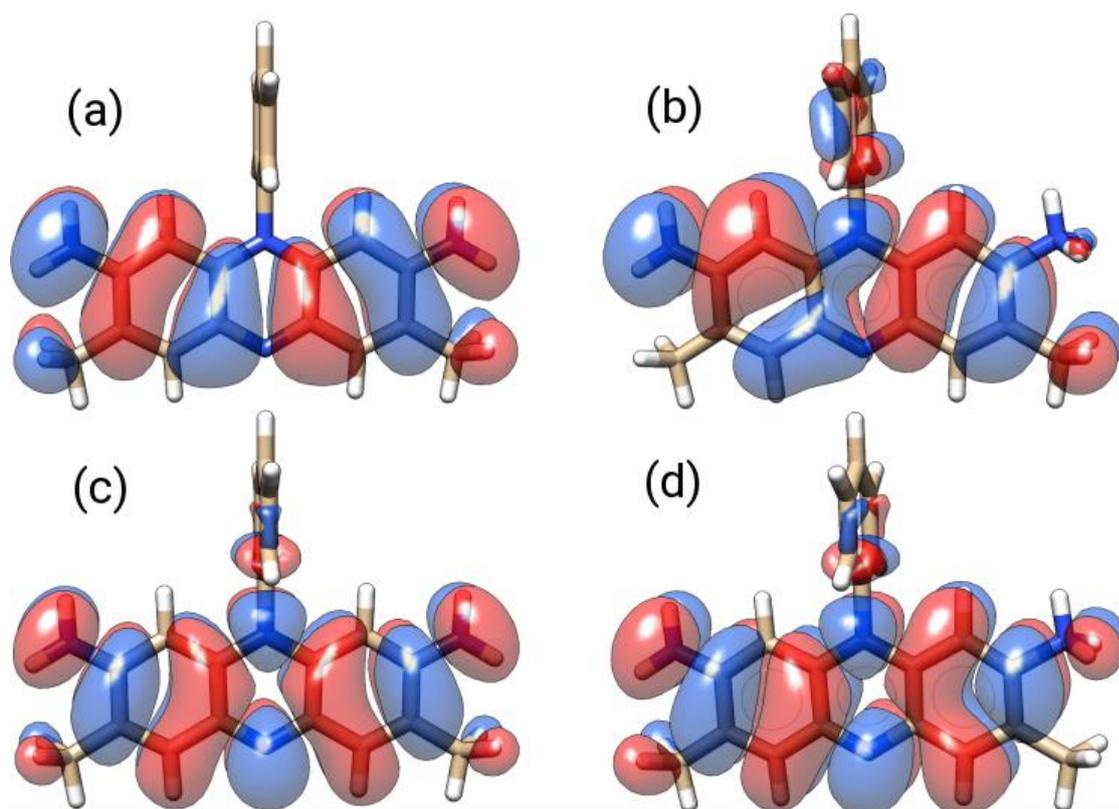


Figura 80: Orbitais moleculares de fronteira (a) e (b) HOMO e (c) e (d) LUMO calculados para  $ST^{+1}$  (esquerda) e  $ST^{+2}$  (direita).

*Fonte:* As Figuras 75 a 80 foram gentilmente cedidas pelos professores Ranylson Marcello Leal Savedra e Melissa Fabíola Siqueira (DEFIS/UFOP) em parceria com o Grupo de Físico-Química Orgânica da UFOP.