



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
UNIDADE ACADÊMICA DO CABO DE SANTO AGOSTINHO
TECNÓLOGO EM GESTÃO DA PRODUÇÃO INDUSTRIAL



Rízia Keila do Nascimento

**APLICAÇÃO DE NANOMATERIAIS ADVINDOS DE BIOMASSA PARA
TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA INDÚSTRIA TÊXTIL**

CABO DE SANTO AGOSTINHO

JANEIRO/2019



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
UNIDADE ACADÊMICA DO CABO DE SANTO AGOSTINHO
TECNÓLOGO EM GESTÃO DA PRODUÇÃO INDUSTRIAL



Rízia Keila do Nascimento

**APLICAÇÃO DE NANOMATERIAIS ADVINDOS DE BIOMASSA PARA
TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA INDÚSTRIA TÊXTIL**

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado ao curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE), Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho (UACSA), como requisito para obtenção do grau de Tecnólogo em Gestão da Produção Industrial.

Orientador: Prof.^a Ana Cláudia Vaz de Araújo.

CABO DE SANTO AGOSTINHO

JANEIRO/2018

Rízia Keila do Nascimento

**APLICAÇÃO DE NANOMATERIAIS ADVINDOS DE BIOMASSA PARA
TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA INDÚSTRIA TÊXTIL**

Trabalho apresentado ao Curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE), Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho (UACSA), como requisito para obtenção do grau de Tecnólogo em Gestão da Produção Industrial.

Data de aprovação: ____/____/____

Banca examinadora:

Prof.^a. Ana Cláudia Vaz de Araújo
(Orientador)

Prof. Aureliano Xavier dos Santos
(Examinador)

Prof.^a. Verônica Cristhina de Souza Diniz
(Examinador)

Dedico este trabalho ao meu Deus, o Eu Sou. O amor em mim investido, por Ele, foi a força necessária para eu prosseguir. Após todos esses anos pude ter certeza que não estou sozinha nessa caminhada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar, a Deus que iluminou o meu caminho durante esta caminhada.

À minha família pela paciência, carinho, força e principalmente pelo incentivo. Palavras são insuficientes para demonstrar toda admiração e respeito que tenho por vocês. Mãe, você sempre vai ser meu primeiro referencial de mulher virtuosa. Nunca me esquecerei de tudo o que pude aprender com suas palavras e ações. Pai, suas repreensões e ensinamentos me tornaram uma pessoa mais completa, sincera e íntegra. Espero um dia poder superar suas expectativas.

À Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE/UACSA) pelo pioneirismo na cidade do Cabo de Santo Agostinho, seu corpo docente, administração e direção, em especial a reitora Maria José de Sena pela visão e fé na nossa unidade.

Agradeço, profundamente, à prof.^a Ana Cláudia Vaz de Araújo pela paciência e pelos conhecimentos passados, os quais foram fundamentais para minha formação profissional.

À todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação e me ajudaram no desenvolvimento deste trabalho.

“Se clamares por conhecimento, e por inteligência alçares a tua voz, se como a prata a buscares e como a tesouros escondidos a procurares, então entenderás o temor do Senhor, e acharás o conhecimento de Deus. Porque o Senhor dá a sabedoria; da sua boca é que vem o conhecimento e o entendimento.”

Provérbios 2:3-6

RESUMO

A disposição inadequada de efluentes industriais vem provocando mundialmente graves problemas de contaminação ambiental. No polo têxtil de Pernambuco alguns casos de poluição de rios foram notificados devido ao processo de tingimento e lavagem de tecidos. Neste trabalho, estuda-se a viabilidade da utilização de materiais carbonáceos nanoestruturados (CN) na adsorção de corantes têxteis. Para a obtenção do material carbonáceo utilizou-se folhas de cana-de-açúcar, estas foram lavadas, secas, trituradas e submetidas à síntese hidrotermal. As amostras sintetizadas foram caracterizadas por difratometria de raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (IV), análises termogravimétricas (TGA) e análises porosimétricas. Os materiais sintetizados apresentaram-se como pós escuros finamente divididos. Nas análises de adsorção dos corantes índigo carmim e vermelho congo os nanomateriais se mostraram como adsorventes promissores. Pôde-se observar um comportamento favorável em relação à adsorção dos corantes em meio líquido. Os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson se adequaram para os materiais estudados. A análise cinética de adsorção sugere um comportamento de pseudo segunda ordem. O mecanismo adsorvivo dos nanomateriais pôde ser caracterizado como heterogêneo, com interações adsorvato/adsorvente de natureza química, onde tem-se adsorção em monocamadas, em baixas concentrações, e em multicamadas, em altas concentrações de corante.

