



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

LEANDRO GUSTAVO DA SILVA

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS
DE CARBOXIMETIL LIGNINA–METAIS A PARTIR
DE LIGNINA DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E
SUA APLICAÇÃO EM ESTUDOS CINÉTICOS DE
REMOÇÃO DE CORANTES DE SOLUÇÕES
AQUOSAS.**

UBERLÂNDIA MG

2014

LEANDRO GUSTAVO DA SILVA

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS
DE CARBOXIMETIL LIGNINA–METAIS A PARTIR
DE LIGNINA DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E
SUA APLICAÇÃO EM ESTUDOS CINÉTICOS DE
REMOÇÃO DE CORANTES DE SOLUÇÕES
AQUOSAS.**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Química da Universidade
Federal de Uberlândia como requisito para
obtenção do título de Doutor em Química.

Doutorando: Leandro Gustavo da Silva.

Orientador: Reinaldo Ruggiero.

Área de concentração: Físico-Química.

UBERLÂNDIA

2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

S586p
2014

Silva, Leandro Gustavo da, 1983-
Produção e caracterização de complexos de carboximetil lignina-
metais à partir de lignina de bagaço de cana-de-açúcar e sua aplicação
em estudos cinéticos de remoção de corantes de soluções aquosas /
Leandro Gustavo da Silva. - 2014.
107 f. : il.

Orientador: Reinaldo Ruggiero.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa
de Pós-Graduação em Química.
Inclui bibliografia.

1. Química - Teses. 2. Lignina - Teses. 3. Corantes - Teses. 4.
Adsorção - Teses. I. Ruggiero, Reinaldo. II. Universidade Federal de
Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU: 54



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de TESE DE DOUTORADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química,
do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO EM QUÍMICA, NÚMERO 29/PPQUI.

DATA: 29/7/2014

DISCENTE: Leandro Gustavo da Silva

MATRÍCULA: 11023QMI003

TÍTULO DO TRABALHO: Valorização de lignina de bagaço de cana-de-açúcar (e Kraft) no desenvolvimento de novos materiais.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Físico-Química de Macromoléculas e Coloides.

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Valorização de fibras lignocelulósicas: isolamento de seus principais constituintes por hidrólise ácida e desenvolvimento de novas aplicações.

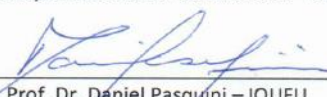
Às quatorze horas do dia vinte e nove de julho do ano dois mil e quatorze, no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernández Terrones, Bloco 5I, Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Aparecido Junior de Menezes, da Universidade Federal de São Carlos e Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro, da Universidade Federal do Espírito Santo; Eduardo de Faria Franca e Daniel Pasquini, do Instituto de Química da UFU e Reinaldo Ruggiero, orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Regulamentar nº 03/2013/PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(a) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e A provou o(a) candidata(o). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será

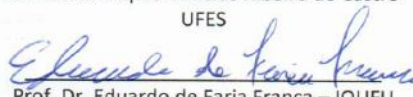
PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE CARBOXIMETIL LIGNINA-NETOS A PARTIR DE LIGNINA DE BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR, E SUA APLICAÇÃO EM ESTUDOS CINÉTICOS DE REMOÇÃO DE CORANTES


Esta defesa de Tese de Doutorado é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 60 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 19 horas e 45 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.


Prof. Dr. Aparecido Junior de Menezes – UFSCar


Prof. Dr. Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro – UFES


Prof. Dr. Daniel Pasquini – IQUFU


Prof. Dr. Eduardo de Faria Franca – IQUFU


Prof. Dr. Reinaldo Ruggiero – IQUFU

Universidade Federal de Uberlândia - Avenida João Naves de Ávila, nº 2121, Bairro Santa Mônica - 38.408-144 - Uberlândia - MG

+55 - 34 - 3239-4385

cpqquimica@ufu.br

<http://www.cpqquimica.iq.ufu.br>

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, pela benção da vida e por estar sempre me guiando, estando ao meu lado, me amparando nos momentos de dificuldade.

Ao Prof. Dr. Reinaldo Ruggiero pela orientação, atenção e pela confiança depositada em mim para a conclusão deste trabalho.

Aos meus queridos amigos que juntos soubemos aproveitar cada segundo de nossas vidas. Tenho certeza que sempre estarão guardados em meu coração.

À UFU, CAPES, CNPq e FAPEMIG, pelo apoio financeiro.

E, finalmente, a todos aqueles que direta ou indiretamente me ajudaram, àqueles que acreditaram em minha capacidade e àqueles que não me deram crédito. Fica aqui a prova concreta do meu trabalho.

Um agradecimento especial.....

Aos meus pais José Antônio da Silva, Maria Madalena da Silva e ao meu querido irmão Daniel César da Silva a quem dedico este trabalho. Vocês que, de forma humilde me ensinaram a vencer, respeitar e a assumir compromissos com responsabilidade, sempre me apoiaram e estiveram ao meu lado acreditando em mim, e com palavras não consigo expressar todo o imenso carinho e amor que sinto por vocês. A todos os meus familiares, que mesmos distantes me deram força e torceram para que eu conquistasse os meus objetivos.

Muito obrigado! Amo vocês!

*“A imaginação é mais importante que o conhecimento.
Conhecimento auxilia por fora, mas só o amor socorre
por dentro. Conhecimento vem, mas a sabedoria tarda.”*

Albert Einsten

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	i
LISTA DE TABELAS.....	vi
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	vii
RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	x
1 INTRODUÇÃO.....	18
1.1 Cana-de-açúcar.....	18
1.2 Lignina.....	21
1.3 Corantes.....	25
1.4 Adsorção.....	27
1.5 Isotermas de adsorção.....	28
1.6 A isoterma de Langmuir.....	31
1.7 A isoterma de Freundlich.....	32
1.8 A isoterma de BET.....	33
1.9 A isoterma de BJH.....	34
1.10 Lignina como adsorvente.....	34
2 OBJETIVOS.....	44
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
3.1 Síntese dos materiais.....	45
3.1.1 Eterificação da lignina.....	45
3.1.2 Complexação da lignina com Al^{3+} e Mn^{2+}	47
3.2 Caracterização dos materiais.....	48
3.2.1 Pureza dos materiais.....	48
3.2.2 GS.....	49
3.2.3 FTIR dos materiais.....	51
3.2.4 Análise térmica dos materiais.....	51
3.2.4.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	51
3.2.4.2 Análise termogravimétrica (TGA).....	51
3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	51
3.3 Soluções e reagentes.....	52

3.4 Análise de área superficial e porosidade.....	52
3.5 Determinação do ponto de carga zero.....	53
3.6 Os estudos de adsorção do corante PB pela CML-Al e CML-Mn.....	53
3.7.Avaliação estatística dos parâmetros cinéticos.....	54
3.8 Modelos cinéticos de adsorção	56
3.9 Modelos de Equilíbrio.....	59
3.10 Estudo Termodinâmico.....	60
3.11 Simulado de efluentes sintéticos.....	61
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62
4.1 Caracterização dos materiais.....	62
4.1.1 <i>FTIR dos materiais</i>	64
4.1.2 <i>Análise térmica</i>	68
4.1.2.1 <i>DSC</i>	68
4.1.2.2 <i>TGA</i>	71
4.1.3 <i>MEV dos materiais</i>	74
4.2 Propriedades texturais de adsorventes.....	75
4.3 Estudos de dependência de pH.....	79
4.4 Estudos cinéticos.....	80
4.5 Estudos de equilíbrio.....	88
4.6 Estudo Termodinâmico.....	93
4.7 Estudos de dessorção e mecanismo de adsorção.....	94
4.8 Simulação de efluentes têxteis industriais.....	97
5 CONCLUSÃO.....	99
6 TRABALHOS FUTUROS.....	100
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	101

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1-	Partes da cana-de-açúcar.....	19
Figura 2-	Figura ilustrativa das cadeias de celulose rodeadas por hemicelulose e lignina.....	20
Figura 3-	Distribuição de macromoléculas no bagaço de cana.....	20
Figura 4-	Estruturas dos álcoois cumarílico, coniferílico e sinapílico.....	22
Figura 5-	Sistema de nomenclatura para a lignina.....	22
Figura 6-	Estrutura do dilignol.....	23
Figura 7-	Esquema estrutural da lignina de folhosas.....	24
Figura 8-	Fórmula estrutural do corante reativo Azul 4.....	26
Figura 9-	Tipos de isotermas de adsorção.....	29
Figura 10-	Tipos de curvas de histerese.....	31
Figura 11-	Efeito do pH na adsorção de metais pela lignina.....	36
Figura 12-	Preparação da lignina enxertada com ácido acrílico.....	37
Figura 13-	Preparação da lignina clorada e posteriormente aminada.....	38
Figura 14-	Efeito do pH na adsorção de TNT pela LAM.....	39
Figura 15-	Determinação do ponto de carga zero da LAM.....	40
Figura 16-	Reação de carboximetilação da lignina.....	46
Figura 17-	Reação de titulação complexiométrica da CML-Na com cloreto de polidimetildialilamônio.....	50
Figura 18-	Síntese de CML-Al e CML-Mn.....	63
Figura 19-	Espectros de FTIR da LD e CMLD.....	64
Figura 20-	Espectros de FTIR do CML-Al e CML-Mn.....	65
Figura 21-	DSC de desidratação da LD e CMLD.....	68
Figura 22-	DSC de desidratação do CML-Al e CML-Mn.....	69
Figura 23-	DSCs da LD, CMLD, CML-Al e CML-Mn.....	69
Figura 24-	TGA dos materiais.....	71
Figura 25-	TGA da LD.....	71
Figura 26-	TGA da CMLD.....	72
Figura 27-	TGA do CML-Al.....	72
Figura 28-	TGA do CML-Mn.....	73
Figura 29-	MEV: (A) LD; (B) CMLD; (C) CML-AL e (D)	75

Figura 30-	Construção da Isoterma de adsorção segundo o modelo de BET para a LD.....	77
Figura 31-	Construção da Isoterma de adsorção segundo o modelo de BET para a CMLD.....	77
Figura 32-	Construção da Isoterma de adsorção segundo o modelo de BET para o CML-Al.....	78
Figura 33-	Construção da Isoterma de adsorção segundo o modelo de BET para o CML-Mn.....	78
Figura 34-	Dependência do pH na adsorção do corante PB.....	79
Figura 35-	Modelos cinéticos de adsorção do corante PB com concentração em 100 ppm pelo CML-Al.....	81
Figura 36-	Modelos cinéticos de adsorção do corante PB com concentração em 200 ppm pelo CML-Al.....	81
Figura 37-	Modelos cinéticos de adsorção do corante PB com concentração em 100 ppm pelo CML-Mn.....	82
Figura 38-	Modelos cinéticos de adsorção do corante PB com concentração em 200 ppm pelo CML-Mn.....	82
Figura 39-	Difusão intra-partícula para o corante PB com concentração 200 ppm, utilizando o CML-Al como adsorvente.....	85
Figura 40-	Difusão intra-partícula para o corante PB com concentração de 100 ppm, utilizando o CML-Al como adsorvente.....	86
Figura 41-	Difusão intra-partícula para o corante PB com concentração de 100 ppm, utilizando o CML-Mn como adsorvente.....	86
Figura 42-	Difusão intra-partícula para o corante PB com concentração de 200 ppm, utilizando o CML-Mn como adsorvente.....	87
Figura 43-	Isotermas de adsorção utilizando o CML-Al como adsorvente.....	88
Figura 44-	Isotermas de adsorção, utilizando o CML-Mn como adsorvente.....	89
Figura 45-	Mecanismo proposto para a adsorção/dessorção do corante PB pelos adsorventes CML-Al e CML-Mn.....	96
Figura 46-	Espectros UV-Vis do efluente A não tratado e tratado com CML-Al e CML-Mn a pH 2,0.....	97

Figura 47-	Espectros UV-Vis do efluente B não tratado e tratado com CML-Al e CML-Mn a pH 2,0.....	98
-------------------	--	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Principais métodos de tratamento utilizados na remoção de corantes de efluentes da indústria têxtil.....	26
Tabela 2 -	Aplicabilidade de adsorventes de lignina na remoção de poluentes.....	35
Tabela 3 -	Parâmetros obtidos pela equação de Langmuir para a adsorção de metais pela lignina.....	36
Tabela 4 -	Parâmetros calculados utilizando modelos de isothermas para a adsorção de corante reativo vermelho pela lignina.....	41
Tabela 5 -	Composição do simulado de efluentes sintéticos.....	61
Tabela 6 -	Pureza e grau de substituição dos materiais estudados.....	62
Tabela 7 -	Atribuições das bandas de transmitância no infravermelho para as ligninas.....	66
Tabela 8 -	Características texturais da LD, CMLD, CML-Al e CML-Mn.....	76
Tabela 9 -	Parâmetros cinéticos de adsorção do corante PB utilizando como agente adsorvente o CML-Al e o CML-Mn. Temperatura 25°C, pH=2,0, massa de adsorvente, 50,00 mg.....	83
Tabela 10 -	Parâmetros das isothermas de adsorção do corante PB pelo CML-AL. Condições: tempo de contato, 5 horas; pH, 2,0 e massa de adsorvente, 50 mg.....	90
Tabela 11 -	Parâmetros das isothermas de adsorção do corante PB pelo CML-Mn. Condições: tempo de contato, 5 horas; pH, 2,0 e massa de adsorvente, 50 mg.....	91
Tabela 12 -	Dados termodinâmicos referentes ao processo de adsorção do corante PB pelo CML-Al e CML-Mn.....	93
Tabela 13 -	Dessorção do corante adsorvido pelo CML-Al e CML-Mn. Condições experimentais: Concentração inicial de PB, 100 mg L ⁻¹ ; massa de adsorvente, 50,0 mg; pH 2.0; tempo de contato, 12 h.....	94

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

DHR- Dedini Hidrólise Rápida.

H- unidade p- hidroxifenílica.

S- unidade siringila.

G- unidade guaicila.

CMLD- Carboximetil lignina derivada da lignina Dedine.

LD- Lignina Dedini.

GS- Grau de substituição.

BET- Modelo de isoterma proposto por Brunauer, Emmett, Teller.

BJH- Modelo de isoterma proposto por Barret, Joyner e Halenda.

AA- Ácido acrílico.

L-g-AA- Lignina enxertada com ácido acrílico .

Ea- Energia de ativação.

TNT- 2,4,6- trinitrotolueno.

LMA- Lignina aminada.

DR- Dubinin-Radushkevich.

FTIR- Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier.

PB- Corante têxtil, Azul de Procion MX-R.

CML-Al- Carboximetil lignina complexada com o íon Al^{3+} .

CML-Mn- Carboximetil lignina complexada com o íon Mn^{2+} .

DSC- Análise calorimétrica diferencial.

TGA- Análise termogravimétrica.

pHPZC- Ponto de carga zero.

pHi- pH inicial.

pHf- pH final.

MEV- Microscopia eletrônica de varredura.

IV- Infravermelho.

EDX- espectroscopia dispersiva de Raios-X.

RESUMO

Neste trabalho a lignina proveniente do processo Dedini Hidrólise Rápida® (LD) foi quimicamente modificada por uma reação de carboximetilação que resultou no polieletrólito aniônico denominado carboximetil lignina (CMLD). A CMLD mostrou ser capaz de complexar com metais em solução aquosa formando agregados metálicos (insolúveis em água) de Al^{3+} (CML-Al) e Mn^{2+} (CML-Mn). A CMLD, o CML-Al e o CML-Mn foram caracterizados por Medidas de Área Superficial e Porosidade, Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Análise Termogravimétrica (TGA) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O CML-Al e o CML-Mn foram utilizados para a remoção do corante têxtil Azul de Procion MX-R (PB) a partir de soluções aquosas. Medidas do pH do ponto isoelétrico (pHPZC) foram determinados para o CML-Al e o CML-Mn. O pH ótimo estabelecido e o tempo de contato foram de 2,0 e 5 horas, respectivamente. Os dados cinéticos e de equilíbrio se encaixaram melhor no modelo cinético de ordem geral e no modelo de Isoterma de Liu. Os valores obtidos para a capacidade máxima de adsorção do CML-Al e do CML-Mn a 25°C foram de 73,52 e 55,16 mg.g^{-1} , respectivamente. Foram realizados experimentos com quatro ciclos de adsorção/dessorção onde obteve-se os valores de regeneração do adsorvente de 98,33% para o CML-Al e 98,08% para o CML-Mn. usando uma solução 50% de acetona e 50% de NaOH 0,05 mol.L^{-1} . O CML-Al removeu 93,97% enquanto que o CML-Mn removeu 75,91 % de corantes presentes em soluções que simulavam os efluentes de indústrias têxteis. O aproveitamento de resíduos proveniente de biomassa como a lignina para a produção de novos materiais mostra um caminho promissor na aplicação destes biomateriais em diversas áreas inclusive como adsorventes.

PALAVRAS CHAVES: Lignina, adsorção, corante têxtil, Azul de Procion

ABSTRACT

In this work the lignin from the process Dedini's Rapid Hydrolysis (LD) was chemically modified by a carboxymethylation reaction that resulted in an anionic polyelectrolyte called carboxymethyl lignin (CMLD). The CMLD proved capable of complexing with metals in aqueous solution to form metallic aggregates (insoluble in water) Al^{3+} (CML-Al) and Mn^{2+} (CML-Mn). The CMLD, CML-Al and CML-Mn were characterized by measurements of Surface Area and Porosity, Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetric Analysis (TGA) and Electron Microscopy (SEM). The CML-Al and the CML-Mn were used for removal of the reactive dye Procion Blue MX-R (PB) from aqueous solutions. Measurements of the pH of the isoelectric point (pHPZC) were determined for CML-Al and CML-Mn. The optimum pH established and the contact time were 2,0 and 5 hours, respectively. The kinetic and equilibrium data fit together better in the general order kinetic model and the isotherm model of Liu. The values obtained for the maximum adsorption capacity of CML-Al and CML-Mn at 25°C were 73,52 and 55,16 mg.g^{-1} , respectively. Four cycles of adsorption/desorption experiments were performed attaining regenerations of up to 98.33% (CML-Al) and 98.08% (CML-Mn) from dye-loaded adsorbents, using 50% acetone + 50% of 0,05 mol L^{-1} NaOH. The CML-Al removed 93.97% while the CML-Mn removed 75.91% of dyes present in solutions simulating the effluent from textiles. The use of residues from biomass such as lignin for the production of new materials shows a promising way in the application of these biomaterials in various areas including as adsorbents.

KEYWORDS: Lignin, adsorption, textile dye, Procion Blue.

1 INTRODUÇÃO

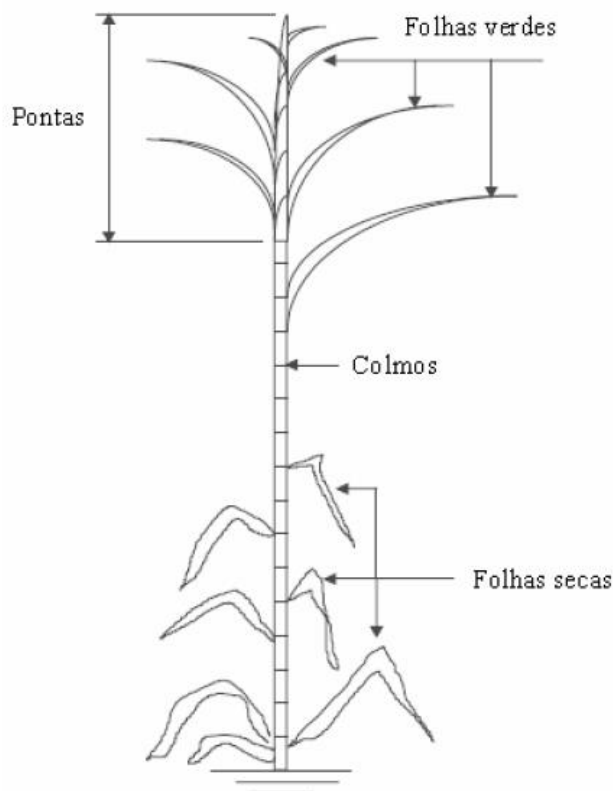
1.1 Cana-de-açúcar.

Atualmente a sociedade passa por grandes problemas devido a degradação do meio ambiente que juntamente com a possibilidade de esgotamento de recursos naturais na forma de energia, água ou metais, tornam-se grandes desafios a serem enfrentados pela humanidade. Em vista disso, a busca de novos recursos torna-se essencial para a continuidade do desenvolvimento social e econômico .

Há uma busca incessante em substituir total ou parcialmente o uso de combustíveis fósseis por combustíveis provenientes de fontes renováveis de energia. A substituição parcial da gasolina e do diesel por etanol ou biodiesel já é uma realidade atual em nossa sociedade, obtendo-se como resultado a redução de emissões de gases que causam o efeito estufa melhorando a qualidade do ar das metrópoles. No Brasil, o etanol produzido é proveniente do resultado da fermentação alcoólica do caldo de cana-de-açúcar.

A Cana-de-açúcar, nome comum que se dá a uma herbácea vivaz, planta que pertence ao gênero *Saccharum L.*, da família das gramíneas, espécie *Saccharum officinarum*, originária da Ásia Meridional. Há pelo menos seis espécies do gênero, sendo a cana-de-açúcar cultivada um híbrido multiespecífico, recebendo a designação *Saccharum spp.* Ela é muito cultivada em países tropicais e subtropicais, onde se alternam as estações secas e úmidas, para obtenção do açúcar, do álcool e da aguardente, devido à sacarose contida em seu caule, formado por numerosos nós, a figura 1 mostra as partes da cana-de-açúcar (MAGALHÃES, 1987).

Figura 1- Partes da cana-de-açúcar.



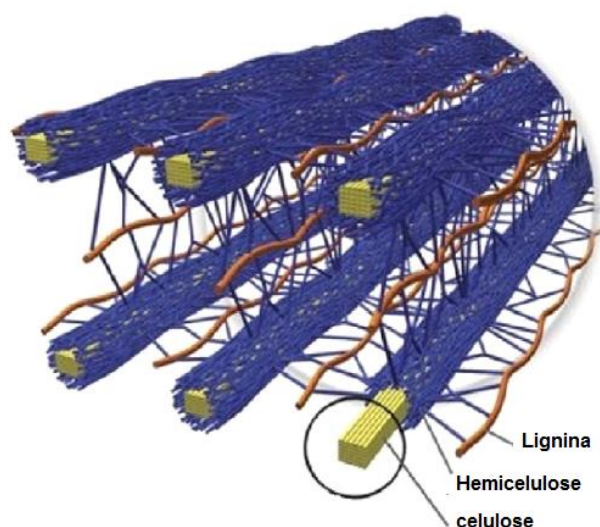
Fonte: Seabra (2008).

Atualmente o Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar. A produção de cana existe em quase todos os estados brasileiros, porém está concentrada nas regiões Sudeste e Centro, nas quais ocorrem 90% da produção (RIBEIRO, 2012).

O bagaço de cana-de-açúcar é um resíduo lignocelulósico e tem sua origem na atividade sucroalcooleira. Para cada tonelada de cana-de-açúcar são produzidos 280 Kg de bagaço. Têm sido descritos vários processos e produtos que utilizam o bagaço de cana-de-açúcar como matéria-prima. Destes incluem-se geração de eletricidade, produção de polpa e papel, e produtos baseados em fermentação.

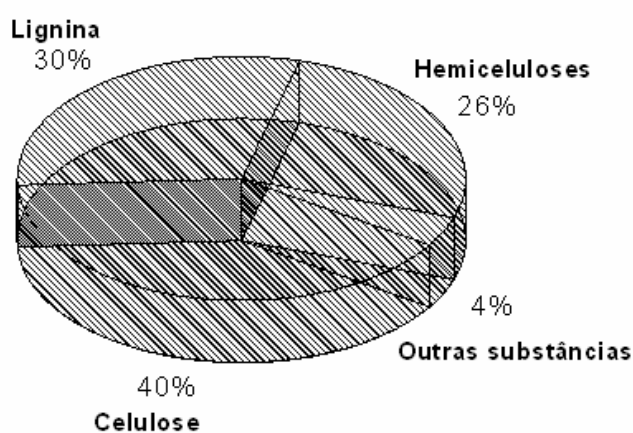
Aproximadamente 40-50% do bagaço de cana-de-açúcar é formado de celulose. Outros 25-35% são hemiceluloses, um polímero amorfo usualmente composto de xilose, arabinose, galactose, glicose e manose. O restante em sua maioria é formado por lignina. As figuras 2 e 3 representam a estruturação e a proporção das macromoléculas presentes na estrutura do bagaço de cana-de-açúcar que é um material lignocelulósico (SUN *et al.*, 2004).

Figura 2- Figura ilustrativa das cadeias de celulose rodeadas por hemicelulose e lignina.



Fonte: Dohertya *et al.* (2011).

Figura 3- Distribuição de macromoléculas no bagaço de cana



Fonte: De Souza (2006).

A esperança em novas rotas de produção de combustíveis está efetivamente depositada na produção de biocombustível com base em materiais lignocelulósicos, tendo em vista tanto os critérios ambientais quanto o potencial de produção. Contudo, não se trata de uma tecnologia comercial e muitos esforços de pesquisa e demonstração ainda são necessários para que essa possibilidade venha a ser uma opção realmente viável no futuro (BNDES, 2008).

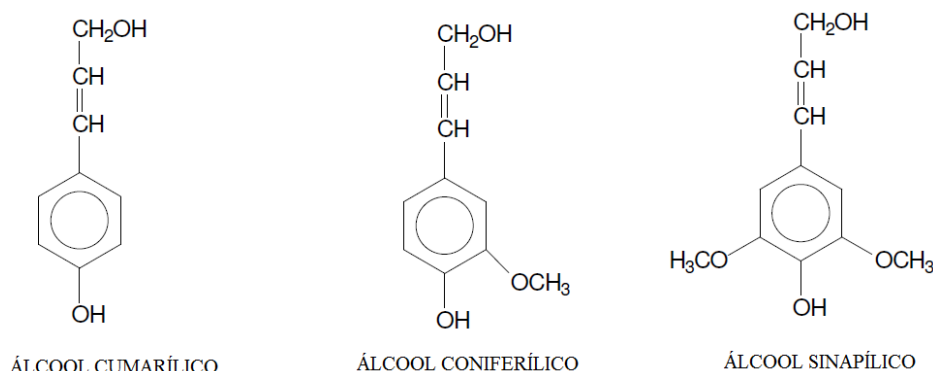
As tecnologias para a obtenção de bioetanol com base em materiais lignocelulósicos envolvem a hidrólise dos polissacarídeos da biomassa em açúcares fermentescíveis e sua posterior fermentação para a produção do bioetanol, porém, existem grandes obstáculos por superar e é difícil prever com confiança o tempo que, efetivamente, vai levar esse desenvolvimento (BNDES, 2008).

No Brasil, a tecnologia de hidrólise também têm sido desenvolvida, com pesquisas aplicadas em um estágio avançado. Há alguns anos, em um projeto envolvendo a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp) e o Centro de Tecnologia Canavieira (CTC), a Dedini Indústrias de Base em escala-piloto criou um processo para a produção de bioetanol com base no bagaço e, eventualmente, palha de cana, por meio de um tratamento Organosolve combinado com a hidrólise com ácido diluído. Nesse processo, patenteado como DHR[®] (Dedini Hidrólise Rápida), o solvente (etanol) desestrutura a matriz celulose-hemicelulose-lignina, dissolvendo a lignina, hidrolisando a hemicelulose e expondo a celulose para a ação de ácido sulfúrico diluído, que promove rapidamente (10 a 15 minutos) a hidrólise dessa fração, sob temperaturas de 170° a 190° C e pressões da ordem de 25 bar, obtendo-se neste processo grande quantidade de lignina como subproduto (BNDES, 2008).

1.2 Lignina.

A Lignina é um polímero derivado de unidades fenilpropanóides denominadas C_6C_3 ou, simplesmente, unidades C_9 , repetidas de forma irregular, que têm sua origem na polimerização desidrogenativa de álcoois coniferílico, cumarílico e sinápílico (figura 4). É a segunda macromolécula de origem vegetal em abundância produzida pela natureza. A principal função da lignina em plantas é auxiliar no processo de circulação de água, onde ocorre a formação de barreiras que impede a evaporação de água. Ela é obtida, sobretudo por extração depois do cozimento das fibras vegetais na fabricação de polpa e de papel. Outros processos que produzem a lignina incluem explosão de vegetais por vapor de água e separação dos componentes das fibras lignocelulósicas por solventes seletivos (SALIBA *et al.*, 2001) .

Figura 4- Estruturas dos álcoois cumarílico, coniferílico e sinapílico.

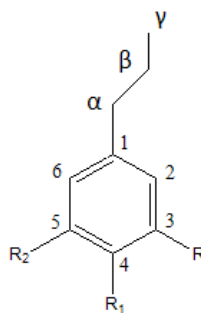


Fonte: O autor.

Em estudos realizados por Sarkanem e Ludwing (1971) foi observado que a quantidade relativa da fração molar de aldeídos produzidos pela reação de oxidação com nitrobenzeno é um indicador da abundância relativa das unidades C₉ (H, G e S). Assim, numa classificação inicial de ligninas segundo a presença dessas unidades, tem-se que: ligninas de madeiras duras, ou angiospermas, são formadas principalmente de unidades G e S; ligninas de madeiras moles, ou gimnospermas, são formadas fundamentalmente de unidades G; ligninas de gramíneas compreendem G-S-H. Porém, existem ligninas de certas espécies de gimnospermas e de gramíneas que apresentam abundância de G e S (CHEN, 1991).

O sistema mais comum de nomenclatura na química da lignina é o que se fundamenta na unidade básica fenilpropanóide, C₆C₃, designando os carbonos da cadeia alifática, C₃, como α , no caso do carbono benzílico, e β e γ , sequencialmente, para os demais átomos. O anel aromático é numerado, iniciando-se a contagem pelo carbono ligado à cadeia alifática, C₁ (SALIBA *et al*, 2001).

Figura 5- Sistema de nomenclatura para a lignina.



Fonte: Saliba *et al*. (2001)

O anel aromático é denominado, de acordo com seus substituintes, como:

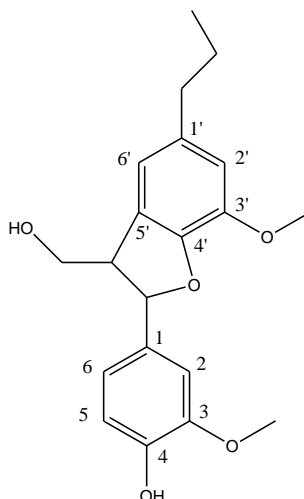
Guaiacila (G) $\rightarrow R_1 = OH, R_2 = H$ e $R_3 = OCH_3$

Siringila (S) $\rightarrow R_1 = OH$ e $R_2 = R_3 = OCH_3$ e

p - Hidroxifenila (H) $\rightarrow R_1 = OH$ e $R_2 = R_3 = H$

As ligações entre os monômeros para formar dilignóis e trilignóis podem ser identificadas baseando-se na numeração dos monômeros, utilizando-se para distingui-los números marcados. Como exemplo, o dilignol abaixo apresenta ligações β -5' e α -O-4' (SALIBA *et al.*, 2001).

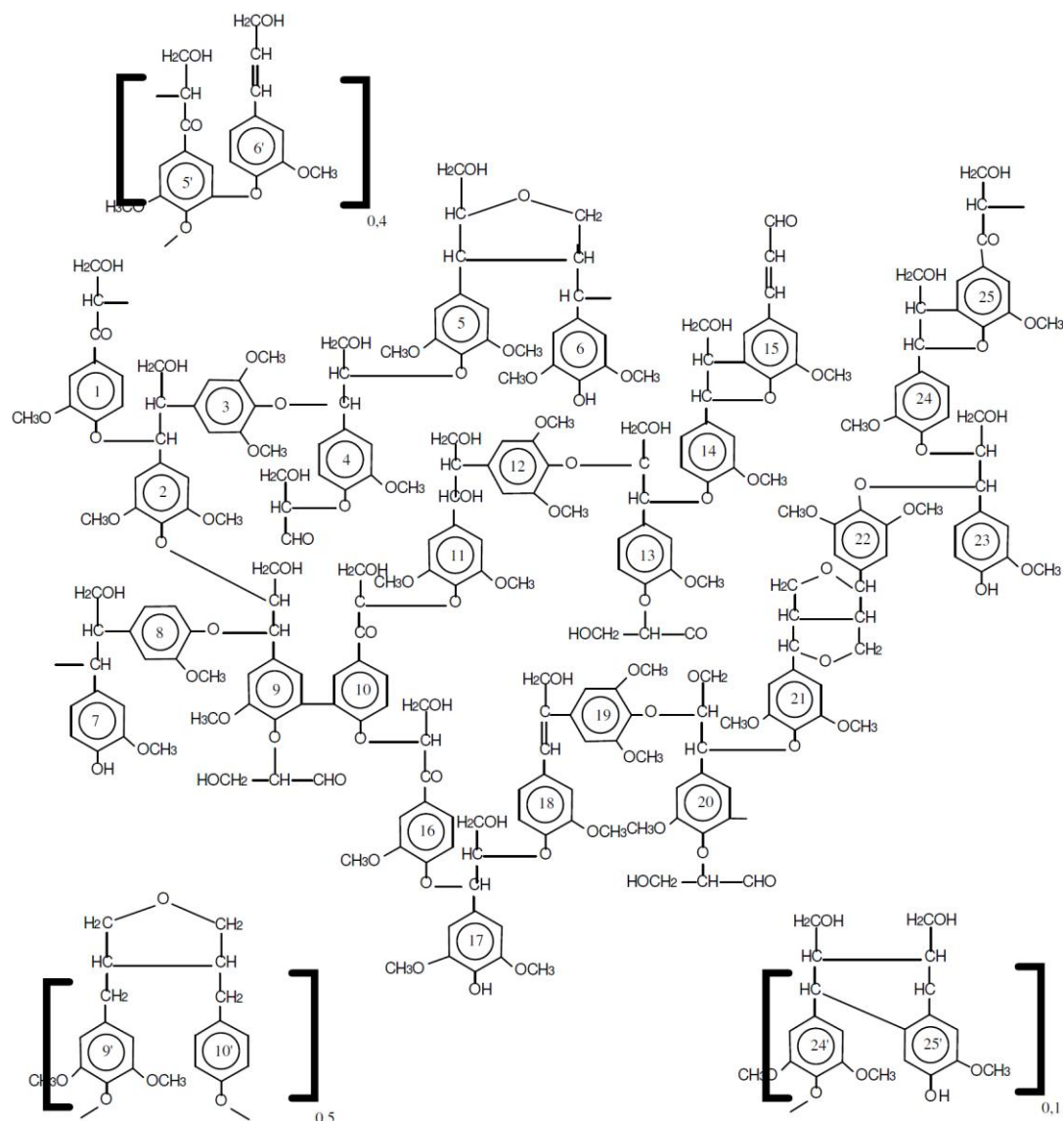
Figura 6- Estrutura do dilignol.



Fonte: Saliba *et al.* (2001).

A estrutura da lignina pode ser representada por modelos que devem ser vistos apenas como maneiras de ilustração dos tipos e modos de ligação dos elementos constituintes da lignina. Um exemplo destes modelos é mostrado na figura 4. Embora não esteja indicado no modelo, há evidências de que a lignina está ligada aos polissacarídeos, principalmente através de unidades de arabinose, xilose e galactose (PASQUINI, 2004).

Figura 7- Esquema estrutural da lignina de folhosas.



Fonte: Pasquini (2004) Apud Fengel e Weger (1989).

Produtos de alto valor podem ser obtidos a partir da lignina isolada tais como fibras de carbono, plásticos, elastômeros termoplásticos, espumas, membranas poliméricas e uma variedade de combustíveis e produtos químicos todos atualmente provenientes do petróleo. Estes co-produtos da lignina devem ser de baixo custo e possuírem a mesma funcionalidade dos produtos derivados do petróleo. O desenvolvimento de materiais a partir da lignina exige um aperfeiçoamento das tecnologias de processamento acoplados a culturas bioenergéticas adaptadas incorporando a estrutura da lignina propriedades físico- químicas desejadas. Para a

produção de combustíveis e produtos químicos, várias estratégias têm sido estudadas para a despolimerização da lignina, incluindo tratamentos termoquímicos e catálise homogênea e heterogênea (RAGAUSKAS *et al.*, 2014).

Um dos maiores desafios do biorefinamento está em modificar a estrutura complexa da lignina para não somente reduzir a recalcitrância da biomassa, mas também em obter a valorização da lignina. Embora atualmente um baixo volume de aditivos químicos comerciais produzidos são derivados da lignina, a quantidade obtida de lignina de uma planta industrial de etanol e de celulose é aproximadamente de 100 a 200 milhões de toneladas/ano; esta disparidade na escala é o que moldará o desenvolvimento de pesquisas com o objetivo de valorizar a lignina (RAGAUSKAS *et al.*, 2014).

1.3 Corantes.

Corantes têxteis são compostos orgânicos cuja finalidade é conferir coloração a um determinado substrato, ou seja, a uma determinada fibra, seja ela sintética ou natural. Os corantes apresentam dois componentes principais na sua estrutura: o grupo cromóforo, responsável pela cor e o grupo funcional que permite a fixação nas fibras dos tecidos. A forma da fixação da molécula do corante as fibras geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente quatro tipos de interações: ligações iônicas, ligações de hidrogênio, de Van der Waals e ligações covalentes (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Corantes Reativos são corantes contendo um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras proteicas e também com grupos amino das poliamidas. Existem numerosos tipos de corantes reativos, porém os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos. Neste tipo de corante, a reação química se processa diretamente através da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose. Os corantes reativos são os mais utilizados no Brasil para a tintura de algodão (ROYER, 2012).

Recentes pesquisas indicam que aproximadamente 12% dos corantes têxteis são perdidos durante os processos de manufatura e processamento e cerca de 20% são lançados como efluentes industriais (CALVETE, 2011).

Os efluentes contendo corantes podem causar sérios danos ao meio ambiente, pois diminuem a transparência da água e dificultam a penetração da radiação solar com diminuição da atividade das plantas em realizar fotossíntese e além disso, alguns corantes têxteis podem causar alergia, irritação cutânea, câncer e mutações genéticas nos seres humanos (DE LIMA *et al.*, 2007).

Os principais métodos de tratamento utilizados na remoção de corantes de efluentes da indústria têxtil, são listados na tabela a seguir:

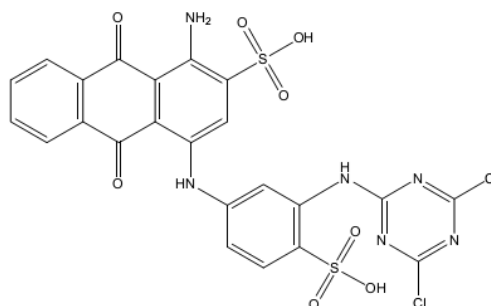
Tabela 1- Principais métodos de tratamento utilizados na remoção de corantes de efluentes da indústria têxtil.

Tipo de tratamento	Referência
Lodo ativado	OLIVEIRA e LEÃO, 2009.
Coagulação/floculação	GOLOB <i>et al.</i> , 2005.
Processos oxidativos avançados	ZANELLA <i>et al.</i> , 2010.
Filtração por membranas	PETRINIĆ <i>et al.</i> , 2007.
Adsorção	TSENG <i>et al.</i> , 2006.

Fonte: Adaptado de Calvete, 2011.

O corante têxtil utilizado neste trabalho foi o Azul de Procion MX-R, também conhecido como Reativo Azul 4 (PB; C.I. 61205; CAS 13324-20-4; $C_{23}H_{14}N_6Cl_2O_8S_2$, 637,429 g mol⁻¹; $\lambda_{\text{máx}}$ = 594nm (Figura 8). O corante PB tem dois grupos sulfonatos, que são carregadas negativamente, mesmo em meio ácido, porque os seus valores de pKa (-log Ka) são menores do que zero (grupo muito ácido).

Figura 8- Fórmula estrutural do corante reativo Azul 4.



Fonte: O autor.

1.4 Adsorção

A adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorbatos) de uma fase fluida (adsorvato) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). No processo de adsorção as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente (MCCABE *et al.*, 1985).

Uma das mais importantes características de um adsorvente é a sua capacidade de adsorção, ou seja, a quantidade de substância que pode ser retida em sua superfície. A capacidade de adsorção de um adsorvente depende de sua textura (distribuição dos tamanhos de poros, volume de poros e área superficial específica) e das interações com o adsorvato. Considerando o tipo de forças de atração predominantes na fixação do adsorvato, podem se considerar dois tipos de adsorção: adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção) (MCCABE *et al.*, 1985).

A fisissorção ocorre como resultado de forças de Van der Waals, di polo-dipolo e ligações de hidrogênio. As moléculas adsorvidas se sujeitam a um movimento de translação dentro da interface, não se fixando em locais específicos da superfície. A adsorção física é caracterizada por uma energia relativamente baixa. Na quimissorção há a formação de uma ligação química entre a molécula do adsorvato e a superfície do adsorvente, sendo caracterizada por altas energias de adsorção ((MCCABE *et al.*, 1985).

Entre os processos físicos existentes para a remoção de corantes de efluentes têxteis, a adsorção é, seguramente, o que tem suscitado maior interesse por associar baixos custos a elevadas taxas de remoção. Em alguns casos, por não se tratar de um método destrutivo a adsorção possibilita a recuperação do corante sem perda da sua identidade química (DALLAGO e SMANIOTTO, 2005).

A adsorção sólido-líquido é um dos procedimentos mais notórios e eficientes para remoção de poluentes de efluentes aquosos e explora a habilidade que certos sólidos têm de concentrar na sua superfície substâncias específicas que estejam presentes em soluções (CALVETE, 2011).

A descoloração do efluente é resultante da desestabilização das partículas poluentes, fundamentalmente por neutralização de carga, e do mecanismo de adsorção. É influenciada por uma série de fatores, tais como a interação entre o adsorvato e o adsorvente,

a área superficial específica do adsorvente, o tamanho de partícula, o tamanho dos poros do adsorvente, a temperatura, a acidez da solução do adsorvato e o tempo de contato entre as fases (CALVETE, 2011).

1.5 Isotermas de adsorção.

A isoterma de adsorção gasosa de um material é obtida através da acomodação do gás adsorvido na superfície do sólido em equilíbrio dinâmico com o gás livre. Considerando uma amostra sólida com composição e textura definidas, entende-se que o volume adsorvido (V) de uma molécula/átomo sob determinada temperatura (T) é dependente apenas da pressão de equilíbrio (P) (YONAMINE, 2010).

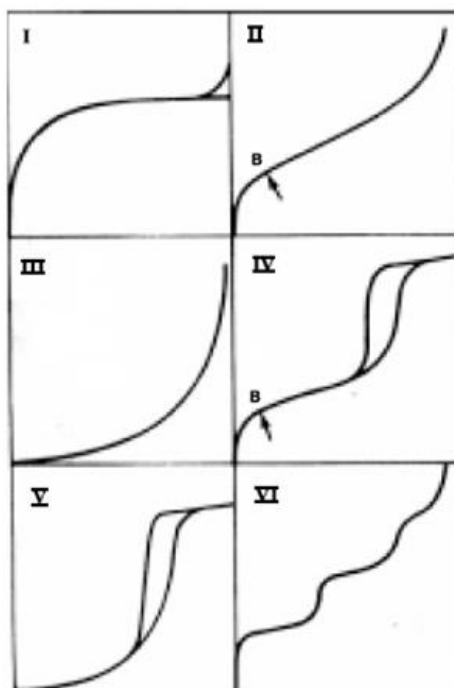
$$V = f\left(\frac{P}{P_0}\right)_T \quad \text{Eq. (01)}$$

Em que: P_0 é a pressão de saturação do gás.

A Equação 01 representa uma isoterma de adsorção que pode ser obtida experimentalmente através de medidas da quantidade de gás adsorvido em função do aumento de pressão do sistema até que este atinja a pressão de saturação do gás, ou seja, $P/P_0 \approx 1$. É possível ainda obter a isoterma de dessorção. Entretanto, na maioria das vezes, estas curvas não são coincidentes. O ciclo completo oriundo das isotermas de adsorção e dessorção resultam numa curva denominada histerese (YONAMINE 2010).

A Figura 9 ilustra os seis tipos de isotermas de adsorção/dessorção segundo a IUPAC (IUPAC, 1985).

Figura 9- Tipos de isotermas de adsorção.



Fonte: IUPAC, 1985.

A isoterma do tipo I reversível é côncava quando o eixo P/P° se aproxima de um valor limite de $P/P^\circ \rightarrow 1$. Isotermas do tipo 1 são obtidas para sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas (por exemplo, carvão ativado, zeólitas e determinados óxidos porosos (IUPAC, 1985).

A isoterma do Tipo II é a forma comumente obtida de isoterma obtida para adsorventes não porosos ou macroporosos. O tipo II também indica reversibilidade entre adsorção/dessorção. Esta isoterma representa a adsorção mono e multicamada (IUPAC, 1985).

A isoterma do tipo III, também reversível, é convexa ao eixo P/P° durante todo o seu percurso. Esse tipo é raro, no entanto existem alguns sistemas, como a adsorção de nitrogênio em polietileno (IUPAC, 1985).

As isotermas do tipo IV são características dos materiais mesoporosos. A parte inicial da isoterma representa adsorções mono e multicamada e as curvas de histerese estão associadas à condensação capilar que ocorre nos mesoporos na adsorção e a evaporação capilar na dessorção (IUPAC, 1985).

As isotermas do tipo V também apresentam curvas de histerese, no entanto são raras. Podem aparecer em certos adsorventes mesoporosos (IUPAC, 1985).

As isotermas do tipo VI representam a adsorção multicamada e ocorre em superfícies uniformes não porosas. A altura do degrau representa a capacidade de adsorção da monocamada em cada camada adsorvida (IUPAC, 1985).

As curvas de histerese segundo a IUPAC (Figura 10) podem apresentar diversos formatos, que muitas vezes estão associados a estruturas específicas dos poros. As curvas H1 e H4 representam dois tipos extremos. Os tipos H2 e H3 podem ser considerados como intermediários entre os extremos H1 e H4 (MAGALHÃES, 2011; IUPAC, 1985).

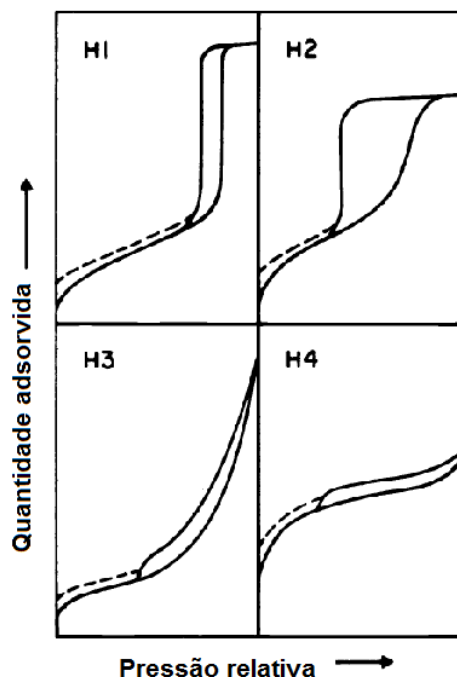
A histerese do tipo H1 é caracterizada por possuir dois ramos da isoterma quase paralelos e normalmente está associada à materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme ordenadas regularmente. O modelo geométrico para os materiais mesoporosos é o cilindro e/ou poliédrico com extremidades abertas (MAGALHÃES, 2011; IUPAC, 1985).

Na histerese do tipo H2, o ramo da dessorção é praticamente vertical. Associa-se este tipo de histerese aos diferentes mecanismos de condensação e evaporação em poros que possuem formato semelhante a um gargalo estreito e com corpo largo (“garrafa”) (MAGALHÃES, 2011; IUPAC, 1985).

A histerese do tipo H3 é caracterizada por possuir dois ramos assintóticos a eixo vertical, $P/P_0 \approx 1$. Associa-se este tipo de histerese a agregados não rígidos de partículas em forma de placa (poros em fenda), cunhas e cones (MAGALHÃES, 2011; IUPAC, 1985).

A histerese do tipo H4 é caracterizada por possuir os dois ramos das isotermas quase horizontais e paralelos para uma extensa gama de valores da abscissa. Este tipo de histerese está associado a poros estreitos em forma de fendas (MAGALHÃES, 2011; IUPAC, 1985).

Figura 10- Tipos de curvas de histerese.



Fonte: IUPAC, 1985.

As isothermas derivadas teórica ou empiricamente podem, frequentemente, ser representadas por equações simples que relacionam diretamente o volume adsorvido em função da pressão e/ou concentração do adsorvato e as mais utilizadas no estudo da adsorção são as seguintes: Langmuir, Freundlich, Henry, Temkin, Giles e Brunauer, Emmett, Teller (BET). As isothermas de Langmuir, Freundlich e BET serão melhor detalhadas uma vez que são as mais utilizadas na modelagem da adsorção.

1.6 A isoterma de Langmuir.

Este é o modelo mais simples das isothermas de adsorção. A teoria de Langmuir assume que as forças que atuam na adsorção são similares em natureza àquelas que envolvem combinação química. Considera-se implicitamente que o sistema é ideal; as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, com adsorção em monocamada em superfície homogênea; cada sítio pode acomodar uma, e somente uma, entidade adsorvida; a energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas nos

sítios vizinhos, ou seja, apresenta interação desprezível entre as moléculas adsorvidas (RUTHVEN, 1984).

Esta forma de isoterma é a mais frequentemente utilizada e pode ser expressa como mostrado na equação 02:

$$W = \frac{K'bc}{1 + K'C} \text{ ou } \frac{1}{W} = \frac{1}{K'bC} + \frac{1}{b} \quad \text{Eq. (02)}$$

em que W é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente, C a concentração no fluido, b e K' são constantes. K' é a constante de equilíbrio e está relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o soluto, “b” é a constante que representa a cobertura de adsorvato em uma monocamada, ou seja, a máxima adsorção possível (RUTHVEN, 1984).

Quando $K'C \gg 1$, a isoterma é muito favorável e se $K'C < 1$, esta é quase linear. Os parâmetros K' e b são determinados a partir de dados experimentais e devem dar uma linha reta no gráfico 1/W em função de 1/C, de acordo com a equação 02, caso o sistema obedeça a isoterma de Langmuir (RUTHVEN, 1984).

Observa-se que este modelo é bastante teórico do que pode ser chamado de adsorção. A isoterma falha em muitos aspectos, e essa falha deve-se à heterogeneidade da superfície. Na adsorção química, em muitos casos, tipos diferentes de centros ativos têm diferentes capacidades de adsorção para um determinado composto. Em outros casos, a adsorção ocorre apenas em centros puramente específicos, sendo o restante do material diferente. Em outros materiais, devido à própria estrutura cristalina do material adsorvente, formado por microcristais, a energia da superfície das faces é diferente da energia dos cantos, acarretando, portanto, diferentes calores de adsorção e diferentes capacidades de adsorção (RUTHVEN, 1984).

1.7 A isoterma de Freundlich.

A isoterma de Freundlich corresponde a uma distribuição exponencial de calores de adsorção. Este modelo pode ser expresso por:

$$W = bC^m \text{ ou } \log W = m \log C + \log b \quad \text{Eq. (03)}$$

em que $m < 1$, é muitas vezes mais adequada, particularmente para adsorção de líquidos. “W” e “C” têm o mesmo significado daqueles já definidos para a isoterma de Langmuir. “b” e “m” são constantes que dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente (CIOLA, 1981).

A equação de Freundlich foi originalmente introduzida como uma correlação empírica de dados experimentais, sendo só muito mais tarde derivada matematicamente por Appel em 1973, admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorvato (RUPP, 1996).

1.8 A isoterma de BET.

Este tipo de isoterma é bastante utilizada na adsorção de carvões. O modelo BET assume que as moléculas são adsorvidas em camadas sobrepostas. Cada camada adsorve de acordo com o modelo de Langmuir. A isoterma BET é expressa pela equação 04:

$$W = \frac{bKCe}{(C_s - Ce) \left[1 + (K - 1) \frac{Ce}{C_s} \right]} \quad \text{Eq. (04)}$$

em que “W” e “b” têm o mesmo significado que a de Langmuir, “K” está relacionado com a saturação em todas as camadas, “Ce” é a concentração em equilíbrio e “Cs” é a concentração do soluto na saturação de todas as camadas. As isotermas de BET são caracterizadas pela forma de “S” (RUTHVEN, 1984).

A adequação dos dados à equação 04 pode ser verificada rearranjando os termos da obtendo a equação 05.

$$\frac{Ce}{(C_s - Ce)W} = \frac{1}{Kb} + \frac{(K - 1)}{Kb} \left(\frac{Ce}{C_s} \right) \quad \text{Eq. (05)}$$

Quando o termo $C_e/(C_s - C_e)W$ é colocado num gráfico versus C_e/C_s os dados mostram uma reta de coeficiente linear Kb^{-1} e angular $(K-1)/Kb$, sendo, portanto, fácil obter os valores de “K” e “b”. O valor de “Cs”, inicialmente estimado como o máximo valor de “Ce” pode então ser reajustado através da linearização (RUTHVEN, 1984).

1.9 A isoterma de BJH.

Barret, Joyner e Halenda propuseram um método matemático denominado BJH que é utilizado até hoje no cálculo da distribuição dos tamanhos de poro. O método utiliza equação de Kelvin e assume o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido com o decréscimo da pressão. Pode ser aplicado tanto ao ramo de adsorção como ao de dessorção da isoterma, desde que o decréscimo da pressão se inicie do ponto onde os poros sejam considerados totalmente preenchidos, normalmente para P/P_0 igual a 0,95 ou uma pressão igual a 95% da pressão de saturação (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

A quantidade de adsorvato evaporada a cada decréscimo de pressão, após conversão de volume de gás para volume de líquido, representa o volume de poro sem considerar o filme de adsorvente nas paredes do sólido. A espessura t do filme pode ser calculada pela Equação de Harkins e Jura:

$$t = [13,90 / (0,034 - \log(P_0 / P))]^{1/2} \quad \text{Eq. (06)}$$

onde os valores numéricos são valores estatísticos que pode variar de acordo com o adsorvente utilizado. Outras equações foram também derivadas para fornecer valores de t , porém a equação de Harkins e Jura é a mais utilizada (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

1.10 Lignina como adsorvente.

Há uma grande quantidade de lignina gerada como resíduo das indústrias de papel e celulose e sucroalcooleiras e parte desta lignina é aproveitada, como por exemplo na geração de energia pela combustão da lignina, o restante não utilizado geralmente é descartado no meio ambiente causando graves problemas ambientais (SUTEU *et al.*, 2010).

A lignina é um polímero aromático, tridimensional, contendo muitos grupos funcionais que possuem o átomo de oxigênio (hidroxilas, fenólicas, alifáticas, carbonilas, carboxilas, metoxilas, éter), que podem ser responsáveis pela a capacidade de sorção da lignina (SUTEU *et al.*, 2010).

A remoção de algumas espécies de poluentes por adsorventes baseados em ligninas, ligninas modificadas ou materiais lignocelulósicos tem sido intensamente estudada (Tabela 2); os resultados demonstram que a lignina apresenta grandes perspectivas com relação ao uso como adsorvente.

Tabela 2- Aplicabilidade de adsorventes de lignina na remoção de poluentes.

Adsorvente	Poluentes adsorvidos	Valores de q	Ref.
Lignina modificada	Pb (II), Cd (II)	q=(8,2–9,0)mg Pb/g q=(6.7–7.5)mg Cd/g	DEMIRBAS, 2004
Lignina modificada	Cr(III), Cr (VI)	q=9,3 mg Cr(III)/g q=25 mg Cr(VI)/g	DEMIRBAS, 2005
Lignina Kraft	Cu (II), Cd(II)	q=87,05 mg Cu /g q=137,14 mg Cd /g	MOHAN <i>et al.</i> , 2006
Lignina modificada.	Azul de metileno	q=34,20 mg/g	FILHO <i>et al.</i> , 2007

Fonte: SUTEU *et al.* (2010).

Guo *et al.* (2008), estudaram a capacidade de adsorção de uma lignina isolada a partir do licor negro proveniente da indústria de papel e celulose, onde investigou-se a capacidade de adsorção da lignina de íons de metais pesados tais como o Pb (II), Cd (II) e os íons Cu (II), Zn (II), e Ni (II).

A lignina teve maior afinidade com íons metálicos, na seguinte ordem: Pb (II) > Cd (II) > Cu (II) > Zn (II) > Ni (II) (tabela 3). Os dados cinéticos de adsorção podem ser bem descritos utilizando-se o modelo de pseudo-segunda ordem e os dados de equilíbrio podem ser melhores ajustados no modelo isotérmico proposto de Langmuir, como mostrado na tabela abaixo (GUO *et al.*, 2008).

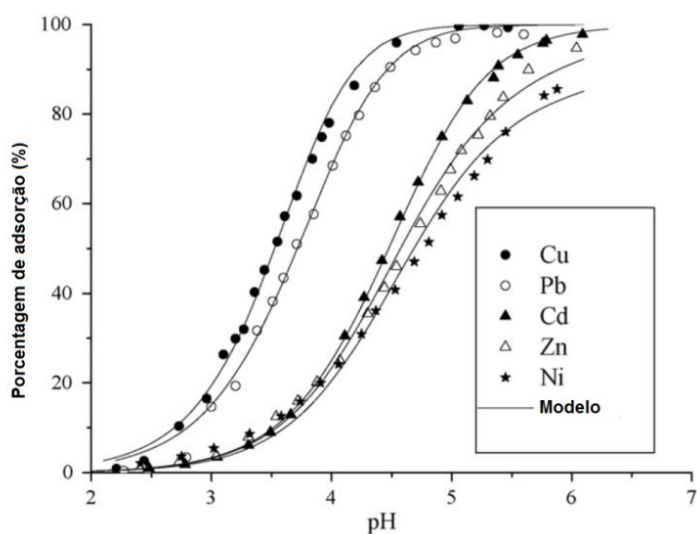
Tabela 3- Parâmetros obtidos pela equação de Langmuir para a adsorção de metais pela lignina.