Palavras-chave: materiais carbonáceos nanoestruturados, efluentes industriais, corantes têxteis, adsorção.

ABSTRACT

The inadequate disposal of industrial effluents has caused serious problems of environmental contamination worldwide. In the textile pole of Pernambuco some cases of river pollution were reported due to the process of dyeing and washing of fabrics. In this work, the feasibility of the use of nanostructured carbonaceous materials (CN) in the adsorption of textile dyes is studied. To obtain the carbonaceous material sugarcane leaves were used, these were washed, dried, crushed and submitted to hydrothermal synthesis. The samples were characterized by X-ray diffractometry (XRD), infrared (IR) spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA) and porosimetric analysis. The synthesized materials were presented as finely divided dark powders. In adsorption analyzes of the indigo carmine and red congo dyes the nanomaterials showed to be promising adsorbents. It was possible to observe a favorable behavior in relation to the adsorption of the dyes in liquid medium. The Langmuir, Freundlich and Redlich-Peterson isotherm models were suitable for the studied materials. The kinetic adsorption analysis suggests a pseudo second order behavior. The adsorptive mechanism of the nanomaterials could be characterized as heterogeneous, with adsorbate / adsorbent interactions of a chemical nature, where adsorption in monolayers is carried out at low concentrations and in multilayers at high concentrations of dye.

Keywords: nanostructured carbonaceous materials, industrial effluents, textile dyes, adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura molecular no índigo carmim.....	17
Figura 2. Estrutura molecular do vermelho congo.....	18
Figura 3. Idealização de uma adsorção física podendo ser em (a) monocamada ou (b) multicamadas.....	19
Figura 4. Idealização de uma adsorção química.....	19
Figura 5. Perfis de isotermas levando em consideração a concentração em ppm.....	20
Figura 6. Estrutura do carvão ativado.....	23
Figura 7. Possível forma de estrutura da lignina.....	26
Figura 8. Estrutura molecular das pentosanas (a) e celulose (b).....	27
Figura 9. Plantação de cana-de-açúcar na cidade do Cabo de Santo Agostinho.....	28
Figura 10. Folhas da cana-de-açúcar após a maceração.....	29
Figura 11. Reator hidrotermal, a esquerda, e o recipiente de teflon devidamente fechado, a direita.....	30
Figura 12. Amostras sintetizadas de acordo com a matriz de planejamento.....	34
Figura 13. Espectro obtido a partir da caracterização UV-vis.....	35
Figura 14. Análise dos pré-tratamentos segundo percentual de adsorção de corante....	35
Figura 15. Teste de adsorção aplicado para as amostras sintetizadas de acordo com o planejamento fatorial.....	36
Figura 16. Difratoograma de raio-X para amostra antes da síntese.....	37
Figura 17. Difratoogramas de raios-X para as amostras sintetizadas a 150°C por (a) 24h e (b) 48h.....	37
Figura 18. Difratoogramas de raios-X para as amostras sintetizadas a 200°C por (c) 24h e (d) 48h.....	38
Figura 19. Espectroscopia na região do infravermelho para o nanomaterial carbonáceo (TA).....	38
Figura 20. Análises termogravimétricas dos nanomaterials sintetizados e antes da síntese.....	39
Figura 21. Espectros de absorção na região do visível para os corantes vermelho congo (a) e índigo carmim (b).....	40
Figura 22. Curva de calibração obtida para o corante vermelho congo (a) e índigo carmim (b).....	41

Figura 23. Estudos cinéticos realizados para os corantes vermelho congo (a) e índigo carmim (b).....	42
Figura 24. Modelagem aplicada ao estudo cinético realizado para o corante vermelho congo(a) e índigo carmim(b).....	43
Figura 25. Modelagens aplicadas para os estudos isotérmicos para os corantes índigo carmim (a) te vermelho congo (b).....	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Porcentagem da composição de cada parte da cana de açúcar.....	26
Tabela 2. Tabela dos fatores de controle e níveis dos mesmos.....	29
Tabela 3. Matriz de planejamento contendo os ensaios e os níveis dos fatores.....	29
Tabela 4. Soluções com diferentes concentrações para os corantes estudados.....	31
Tabela 5. Modelos cinéticos utilizados e suas respectivas características.....	32
Tabela 6. Análises porosimétricas de acordo com as condições de síntese.....	40
Tabela 7. Absorbâncias medidas para os corantes vermelho congo e índigo carmim....	40
Tabela 8. Coeficiente de correlação para os modelos estudados.....	43
Tabela 9. Concentrações para as soluções dos corantes antes e após a interação com os nanomateriais.....	44
Tabela 10. Parâmetros obtidos para os modelos aplicados.....	45

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	14
2.	OBJETIVOS.....	16
	2.1. OBJETIVO GERAL.....	16
	2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
3.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
	3.1. EFLUENTES INDUSTRIAIS DO SETOR TÊXTIL.....	17
	3.2. PROCESSOS DE ADSORÇÃO.....	18
	3.2.1. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	20
	3.2.2. ISOTERMAS DE LANGMUIR.....	20
	3.2.3. ISOTERMAS DE FREUNDLICH.....	21
	3.2.3. ISOTERMAS DE REDLICH-PETERSON.....	22
	3.3. MATERIAIS CARBONÁCEOS NANOESTRUTURADOS.....	23
	3.3.1. SÍNTESE HIDROTERMAL.....	23
	3.4. RESÍDUO ORGÂNICO INDUSTRIAL.....	24
	3.4.1. RESÍDUOS DA COLHEITA DA CANA-DE-AÇÚCAR.....	24
	3.4.2. ESTRUTURA DA PLANTA CANA-DE-AÇÚCAR.....	25
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
	4.1. SÍNTESE DOS NANOMATERIAIS CARBONÁCEOS.....	28
	4.1.1. PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA.....	28
	4.1.2. PLANEJAMENTO FATORIAL.....	28
	4.2. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL SINTETIZADO.....	30
	4.2.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X.....	30
	4.2.2. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	30
	4.2.3. ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS.....	30
	4.2.3. ANÁLISES POROSIMÉTRICAS.....	30
	4.3. TESTES DE ADSORÇÃO.....	30
	4.3.1. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE CORANTE.....	31
	4.3.2. ANÁLISES CINÉTICAS.....	31
	4.3.3. ANÁLISES ISOTÉRMICAS.....	32
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
	5.1. SÍNTESE DOS NANOMATERIAIS CARBONÁCEOS.....	34

5.1.1. AVALIAÇÃO DOS PRÉ-TRATAMENTOS APLICADOS...	34
5.1.2. PLANEJAMENTO FATORIAL.....	36
5.2. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL SINTETIZADO.....	37
5.2.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X.....	37
5.2.2. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	38
5.2.3. ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS.....	39
5.2.4. ANÁLISES POROSIMÉTRICAS.....	39
5.3. TESTES DE ADSORÇÃO.....	40
5.3.2. ANÁLISES CINÉTICAS.....	41
5.3.3. ANÁLISES ISOTÉRMICAS.....	43
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	47
REFERÊNCIAS.....	48

1. INTRODUÇÃO

Recursos naturais como solo, água e minérios são vistos como matérias primas para o setor industrial, tendo fundamental importância no processamento de bens e serviços. Tais processamentos são influenciados pela busca da razão custo/benefício menor possível, a qual nem sempre respeita a disponibilidade dos recursos na natureza. A preocupação com a escassez de tais recursos vem gerando grandes polêmicas no meio industrial por parte da sociedade e das autoridades mundiais, devido aos crescentes casos de desperdício e contaminação ambiental (LAYRARGUES, 2000).