Íon metálico	Qm(mg/g)	B(L/mg)	R ²
Pb(II)	89,51	0,2072	0,9613
Cu(II)	22,86	0,0635	0,9786
Cd(II)	25,40	0,1124	0,9431
Zn(II)	11,24	0,0654	0,9884
Ni(II)	5,98	0,0587	0,8500

Fonte: Guo *et al.* (2008).

A adsorção dos íons metálicos é fortemente dependente do pH e da força iônica do meio, como pode ser visto na figura 11:

Figura 11- Efeito do pH na adsorção de metais pela lignina.

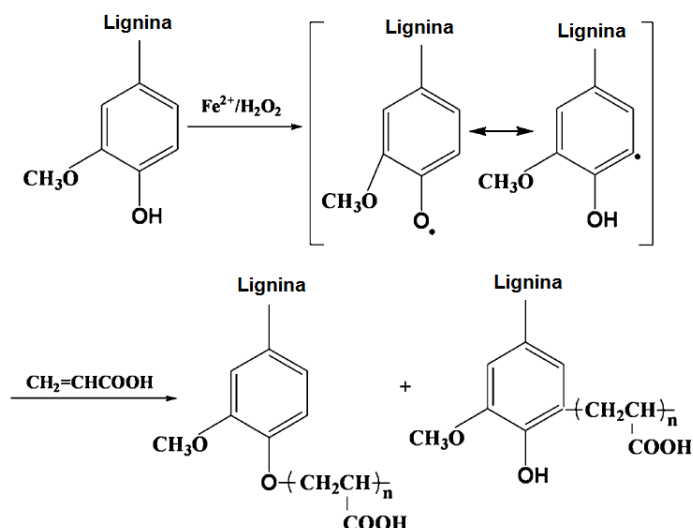


Fonte: Guo *et al.* (2008).

Estudos demonstraram que as superfícies da lignina contêm dois tipos principais de sítios ácidos que são atribuídos aos grupos carboxílicos e fenólicos, verificou-se que os sítios fenólicos têm uma maior afinidade para íons metálicos do que sítios carboxílicos. A competição entre íons e o potencial de transição de ligantes complexantes metálicos devem ser incluídos em estudos futuros, a fim de simular o tratamento de águas no meio ambiente (GUO *et al.*, 2008).

Em estudos realizados por Lin *et al.* (2011), a lignina foi enxertada com ácido acrílico (AA) como monômero para sintetizar copolímeros de lignina utilizados como material adsorvente, a reação é exemplificada na figura 12:

Figura 12- Preparação da lignina enxertada com ácido acrílico.



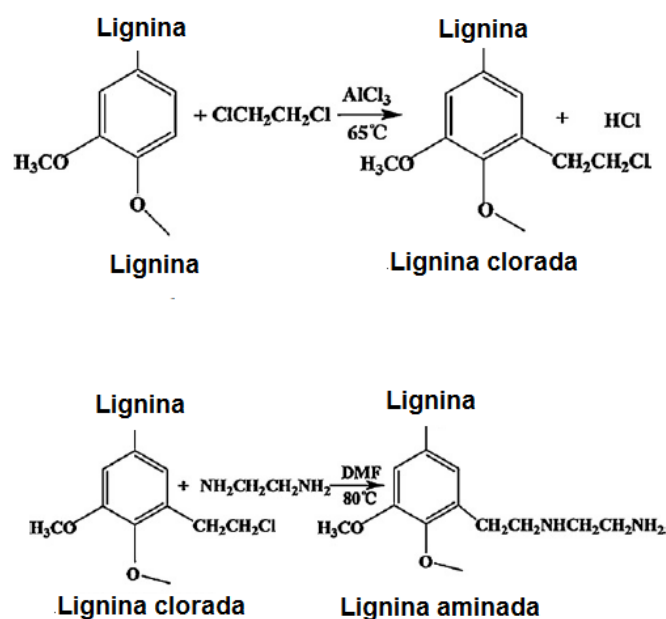
Fonte: Lin *et al.* (2011).

A fim de encontrar as melhores condições de adsorção, um abrangente estudo sobre a adsorção de anilina utilizando lignina enxertada com ácido acrílico (L-g-AA) foi realizado em associação com fatores de contato tempo, temperatura, concentração de anilina inicial e o pH inicial. Os resultados demonstraram que a L-g-AA possui forte capacidade de adsorção de anilina por interação de ligação de hidrogênio e interação eletrostática. Os dados de equilíbrio de adsorção foi bem representado pelo modelo de isoterma de Freundlich e a capacidade máxima de adsorção atingiu um máximo de 79,1 mg de alinina por grama de adsorvente a temperatura de 15°C. O processo de adsorção seguiu o modelo de cinética de pseudo- segunda ordem. O valor de energia de ativação (Ea) encontrado para o processo de

adsorção foi de 8,09 kJ/mol. O aumento da temperatura de adsorção resultou numa capacidade de adsorção menor. Os parâmetros termodinâmicos calculados apresentaram valores significativos para a energia livre de Gibbs ($\Delta G = -3.980$ kJ/mol), variação de entalpia ($\Delta H = -8.292$ kJ/mol) e variação de entropia ($\Delta S = -42,61$ J/mol K). O valor negativo de ΔH e um valor positivo de ΔG mostrou a natureza exotérmica e não espontânea da adsorção. Observou-se também que a L-g-AA pode ser reutilizada para a remoção de anilina, foram realizados 8 ciclos de adsorção-dessorção em ácido clorídrico 0,1 mol/L, e a L-g-AA manteve suas propriedades adsorventes. O trabalho desenvolvido neste estudo demonstrou que a L-g-AA é um promissor adsorvente de anilina em água (LIN *et al.*, 2011).

As águas residuais contendo 2,4,6-trinitrotolueno (TNT) proveniente de indústrias tem causado muitos graves problemas ambientais em todo o mundo. Neste trabalho, uma lignina modificada quimicamente foi utilizada como adsorvente para TNT (ZHANG *et al.*, 2011). A lignina aminada (LAM) foi sintetizada em duas etapas, como mostrado na figura 13:

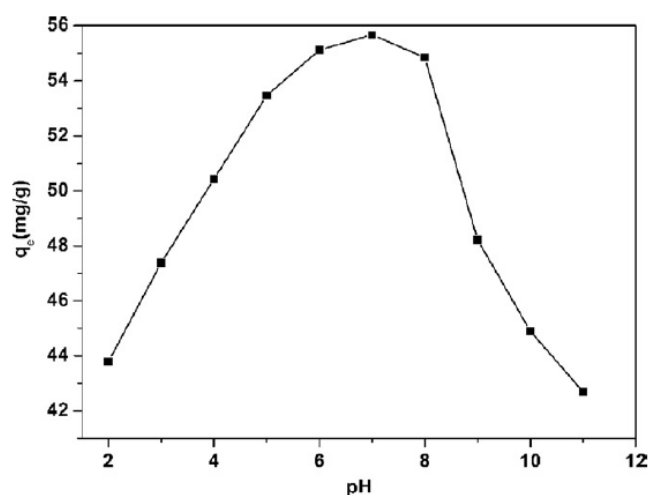
Figura 13- Preparação da lignina clorada e posteriormente aminada.



Fonte: Zhang *et al.* (2011).

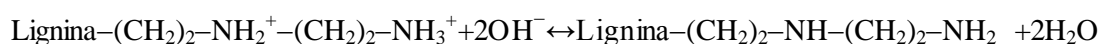
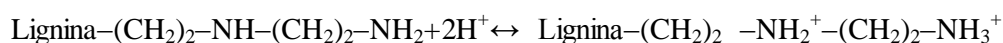
Experimentos de adsorção em batelada foram realizados de LAM para adsorver TNT onde avaliou-se a influência de parâmetros como tempo de contato, temperatura, concentração de TNT inicial, pH inicial e quantidade de adsorvente. Os resultados mostraram que o equilíbrio de adsorção pode ser obtido em 24 h e a cinética a adsorção é bem descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem. Verificou-se que os dados de equilíbrio foram melhor representados pelo modelo de isoterma de Freundlich e a capacidade de adsorção máxima encontrada foi de 55,7 mg de TNT/grama de adsorvente a um pH de 7,0. Parâmetros termodinâmicos também foram avaliados e seus valores indicam que a adsorção de TNT por LAM é um processo endotérmico e espontâneo (ZHANG *et al.*, 2011). Os valores de pH são fundamentais na capacidade de adsorção de TNT usando LAM, como observado na figura 14:

Figura 14- Efeito do pH na adsorção de TNT pela LAM .



Fonte: Zhang *et al.* (2011).

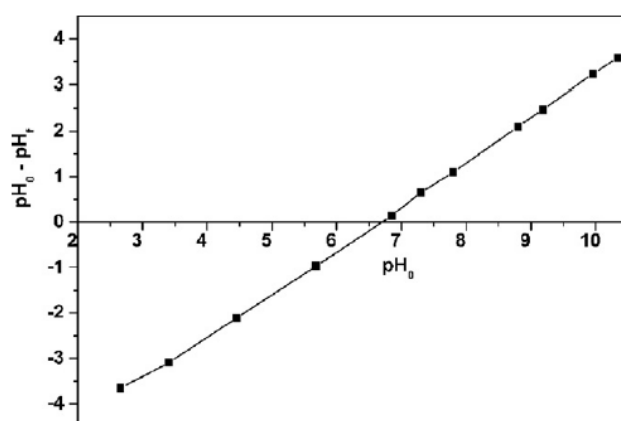
As equações a seguir representam as reações de protonação/desprotonação de um dos grupos amina do LAM em diferentes pHs.



Devido a ionização da amina da LAM em baixos ou altos pHs, a interação das ligações de hidrogênio do grupo amino da LAM com o TNT fica enfraquecida. Além disso, em condições alcalinas, forma-se um complexo de Janovsky proveniente das moléculas de TNT o que pode dificultar a adsorção devido a barreira estérica. Assim, a adsorção diminui drasticamente a pH elevado (ZHANG *et al.*, 2011).

O efeito do pH sobre a adsorção de TNT pode também ser explicado em termos de pH_{zpc}. No presente estudo, o pH_{ZPC} da LAM foi de 6,62 (figura 15). Em pH <pH_{ZPC}, há mais H⁺, assim as cadeias LAM mais facilmente com os íons H⁺, dificultando assim a interação das moléculas de TNT em se ligar com as cadeias de LAM. Em pH>pH_{ZPC}, as cadeias LAM são carregadas negativamente, o aumento da repulsão eletrostática entre adsorvato/adsorvente leva a uma capacidade de adsorção menor de TNT pela LAM. Por isso, em torno de pH neutro, a carga elétrica das cadeias da LAM é quase zero, a interação por ligações de hidrogênio entre a LAM e o TNT aumentou drasticamente, sendo necessária uma condição neutra no processo de adsorção (ZHANG *et al.*, 2011).

Figura 15- Determinação do ponto de carga zero da LAM.



Fonte: Zhang *et al.* (2011).

A reutilização do adsorvente foi também investigada e houve uma recuperação de mais de 95% do TNT mesmo após 8 ciclos de dessorção-adsorção usando como eluente o etanol. Os resultados mostraram que a LAM é um adsorvente sintetizado promissor para a remoção de TNT de águas residuais (ZHANG *et al.*, 2011).

Em trabalhos desenvolvidos por Suteu *et al.* (2010), experimentos de adsorção em batelada foram realizados para a remoção do corante reativo vermelho brilhante HE-3B pela lignina. Os resultados mostraram que a adsorção é fortemente dependente do pH e o corante

aniônico foi adsorvido pela lignina apenas a partir de soluções ácidas (remoção máxima em pH=1,5), quando a superfície do adsorvente está carregado positivamente; o pHZPC (carga no ponto zero) da lignina foi de 3,5. Portanto, no presente estudo, os experimentos foram realizados em soluções de pH=1,5 (SUTEU *et al.*, 2010).

As isotermas de adsorção de Freundlich, Langmuir, Dubinin-Radushkevich e Tempkin foram utilizadas para descrever os dados de equilíbrio de adsorção e determinar suas constantes de isotermas correspondentes (tabela 4).

Tabela 4- Parâmetros calculados utilizando modelos de isotermas para a adsorção de corante reativo vermelho pela lignina.

Tipo de isoterma	T(°C)		
	5	20	40
Freundlich			
K _F (mg/g)	1,2056	1,9602	3,617
n	2,253	2,621	3,392
R ²	0,9456	0,9599	0,9534
Langmuir			
q ₀ (mg/g)	8,306	10,173	13,831
K _L (L/g)	0,0991	0,1019	0,1243
R ²	0,9982	0,9632	0,9959
Dubinin-Radushkevich			
(DR)			
q ₀ (mg/g)	56,148	53,517	47,655
E (kJ/mol)	11,63	13,13	15,81
R ²	0,9484	0,9903	0,9697
Tempkin			
b _T (kJ/mol)	1382,352	966,78	995,746
K _T (L/g)	1,0782	0,682	1,727
R ²	0,9824	0,9789	0,9798

Fonte: SUTEU *et al.* (2010).

O valor de K_F obtido pela isoterma de Freundlich indica a capacidade de adsorção do adsorvente, e a constante n como a intensidade da adsorção aumenta com o aumento da temperatura, um maior valor de n implica em maior interação entre a superfície heterogênea da lignina e as moléculas do corante. Os valores de n entre 1 e 10 apresentam um boa adsorção do corante vermelho brilhante HE-3B pela lignina (SUTEU *et al.*, 2010).

Os valores de K_L , que refletem a energia de ligação entre as moléculas de corante e a lignina, aumenta com o aumento da temperatura, o que indica uma interação química entre o adsorvente e o adsorvato e um processo endotérmico. Ao mesmo tempo, observa-se um pequeno aumento na capacidade máxima de adsorção (cobertura da monocamada), q_0 , que reflete uma melhor acessibilidade dos sítios de adsorção, com o aumento da temperatura. O valor da capacidade máxima de adsorção, à 20°C verificou-se ser 10,173mg de corante/g de lignina, valor comparável com os relatados na literatura para alguns outros adsorventes. A capacidade de adsorção obtida pela equação DR, que representa o volume específico total dos meso e dos macroporos do adsorvente, foi de 53,117 mg/g (20°C) e os valores de q_0 obtidos pela equação DR foram maiores do que os obtidos pelo modelo de isoterma de Langmuir, indicando assim uma estrutura porosa da lignina. A magnitude de energia média de adsorção, E , é útil na estimativa do tipo de adsorção que ocorre: físico (1-8 kJ/mol), troca iônica (9-16 kJ/mol) ou química (>16 kJ/mol) (SUTEU *et al.*, 2010).

A energia de adsorção determinada pela equação DR mostrou um mecanismo de troca iônica para a adsorção de corante reativo pela lignina. Os valores dos coeficientes de correlação para o modelo de isoterma de Tempkin foram de 0,9789 a 0,9824 em todas as temperaturas estudadas, que confirmam um melhor ajuste dos dados de equilíbrio em comparação com o modelo de isoterma de Freundlich. A isoterma Tempkin leva em conta interações das espécies adsorventes adsorvato, assumindo que a diminuição do calor de adsorção é linear e não logarítmica, como está implícito na equação de Freundlich (SUTEU *et al.*, 2010).

Os parâmetros termodinâmicos ΔG (-27,468 kJ/mol), ΔH (-4,589 kJ/mol) e ΔS (115,01 J/mol K) foram determinados, os valores obtidos mostram que a adsorção do corante reativo pela lignina é um processo exotérmico e conduzido a entropia espontânea. A cinética de adsorção do corante reativo foi analisada utilizando os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem e os dados cinéticos ajustaram melhor a cinética de pseudo-segunda ordem, indicando um processo de quimissorção na adsorção do corante

reativo pela lignina. A adsorção de corantes reativos pela lignina foi realizada principalmente através do mecanismo de troca iônica, confirmado por espectroscopia de FTIR (SUTEU *et al.*, 2010).

O processo de adsorção pode ser atribuído a interações eletrostáticas entre os grupos funcionais de carga positiva da lignina (o oxigênio é facilmente protonado em condições ácidas) e o corante aniônico e confirma a natureza química do processo de sorção, como pode ser mostrado pela equação química abaixo:



Simultaneamente, as interações fracas entre a matriz e o adsorvente e vários anéis benzênicos na molécula do corante, assim como as ligações de hidrogênio podem desempenhar um papel importante. Além disso, o corante reativo vermelho brilhante HE-3B é uma molécula orgânica carregada que consiste em regiões polar e apolares. Estas propriedades moleculares sugerem a formação de um complexo processo de adsorção. Os resultados evidenciaram que a lignina possui um grande potencial para remover o corante reativo vermelho brilhante HE-3B de efluentes aquosos (SUTEU *et al.*, 2010).

2 OBJETIVOS

Objetivo Geral:

O presente trabalho teve como objetivos : sintetizar e caracterizar novos materiais obtidos a partir da lignina proveniente do processo conhecido como DHR[®] e estudar a aplicabilidade desses materiais como agente adsorvente de corantes em solução aquosa.

Objetivo Específicos:

- Produzir bioadsorventes obtidos a partir da lignina, subproduto do processo DHR[®] através da reação de carboximetilação da LD e posterior complexação com os metais Al^{3+} e Mn^{2+} ;
- Caracterizar os novos materiais obtidos por técnicas espectroscópicas : FTIR, UV-vis;
- Analisar o comportamento térmico dos novos materiais pelas técnicas DSC e TGA;
- Avaliar as propriedades texturais dos adsorventes por Análise de Área Superficial e Porosidade e MEV.
- Avaliar as possíveis aplicações dos bioadsorventes CML-Al e CML-Mn na remoção do corante têxtil o Azul de Procion MX de soluções aquosas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Síntese dos materiais.

3.1.1 Eterificação da lignina.

O éter de lignina (CMLD) é bastante solúvel em água e, esta solubilidade varia com o grau de substituição (GS). A substituição ocorre de forma não uniforme durante a eterificação. O inchamento ocorre durante a ativação da lignina pelo hidróxido de sódio. Quando a lignina é intumescida, o hidrogênio das hidroxilas alifáticas e fenólicas são afastadas do oxigênio gerando o nucleófilo (—O^-) que é mais reativo do que as próprias hidroxilas. O íon do metal alcalino (Na^+) então é incorporado às macromoléculas de lignina formando um produto intermediário que denominou-se de Álcali de Lignina. Em tal estrutura intumescida, um reagente químico pode penetrar e propagar-se com mais facilidade (DE SOUZA, 2006)

Os íons hidroxilas provenientes da base são capazes de enfraquecer as possíveis ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, provocando maior separação dos agregados macromoleculares. Com isso, as estruturas da lignina ficam intumescidas. Mas, como o agente empregado, NaOH, é pouco volumoso, as macromoléculas de lignina são pouco afastadas umas das outras. Desta forma, não ocorre a dissolução da lignina o que implica numa síntese em fase heterogênea. Neste tipo de síntese, o solvente incha a lignina, mas não a dissolve. Assim somente os grupos hidroxilas da lignina que podem ser alcançados pelo reagente poderão reagir, enquanto que os grupos hidroxilas inacessíveis permanecerão inalterados. Se a lignina está presente em um meio que não favoreça o seu intumescimento, as reações de substituição se limitarão mais fortemente às suas superfícies. Se as estruturas de lignina estão em um meio que favoreça seu intumescimento, expondo as partes mais internas dos agregados, um número muito maior de grupos hidroxilas da lignina será substituído (DE SOUZA, 2006; JUST e MAJEWICZ, 1985).

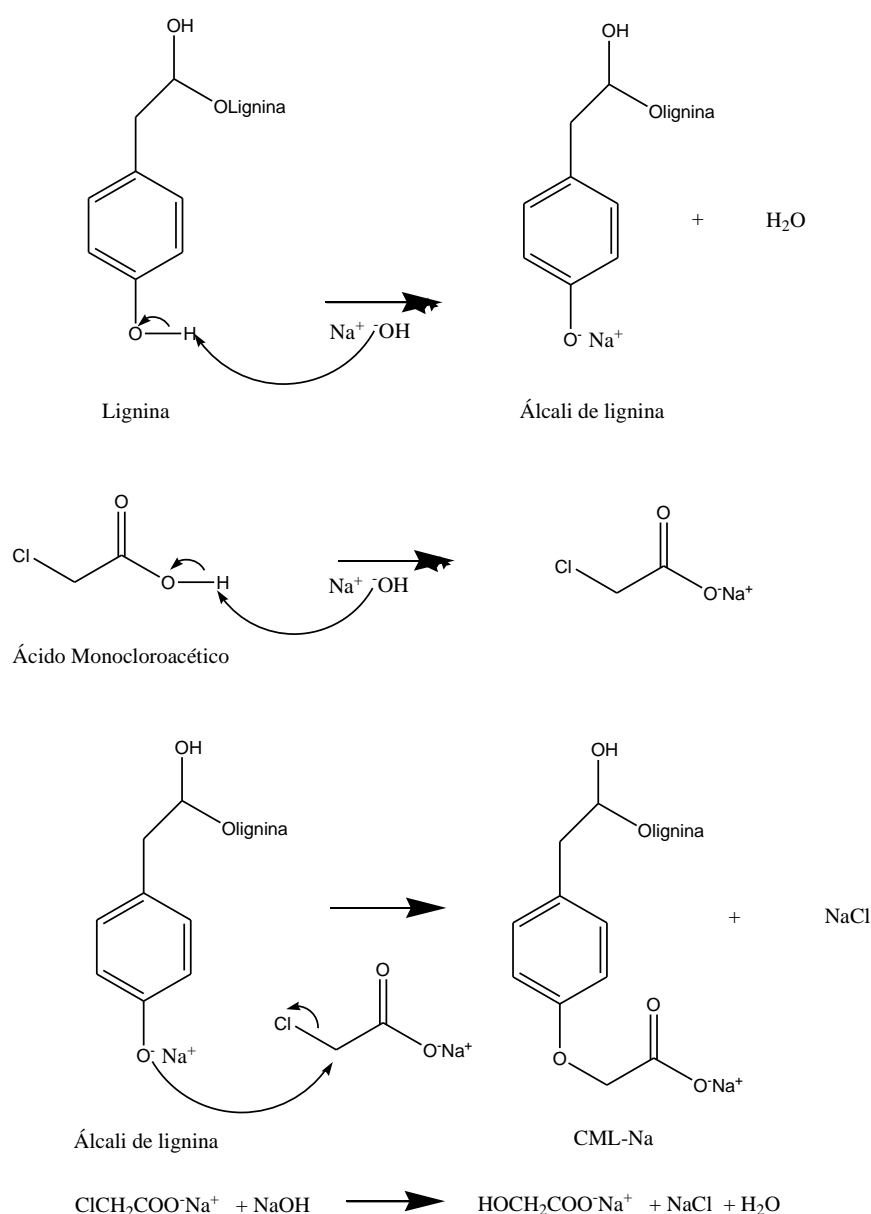
A reação seguinte é a carboximetilação que deve ocorrer preferencialmente nos grupos fenolatos devido à sua maior acidez. O produto formado passa a se comportar como um fluido cada vez menos viscoso. O polímero formado na eterificação é então precipitado em mistura de água/álcool, e purificado com sucessivas lavagens desta mistura. Dessa forma

obtém-se uma substância cujas propriedades diferem significativamente da lignina de partida (DE SOUZA, 2006; KLEMM *et al.*, 1998).

A CMLD é um derivado preparado em duas etapas, a partir da reação entre a lignina e o NaOH, formando o álcali de lignina (sal), que em seguida, reage com o ácido monocloroacético (ou sal monocloroacetato de sódio), sob condições controladas.

A reação representada na figura 16 é do tipo ácido/base, em que as hidroxilas da lignina (ácido fraco) reagem com uma base forte (NaOH) produzindo sal (álcali de lignina) e água.

Figura 16- Reação de carboximetilação da lignina.



Fonte: De Souza (2006).

Paralelamente, ocorre também a formação do glicolato de sódio ($\text{ClCH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$), como foi mostrado na figura 16.

A lignina isolada (LD), resultante do processo de produção do etanol de segunda geração, utilizada neste trabalho, foi fornecida pela Empresa Dedini SA . São Paulo, Brasil. A purificação da lignina foi realizada por lavagem com água a 80°C para remover resíduos de gordura e açúcares. A suspensão foi filtrada e a lignina foi seca numa estufa a 105°C . 10,0 g de lignina foi suspensa em 270 ml de etanol (72 %) com agitação contínua com um agitador magnético, 27 mL de uma solução aquosa de 30 % (m/ v) de NaOH foi adicionado gota a gota à temperatura ambiente ao longo de um período de 30 minutos. Depois de agitação durante 90 min, foi adicionado 12,0 g de ácido monocloroacético gradualmente ao longo de um período de 30 min. A mistura foi agitada durante mais 210 minutos a 55°C . A solução foi filtrada. O resíduo foi suspenso em 670 ml de etanol aquoso (95 %v /v) e a suspensão foi neutralizada com ácido acético e subsequentemente filtrada novamente. Após filtração, o produto foi lavado várias vezes com etanol para remover as impurezas e alguns intermediários, e secou-se a 60°C numa estufa, até um peso constante. O produto foi designado CMLD (DA SILVA *et al.*, 2011).

3.1.2 Complexação da lignina com Al^{3+} e Mn^{2+} .

1,0 g de CMLD foi dissolvida em 250 ml de água ultrapura deionizada com agitação continua e posteriormente 100 mL de uma solução 10 % (m / m) de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi adicionada e a reação sob agitação foi deixada durante 24 horas a 25°C . O produto sólido (CML-Al) foi filtrado num funil de Buchner e lavado várias vezes com água deionizada para purificar a precipitado e remover o excesso de íons de alumínio. Após a lavagem e filtração, a CML-Al foi seca na estufa a 65°C até se obter um peso constante. O mesmo procedimento foi utilizado para preparar a CML-Mn usando $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (DA SILVA *et al.*, 2011).

3.2 Caracterização dos materiais.

3.2.1 Pureza dos materiais.

A pureza dos materiais foi determinada utilizando-se a metodologia para a quantificação de teor de lignina insolúvel e solúvel. Uma massa de aproximadamente $1 \pm 0,01$ g d amostra seca foi colocada em almofariz com 15,0mL de solução de ácido sulfúrico 72% (m/m) ($d=1,6389 \text{ g.mL}^{-1}$), macerada exaustivamente e deixada em repouso por 2 horas a temperatura ambiente (contadas a partir da adição de ácido a amostra). Após esse tempo, a mistura foi transferida para um balão redondo de 1L, diluída com água destilada para a concentração de ácido sulfúrico de 3% (m/m) (adição de água até que a solução tenha um volume total de 575 mL) e aquecida em refluxo por 4 h. Em seguida, filtrou-se a lignina insolúvel em funil de vidro sinterizado nº4, previamente seco e tarado. Coletou-se o filtrado para análise posterior de lignina Klason solúvel. O funil com a lignina insolúvel foi seco em estufa a $105 \pm 3^\circ\text{C}$ por 12 horas, resfriado em dessecador até temperatura ambiente e pesado (em uma balança com precisão de 0,0001g). O conteúdo de lignina insolúvel foi calculado como a percentagem da massa de lignina insolúvel em relação a massa inicial de amostra seca (NETO, 2012).

A quantidade de lignina solubilizada em meio ácido foi quantificada por meio da espectroscopia na região do ultravioleta. As soluções para as análises foram preparadas tomando o filtrado da etapa anterior e diluindo-o com água até a concentração final de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido sulfúrico. Uma solução de referência de concentração de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ foi preparada, a partir do ácido sulfúrico 72%. Foram feitas medidas de absorbância do filtrado nos comprimentos de onda de 215 e 280 nm (NETO, 2012).

A concentração (g.L^{-1}) de lignina Klason solúvel foi calculada pela equação 07:

$$C (\text{g.L}^{-1}) = [(4,53 A_{215}) - A_{280}] 300 \quad \text{Eq. (07)}$$

Em que: $C (\text{g.L}^{-1})$ = concentração de lignina Klason solúvel em meio ácido;
 A_{215} = valor da absorbância a 215 nm e A_{280} = valor da absorbância a 280 nm.

A equação (7) aplica os mesmos princípios da lei de Lambert-Beer. Os dois valores de absorbância refletem a necessidade de se fazer uma correção para os compostos de

furfural gerados durante a hidrólise, que interferem na medição da lignina solúvel. A absorvância em 280 nm é, na verdade, uma correção para os compostos de furfural enquanto que a absorvância em 215 nm é uma medida da concentração de lignina solúvel (NETO, 2012). Portanto, a equação (07) é resultante da resolução simultânea de duas equações:

$$A_{280} = 0,68 C_D + 18 C_L \quad \text{Eq. (08)}$$

$$A_{215} = 0,15 C_D + 70 C_L \quad \text{Eq. (09)}$$

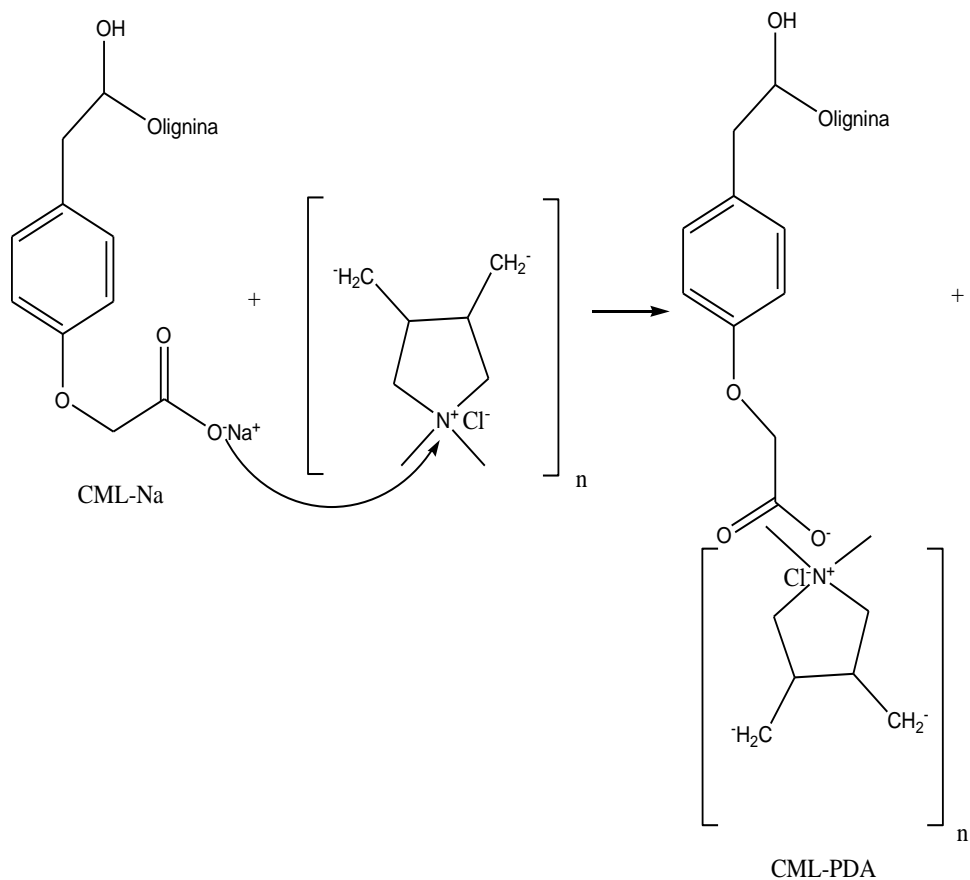
onde: A_{280} = valor da absorvância a 280 nm; A_{215} = valor da absorvância a 215 nm; C_D = concentração dos carboidratos (g.L^{-1}) e C_L = concentração da lignina solúvel (g.L^{-1}).

3.2.2 Grau de Substituição (GS).

Avaliou-se o GS da CMLD por titulação complexiométrica. A medida é baseada na formação de um complexo polieletrólito insolúvel em água e sua abrupta sedimentação (floculação), após a adição do polieletrólito catiônico em concentração acima da razão estequiométrica (DE SOARES, 2006).

O número médio de hidroxilas substituídas por unidade siringil, guaiacil ou phidroxifenil é denominado Grau de Substituição (GS). O Grau de Substituição é um parâmetro importante que define algumas propriedades do polieletrólito. Neste trabalho o grau de substituição da CMLD foi determinado por titulação complexiométrica com cloreto de polidimetildialilamônio, reação exemplificada na figura 17:

Figura 17- Reação de titulação complexiométrica da CML-Na com cloreto de polidimetildialilamônio.



Fonte: De Souza (2006).

Para o cálculo do GS utilizou-se as equações 10 e 11:

$$C = \frac{TM100}{WP} \quad \text{Eq. (10)}$$

onde: C= Concentração de grupos carboxi dada em mmol/g de CML-Na; T= Volume do titulante em mL (cloreto de polidimetildialilamônio); P= Percentagem de pureza da CMLD; M= Molaridade do titulante (mol.L^{-1}); W = Massa da amostra (mg).

$$GS = \frac{162C}{100 - 80C} \quad \text{Eq. (11)}$$

3.2.3 FTIR dos materiais.

Os espectros de FTIR dos adsorventes foram medidos num espectrofotômetro (Bruker Equinox 55) com uma resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras em pastilhas de KBr em uma proporção de 100:1 de KBr em relação as amostras (DA SILVA *et al.*, 2011).

3.2.4 Análise térmica dos materiais.

3.2.4.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

A análise térmica foi feita em um DSC 2910 (TA Instruments). 5 mg cada um de lignina pulverizada e não modificada, de CMLD, CML-Al e CML-Mn foi pesado e colocado em cadinhos de alumínio. As amostras foram aquecidas de 30°C a 600°C a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob um fluxo contínuo de nitrogênio de 20mL.min^{-1} (DA SILVA *et al.*, 2011).

3.2.4.2 Análise termogravimétrica (TGA).

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em um aparelho Shimadzu modelo DTG 60-H. 10 mg de amostra foi aquecida em cadinho de alumina (25°C a 900°C) a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob um fluxo de nitrogênio de 20 mL.min^{-1} (CALVETE *et al.*, 2010).

3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura, MEV, (Carl Zeiss microscópio modelo Evo MA 10, Jena, Alemanha) foi utilizado para a caracterização das morfologias das superfícies dos adsorventes (KLEMM *et al.*, 1998).

A fim de determinar o conteúdo de Al (III) e Mn (II) a partir da CML-Al e CML-Mn, amostras destes complexos foram digeridas como descrito na literatura (LIMA *et al.*, 2002) e as digestões foram determinadas por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (Perkin Elmer Analyst 200 Atômica Espectrômetro de Absorção) utilizando as condições recomendadas do fabricante.

3.3 Soluções e reagentes

Água deionizada foi utilizada para a preparação de todas as soluções. O corante têxtil, Azul de Procion MX-R, também conhecido como Reativo Azul 4 (PB; C.I. 61205; CAS 13324-20-4; $C_{23}H_{14}N_6Cl_2O_8S_2$, 637,429 g.mol⁻¹ foi fornecida por Alfa Aesar (Ward Hill, MA, E.U.A.) com 85% de pureza. O corante fornecido foi usado sem purificação adicional.

Uma solução de estoque de 5,00g.L⁻¹ do corante PB foi preparada pesando-se 5,00 g do corante em um litro de água deionizada. Diferentes soluções de trabalho foram preparadas por diluição da solução estoque até atingir os valores das concentrações necessárias. O pH das soluções foi ajustado com o auxílio de pHmetro Schott lab 850 set usando uma solução de 0,10mol .L⁻¹ NaOH e/ou de 0,10 mol.L⁻¹ de HCl (TULLY, 2000).

3.4 Análise de área superficial e porosidade.

A análise de área superficial assim como a porosidade dos materiais foram realizadas a -196°C (ponto de ebulição do nitrogênio) com o auxílio de um analisador de adsorção volumétrica (ASAP 2020, Micrometrics). Os materiais foram inicialmente aquecidos a 200°C durante 24h, para remover a umidade retida na superfície dos adsorventes. Posteriormente, as amostras foram submetidas a 25°C em vácuo, à pressão residual de 10⁻⁴ Pa. As isotermas de BET e BJH foram empregadas para cálculos da área superficial e porosidade dos materiais (ALENCAR *et al.*, 2012; HO, 2006).

3.5 Determinação do ponto de carga zero.

Para a determinação do ponto de carga zero (pHPZC) 20,00 mL de solução de NaCl $0,050 \text{ mol.L}^{-1}$ com pH previamente ajustado (os valores de pH (pHi) das soluções foram ajustados para valores de 1,0-14,0 por adição de $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ de HCl e/ou $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaOH) foi adicionado a diferentes tubos Falcon de fundo plano que contêm 50,0 mg de adsorvente e posteriormente foram fechados hermeticamente. As soluções foram agitadas num agitador termostatizado a 25°C durante 48h e posteriormente centrifugadas a 15.000 rpm durante 10 minutos para separar o resíduo (adsorvente) da solução aquosa. O pHi das soluções sem adsorventes e os do pH final (pHf) foram medidos do sobrenadante após o contato com os adsorventes. O valor de pHPZC é o ponto onde uma curva cruza o zero no gráfico de ΔpH (pHf - pHi) versus pHi (PROLA et al, 2013).

3.6 Os estudos de adsorção do corante PB pela CML-Al e CML-Mn.

Os estudos de adsorção para a avaliação dos adsorventes CML-Al e CML-Mn para a remoção de corante do PB de soluções aquosas foram realizados em triplicata e batelada. Neste procedimento, 50,0mg de adsorvente seco foi colocada em vários tubos Falcon de 50ml e 20,0ml de uma solução de corante PB ($50,00\text{-}340,0 \text{ mg L}^{-1}$) foi adicionada a diferentes valores de pH (2,0 e 10,0). Agitou-se durante um tempo determinado (5,0 min a 8,0h), utilizando-se um agitador termostático (Oxylab, São Leopoldo, Brasil), as temperaturas variaram de $25\text{-}100^{\circ}\text{C}$. As misturas foram centrifugadas (UNICEN M Herolab centrífuga, Estugarda, Alemanha) e imediatamente após os estudos de adsorção foram centrifugadas a 15000 rpm durante 5 minutos para separar os adsorventes das soluções aquosas de corante PB. Se necessário, uma alíquota do sobrenadante foi diluída com água deionizada (no pH requerido). As concentrações de corante PB em solução foram determinadas com o auxílio de espectrofotômetro na região do visível (T90+UV-VIS, PG Instruments, Londres, Reino Unido), utilizando uma cubeta de quartzo. As medidas de absorbância do corante PB foram feitas em um comprimento de onda ($\lambda_{\text{máx.}}$) de 594nm.

A quantidade e a percentagem de corante PB adsorvido pelos CML-Al e CML-Mn foram calculadas utilizando as Equações 12 e 13, respectivamente .

$$q = \frac{(C_o - C_f)}{m} \cdot f \quad \text{Eq. (12)}$$

$$\% \text{ Remoção} = 100 \cdot \frac{(C_o - C_f)}{C_o} \quad \text{Eq. (13)}$$

Nas equações 12 e 13, q representa o valor de PB removido pelos adsorventes em mg g⁻¹; C_o representa a concentração inicial de PB, o qual está em contato com o adsorvente (mg L⁻¹); C_f representa a concentração final de PB (mg L⁻¹), após o processo de adsorção; m indica a massa de adsorvente (g); V representa o volume de solução de PB utilizado para o experimento de adsorção (L).

Os experimentos de dessorção foram realizados utilizando o seguinte procedimento: o adsorvente contendo o corante adsorvido foi lavado com água para remover qualquer corante PB não adsorvido. Posteriormente, 20,0 ml de soluções aquosas (0,050-0,50 molL⁻¹ de NaCl, ou 10-50% de acetona + 90-50% de água ou 10-50% acetona + 90-50% de NaOH 0,05 M) foram adicionadas ao adsorvente com corante adsorvido e o sistema foi agitado durante 1h. O corante PB dessorvido foi separado e quantificado como descrito anteriormente. Como resultado da natureza ácida do meio (pH 2,0) pode ocorrer a liberação de íons Al (III) ou Mn (II) a partir dos complexos de CML-Al ou CML-Mn para a solução de adsorbato, os teores de Al e Mn foram determinados utilizando um Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (Perkin Elmer Analyst 200) (DA SILVA *et al.*, 2011).

3.7 Avaliação estatística dos parâmetros cinéticos e isotérmicos.

De modo a assegurar a reprodutibilidade, confiabilidade e precisão dos dados experimentais, todos a ensaios de adsorção foram realizadas em triplicata e em batelada. Os desvios padrão relativos de todas as medições foram <5% (VAGHETTI *et al.*, 2003). Testes em branco foram executados em paralelo e corrigidos quando necessário (BARBOSA-JR, 2000; KRUG *et al.*, 1998).

Todas as soluções de corante PB preparadas foram mantidas em frascos de vidro hermeticamente fechados, que anteriormente eram limpos por imersão em solução de HNO₃ 1,4 mol .L⁻¹ durante 24 horas (LIMA *et al.*, 2002), lavados várias vezes com água deionizada,

secos e armazenados em lugar seco. Soluções padrões de corantes PB entre 10,00-150,0 mg.L⁻¹ foram utilizados para a construção da curva de calibração com água deionizada, pH 2,0 (exceto para os estudos de dependência do pH) como branco. A curva de calibração analítica linear foi feita em um espectrofotômetro UV-Vis software da T90+PG Instrumentos. O corante PB possui um limite de detecção espectrofotométrica de 0,14 mg.L⁻¹ com uma relação sinal/ruído de 3 (LIMA *et al.*, 1998). Após cada cinco determinações, a uma solução padrão de corante PB com concentração de 50,0 mg L⁻¹ foi utilizado um controle para garantir a precisão das soluções de corantes PB que foram medidas (VAGHETTI *et al.*, 2003). Cada medição analítica foi realizada em triplicata e a precisão dos padrões foi melhor do que 3% (n=3) (ALENCAR *et al.*, 2012). Um método não linear caracterizado por sucessivas interações chamado de Levenberg-Marquardt foi utilizado para ajustar os dados cinéticos e de equilíbrio. Da mesma forma, as interações foram avaliadas com o auxílio do método Simplex, com base no ajuste não linear. Uma função de erro (F_{erro}), o coeficiente de determinação (R²) e o coeficiente de determinação ajustado (R²_{aj}) foram utilizados para avaliar os modelos utilizados neste estudo (CARDOSO *et al.*, 2012; KHAN, *et al.*, 2012). Uma medida da diferença entre o valor teórico de corante adsorvido pelo adsorvente e a real quantidade de corante medida experimentalmente foi estabelecida como sendo F_{erro}. As respectivas equações para avaliar R², R²_{aj} e F_{erro} estão representados nas Equações , 14, 15 e 16.

$$R^2 = \left(\frac{\sum_i^n (q_{i,\text{exp}} - \bar{q}_{i,\text{exp}})^2 - (q_{i,\text{exp}} - \bar{q}_{i,\text{modelo}})^2}{(q_{i,\text{exp}} - \bar{q}_{i,\text{exp}})^2} \right) \quad \text{Eq. (14)}$$

$$R^2_{\text{ajuste}} = 1 - (1 - R^2) \cdot \left(\frac{n-1}{n-p-1} \right) \quad \text{Eq. (15)}$$

$$F_{\text{erro}} = \sqrt{\left(\frac{1}{n-p} \right) \cdot \sum_i^n (q_{i,\text{exp}} - q_{i,\text{modelo}})^2} \quad \text{Eq. (16)}$$

Nas equações acima, q_{i, modelo}, representa cada q teórico; q_{i, exp} representa cada valor de q experimental; \bar{q}_{exp} representa a média de q experimental; n representa o número de

experimentos realizados; p representa o número de parâmetros de um modelo específico (CARDOSO *et al.*, 2012; KHAN, *et al.*, 2012).

3.8 Modelos cinéticos de adsorção.

Os expoentes das leis de velocidade de reações químicas nem sempre dependem dos coeficientes de equações químicas que eles estão relacionados. Esta afirmação significa que a ordem de uma reação química é obtida em função dos dados experimentais. O processo de adsorção é considerado uma etapa determinante, essa afirmação ajuda a estabelecer a equação da lei geral para a adsorção (LIU e SHEN, 2008; LIU e LIU, 2008). A atenção é agora centrada sobre a variação do número efetivo de sítios ativos na superfície do adsorvente durante a adsorção, em vez da concentração do adsorbato na solução. Quando a lei de velocidade de reação é aplicada à equação 17, a expressão da taxa de adsorção é obtida.

$$\frac{dq}{dt} = K_N \cdot (q_e - q_t)^n \quad \text{Eq. (17)}$$

Na equação 17, K_N representa a constante de velocidade; n representa a ordem de adsorção em relação a concentração efetiva dos sítios de adsorção ativos presentes na superfície do adsorvente; q_e representa a quantidade de adsorbato adsorvido por adsorvente em equilíbrio; q_t representa a quantidade de adsorbato adsorvido pelo adsorvente a um determinado tempo t . A lei de velocidade universal de adsorção deu origem a Equação 17 e pode ser utilizado em qualquer hipótese. O expoente n na Equação 17 pode, teoricamente, ser um número integral ou racional não-integral (LIU e SHEN, 2008; LIU e LIU, 2008).

O número de sítios ativos adsorventes (θ_t) disponível na superfície do adsorvente é dado pela Equação 18 (LIU e SHEN, 2008; LIU e LIU, 2008).

$$\theta_t = 1 - \frac{q_t}{q_e} \quad \text{Eq. (18)}$$

A equação 19 apresenta a relação entre as taxas de adsorção e a variável (θ_t).

$$\frac{d\theta_t}{dt} = -k \cdot \theta_t^n \quad \text{Eq. (19)}$$

Onde

$$k = k_N \cdot (q_e)^{n-1} \quad \text{Eq. (20)}$$

Para uma adsorvente puro $\theta_t \approx 1$, θ_t diminui à medida que processo de adsorção é iniciado. Quando um processo de adsorção atinge o equilíbrio, θ_t tende para um valor fixo. Para um adsorvente saturado, no entanto, $\theta_t = 0$ (ALENCAR *et al.*, 2012).

A equação 20 foi obtida a partir da Equação 21.

$$\int_1^\theta \frac{d\theta_t}{\theta_t^n} = -k \int_0^t dt \quad \text{Eq. (21)}$$

A equação 22 foi obtida a partir da Equação 21.

$$\frac{1}{1-n} \cdot [\theta_t^{1-n} - 1] = -k \cdot t \quad \text{Eq. (22)}$$

Com o rearranjo da equação 22 obtém-se a equação 23.

$$\theta_t = [1 - k(1-n)t]^{1/1-n} \quad \text{Eq. (23)}$$

Quando Equação 18 é substituída na Equação 23 e considera-se que $K = K_N(q_e)^{n-1}$ a Equação 24 é obtida.

$$q_t = q_e - \frac{q_e}{[K_N \cdot (q_e)^{n-1} \cdot t \cdot (n-1) + 1]^{1/1-n}} \quad \text{Eq. (24)}$$

A equação 24 é conhecida como equação cinética de adsorção de ordem geral, que é válida para $n \neq 1$ (ALENCAR *et al.*, 2012). Um caso especial da equação 24 é a cinética de pseudo-primeira ordem ($n = 1$) (LIU e SHEN, 2008; LIU e LIU, 2008).

$$\frac{d\theta_t}{dt} = -k.\theta_t^1 \quad \text{Eq. (25)}$$

A equação 26 foi obtida a partir com a integração da Equação 25:

$$\theta_t = \exp(-k_1.t) \quad \text{Eq. (26)}$$

A equação do modelo cinético de pseudo-primeira ordem (Equação 28) foi obtida quando a Equação 18 foi substituída na Equação 26 e k foi substituído por k_1 .

$$q_t = q_e[1 - \exp(-k_1.t)] \quad \text{Eq. (27)}$$

A equação do modelo cinético de pseudo-segunda é um caso especial da Equação 25, quando $n = 2$ (HO, 2006).

$$q_t = q_e - \frac{q_e^2}{[k_2(q_e).t + 1]} \quad \text{Eq. (28)}$$

A equação 29 foi obtida através do rearranjo da equação 28.

$$q_t = q_e - \frac{q_e^2 k_2 t}{[k_2(q_e).t + 1]} \quad \text{Eq.(29)}$$

A equação 30 é uma expressão matemática para a equação de difusão intra-partícula (WEBER-JR e MORRIS, 1963).

$$q_t = k_{id}\sqrt{t} + C \quad \text{Eq. (30)}$$

onde k_{id} representa a constante de velocidade de difusão intra-partícula ($\text{mg g}^{-1} \text{ h}^{-0.5}$); C representa uma constante que está relacionada com a espessura da camada limite (mg g^{-1}).

A equação de pseudo-primeira ordem (Equação 27), de pseudo-segunda ordem (Equação 29), a equação de ordem geral (Equação 24) e de difusão intra-partículas (Equação 30) foram utilizadas neste estudo para investigar a cinética de adsorção do corante escolhido pelos adsorventes.

3.9 Modelos de Equilíbrio.

O equilíbrio de adsorção foi avaliado utilizando os seguintes modelos de isotermas.

Modelo de isoterma de Langmuir (LANGMUIR, 1918).

A expressão matemática para o modelo de Langmuir é mostrado na Equação 31.

$$q_e = \frac{Q_{\text{máx}} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{Eq. (31)}$$

Onde q_e representa a quantidade adsorvida de adsorbato no equilíbrio (mg g^{-1}); $Q_{\text{máx}}$ representa a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg.g^{-1}); K_L representa a constante de equilíbrio de Langmuir (L.mg^{-1}); C_e representa a concentração de equilíbrio do corante (mg L^{-1}).

Modelo de isoterma de Freundlich (FREUNDLICH, 1906).

A equação 32 é uma expressão matemática para o modelo de Freundlich:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n_F} \quad \text{Eq. (32)}$$

onde K_F representa a constante de equilíbrio de Freundlich [$\text{mg.g}^{-1}(\text{mg.L}^{-1})^{-1/n_F}$]; n_F é um expoente adimensional da equação de Freundlich.

Modelo de isoterma de Liu (LIU et al, 2003).

O modelo de isoterma de Liu é mostrado na Equação 33.

$$q_e = \frac{Q_{m\acute{a}x} \cdot (K_g \cdot C_e)^{n_L}}{1 + (K_g \cdot C_e)^{n_L}} \quad \text{Eq. (33)}$$

onde $Q_{m\acute{a}x}$ representa a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg.g^{-1}); K_g representa a constante de equilíbrio de Liu (L.mg^{-1}); n_L representa em expoente adimensional da equação de Liu; C_e representa a concentração do corante em equilíbrio (mg.L^{-1}).

3.10 Estudo Termodinâmico

Foram calculados os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção, tais como: variação de energia livre de Gibbs (ΔG° , kJ mol^{-1}), variação de entalpia (ΔH° , kJ mol^{-1}) e variação de entropia (ΔS° , kJ mol^{-1}), utilizando as Equações 34, 35 e 36, respectivamente.

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

$$\Delta G^\circ = -RTL\ln(K) \quad \text{Eq.(35)}$$

A equação 36 é obtida pela combinação Equações 34 e 35.

$$\ln(K) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} \quad \text{Eq.(36)}$$

Nestas equações, R representa a constante universal dos gases perfeitos ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$); T representa a temperatura absoluta (Kelvin); K representa a constante de equilíbrio de adsorção (que devem ser convertida em unidades do SI usando a massa molecular do corante). Foi estabelecido que os diferentes valores das constantes de equilíbrio de adsorção (K) podem ser derivados a partir de diferentes modelos de isotermas (GUPTA *et al.*, 2012; SUKSABYE e THIRAVETTYAN, 2012; ZHANG *et al.*, 2013). Além disso, os parâmetros termodinâmicos podem ser calculados a partir da constante de equilíbrio de Liu, K_g (ALENCAR *et al.*, 2012). A inclinação e intercepção da curva linear de $\ln(K)$ vs T^{-1} fornece os valores correspondentes de ΔH° e ΔS° .

3.11 Simulado de efluentes sintéticos.

Dois efluentes sintéticos foram preparados em pH 2,0, cada um contendo corantes têxteis e produtos químicos auxiliares representativos que imitam a mistura comumente empregadas nas indústrias têxteis. Entre 10 e 60% de corantes sintéticos e 100% dos produtos químicos auxiliares permanecem no efluente e suas composições subsequentemente sofrem uma diluição de 5 a 30 vezes durante os processos de lavagem e enxaguagem (PROLA *et al.*, 2013; CARDOSO *et al.*, 2012; MACHADO *et al.*, 2011; ALENCAR *et al.*, 2012). Os corantes sintéticos e os produtos químicos auxiliares, bem como as suas concentrações são apresentados na tabela 5.

Tabela 5- Composição do simulado de efluentes sintéticos.

	Efluente A	Efluente B
Corante	Concentração em mg . L ⁻¹	
Azul de Procion MX-R ($\lambda_{\text{máx}}$ 594 nm)	20	40
Laranja reativo 16 ($\lambda_{\text{máx}}$ 489 nm)	5	10
Preto reativo 5 ($\lambda_{\text{máx}}$ 598 nm)	5	10
Amarelo Brilhante Cibacron ($\lambda_{\text{máx}}$ 402 nm)	5	10
Vermelho reativo 194 ($\lambda_{\text{máx}}$ 505 nm)	5	10
Produto químico auxiliar	Concentração em mg . L ⁻¹	
Na ₂ SO ₄	80	160
NaCl	80	160
Na ₂ CO ₃	50	100
CH ₃ COONa	50	100
CH ₃ COOH	300	300
pH	2,0*	2,0*

Fonte: O autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos materiais.

A tabela 6 apresenta os resultados referentes a pureza e grau de substituição obtido para CMLD e o valor referente a pureza da LD.

Tabela 6- Pureza e grau de substituição dos materiais estudados.

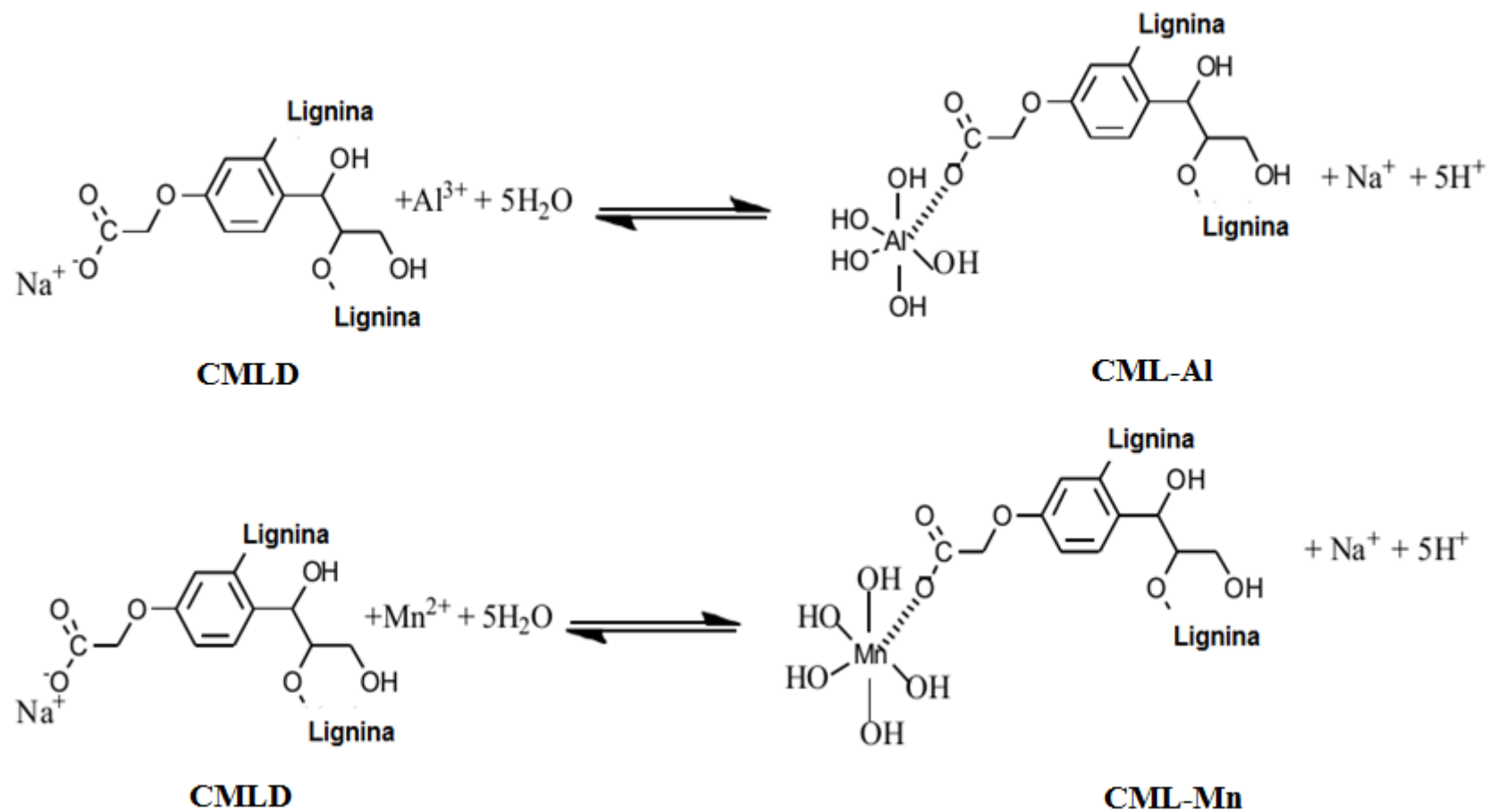
Materiais	GS	% Pureza
LD	-	84,3
CMLD	0,51	96,3

Fonte: O autor.

A CMLD obtida a partir da carboximetilação da LD apresenta alta solubilidade em água em pHs > 4 e maior pureza em relação a LD, este fato pode estar relacionado com os processos de extração e separação que influenciam na estrutura e nas propriedades da lignina obtida, principalmente a pureza. A CMLD produzida a partir da sua lignina de origem apresenta um valor de GS de 0,51 por unidade C₉. Esse valor mostra que aproximadamente metade dos grupos hidroxilas OH fenólicos foram substituídos.

As moléculas de CMLD formam complexos com os íons Al³⁺ e Mn²⁺, a reação é representada na figura 13. Contudo, outros grupos da CMLD podem estar ligados ao centro metálico. A CML-Al e a CML-Mn são complexos insolúveis em água, como um resultado da agregação de partículas de CMLD com o centro metálico (DA SILVA *et al.*, 2011).

Figura 18- Síntese de CML-Al e CML-Mn.