Dentre os recursos naturais, a água tem grande relevância na sociedade, uma vez que é utilizada para sobrevivência humana e atividades domésticas, assim como em vários processos industriais. Esses processos vão desde a lavagem de materiais e equipamentos na indústria até a utilização como matéria prima na fabricação dos produtos. Segundo a Organização das Nações Unidas (ONU) e a Agência Nacional de Águas (ANA) a indústria é responsável pela utilização de 22% de toda a água doce do planeta, sendo a indústria de bens não duráveis, como a alimentícia e têxtil, os segmentos que mais consomem água na cadeia produtiva. Apesar da conscientização do uso sustentável da água nas indústrias, através de normas e leis, ainda há uma deficiência na economia efetiva e no consumo inteligente deste recurso, além dos casos graves de poluição. Algumas das normas e resoluções que podem se destacar nessa conscientização empresarial são a NBR ISO 26000, a qual determina diretrizes sobre responsabilidade social, a resolução CONAMA n° 357/2005 e a Lei n° 6.938/1981, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos de água.

No setor têxtil a disposição inadequada dos efluentes industriais, termo usado para caracterizar os despejos líquidos provenientes das atividades e/ou processos industriais, geram graves problemas de contaminação de rios e lagos afetando o ecossistema aquático. O polo industrial situado no agreste de pernambucano apresentou um aumento significativo de novos empreendimentos ligados ao setor têxtil na última década, concentrados nas cidades de Caruaru, Toritama e Santa Cruz do Capibaribe (SEBRAE-PE, 2003). Em contrapartida, a contaminação das águas dos rios da localidade aumentou significativamente, devido ao processo de tingimento e lavagem de tecidos, os quais utilizam corantes estáveis e resistentes à água, sendo assim, menos suscetíveis à biodegradação (COMETTI et al., 2016).

Na tentativa de minimizar os problemas de poluição gerados pela utilização de corantes nos processos de fabricação de tecidos, tecnologias e métodos inovadores, ou o

aperfeiçoamento dos já existentes, são necessários. Há uma grande variedade de métodos físicos, químicos e biológicos para o tratamento de águas residuárias. Alguns desses métodos envolvem processos de adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica e fotoquímica, biodegradação, floculação, entre outros (NETO et al., 2011; ORLANDI et al., 2017). O tratamento biológico, por exemplo, muito utilizado pela indústria têxtil, baseia-se na degradação do corante pela ação enzimática de microrganismos, através de processos bioquímicos (BALAN, 1999). A técnica fotoquímica, empregando a radiação ultravioleta (UV), combinada com o peróxido de hidrogênio também pode ser utilizada para decompor corantes (PASCHOAL et al., 2005). Outro método que tem sido testado baseia-se na utilização de materiais carbonáceos nanoestruturados como adsorventes para a remoção de corantes por adsorção química ou física. Estes materiais podem ser produzidos a partir de biomassas como ossos, madeira, casca do coco, folhas de plantas, algas marinhas, resíduos da cana-de-açúcar, nozes, entre outros (SIVAKUMAR et al., 2014).

O processo de colheita, transformação e beneficiamento de grãos para comercialização gera, como resíduo, grandes volumes de material orgânico, os quais normalmente são incorporados ao solo na forma de adubos. Com o aumento crescente do setor agrícola no Brasil, a reutilização destes rejeitos torna-se indispensável. Uma das possíveis aplicações que vêm sendo estudada para os resíduos agrícolas são os processos de adsorção de contaminantes em meio líquido. Dentre os materiais orgânicos encontrados nestes processos tecnológicos tem-se a madeira, palha e casca do arroz e o bagaço de cana-de-açúcar, os quais apresentaram significativo valor agregado após reutilização (GAO, P. et al., 2011; SCHETTINO JR, M. A. et al., 2007; SACHIN, M. K. et al., 2010).