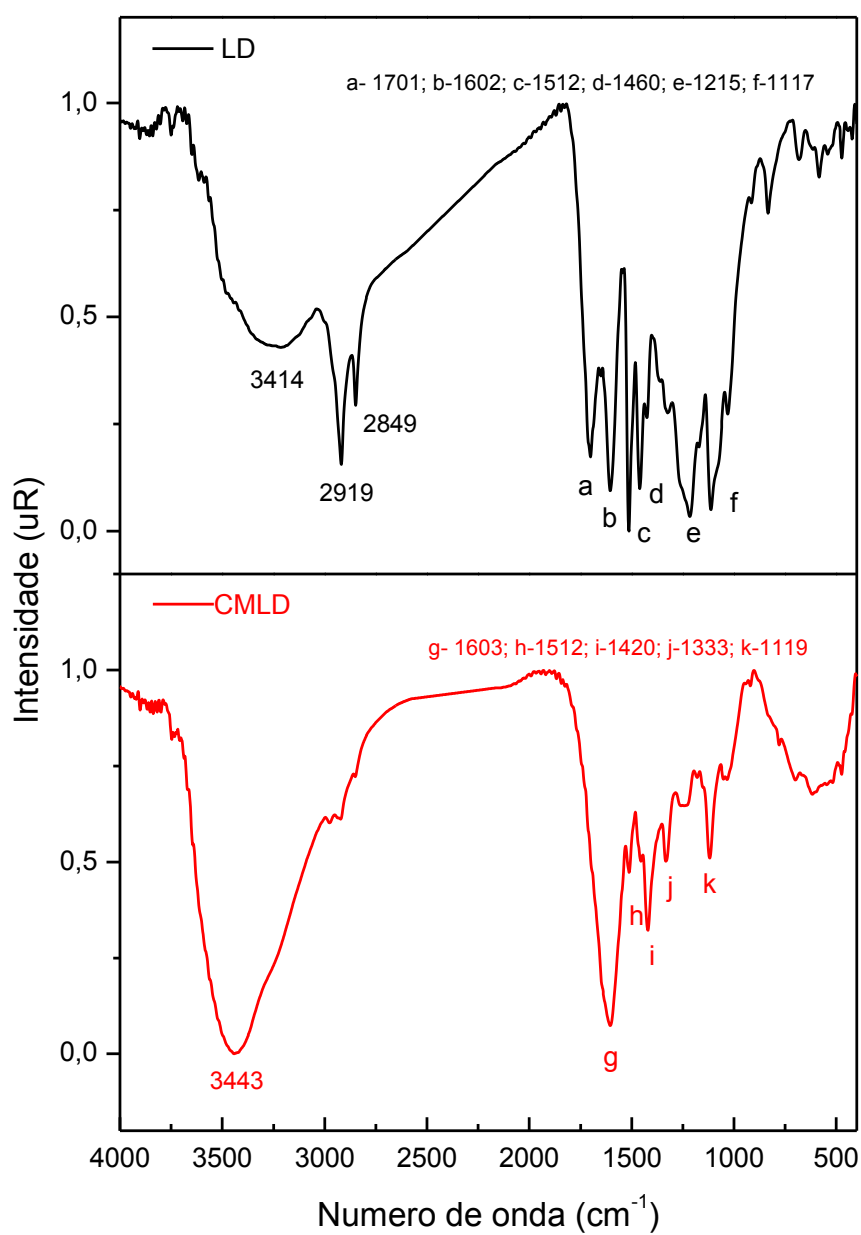


Fonte: Próprio autor.

4.1.1 FTIR dos materiais.

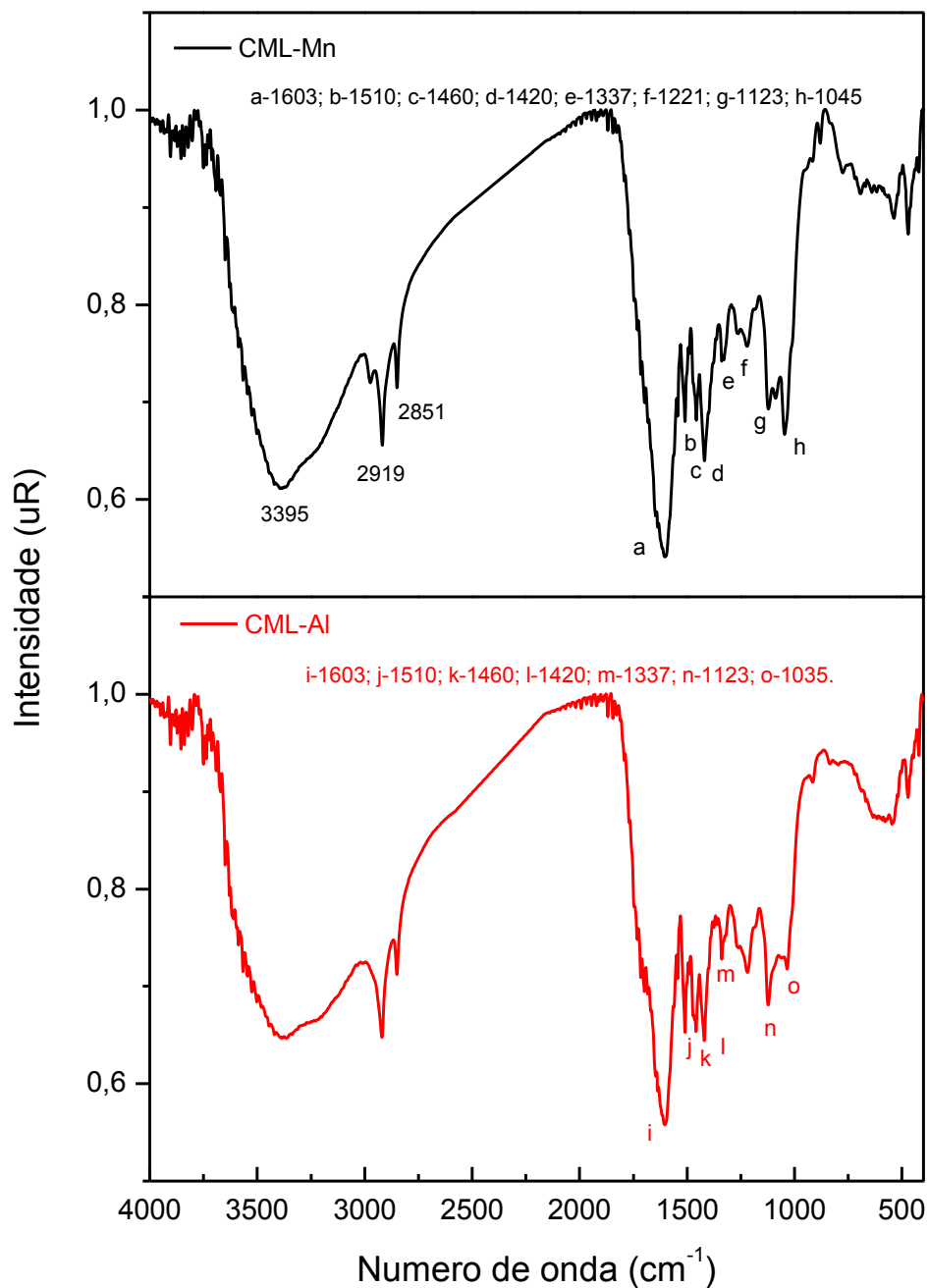
Os espectros de FTIR da LD, CMLD, CML-Al e CML-Mn são mostrados na figura 19 e 20, a seguir:

Figura 19- Espectros de FTIR da LD e CMLD.



Fonte: O autor.

Figura 20- Espectros de FTIR do CML-Al e CML-Mn.



Fonte: O autor.

As principais bandas de transmitância no IV para a lignina foram listadas a seguir:

Tabela 7- Atribuições das bandas de transmitância no infravermelho para as ligninas.

Número de Onda (cm ⁻¹)	Origem das Absorções
3427	Estiramento O-H em ligações de hidrogênio.
2938	Estiramento assimétrico C-H alifático.
2845	Estiramento simétrico C-H alifático.
1702	Estiramento C=O de ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos.
1604	C=C anel aromático.
1513	C=C anel aromático.
1461	Deformação assimétrica C-H alifáticas.
1425	C=C anel aromático.
1365	Deformação simétrica CH ₃ .
1326	Deformação axial de C-O de unidades siringila e/ou guaiacila.
1265	Deformação anel guaiacila.
1214	Estiramento de C-O, C-C com estiramento de C-O sensível a substituição do anel aromático.
1168	Típico de lignina HGS.
1117	Deformação (no plano) de C-H (típico de anel siringílico)
1088	Deformação C-O de álcool secundário e éter alifático.
1035	Deformação C-H aromáticas no plano e deformação C-O de álcool primário.
834	Deformação C-H aromática fora do plano.

Fonte: Adaptado de Lin e Dence (1992) ; Abreu e Oertel (1999).

O espectro de IV da LD na figura 19 revelou a presença de bandas em 1325, 1215, 1168 e 1117 cm^{-1} que justificam a existência de alta concentração de unidades siringil e guaiacil. Para a CMLD as bandas relacionadas a presença destas unidades, apresentaram valores de 1332, 1225, 1178, 1120 cm^{-1} e mostraram-se deslocadas em comparação com a LD, fato este que evidencia a modificação química na estrutura da lignina pela reação de carboximetilação (ABREU e OERTEL, 1999; De SOUZA, 2006).

Observa-se que ocorre deslocamento referente ao estiramento da banda -OH de 3414 cm^{-1} da LD para 3443 cm^{-1} da CMLD e também a intensidade da banda OH da CMLD aumenta em relação à lignina não modificada pois ocorre incorporação de moléculas de água na CMLD. Uma das alterações significativas nos espectros FTIR foi o desaparecimento da banda em 1701 cm^{-1} da lignina não modificada que é atribuída à vibração do grupo carbonila conjugado com o anel aromático. A CMLD possui uma banda carboxila de alta intensidade em 1603 cm^{-1} . A modificação de lignina leva ao desaparecimento da banda de vibração do grupo carbonila e aumenta fortemente a intensidade da banda do grupo carboxilato (ν assimétrico), o que comprova a processo de carboxilação. Outra mudança notável foi o deslocamento da banda em 1460 cm^{-1} da LD para 1420 cm^{-1} da CMLD, que é atribuída ao estiramento C-O do grupo carboxilato. A forma da banda em 1333 cm^{-1} (CMLD) pode ser atribuída ao estiramento das ligações O-H presentes em fenóis e álcoois. As bandas referentes ao estiramento do grupo CH_2 em 2919 e 2849 cm^{-1} para a LD são atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico de grupos CH_2 , respectivamente, valores similares são encontrados para as lignina não modificada e a CMLD. Este comportamento é uma indicação de que estes grupos não participam da modificação química. A mesma explicação vale para a similaridade das bandas em 1512 e 1117 cm^{-1} para a LD e a CMLD que podem ser atribuídas aos modos de vibração de anel aromático e estiramento C-O de álcoois secundários, respectivamente.

Quando a CMLD foi complexada com o Al (III) e Mn (II), a banda de estiramento -OH em 3443 cm^{-1} desloca-se para 3385 e 3395 cm^{-1} , para o CML-Al e o CML-Mn, respectivamente. Estes resultados indicam que o grupo carboximetil complexados com Al (III), e Mn (II) reduzem a densidade de elétrons da ligação -OH, deslocando-se estas bandas para bandas de energia menor (menor número de onda). Do mesmo modo, a intensidade da banda OH diminui, porque as moléculas de água provavelmente foram eliminadas, devido a agregação das partículas dos CML-Al e CML-Mn. As outras bandas de FTIR do CML-Al e CML-Mn são idênticas com pequenas mudanças de cerca de 2 cm^{-1} . A maioria das bandas de

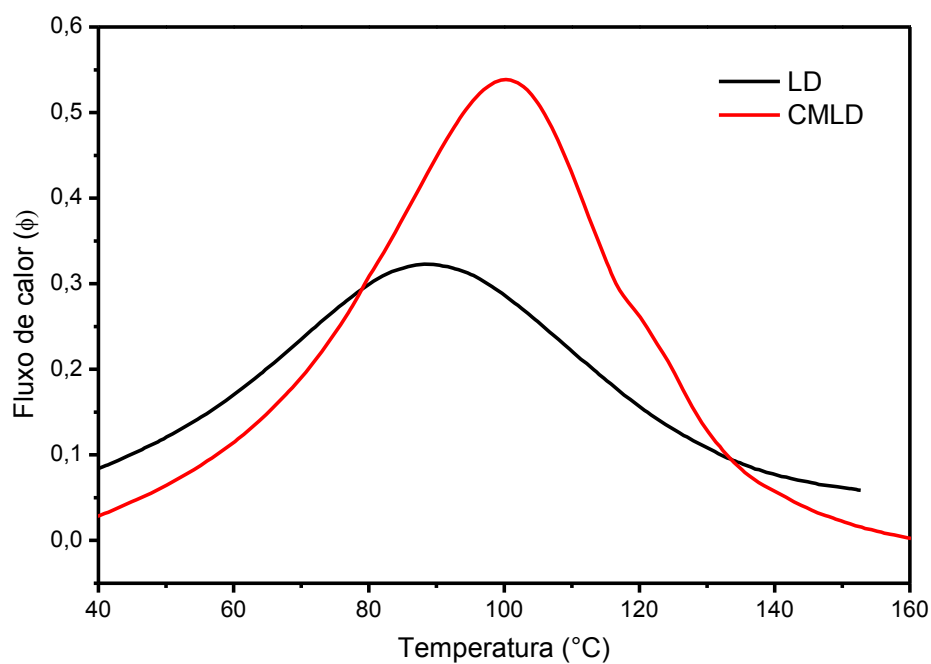
FTIR são praticamente a mesma, pois a resolução de 4 cm^{-1} foi utilizada como resolução dos espectros (PROLA *et al.*, 2013; DA SILVA *et al.*, 2011; SMITH, 1999).

4.1.2 Análise térmica.

4.1.2.1 DSC.

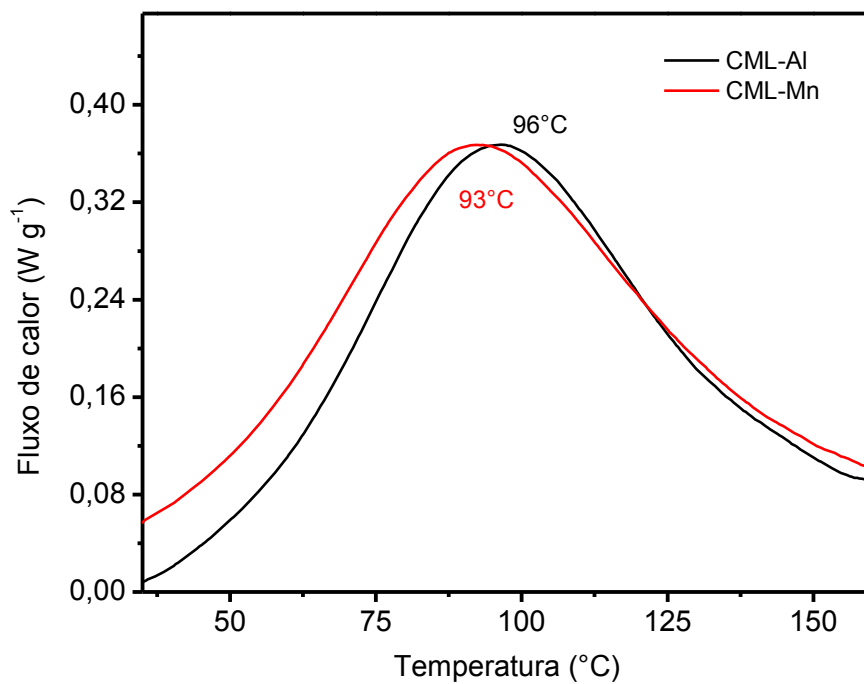
Os DSCs das amostras é mais uma ferramenta para investigar o efeito de modificações na lignina do bagaço de cana, que podem ser mostrados nas figuras 21 ,22 e 23.

Figura 21- DSC de desidratação da LD e CMLD.



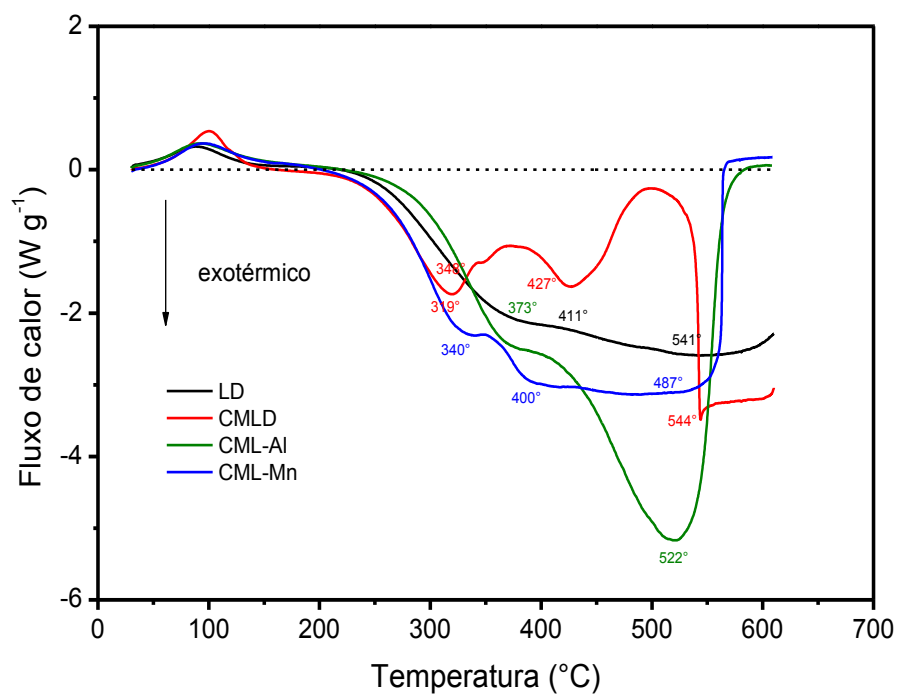
Fonte: O autor.

Figura 22- DSC de desidratação do CML-Al, CML-Mn.



Fonte: O autor.

Figura 23- DSCs da LD, CMLD, CML-Al e CML-Mn.



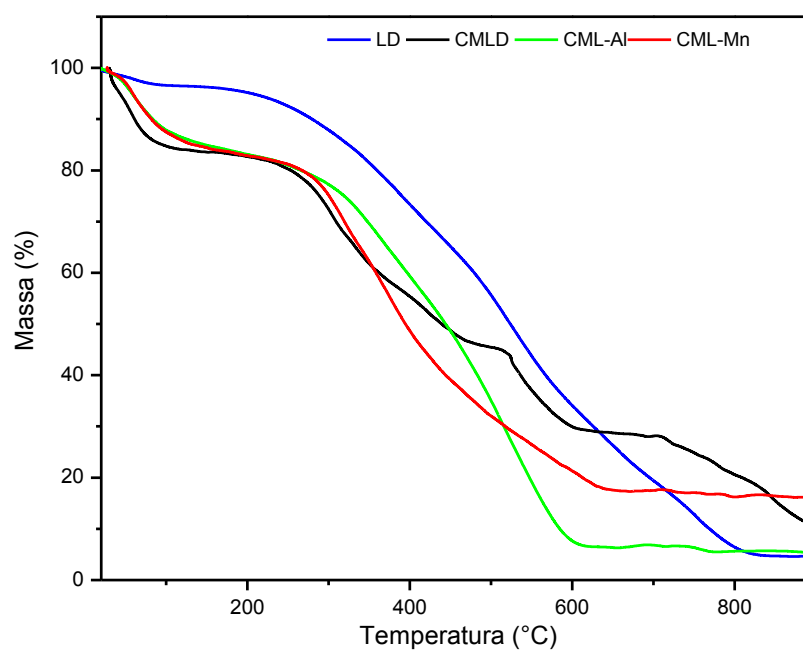
Fonte: O autor.

Após a integração da área da DSC das curvas de 30° a 135°C na região de desidratação das amostras (figura 21 e 22), a energia absorvida foi de 112, 225, 139, 161 e 145 J.g⁻¹ para a LD, CMLD, CML-Al e CML-Mn, respectivamente. Estes resultados estão de acordo com a adsorção de água durante a reação de carboximetilação da lignina para a produção de CMLD confirmado pela alta energia necessária para liberar a água presente em sua estrutura. A incorporação de Al³⁺ e Mn²⁺ na CMLD levaram à formação de materiais insolúveis em água, onde o CML-Al e CML-Mn possuem eventos térmicos de desidratação com um aumento de energia no valor de 24,5 % (CML-Al) e 29,9 % (CML-Mn) em relação a LD. Da mesma forma, os picos de eventos de temperatura de desidratação ocorreram em 88, 100, 96 e 93°C para a LD, CMLD, CML-Al e CML-Mn, respectivamente. Estes resultados mostraram que houve presença de água na estrutura do CML-Al e CML-Mn, mesmo após a secagem prévia, porque a temperatura de desidratação de CML-Al e CML-Mn estão mais próximas da temperatura de desidratação da CMLD do que da lignina. Na região de degradação térmica do material acima de 300°C mostrada na figura 23, a modificação da LD para CMLD e, posteriormente em CML-Al ou CML-Mn resultaram em mudanças significativas nos seus termogramas, confirmando as modificações propostas. A LD tem um ombro em 411°C e um máximo a 541°C, depois desta temperatura, o fluxo de calor sofre uma queda brusca. Os seguintes eventos exotérmicos foram observados quando a LD foi convertida em CMLD: 319(pico), 348(ombro), 427(pico), 544°C (valor máximo de fluxo de calor e, em seguida, houve uma estabilização até 600°C). Há apenas dois eventos exotérmicos significativos para o CML-Al : 373(ombro) e 522°C (pico máximo). No entanto, foram observados três eventos principais para a CML-Mn: 340°C (ombro), 400°C (segundo ombro) e 487°C (pico máximo). A área no intervalo de 160 a 600°C foram integradas para comparar as energias exotérmicas liberadas com os eventos de oxidação de lignina e as suas modificações químicas. As energias exotérmicas foram 4,13, 3,0, 5,0, 4,7 kJ g⁻¹ para a LD, CMLD, CML-Al e CML-Mn, respectivamente. Além disso, observou-se que o comportamento exotérmico da CMLD difere-se do comportamento da LD e do comportamento dos complexos (CML-Al e CML-Mn).

4.1.2.2 TGA.

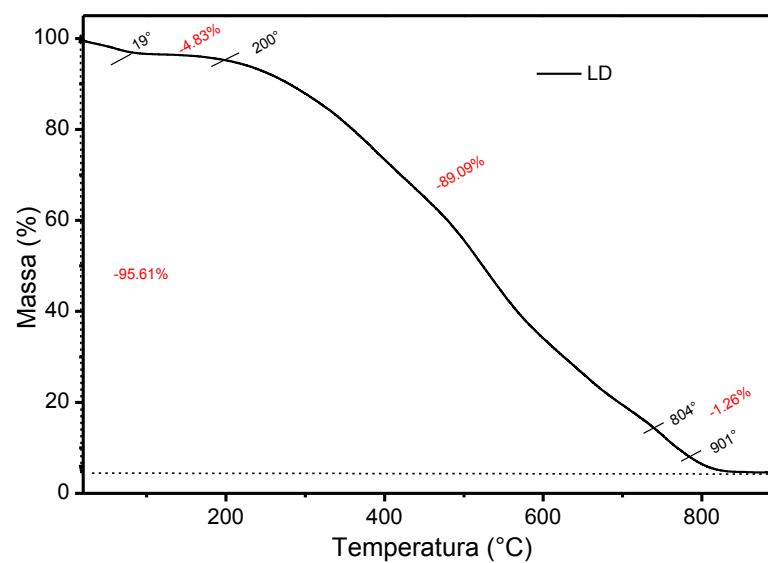
As curvas termogravimétricas de LD, CMLD, CML-Al e CML-Mn são apresentadas nas figuras 24 a 28:

Figura 24- TGA dos materiais.



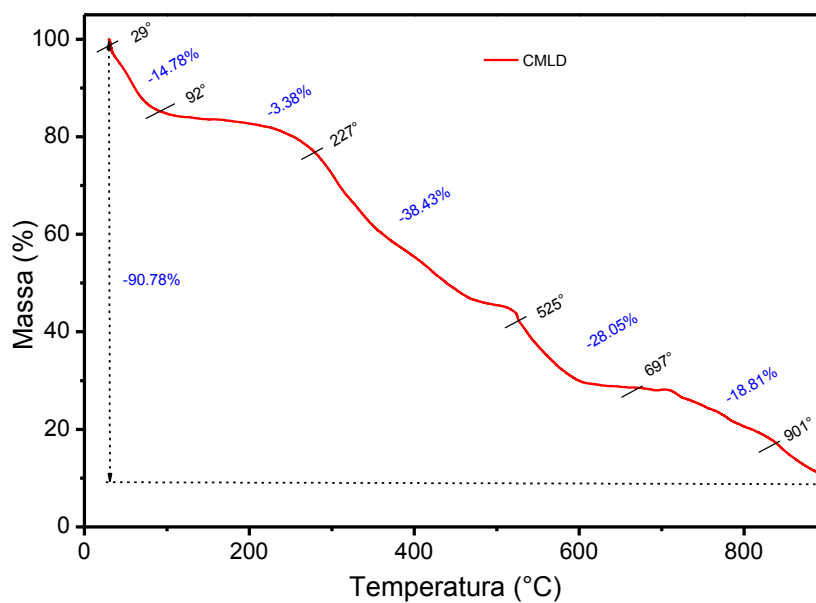
Fonte: O autor.

Figura 25- TGA da LD.



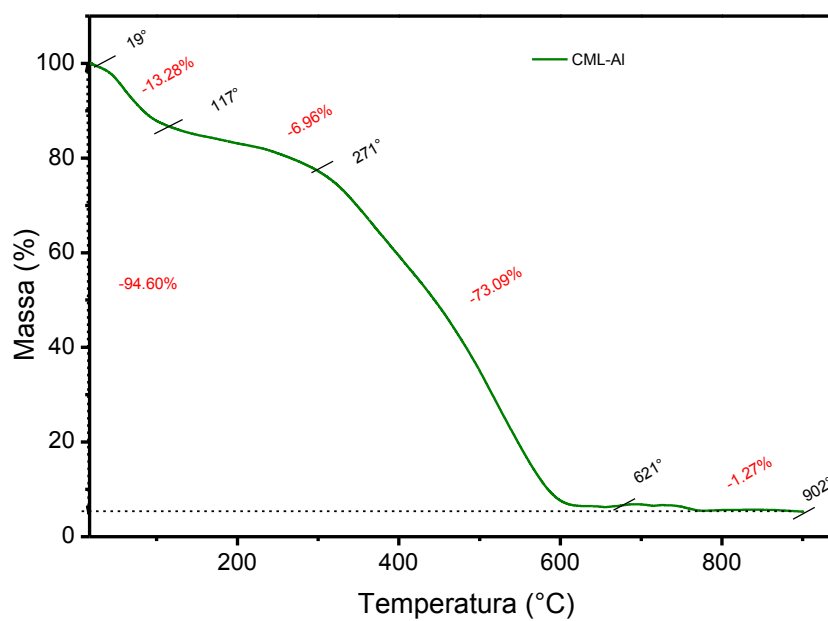
Fonte: O autor.

Figura 26- TGA da CMLD.



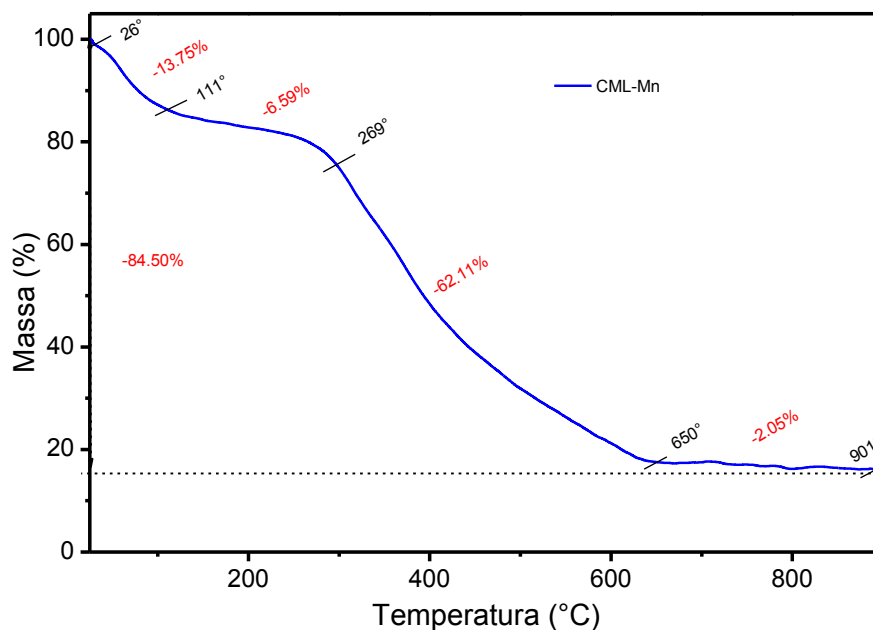
Fonte: O autor.

Figura 27- TGA do CML-AI.



Fonte: O autor.

Figura 28- TGA do CML-Mn.



Fonte: O autor.

A decomposição da lignina é um mecanismo complexo que envolve diversas reações que competem entre si. Durante as reações, dentro da macromolécula da lignina várias ligações são quebradas e a degradação da lignina ocorre com base na energia de ligação entre os átomos da macromolécula. A degradação da lignina ocorre em uma ampla faixa de temperatura, mas onde ocorre maior degradação é entre 200-700°C que pode ser explicada pelo fato de que a lignina apresenta uma estrutura complexa constituída por grupos hidroxilas, fenólicos, benzílicos e carbonila, que são conectados por ligações diretas entre estes grupos (JAKAB *et al.*, 1997; GRANDMAISON *et al.*, 1987).

A degradação na região abaixo de 400°C é devido, principalmente, à fissão de ligação éter metil-aril que libera água e formaldeído. Em temperaturas mais elevadas (> 400°C) reações de decomposição e reações de condensação dos anéis aromáticos são possíveis durante o processo de degradação da lignina. A decomposição do anel aromático ocorre acima de 400°C. Além disso, o aquecimento contínuo acima de 400°C leva a saturação dos anéis aromáticos, da quebra das ligações C-C presentes na lignina, assim como ocorre a liberação de H₂O, CO₂ e CO. O craqueamento dos grupos metoxilas (-O-CH₃) libera metano em torno 400-600°C. A lignina libera CO₂ por volta de 340°C e 700°C, e CO acima de 600°C, devido à quebra de ligações C-O-C e C=O (SAHOO *et al.*, 2011).

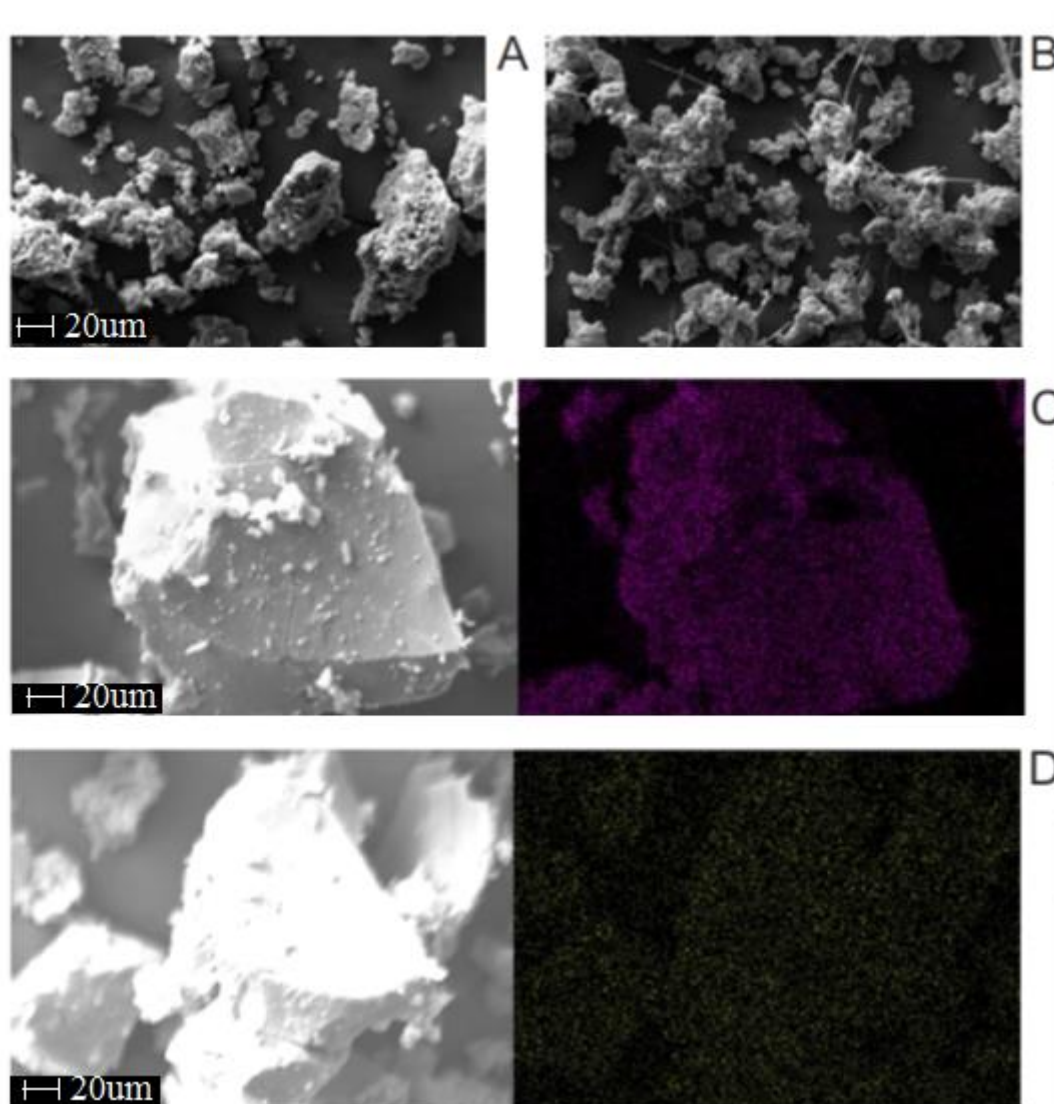
Observa-se que a lignina não modificada é mais estável termicamente em comparação com as amostras quimicamente modificadas. A incorporação de metais na lignina levou a um aumento visível de degradação do material como mostrado nas curvas de TGA. Este comportamento típico pode estar relacionado ao efeito catalisador dos íons metálicos na estrutura da lignina. Modificações químicas na estrutura da lignina resultam na incorporação de moléculas de água na CMLD, CML-Al e CML-Mn. A CMLD resultante do primeiro processo de modificação química da lignina apresenta maior conteúdo de água comparado ao CML-Al e CML-Mn, que apresentam quantidade de água similares. A desidratação é um dos mecanismos de degradação da lignina, que conduz à formação de cadeias insaturadas laterais, monóxido de carbono, dióxido de carbono e metano. A água é o produto mais abundante, devido à alta quantidade de grupos hidroxilas e metoxilas na estrutura de lignina, seguido pela presença de metano que é produzido a partir dos grupos metoxilas (SAHOO *et al.*, 2011).

As perdas totais de peso da LD, CMLD, CML-Al e CML-Mn quando aquecidas até 900°C foram de 95,61, 90,78, 94,60 e 84,50%, respectivamente. Observa-se, na figura 26 que a CMLD ainda estava sendo decomposta a 900°C e provavelmente, o seu valor seria estabilizado em temperaturas mais elevadas. Observou-se também que o CML-Mn apresenta maior quantidade de resíduo do que o CML-Al.

4.1.3 MEV dos materiais.

Na figura 29 é ilustrada as imagens de MEV de LD, CMLD, bem como as imagens de MEV com EDS do CML-Al e CML-Mn. Ao visualizar as imagens de EDS do CML-Al e CML-Mn, observa-se uma distribuição homogênea dos íons metálicos sobre o material. Levando-se em conta que a técnica de EDS é uma análise semi-quantitativa, os teores de Al e Mn dos adsorventes CML-Al e CML-Mn, respectivamente foram determinados por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS), onde as amostras foram digeridas em um forno de microondas (LIMA *et al.*, 2002). Os teores de Al e Mn presentes nos adsorventes CML-Al e CML-Mn foram 5,56 e 4,49 %, respectivamente.

Figura 29- MEV: (A) LD; (B) CMLD; (C) CML-AL e (D) CML-Mn.



Fonte: Próprio autor.

4.2 Propriedades texturais de adsorventes.

A área superficial e o volume total de poros são importantes parâmetros para avaliar a capacidade de sorção de um adsorvente. É esperado que as excelentes propriedades texturais apresentadas pelo CML-Al e CML-Mn aumentem sua capacidade de adsorção do corante PB a partir de soluções aquosas em comparação com a lignina não modificada. As áreas superficiais de lignina não modificada e resíduos lignocelulósicos agroindustriais descritas na literatura são semelhantes (PROLA *et al.*, 2013; CALVETE *et al.*, 2010; LIMA *et al.*, 2008).

A tabela 8 mostra as características texturais da LD, CMLD, CML-Al e CML-Mn, e as figuras 30, 31, 32 e 33 ilustram as isotermas de adsorção obtidas para os adsorventes .

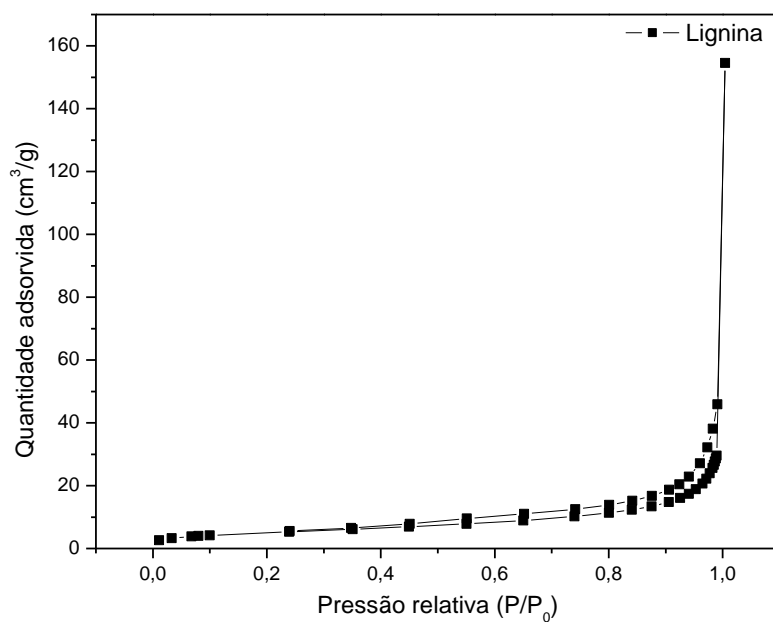
Tabela 8- Características texturais da LD, CMLD, CML-Al e CML -Mn.

Materiais	S_{BET} (m ² /g)	Volume Total	Tamanho do Diâmetro
		de poros (cm ³ /g)	poros (nm).
LD	17,3	0,0449	9,54
CMLD	2,76	0,0107	13,0
CML-Al	86,3	0,257	6,82
CML-Mn	72,7	0,214	6,75

Fonte: O autor.

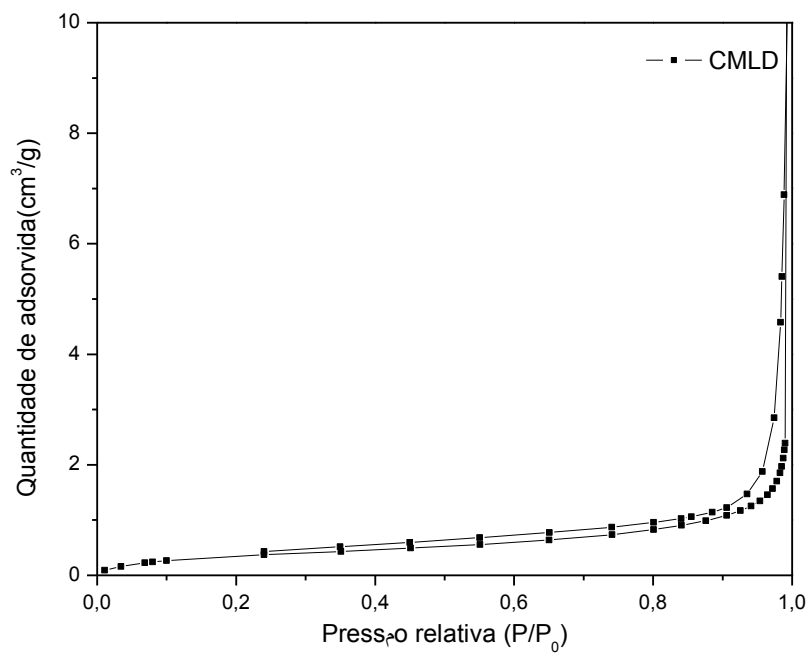
As áreas superficiais dos adsorventes CML-Al e CML-Mn estão de acordo com valores de áreas superficiais de adsorvente modificados contendo íons metálicos, o que melhora a remoção de um corante aniônico a partir de solução aquosa, no caso do CML-Al e CML-Mn. A carboximetilação da lignina leva a uma redução significativa na área superficial (6,3 vezes) e do volume total de poros (4,2 vezes), mas leva a um aumento no diâmetro médio do poro (1,4 vezes). Após a complexação de CMLD com Al³⁺ e Mn²⁺, a área superficial e o volume total de poros do CML-Al, e CML-Mn foram 5,0 (CML-Al) e 4,2 (CML-Mn) e 5,7 (CML-Al) e 4,8 (CML-Mn) vezes maiores, respectivamente, em comparação com a LD. O diâmetro médio dos poros, no entanto, foi reduzida em 28,5% (CML-Al) e 29,3% (CML-Mn).

Figura 30- Construção da Isoterma de adsorção segundo o modelo de BET para a LD.



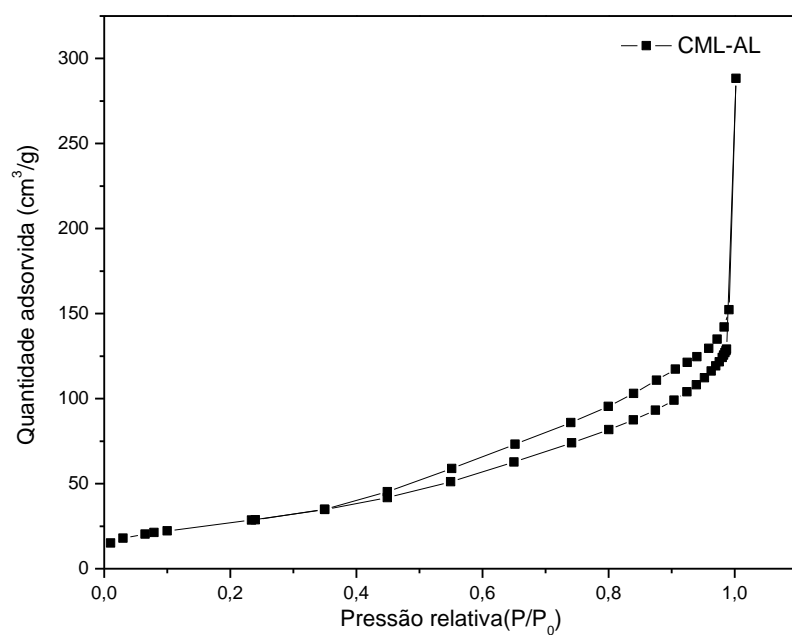
Fonte: O autor.

Figura 31- Construção da Isoterma de adsorção segundo o modelo de BET para a CMLD.



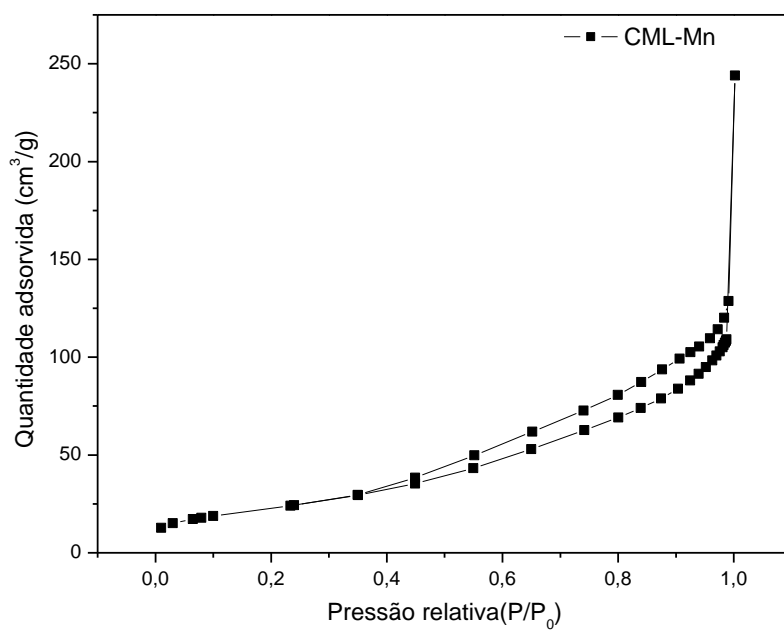
Fonte: O autor.

Figura 32- Construção da Isoterma de adsorção segundo o modelo de BET para o CML-Al.



Fonte: O autor.

Figura 33- Construção da Isoterma de adsorção segundo o modelo de BET para o CML-Mn.



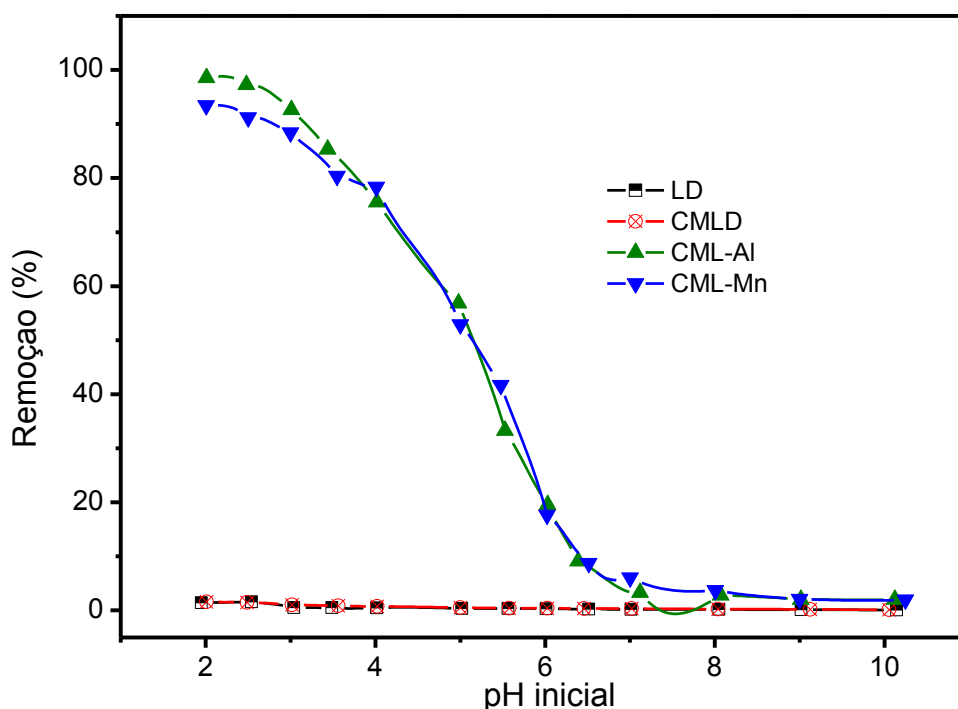
Fonte: O autor.

Pode-se observar nas figuras de 30 a 33 que as curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio para esses materiais se assemelham a uma isoterma do quarto tipo, característica de materiais mesoporosos com diâmetros variando de 9 a 13 nm. Nestas isotermas foram observados dois ramos distintos. O inferior mostra a quantidade de gás adsorvida com o aumento da pressão relativa, enquanto que o ramo superior representa a quantidade de gás dessorvida no processo inverso (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

4.3 Estudos de dependência de pH.

O pH das soluções é um dos fatores mais influentes nos estudos de adsorção. Diferentes corantes têm pHs adequados para serem solubilizados e adsorvidos. A dependência do pH sobre a percentagem de remoção de corante PB foi investigada no intervalo de pH de 2 a 10 para todos os adsorventes.

Figura 34- Dependência do pH na adsorção do corante PB.



Fonte: O autor.

O percentual de remoção de corante PB diminui notavelmente de 98,0 % (pH 2,0) a < 2,0% (pH 10,0) para o CML-AI e o CML-Mn. O padrão de remoção deste corante é

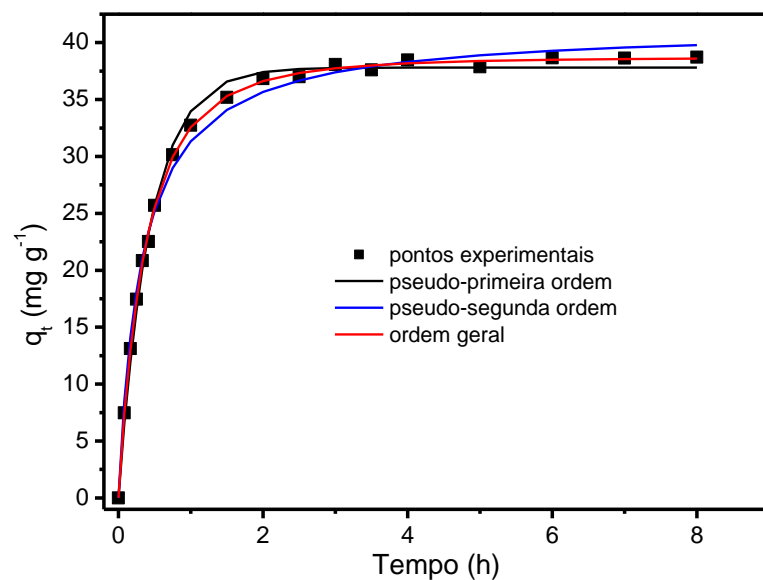
semelhante ao comportamento de lignina (DA SILVA *et al.*, 2011) e de resíduos lignocelulósicos (ALENCAR *et al.*, 2012; LIU e SHEN, 2008) modificados quimicamente utilizados como adsorvente. A quantidade de corante adsorvida por LD e CMLD foi insignificante ($< 1,6\%$). Posteriormente, foram investigados apenas experimentos com CML-Al e CML-Mn. Os valores de pHPZC encontrados para o CML-Al e CML-Mn foi de 4,10 e 4,53, respectivamente. É conhecido que os adsorventes exibem carga positiva na superfície, quando os valores de pH são inferiores ao pHPZC (PROLA *et al.*, 2013; CARDOSO *et al.*, 2012). O corante PB é carregado negativamente em água porque tem dois grupos sulfonatos (TULLY, 2000). Os adsorventes com cargas superficiais positivas podem adsorver este tipo de corante. A interação eletrostática ocorre a um $\text{pH} < 4,10$ e um $\text{pH} < 4,53$ para o CML-Al e CML-Mn, respectivamente. Quanto menor o valor do pH comparado ao valor do pHPZC, mais a superfície do adsorvente fica carregada positivamente (ALENCAR *et al.*, 2012; ALENCAR *et al.*, 2012; LIMA *et al.*, 2008). Em pH 2,0, o CML-Al e o CML-Mn, ficam carregadas positivamente devido à presença de cátions em sua estrutura e devido a presença de grupos OH fenólicos e álcoois ambos protonados pelo próton H^+ presente em solução devido ao valor do pH (ALENCAR *et al.*, 2012; LIMA *et al.*, 2008). Este fenômeno justifica a alta capacidade de adsorção do corante PB pelo CML-Al e o CML-Mn a pH 2,0. Devido a este fato, os outros estudos de adsorção foram realizados em pH 2,0.

Notou-se que quantidades de Al^{3+} e Mn^{2+} podem ser liberados da estrutura do seu respectivo adsorvente devido a elevada natureza ácida da solução de adsorbato (pH 2,0). A quantidade de Al^{3+} e Mn^{2+} liberadas foram mais baixas do que o limite de detecção da Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (DA SILVA *et al.*, 2011).

4.4 Estudos cinéticos

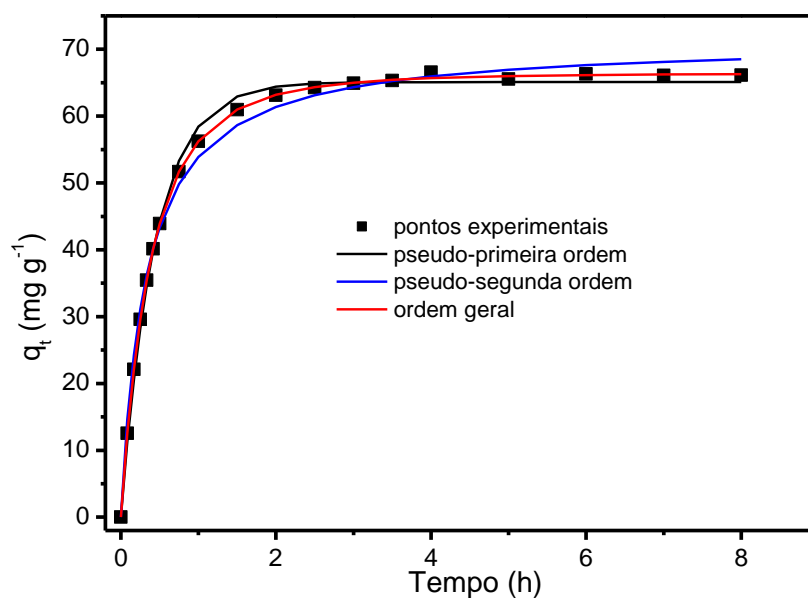
A cinética de adsorção fornece informações detalhadas sobre o mecanismo do processo de adsorção (PROLA *et al.*, 2013; ALENCAR *et al.*, 2012). Para investigar a cinética de adsorção do corante PB para o CML-Al e o CML-Mn, foram empregados modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem não linear, pseudo-segunda ordem e de ordem geral como mostrado nas figuras 35, 36, 37 e 38. Os parâmetros de ajuste dos modelos estão apresentados na tabela 9.

Figura 35- Modelos cinéticos de adsorção do corante PB com concentração em 100 ppm pelo CML-Al.



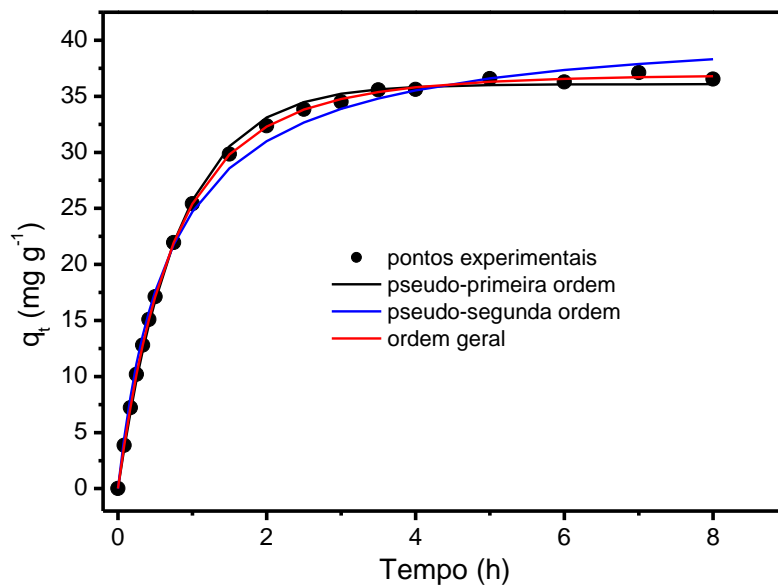
Fonte: O autor.

Figura 36- Modelos cinéticos de adsorção do corante PB com concentração em 200 ppm pelo CML-Al.



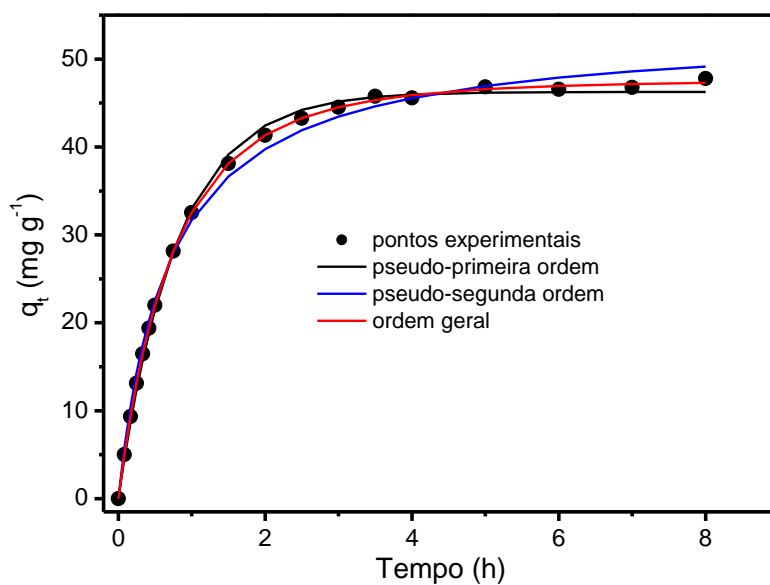
Fonte: O autor.

Figura 37- Modelos cinéticos de adsorção do corante PB com concentração em 100 ppm pelo CML-Mn.



Fonte: O autor.

Figura 38- Modelos cinéticos de adsorção do corante PB com concentração em 200 ppm pelo CML-Mn.



Fonte: O autor.

Tabela 9- Parâmetros cinéticos de adsorção do corante PB utilizando como agente adsorvente o CML-Al e o CML-Mn. Temperatura 25°C, pH=2,0, massa de adsorvente, 50,00 mg.