Segundo os dados estatísticos da FAO (Organização da Nações Unidas para Alimentação e Agricultura) o Brasil se tornou um dos maiores produtores de cana-de-açúcar do mundo. Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) o cultivo dessa planta continua em expansão em todo país, tendo como principal produto o açúcar. Dos resíduos gerados nas usinas e unidade industrial sucroalcooleira, as cinzas do bagaço e da folha da cana-de-açúcar vem se tornando um sério problema enfrentado pelos administradores, devido ao fato de não serem reaproveitados diretamente (NOGUEIRA e GARCIA, 2013). Assim, este trabalho tem como objetivo analisar a viabilidade da aplicação dos resíduos produzidos pelas usinas de cana-de-açúcar, na remoção de contaminantes oriundos de efluentes industriais do setor têxtil.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Analisar a viabilidade da aplicação de resíduos produzidos por usinas de cana-de-açúcar na remoção de contaminantes oriundos de efluentes industriais do setor têxtil.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar a melhor condição de síntese para nanomateriais, utilizando como precursor resíduos de cana-de-açúcar, tendo como fator resposta o poder adsortivo dos mesmos;
- Analisar o poder adsortivo dos nanomateriais através de testes de adsorção de corantes, acompanhados por espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-vis);
- Caracterizar os nanomateriais através das técnicas de difração de raios-X (DRX), espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-vis) e do infravermelho (IV), análises termogravimétricas (TGA) e análises porosimétricas.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. EFLUENTES INDUSTRIAIS DO SETOR TÊXTIL

No setor têxtil, o processo de tingimento dos tecidos utiliza corantes em meio aquoso, os quais são reduzidos para se tornarem solúveis e regenerados após a fixação na fibra celulósica. Nesse processo cerca de 5 a 20% dos corantes são perdidos na lavagem (PASCHOAL et al., 2005). Isso ocorre devido ao fato desses processos possuírem caráter reversível, ou seja, as moléculas de corantes presentes no banho são transferidas para a fibra, e desprendidas da fibra indo novamente para o banho, através de interações químicas. Na maior parte dos casos, o tempo requerido para atingir o equilíbrio no processo de tingimento se torna maior do que o comercialmente desejável, o que resulta em efluentes com quantidades significativas de corante solúvel residual (REVELLO, 2002).

Dentre os corantes utilizados pela indústria têxtil tem-se o índigo carmim e o vermelho congo. Os corantes do tipo índigo e seus derivados podem ser considerados como a classe principal de corantes utilizados no tingimento de fios de algodão. Esses corantes apresentam coloração azul e contém grupos cetônicos que conferem insolubilidade à molécula em meio aquoso (MEKSI et al., 2007), figura 1.

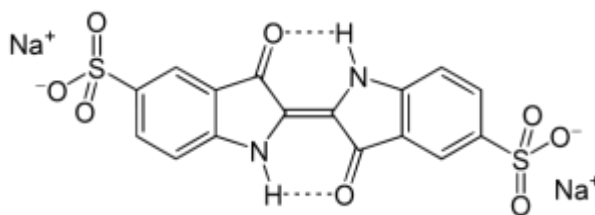


Figura 1. Estrutura molecular no índigo carmim.

O vermelho congo é um corante largamente utilizado na indústria têxtil devido a sua estrutura molecular estável, é solúvel em água e, uma vez em meio aquoso é de difícil remoção. Geralmente são utilizados na forma de sal de sódio (SIVAKUMAR et al., 2014), figura 2.

Os corantes, em geral, são agrupados de acordo com a carga das partículas após a dissolução no meio aquoso, como catiônicos, aniônicos e não iônicos (PURKAIT et al., 2005; YAGUB et al., 2014). Os corantes catiônicos possuem carga positiva em sua molécula e são formados por diferentes estruturas químicas baseadas em grupos aromáticos substituídos, enquanto os aniônicos são formados por íons negativos e possuem em sua natureza química

ácidos sulfônicos, nocivos para o homem (SALLEH et al., 2011). Um exemplo de corantes aniônicos são os corantes índigo carmim e vermelho congo acima descritos.

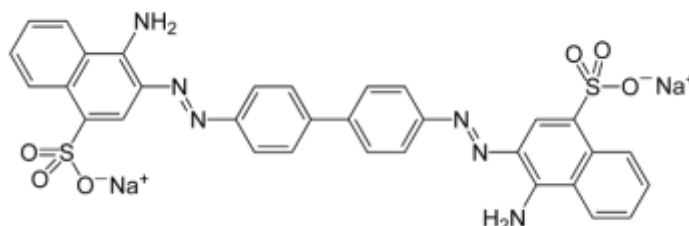


Figura 2. Estrutura molecular do vermelho congo.