	CML-Al		CML-Mn	
	100.0 mg L ⁻¹	200.0 mg L ⁻¹	100.0 mg L ⁻¹	200.0 mg L ⁻¹
Pseudo-primeira ordem				
k _f (h ⁻¹)	2,286	2,278	1,249	1,248
q _e (mg g ⁻¹)	37,8	65,09	36,08	46,27
h ₀ (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	86,41	148,3	45,07	57,76
R ² _{aj}	0,9952	0,9964	0,9982	0,9979
F _{erro} (mg g ⁻¹)	0,8351	1,239	0,5412	0,7459
F _{erro} razão	2,56	4,75	2,96	3,19
Pseudo-segunda ordem				
k _s (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	0,07533	0,04352	0,03523	0,02747
q _e (mg g ⁻¹)	41,38	71,26	41,59	53,33
h ₀ (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	129	221	60,92	78,14
R ² _{aj}	0,9944	0,9938	0,9946	0,9952
F _{erro} (mg g ⁻¹)	0,8998	1,63	0,9335	1,134
F _{erro} razão	2,76	6,25	5,11	4,85
Ordem geral				
k _N [h ⁻¹ .(g mg ⁻¹) ⁿ⁻¹]	0,6707	0,648	0,5612	0,4814
q _e (mg g ⁻¹)	38,71	66,42	36,98	47,58
N	1,376	1,331	1,241	1,267
h ₀ (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	102,8	172,9	49,6	64,17
R ² _{aj}	0,9993	0,9998	0,9998	0,9998
F _{erro} (mg g ⁻¹)	0,3266	0,261	0,1828	0,2337
F _{erro} razão	1	1	1	1
Difusão intra-partícula				
k _{id,2} (mg g ⁻¹ h ^{-0.5}) ^a	8,559	10,6	7,623	9,45

Fonte: O autor.

Uma função de erro, F_{erro} , foi utilizada para validar o ajuste dos dados experimentais que foram submetidos ao ajuste pelos modelos cinéticos não lineares. O valor elevado de F_{erro} significa que há uma grande diferença entre os valores de q , teórico e q experimental (PROLA *et al.*, 2013; DOTTO *et al.*, 2012; ROYER *et al.*, 2009; CARDOSO *et al.*, 2011; CALVETE *et al.*, 2010). Sabe-se que o melhor ajuste dos dados baseia-se em grande parte no número de parâmetros nas equações não lineares. O número de parâmetros de ajustes deve ser considerado quando avalia-se o valor de F_{erro} . Portanto, o F_{erro} utilizado neste estudo leva em consideração o número de parâmetros de ajuste, p termo da equação 16. O F_{erro} de cada modelo foi dividido pelo F_{erro} mínimo ($F_{\text{erro min}}$) para a comparação dos diferentes modelos cinéticos utilizados. O modelo cinético de pseudo-primeira ordem apresentou valores de $F_{\text{erro min}}$ variando de 2,56-4,75 para o CML-Al e 2,96-3,19 para o CML-Mn. Para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem os valores de $F_{\text{erro min}}$ variou de 2,76-6,25 (CML-Al) e 4,85-5,11 (CML-Mn) (EL-KHAIARY e MALASH, 2008).

A partir destas análises, o modelo cinético de ordem geral explica melhor a adsorção do corante PB pelos CML-Al e CML-Mn do que para os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Uma melhor aproximação é usar o valor da taxa de adsorção inicial, h_0 para avaliar a cinética de um determinado modelo, porque a equação cinética de ordem geral assume diferentes valores de n (ordem de adsorção) quando a concentração do adsorbato é alterada, o que impõe dificuldades em comparar os parâmetros cinéticos do modelo (HO, 2006).

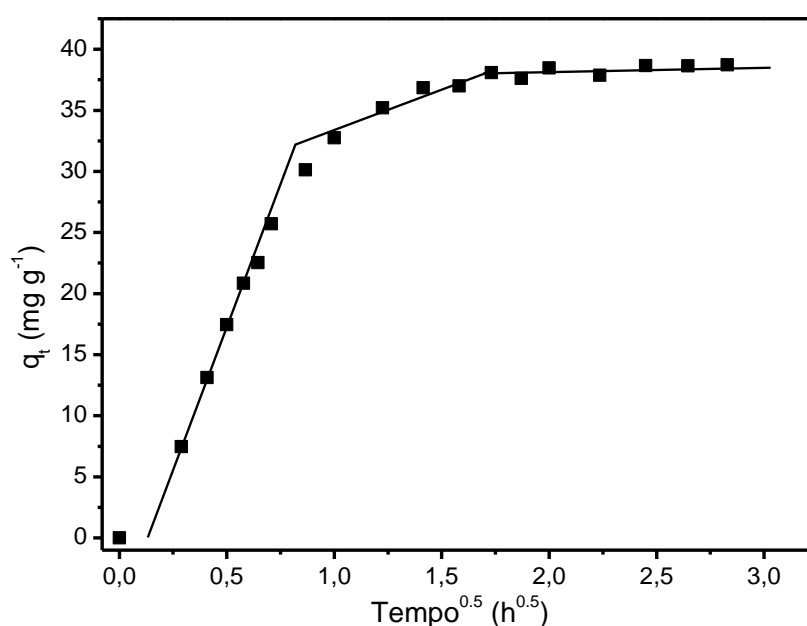
$$h_0 = k_n \cdot q_e^n \quad \text{Eq. (37)}$$

Em que h_0 representa a taxa de adsorção inicial ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$); k_n representa a constante de velocidade [$\text{h}^{-1} \cdot (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1})^n$]; q_e representa a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); n representa a ordem do modelo cinético (ALENCAR *et al.*, 2012). Como previsto neste trabalho, um aumento na concentração inicial de corante provocou um aumento da taxa de adsorção inicial de todos os modelos cinéticos, que é uma indicação que os dados experimentais são consistentes e confiáveis. Uma vez que os dados cinéticos foram melhor descritos pelo modelo cinético de ordem geral, os valores da taxa de adsorção inicial mais confiáveis (h_0) foram obtidos utilizando o modelo cinético de ordem geral. O modelo cinético de ordem geral expressa que o fim de um processo de adsorção deve seguir a mesma

lógica que em uma reação química, em que a ordem de reação é medida experimentalmente, em vez de estar confinado por um determinado modelo (PROLA et al., 2013; CARDOSO et al., 2012; ALENCAR et al., 2012; PROLA et al., 2013).

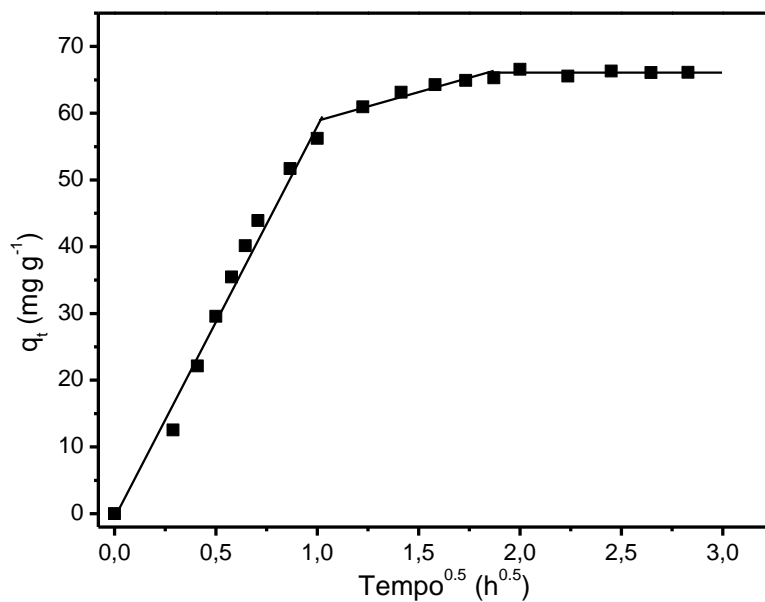
O modelo de difusão intra-partícula também foi usado para investigar os efeitos de transferência de resistência de massa sobre a afinidade dos adsorventes para o corante PB (WEBER-JR e MORRIS, 1963). A constante de difusão intra - partícula, k_{id} ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-0.5}$), pode ser obtido a partir da tangente da curva q_t vs $t^{1/2}$. As figuras 39, 40, 41 e 42 mostram os gráficos de q_t vs $t^{1/2}$.

Figura 39- Difusão intra-partícula para o corante PB com concentração 200 ppm, utilizando o CML-Al como adsorvente.



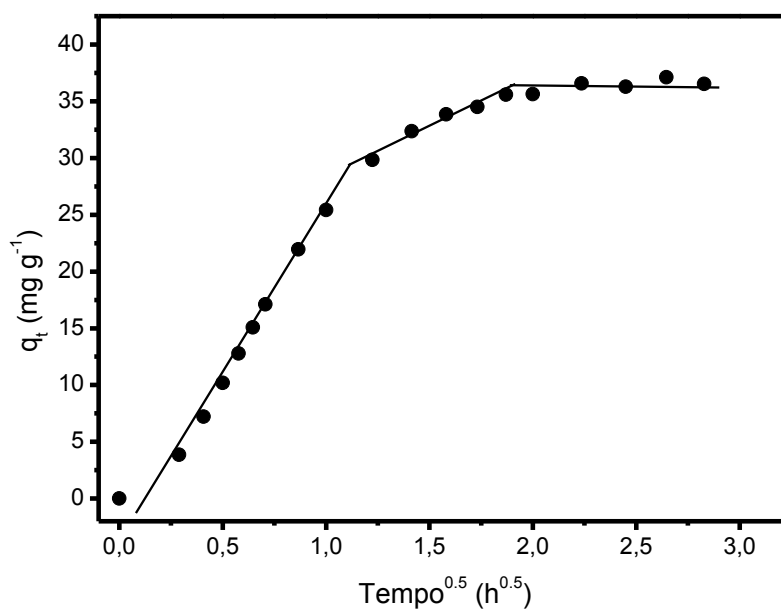
Fonte: O autor.

Figura 40- Difusão intra-partícula para o corante PB com concentração de 100 ppm, utilizando o CML-Al como adsorvente.



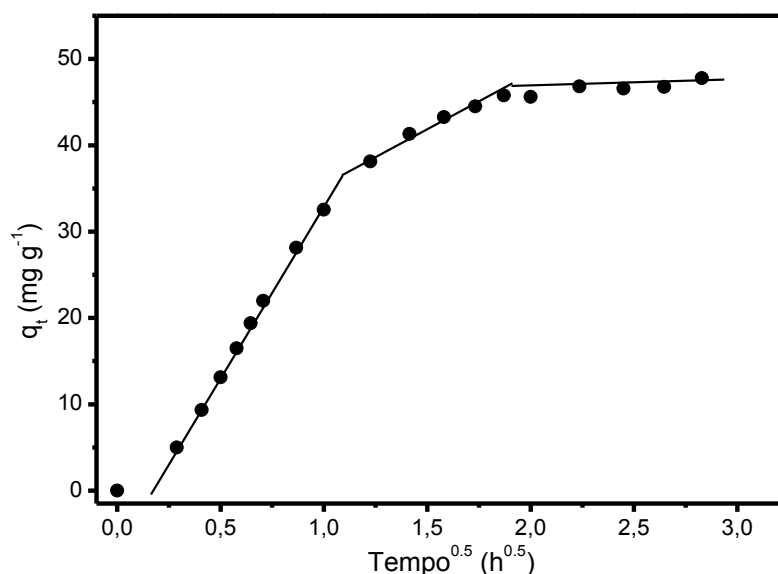
Fonte: O autor.

Figura 41- Difusão intra-partícula para o corante PB com concentração de 100 ppm, utilizando o CML-Mn como adsorvente.



Fonte: O autor.

Figura 42- Difusão intra-partícula para o corante PB com concentração de 200 ppm, utilizando o CML-Mn como adsorvente.



Fonte: O autor.

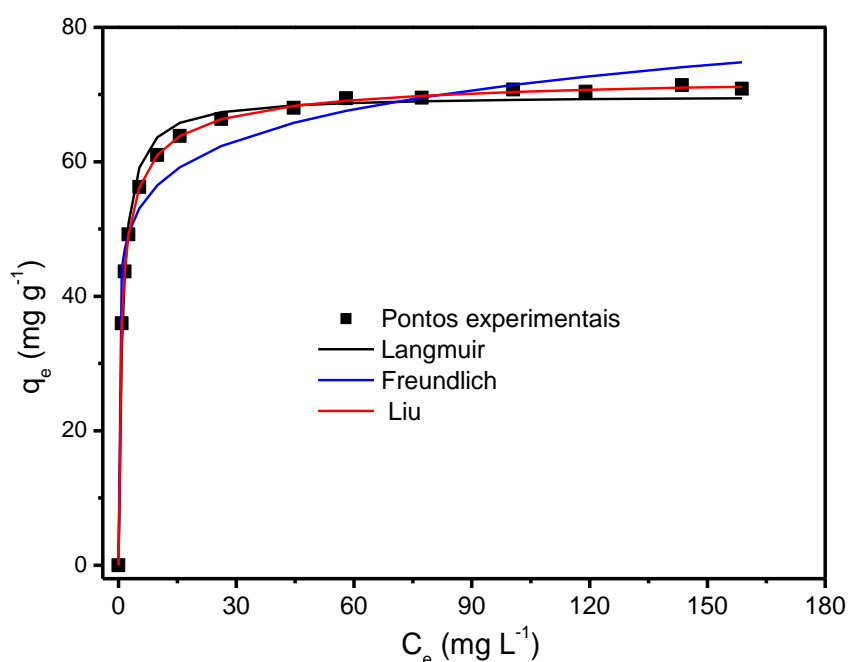
As curvas apresentaram três perfis lineares, indicando que os processos de adsorção possuem mais de uma velocidade de adsorção. Evidenciou-se que tanto o CML-AL quanto o CML-Mn possuem três estágios no processo de adsorção. O primeiro perfil linear, que se caracteriza por ser a fase mais rápida, é atribuído ao processo no qual as moléculas de corante se difundem para a superfície dos adsorventes. O segundo perfil, caracterizado por ser um processo lento é atribuído a difusão intra-partícula, já o terceiro perfil linear é atribuído a difusão através dos poros menores, seguido pela estabelecimento de equilíbrio (CARDOSO *et al.*, 2011; ROYER *et al.*, 2010). Tendo como referência o primeiro ponto do terceiro perfil linear, o tempo de menor contato para atingir o equilíbrio é aproximadamente 4,0 horas utilizando tanto o CML-AL quanto o CML-Mn como adsorventes. Os demais experimentos foram realizadas utilizando o tempo de contato de 5,0 horas, o aumento do tempo de contato foi feito para garantir que o equilíbrio seja atingido mesmo em concentrações mais elevadas do corante (DOTTO *et al.*, 2012; CALVETE *et al.*, 2010; MACHADO *et al.*, 2011).

4.5 Estudos de equilíbrio.

Uma isoterma de adsorção relata a relação que existe entre a quantidade de adsorbato adsorvido pelo adsorvente (Q_e) e a concentração de adsorvido em solução depois de atingido o equilíbrio (C_e), a uma temperatura constante. Um grande número de informações úteis é fornecida pelos parâmetros obtidos dos modelos de isotermas de adsorção tais como: o tipo de mecanismo de adsorção, as propriedades relacionadas a superfície do adsorvente e o grau de afinidade do adsorvente pelo adsorbato. Os modelos de isotermas de adsorção utilizados neste trabalho foram os de Langmuir (LANGMUIR, 1918), Freundlich (FREUNDLICH, 1906) e Liu (LIU *et al.*, 2003).

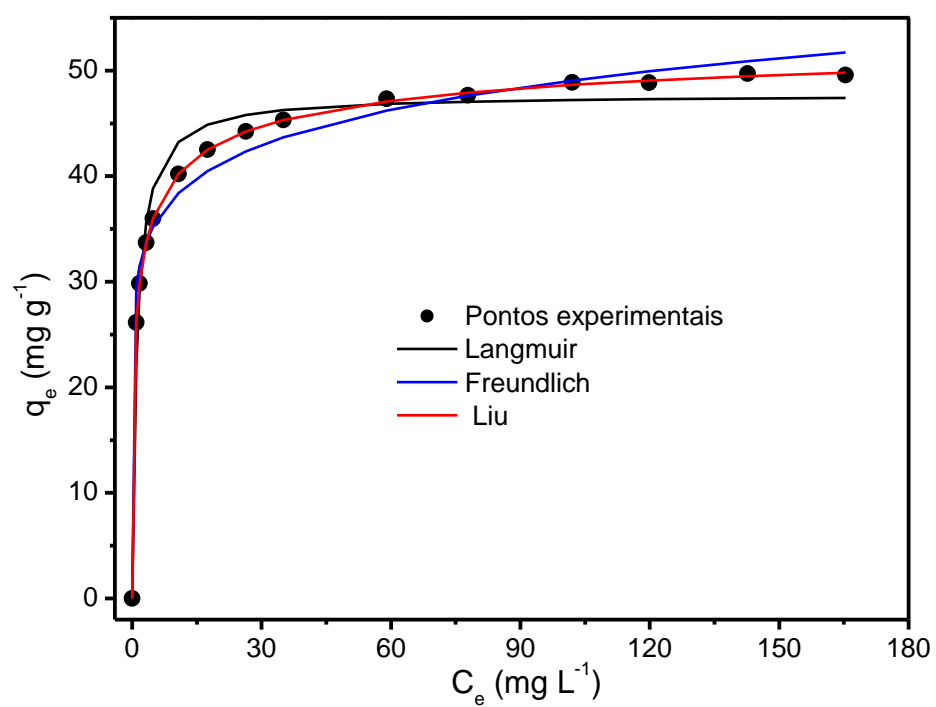
As isotermas de adsorção foram realizadas entre 25 e 50°C usando as condições experimentais ideais anteriormente discutidas. As figuras 43 e 44 mostram as isotermas de adsorção de corante PB para o CML-Al e CML-Mn a 25°C.

Figura 43- Isotermas de adsorção, utilizando o CML-Al como adsorvente.



Fonte: O autor.

Figura 44- Isotermas de adsorção, utilizando o CML-Mn como adsorvente.



Fonte: O autor.

Tabela 10- Parâmetros das isotermas de adsorção do corante PB pelo CML-AL. Condições: tempo de contato, 5 horas; pH, 2,0 e massa de adsorvente, 50 mg.

CML-Al	25°C	30 °C	35 °C	40 °C	45 °C	50 °C
Langmuir						
Q_{\max} (mg g ⁻¹)	69,87	67,65	66,16	63,1	61,74	59,96
K_L (L mg ⁻¹)	1,036	0,9808	0,8377	0,9109	0,7957	0,7671
R^2_{adj}	0,9903	0,987	0,9879	0,9822	0,9827	0,9805
F_{erro} (mg g ⁻¹)	1,909	2,166	1,997	2,418	2,3	2,421
Freudlich						
K_F (mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{-1/n_F})	44,84	42,66	41,89	38	37,2	35,06
n_F	9,899	9,482	9,668	8,301	8,609	8,112
R^2_{adj}	0,9633	0,9601	0,9661	0,9541	0,9596	0,9553
F_{erro} (mg g ⁻¹)	3,719	3,794	3,347	3,888	3,521	3,669
Liu						
Q_{\max} (mg g ⁻¹)	73,52	71,97	70,407	68,63	66,95	65,49
K_g (L mg ⁻¹)	1,132	1,014	0,9107	0,828	0,7508	0,6741
n_L	0,657	0,6365	0,6369	0,6185	0,6121	0,6075
R^2_{adj}	0,9998	0,9999	0,9998	0,9997	0,9999	0,9999
F_{erro} (mg g ⁻¹)	0,2553	0,2277	0,2347	0,3108	0,2044	0,2187

Fonte: O autor

Tabela 11- Parâmetros das isotermas de adsorção do corante PB pelo CML-Mn. Condições: tempo de contato, 5 horas; pH, 2,0 e massa de adsorvente, 50 mg.

CML-Mn	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C
Langmuir						
Q_{\max} (mg g ⁻¹)	47,723	45,86	44,4	42,92	41,41	39,88
K_L (L mg ⁻¹)	0,9019	0,8816	0,7891	0,7203	0,6608	0,5924
R^2_{aj}	0,972	0,9647	0,9687	0,9685	0,9714	0,9729
F_{erro} (mg g ⁻¹)	2,214	2,445	2,241	2,205	2,045	1,965
Freudlich						
K_F (mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{-1/n_F})	29,66	27,78	26,26	24,56	22,93	21,03
n_F	9,188	8,649	8,278	7,818	7,4081	6,888
R^2_{aj}	0,9841	0,9777	0,9737	0,97	0,9704	0,9644
F_{erro} (mg g ⁻¹)	1,672	1,944	2,054	2,151	2,081	2,254
Liu						
Q_{\max} (mg g ⁻¹)	55,16	52,97	50,8	49,06	47,42	45,46
K_g (L mg ⁻¹)	0,8306	0,7265	0,6385	0,5619	0,4931	0,4271
n_L	0,4532	0,4773	0,5095	0,5244	0,5341	0,558
R^2_{aj}	0,9998	0,9998	0,9998	0,1501	0,9998	0,9996
F_{erro} (mg g ⁻¹)	0,1651	0,1647	0,1541	0,9998	0,1574	0,2319

Fonte: O autor.

O modelo de Liu foi o melhor modelo de isoterma que descreveu a adsorção do corante PB pelo CML-Al e CML-Mn em todas as temperaturas utilizadas nos experimentos (25-50°C) como indicado pelos valores F_{erro} .

Os valores obtidos de F_{erro} utilizando o modelo de isoterma de Liu foram os mais baixos, indicando que o q experimental estava mais próximo do q teórico.

Utilizando-se o modelo de Freundlich os valores de F_{erro} variaram de 12,51-17,23 (CML-Al) e 2,15-13,33 (CML-Mn). Para o modelo de Langmuir os valores de F_{erro} ficaram entre 7,48-11,25 (CML-Al) e 2,21-14,85 (CML-Mn). Essas análises mostraram que o modelo de Liu explica melhor o equilíbrio de adsorção do corante PB pelo CML-Al e CML-Mn na faixa de temperatura utilizada nos experimentos. As quantidades máximas de corante PB adsorvido pelo CML-Al e CML-Mn a 25°C foram de 73,52 e 55,16 mg g⁻¹,

respectivamente. Os valores $Q_{\text{máx}}$ para o CML-Al foi 33,3-44,1% maior do que o obtido para o CML-Mn (valores de $Q_{\text{máx}}$ obtidos de 25 a 50°C). Da mesma forma, os valores das constantes de difusão intra-partícula foram 12,2-12,3 % maiores para o CML-Al comparado aos valores obtidos para o CML-Mn. Os valores das constantes de velocidade de ordem geral, k_N , para adsorção de Corante PB pelo CML-Al foram 19,5-34,6 % maiores comparados aos valores obtidos para o CML-Mn. A maior eficiência de adsorção utilizando como agente adsorvente o CML-Al em relação ao CML-Mn pode ser atribuído às melhores propriedades texturais do CML-Al. A área de superfície (S_{BET}) e volume total de poros do CML-Al são 18,7 % e 20,1 %, respectivamente, mais elevados do que os correspondentes valores do CML-Mn. Sabe-se que um aumento na área superficial e no volume total de poros do adsorvente aumenta os valores da capacidade de adsorção e das constantes de velocidade cinéticas (DE MENEZES *et al.*, 2012). Outro ponto interessante é que o pHPZC do CML-Al (4,10) é menor do que o de pHPZC do CML-Mn (4,53) e uma maior atração eletrostática do corante carregado negativamente (TULLY, 2000) deve ocorrer com o complexo carregado mais positivamente, neste caso o CML- Al.

4.6 Estudo Termodinâmico

Os dados termodinâmicos são mostrados na Tabela 12 .

Tabela 12- Dados termodinâmicos referentes ao processo de adsorção do corante PB pela CML-Al e CML-Mn.

	Temperatura (°C)					
	25	30	35	40	45	50
CML-Al						
K_g (L mol ⁻¹)	7,22.10 ⁵	6,46.10 ⁵	5,81.10 ⁵	5,28.10 ⁵	4,79.10 ⁵	4,30.10 ⁵
ΔG (kJ mol ⁻¹)	-33,42	-33,7	-33,98	-34,29	-34,58	-34,83
ΔH° (kJ mol ⁻¹)	-16,41	-	-	-	-	-
ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	57,09	-	-	-	-	-
R^2_{aj}	0,9993	-	-	-	-	-
CML-Mn						
K_g (L mol ⁻¹)	5,29.10 ⁵	4,63.10 ⁵	4,07.10 ⁵	3,58.10 ⁵	3,14.10 ⁵	2,72.10 ⁵
ΔG (kJ mol ⁻¹)	-32,65	-32,86	-33,08	-33,28	-33,47	-33,61
ΔH° (kJ mol ⁻¹)	-21,1	-	-	-	-	-
ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	38,83	-	-	-	-	-
R^2_{aj}	0,9983	-	-	-	-	-

Fonte: O autor.

Os valores de R^2 são próximos da unidade, o que indica que os valores de entalpia e entropia calculados para o CML-Al e CML-Mn são confiáveis. O tipo de interação entre o adsorvente e o adsorbato pode ser classificado pela magnitude da variação de entalpia. O valor de ΔH° quando ocorre uma adsorção física é geralmente menor que 35 kJ mol⁻¹. Para a adsorção do corante PB pelo CML-Al e CML-Mn, os valores calculados indicam que ocorreu um processo de adsorção física (SUN e WANG, 2010). Os valores negativos para a variação de entalpia (ΔH°), demonstra que o processo de adsorção do corante PB pelo CML-Al e o CML-Mn é exotérmico. Além disso, a adsorção de PB pelo CML-Al e o CML-Mn foram espontâneas e os processos favoráveis em todas as temperaturas experimentais fato este evidenciado pelos valores negativos de ΔG° . O valores positivo de

ΔS° significa um aumento na aleatoriedade na interface sólido-líquido. O valor de entropia translacional gerado pelo deslocamento das moléculas de água coordenadas ao adsorvente pelas moléculas do corante é maior do que o valor perdido pelas moléculas do corante, resultando em um aumento na aleatoriedade na interação corante-adsorvente (KYZAS *et al.*, 2013; TRAVLOU *et al.*, 2013).

4.7 Estudos de dessorção e mecanismo de adsorção.

Os experimentos de dessorção foram realizados para determinar a capacidade de reutilização do CML-Al e do CML-Mn para a adsorção do corante PB. Os eluentes testados foram: NaCl (0,050-0,50 mol L⁻¹); acetona (10-50 %) + água (90-50 %); acetona (10-50%) + 0,05 mol L⁻¹ de NaOH (90-50 %), os resultados obtidos estão dispostos na tabela a seguir:

Tabela 13- Dessorção do corante adsorvido pelo CML-Al e CML-Mn. Condições experimentais: Concentração inicial de PB, 100 mg L⁻¹; massa de adsorvente, 50,0 mg; pH 2.0; tempo de contato, 12 h.

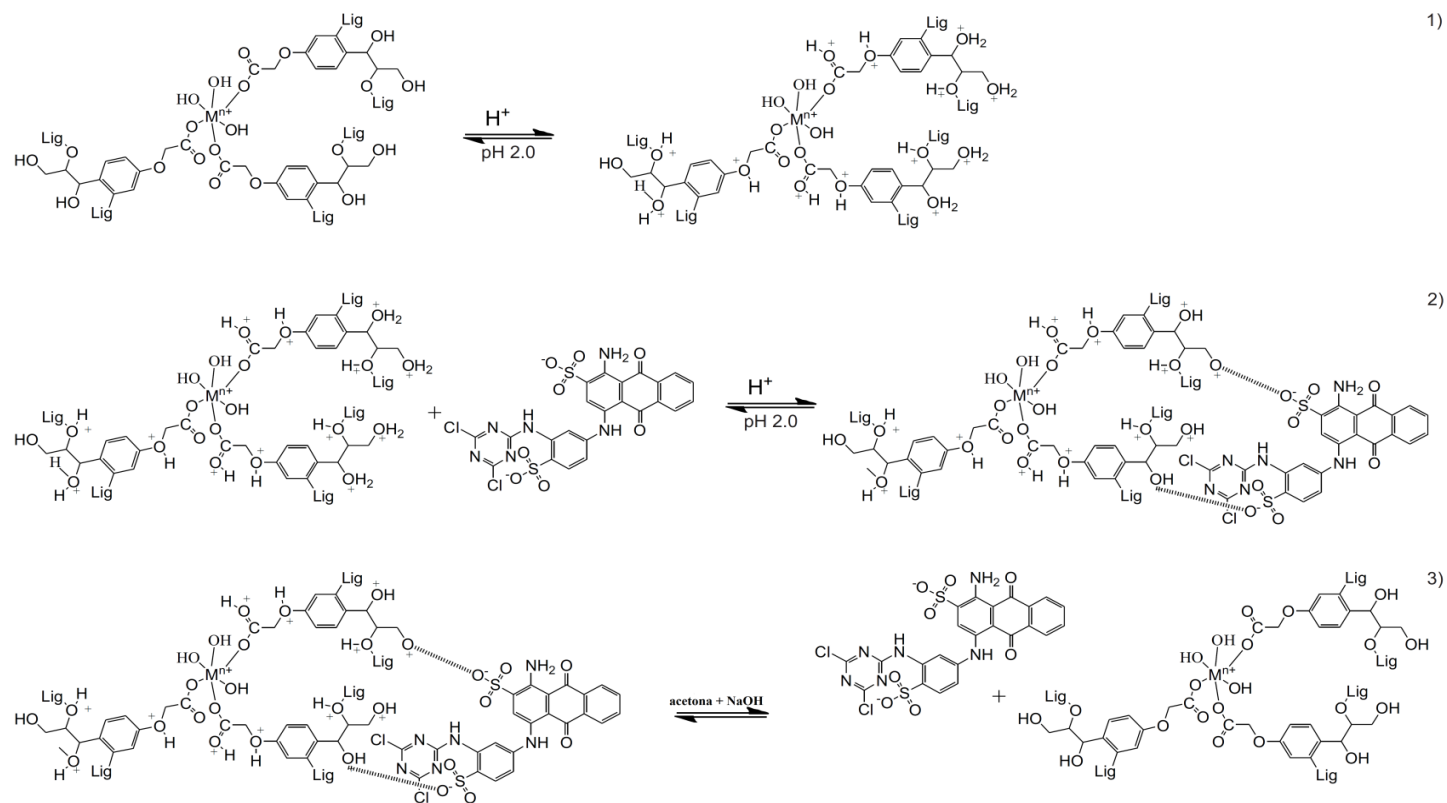
Composição do eluente	% de corante recuperado	
	CML-Al	CML-Mn
0,05 M NaCl	0,11	0,10
0,1 M NaCl	0,52	0,55
0,2 M NaCl	1,55	1,48
0,3 M NaCl	2,13	2,15
0,4 M NaCl	3,04	3,00
0,5 M NaCl	4,85	4,50
10% Acetona + 90% água	32,56	31,56
20% Acetona + 80% água	47,36	48,65
30% Acetona + 70% água	59,48	58,58
40% Acetona + 60% água	70,14	69,63
50% Acetona + 50% água	77,26	78,32
10 % Acetona + 90% 0,05 M NaOH	80,14	78,35
20 % Acetona + 80% 0,05 M NaOH	81,98	82,32
30 % Acetona + 70% 0,05 M NaOH	91,56	90,32
40 % Acetona + 60% 0,05 M NaOH	94,39	94,15
50 % Acetona + 50% 0,05 M NaOH	97,11	96,33
Água	12,14	11,90

Fonte: O autor.

O uso de soluções de NaCl como efluentes não pôde efetivamente dessorver o corante PB (dessorção < 4,9%) dos adsorventes CML-Al e CML-Mn. A mistura de acetona e água (1:1) apresentou boa capacidade de dessorção, onde recuperou-se da quantidade inicial do corante PB utilizando 77,26 % (CML-Al) e 78,32 % (CML-Mn). A mistura de acetona e 0,05 mol NaOH mol.L⁻¹ dessorveu quantidades maiores que 91 % de corante PB de ambos os adsorventes e um máximo de dessorção foi atingido usando 50 % de acetona e 50% de de NaOH 0,05 mol L⁻¹, cujos valores foram de 98,33 % (CML-Al) e 98,08 % (CML-Mn). Este foi denominado o primeiro ciclo.

A magnitude da variação de entalpia e resultado de estudos de pH corroboram com os resultados de dessorção observados neste estudo. Os adsorventes CML-Al e CML-Mn estão ligados eletrostaticamente ao corante PB, em pH 2,00. Essa interação foi perturbada ao adicionar uma solução de NaOH. A acetona foi adicionada para interromper a interação existente, o que excepcionalmente melhorou a eficiência da eluição. Os adsorventes regenerados (CML-Al e CML-Mn) foram reutilizados para a adsorção/dessorção do corante do PB usando a mistura de acetona e 0,05 NaOH mol L⁻¹ de (1:1), atingiu-se uma eficiência de adsorção de 95,1% e 94,3% no segundo ciclo, 93,2% e 94,5% no terceiro ciclo e 90,1% e 89,9%, no quarto ciclo de adsorção /dessorção para o CML-Al e CML-Mn, respectivamente. A utilização do CML-Al e CML-Mn para a adsorção do corante PB é economicamente viável porque eles podem ser facilmente regenerados. A figura 45 mostra o mecanismo proposto para a adsorção do corante PB pelos adsorventes CML-Al e CML-Mn .

Figura 45- Mecanismo proposto para a adsorção/dessorção do corante PB pelos adsorventes CML-Al e CML-Mn.



Fonte: autor.

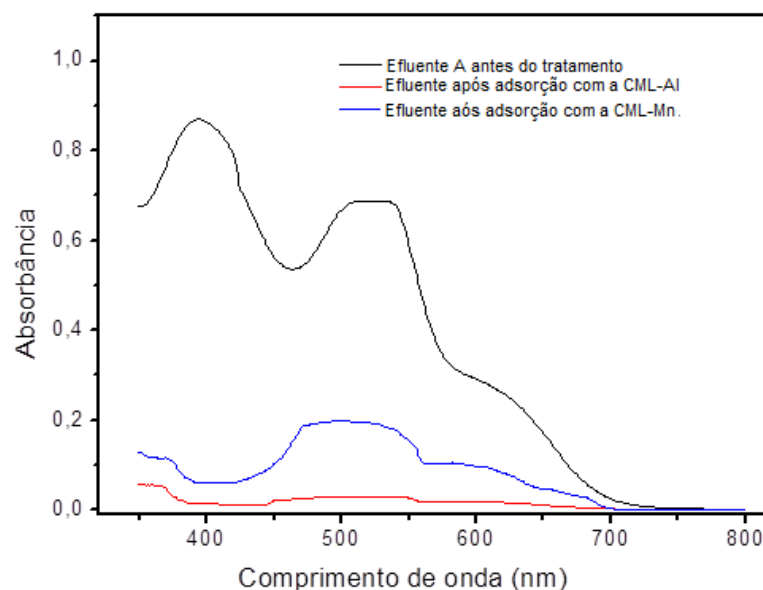
Na primeira etapa do mecanismo, o CML-Al e CML-Mn são imersos numa solução de com $\text{pH} < \text{pHPZC}$ ($\text{pH} 2,0$) para protonar os grupos funcionais OH, C = O, COC dos adsorventes (PROLA *et al.*, 2013; CARDOSO *et al.*, 2011). O primeiro passo é uma etapa rápida. Na segunda etapa, ocorre atração eletrostática do corante carregado negativamente pelo adsorvente carregado positivamente em $\text{pH} 2,0$. Esta etapa é determinante no processo de adsorção. A entalpia de adsorção está em boa concordância com a atração eletrostática existente entre o corante PB (carregado negativamente) e o adsorvente (carga superficial positiva), uma vez que o $\text{pH} < \text{pHPZC}$. A terceira etapa, no entanto, implica na dessorção do corante PB do CML-Al e CML-Mn utilizando uma mistura de acetona e solução de $0,05$ de NaOH mol L^{-1} .

4.8 Simulação de efluentes têxteis industriais.

Dois efluentes têxteis simulados foram preparados e utilizados para investigar a eficácia da usabilidade do CML-Al e CML-Mn para remover corantes de efluentes têxteis reais.

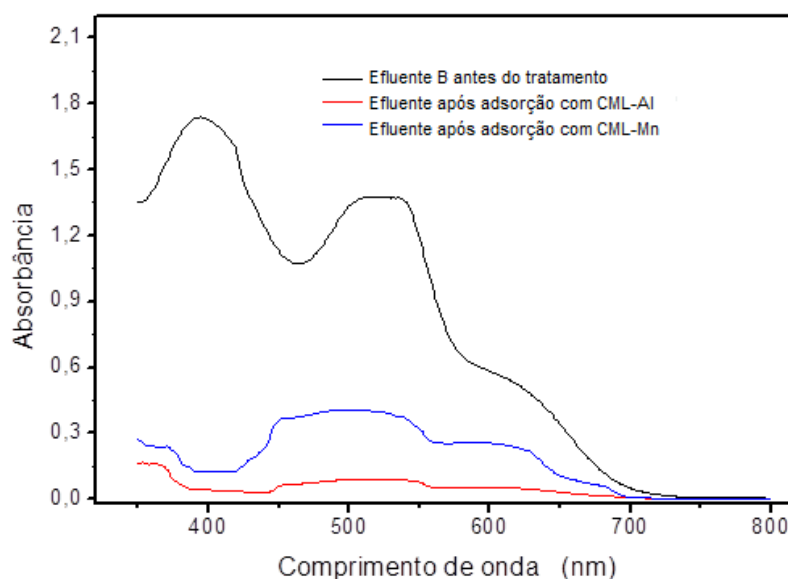
Os espectros UV-Vis dos efluentes não tratados e efluentes tratados (com CML-Al e CML-Mn), a $\text{pH} 2,0$ foram registrados entre 350 e 800 nm, como mostrado na figura 46 e 47.

Figura 46- Espectros UV-Vis do efluente A não tratado e tratado com CML-Al e CML-Mn a $\text{pH} 2,0$.



Fonte: O autor.

Figura 47- Espectros UV-Vis do efluente B não tratado e tratado com CML-Al e CML-Mn a pH 2,0.



Fonte: O autor.

A área sob as bandas de absorção entre 350 e 800 nm foi utilizada para avaliar a percentagem de mistura de corante removido dos efluentes têxteis simulados. O CML-Al e o CML-Mn removeu cerca de 95,83% e 78,83% do efluente A, respectivamente, enquanto que as correspondentes porcentagens do efluente B removidos foi de 93,97 % e 75,91 %. Esses resultados indicam a possibilidade de utilizar a CML-Al como adsorvente para o tratamento de efluentes contaminado com corante. As composições destes efluentes são simuladas de concentrações mais elevadas de corantes do que as concentrações que são usados nos efluentes têxteis reais (HESSEL *et al.*, 2007). Isso significa que o CML-Al pode ser utilizado para tratamento de efluentes têxteis industriais. As eficiências de remoção pela CML-Mn foi de 21,57% (efluente A) e 23,79 % (efluente B) menor do que o do CML-Al no tratamento de efluentes a A e B. Esta diferença se deve ao fato que o CML-Mn exibiu menor capacidade de adsorção, área superficial e volume total de poros inferior e cinética de adsorção mais lenta do que o CML-Al.

5 CONCLUSÃO

- Foi possível obter novos materiais (CMLD, CML-Al, CML-Mn) a partir da lignina provenientes do processo DHR[®], com elevada pureza e termicamente estáveis.
- As características estruturais da LD, CMLD, CML-Al e CML-Mn foram analisadas por FTIR,, isotermas de adsorção /dessorção de N₂, DSC e TGA, onde foi possível confirmar as modificações químicas realizadas na macromolécula de lignina.
- A CML-Al e o CML-Mn foram obtidas por complexação da CMLD com Al³⁺ e Mn²⁺. O CML-Al e o CML-Mn foram utilizados para remover o corante têxtil, Azul de Procion MX-R (PB), a partir de soluções aquosas.
- Os parâmetros ótimos em termos de pH e tempo de contato para a saturação dos sítios disponíveis foram estabelecidos sobre a superfície dos adsorventes.
- Os resultados se encaixaram melhor ao modelo de isoterma de Liu. As capacidades máximas de adsorção a 25°C obtidas foram de 73,52 e 55,16 mg g⁻¹ para o CML-Al e o CML-Mn, respectivamente.
- Os adsorventes podem ser regenerados de forma eficiente utilizando uma mistura de 50% acetona e 50% NaOH 0,05 mol L⁻¹.
- O CML-Al mostrou um desempenho excelente para o tratamento de efluentes simulados de corantes, removendo pelo menos, 93,97%, em um meio com alta concentração salina.
- O melhor desempenho (capacidade de adsorção superior, cinética mais rápida, maior eficiência do tratamento de efluentes industriais simulados) do CML-Al em relação ao CML-Mn como adsorvente pode ser atribuído à suas melhores propriedades texturais (área superficial maior e maior volume total de poros).

6 TRABALHOS FUTUROS.

- Obter novas rotas de modificação química da lignina com o intuito de agregar valor a este resíduo;
- Aplicar os novos materiais obtidos(CMLD, CML-Al e CML-Mn) na síntese de compósitos e blendas;
- Determinar os parâmetros de adsorção referente a aplicação do CML-Al e do CML-Mn como bioadsorventes em sistema de fluxo contínuo para avaliar a possibilidade de construção de colunas adsorventes;
- Desenvolvimento de membranas de polímeros naturais modificados incorporados com micro e nanoagregados de lignina complexadas com Ca^{2+} e PO_4^{3-} para testes como barreira em tratamentos e reconstituições periodontais.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

ABREU, H. S.; OERTEL. A. C. Estudo químico da Lignina de Paullinia rubiginosa. *Cerne*, 1999, v.5, p. 52-60.

ALENCAR, W.S., LIMA, E.C., ROYER, B., DOS SANTOS, B.D., CALVETE, T., DA SILVA, E.A., ALVES, C.N. Application of acai stalks as biosorbents for the removal of the dye Procion Blue MX-R from aqueous solution. **Separation Science and Technology**, v. 47, p. 513-526, 2012.

ALENCAR, W. S., ACAYANKA, E., LIMA, E.C., ROYER, B., DE SOUZA, F.E., LAMEIRA, J., ALVES, C.N. Application of Mangifera indica (mango) seeds as a biosorbent for removal of Victazol Orange 3R dye from aqueous solution and study of the biosorption mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v.209, p. 577-588, 2012.

BARBOSA-JR, F., LIMA, E.C., KRUG, F.J., Determination of arsenic in sediment and soil slurries by electrothermal atomic absorption spectrometry using W-Rh permanent modifier. **Analyst**, v. 125, p. 2079-2083, 2000.

BNDES e CGEE. Bioetanol de Cana-de-Açúcar – Energia para o desenvolvimento sustentável. Editora eletrônica Abreu,s System. Rio de Janeiro, 2008.

CALVETE, T. Casca de pinhão - in natura e carvão ativo - adsorventes para remoção de corantes em efluentes aquosos. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, p. 211, 2011.

CALVETE, T., LIMA, E.C., CARDOSO, N.F., VAGHETTI, J.C.P., DIAS, S.L.P., PAVAN, F.A. Application of carbon adsorbents prepared from Brazilian-pine fruit shell for the removal of reactive orange 16 from aqueous solution: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. **Journal of Environmental Management**, v.91, p. 1695-1706, 2010.

CARDOSO, N.F., LIMA, E.C., PINTO, I.S., AMAVISCA, C.V., ROYER, B., PINTO, R.B., ALENCAR, W.S., PEREIRA, S.F.P. Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 1237-1247, 2011.

CARDOSO, N.F., LIMA, E.C., ROYER, B., BACH, M.V., DOTTO, G.L., PINTO, L.A.A., CALVETE, T. Comparison of Spirulina platensis microalgae and commercial activated carbon as adsorbents for the removal of Reactive Red 120 dye from aqueous effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 241-242, p.146-153, 2012.

CHEN, C.L. Lignins: Occurrence in wood tissues isolation reactions, and structure. In: LEWIS, M., GOLDSTEIN, I.S. (ed.). Wood structure and composition. N.i : Marcel Dekker, 1991p.

CIOLA, R., “Fundamentos da Catálise”, Ed. Moderna, São Paulo, 1981.

- DA SILVA, L.G., RUGGIERO, R., DE MELO, G.P., PINTO, R., LIMA, E.C., FERNANDES, T. H. M., CALVETE, T. Adsorption of Brilliant Red 2BE dye from water solutions by a chemically modified sugarcane bagasse lignin, **Chemical Engineering Journal**, v. 168, p. 620-628, 2011.
- DALLAGO, R.M., SMANIOTTO, A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, v. 28, p. 433-437, 2005.
- DE LIMA, R.O.A., BAZO, A.P., D. M. F., SALVADORI, RECH C. M., OLIVEIRA, D. P., UMBUZEIRO, G.A. Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source. **Mutation Research-Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, v. 626, p. 53-60, 2007.
- DE MENEZES, E.W, LIMA, E.C., ROYER, B., DE SOUZA, F.E., DOS SANTOS, B.D., GREGÓRIO, J.R., COSTA, T.M.H., GUSHIKEM, Y., BENVENUTTI, E.V. Ionic silica based hybrid material containing the pyridinium group used as adsorbent for textile dye. **Journal Colloid Interface Science**, v. 378, p. 10-20, 2012.
- DEMIRBAS, A. Adsorption of lead and cadmium ions in aqueous solutions onto modified lignin from alkali glycerol delignification. **Journal of Hazardous Materials**, v. 109, p. 221–226, 2004.
- DEMIRBAS, A. Influence of Gas and Detrimental Metal Emissions from Biomass Firing and Co-Firing on Environmental Impact. **Energy Sources**, v. 27 p. 1449–1457, 2005.
- DE SOUZA, S. C. Derivatização química e caracterização de uma lignina do bagaço da cana de açúcar. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.
- DOHERTY, W. O. S., MOUSAVIOUNA, P., FELLOWSB, C. M. Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers. **Industrial Crops and Products**, v. 33, p. 259–276, 2011.
- DOTTO, G.L., LIMA, E.C., PINTO, L.A.A. Biosorption of food dyes onto *Spirulina platensis* nanoparticles: Equilibrium isotherm and thermodynamic analysis. **Bioresource Technology**, v. 103 p. 123–130, 2012.
- EL-KHAIARY, M.I., MALASH, G.F., Common data analysis errors in batch adsorption studies. **Hydrometallurgy**, v. 105, p. 314-320, 2011.
- FENGEL, D., WEGENER, G. **Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. Berlin/New York, Walter de Gruyter, 1989. 613p.
- FILHO, C. N., VENANCIO, C. E., BARRIQUELLO, A. M. F., HECHENLEITNERB, W. A. A., PINEDAB, G. A. E. Methylene blue adsorption onto modified lignin from sugar cane bagasse. **Eclética Química**, v. 32, p. 63-70, 2007.
- FREUNDLICH, H. Adsorption in solution. **Physical Chemistry Society**. v. 40, p. 1361-1368, 1906.

GOLOB, V.; VINDER, A.; SIMONIC, M., Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dye bath effluents. **Dyes and Pigmentes**, v.67, p. 93-97, 2005.

GRANDMAISON, J. L., THIBAUT, J., KALIAGUINE, S. Fourier transform infrared spectrometry and thermogravimetry of partially converted lignocellulosic materials. **Analytical Chemistry**, v. 59, p. 2153-2157, 1987.

GUARATINI, C. I. C., ZANONI B. V. M. Corantes têxteis. **Química nova**, v. 23, p. 71-78, 2000.

GUO, X., ZHANG S., SHAN, Q. X. Adsorption of metal ions on lignin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, p. 134-142, 2008.

GUPTA, V.K., NAYAK, A., Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe₂O₃ nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 180, p. 81-90, 2012.

HESSEL, C., ALLEGRE, C., MAISSEU, M., CHARBIT, F., MOULIN, P. Guidelines and legislation for dye house effluents. **Journal of Environmental Management**, v.83, p. 171-180, 2007.

HO, Y.S. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, p.681-689, 2006.

IUPAC- International Union of Pure and Applied Chemistry. Reporting physisorption data for gas/solid systems — with special reference to the determination of surface area and porosity. Grã-Bretanha, 1985.

JAKAB, E., FAIX, O., TIII, F. Thermal decomposition of milled wood lignins studied by thermogravimetry/mass spectrometry. **Journal Analytical Applied Pyrolysis**, v. 40-41, p. 171-86, 1997.

JUST, K. E., MAJEWICZ, T.G. Cellulose ethers. In Herman Mark. Encyclopedia of polymer Science and Engineering. New York, John Wiley, v.3, p. 226-269, 1985.

KHAN, T.A., DAHIYA, S., ALI, I. Use of kaolinite as adsorbent: Equilibrium, dynamics and thermodynamic studies on the adsorption of Rhodamine B from aqueous solution. **Applied Clay Science**, v.69, p. 58-66, 2012.

KLEMM, D., PHILIPP, B., HEINZE, T., HEINZE, U., WAGENKNECHT, W. Comprehensive Cellulose Chemistry: Analytical methods in cellulose chemistry, v.1, p. 217-240, 1998.

KRUG, F.J., LIMA, E.C., NÓBREGA, J.A., NOGUEIRA, A.R.A., Determination of ytterbium in animal faeces by tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 47, p. 613-623, 1998.

KYZAS, G.Z., LAZARIDIS, N.K., BIKIARIS, D.N. Optimization of chitosan and β -cyclodextrin molecularly imprinted polymer synthesis for dye adsorption. **Carbohydrate Polymer**, v. 91, p. 198-208, 2013.

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

LIMA, E.C., ROYER, B., VAGHETTI, J.C.P., SIMON, N.M., DA CUNHA, B.M., PAVAN, F.A., BENVENUTTI, E.V., VESES, R.C., AIROLDI, C. Application of Brazilian-pine fruit coat as a biosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution, Kinetics and equilibrium study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, p. 536-550, 2008.

LIMA, E.C., BARBOSA, R.V., BRASIL, J.L., SANTOS, A.H.D.P. Evaluation of Different Permanent Modifiers for the Determination of Arsenic, Cadmium and Lead in Environmental Samples by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 17, p.1523- 1529, 2002.

LIMA, E.C., BARBOSA-JR, F., KRUG, F.J., TAVARES, A. Copper determination in biological materials by ETAAS using W-Rh permanent modifier. **Talanta**, v. 57, p. 177-186, 2002.

LIN, X., ZHANG J., LUO, X., ZHANG, C., ZHOU, Y. Removal of aniline using lignin grafted acrylic acid from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 172 p. 856– 863, 2011.

LIU, Y., XU, H., YANG, S.F., TAY, J.H., A general model for biosorption of Cd^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} by aerobic granules. **Journal of Biotechnology**, v. 102 p. 233-239, 2003.

LIU, Y., LIU, Y.J. Review- Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. **Separation and Purification Technology**, v. 61, p. 229-242, 2008.

LIU, Y., SHEN, L., A general rate law equation for biosorption. **Biochemical Engineering Journal**, v.38, p. 390-394, 2008.

MACHADO, F.M., BERGMANN, C.P., FERNANDES, T.H.M., LIMA, E.C., ROYER, B., CALVETE, T., FAGAN S.B. Adsorption of Reactive Red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v.192, p. 1122-1131, 2011.

MAGALHÃES, A.C.N. Ecofisiologia da cana-de-açúcar: aspectos do metabolismo do carbono na planta. In: CASTRO, P.C.R.; FERREIRA, S.O.; YAMADA, T. (Ed.). **Ecofisiologia da produção agrícola**. Piracicaba: Associação Brasileira para Pesquisa, p. 113-118, 1987.

MAGALHÃES, D. Síntese, caracterização e aplicação de sílica mesoporosa esférica como adsorvente. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

MCCABE, W.L., SMITH, J.C., HARRIOT, P. Unit Operations of Chemical Engineering; McGraw-Hill Book Company: New York, 1985.

MOHAN, D., JUNIOR, P. U.C., STEEL, H. P. Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin -a biosorbent. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 297, p. 489–504, 2006.

NETO, F. P.W. Extração e caracterização de nanocristais de celulose a partir de casca de soja, e sua aplicação como agente de reforço em nanocompósitos poliméricos utilizando carboximetilcelulose como matriz. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.

OLIVEIRA, M. D. , LEÃO, M. D. M. Avaliação da biodegradabilidade de efluentes têxteis do beneficiamento secundário de malhas de poliéster tratados com reagente de fenton. **Química Nova**, v. 32, 2282-2286, 2009.

PASQUINI, D. Polpação organossolve/dióxido de carbono supercrítico de bagaço de cana-de-açúcar. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004. 180p.

PETRINIĆ, I., ANDERSEN, N.P.R., ŠOSTAR-TURK, S., LE MARECHAL, A.M. The removal of reactive dye printing compounds using nanofiltration. **Dyes and Pigments**, v.74, p. 512-518, 2007.

PROLA, L.D.T., ACAYANKA, E., LIMA, E.C., C.S. UMPIERRES, VAGHETTI, J.C.P., SANTOS, W.O., LAMINSI, S., NJIFON, P.T. Comparison of Jatropha curcas shells in natural form and treated by non-thermal plasma as biosorbents for removal of Reactive Red 120 textile dye from aqueous solution. **Industrial Crops and Products**, v. 46 p. 328-340, 2013.

PROLA, L.D.T., MACHADO, F.M., BERGMANN, C.P., DE SOUZA, F.E., GALLY, C.R., LIMA, E.C., ADEBAYO, M.A., DIAS, S.L.P., CALVETE, T. Adsorption of Direct Blue 53 dye from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon. **Journal of Environmental Management**, v. 130, p. 166-175, 2013.

RAGAUSKAS, A. J., BECKHAM, G. T., BIDDY, M. J., CHANDRA R., CHEN, F., DAVIS, M. F., DAVISON, B. H., DIXON, R. A., GILNA P., KELLER, M., LANGAN, P., NASKAR, A. K., SADDLER, J. N., TIMOTHY J., TUSKAN, T. G. A., WYMAN, C. E. Lignin Valorization: Improving Lignin Processing in the Biorefinery, **Science**, v. 344, 2014.

RIBEIRO, D. S., Síntese e caracterização de membranas de triacetato de celulose a partir do aproveitamento do bagaço de cana-de-açúcar para a liberação controlada de drogas. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.

ROYER, B. Uso de silicatos na remoção de corantes de efluentes aquosos. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012, 82p.

ROYER, B., CARDOSO, N.F., LIMA, E.C., MACEDO, T.R., AIROLDI, C. A useful organofunctionalized layered silicate for textile dye removal. **Journal of Hazardous Materials**, v.181, p. 366-374, 2010.

ROYER, B., CARDOSO, N.F., LIMA, E.C., RUIZ, V.S.O., MACEDO, T.R., AIROLDI, C. Organofunctionalized kenyaite for dye removal from aqueous solution, **Journal Colloid Interface Science**, p. 336 ,398-405, 2009.

RUPP, M.T.C., “Utilização de Zeólitas no Tratamento de Efluentes Inorgânicos”, tese de doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1996.

RUTHVEN, D.M., “Principles of Adsorption and Adsorption Process”, Ed. John Wiley&Sons, New York, 1984.

SAHOO, S., SEYDIBEYOGLU, M.Ö., MOHANTY, A. K., MISRA, M. Characterization of industrial lignins for their utilization in future value added applications. **Bio mass and bioenergy**, v. 35, p. 4230 - 4237, 2011.

SALIBA, S. O. E., RODRIGUEZI, M. N., DE MORAIS, L. A. S., PILÓ-VELOSO, D. Ligninas – métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural** , v.31, n.5, p.917-928, 2001.

SEABRA, J. E. A., Avaliação técnico-econômica de opções para o aproveitamento integral da biomassa de cana no Brasil. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

SING, K.S.W., EVERETT, D.H., HAUL, R.A.W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R.A., ROUQUÉROL, J., SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

SMITH, B. Infrared spectral Interpretation. A systematic approach. CRC Press, Boca Raton, 1999.

SUKSABYE, P., THIRAVETYAN, P. Cr (VI) adsorption from electroplating plating wastewater by chemically modified coir pith. **Journal of Environmental Management**, v. 102, p. 1-8, 2012.

SUN, J. X.; SUN, X.F.; ZHAO, H.; SUN, R. C. Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. **Polymer Degradation and Stability**, Hong Kong, v.84, p.331-339, 2004.

SUN, C.L., WANG, C.S. Estimation on the intramolecular hydrogen-bonding energies in proteins and peptides by the analytic potential energy function. **Journal of Molecular Structure**, v. 956, p. 38-43, 2010.

SUTEU D., MALUTAN, T., BILBA, D. Removal of reactive dye Brilliant Red HE-3B from aqueous solutions by industrial lignin: Equilibrium and kinetics modeling. **Desalination**, v.255, p. 84–90, 2010.

TEIXEIRA, G. V., COUTINHO, M. B. F., GOMES, S. A. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, p. 808-818, 2001.

TRAVLOU, N.A., KYZAS, G.Z., LAZARIDIS, N.K., DELIYANNI, E.A., Graphite oxide/chitosan composite for reactive dye removal **Chemical Engineering Journal**, v. 217, p. 256-265, 2013.

TSENG, R.L., TSENG, S.K., WU, F. Preparation of high surface area carbons from Corn cob with KOH etching plus CO₂ gasification for the adsorption of dyes and phenols from water. **Colloids Surface A**, v.279, p. 69-78, 2006.

TULLY, P.S. Sulfonic acids. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley and Sons, 2000.

VAGHETTI, J.C.P., ZAT, M., BENTES, K.R.S., FERREIRA, L.S., BENVENUTTI, E.V., LIMA, E.C. 4- Phenylenediaminepropylsilica xerogel as a sorbent for copper determination in waters by slurry-sampling ETAAS. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 18, p. 376-380, 2003.

WEBER-JR, W.J., MORRIS, J.C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 89, p.31-59, 1963.

YONAMINE, H. A., Estudo das propriedades supercondutoras e da microestrutura do supercondutor MgBr₂ puro e dopado com compostos de carbono. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Bauru.

ZANELLA, G., SCHARF, M.; VIEIRA, G.A.; PERALTA-ZAMORA, P.; Processo UV/H₂O₂ como pós-tratamento para remoção de cor e polimento final em efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 33, p. 900-904, 2010.

ZHANG, J. , LINA X. , LUOA X., ZHANGA, C., ZHU H. A modified lignin adsorbent for the removal of 2,4,6-trinitrotoluene. **Chemical Engineering Journal**, v. 168 p. 1055–1063, 2011.

ZHANG, J., PING, Q., NIU, M., SHI, H., LI, N. Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption on diatomite treated with sodium hydroxide. **Applied Clay Science**, p. 83-84, p. 12-16, 2013.