3.2. PROCESSOS DE ADSORÇÃO

A técnica de adsorção é uma das mais eficazes no tratamento de águas e efluentes e pode ser empregada como meio de fracionamento de fluidos que são difíceis de separar por outros meios (BORBA, 2006). A adsorção pode ser conceituada como um processo físico-químico envolvendo uma fase líquida ou gasosa, chamada de adsorvato, e uma fase sólida, chamada adsorvente, em que o adsorvato é transferido para a superfície do adsorvente. Ou seja, a adsorção envolve a retenção de um ou mais componentes de uma fase nos poros de um componente sólido. Quanto maior for a superfície de contato disponível para a adsorção mais eficiente ela será. Isso acontece, por exemplo, em materiais porosos com alta área superficial (CLARK, 2010). Tal eficiência também está associada com as forças atrativas envolvidas no processo adsorativo. pode-se destacar três tipos de forças atrativas: interações de van der Waals; interações por pontes de hidrogênio; e interações tipo dipolo-dipolo. Em geral, quando uma molécula do adsorvato entra em contato com a superfície do adsorvente cria-se uma força residual, resultante do desequilíbrio das forças atuantes na fase sólida, e gera um campo de forças sobre a molécula aprisionando-a (PERUZZO, 2003).

Os processos de adsorção podem ser classificados de acordo com a natureza da interação existente entre o adsorvato e o adsorvente. Desse modo tem-se a adsorção física ou fisissorção e adsorção química ou quimissorção (ATKINS, 2008). A adsorção física acontece, basicamente, devido à presença das interações de van der Waals, que são definidas como forças atrativas fracas, que podem causar o aprisionamento de moléculas do adsorvato ao adsorvente, através das interações intermoleculares, figura 3. já na adsorção química há um rearranjo entre os orbitais das moléculas do adsorvato e os orbitais do adsorvente, como em uma reação química, figura 4.

Algumas características que podem ser destacadas comparando os dois processos são: adsorção física: geralmente apresenta interação de van der Waals, o adsorvato conserva sua natureza, possui baixa especificidade, o processo é classificado como reversível e adsorção ocorre em multicamadas; adsorção química: são classificadas como interações mais fortes com caráter de ligações químicas, o adsorvato sofre transformações químicas originando um novo composto, em geral possuem elevadas especificidades, o processo pode ser irreversível e adsorção ocorre em monocamadas.

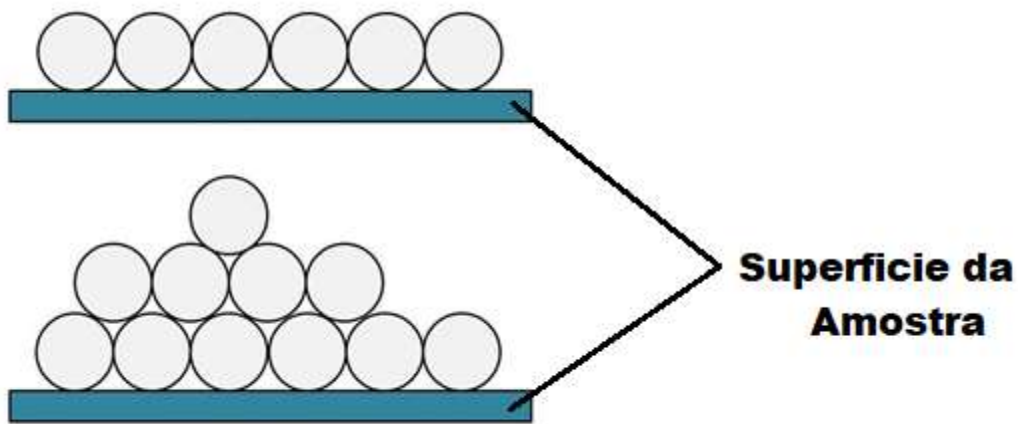


Figura 3. Idealização de uma adsorção física podendo ser em (a) monocamada ou (b) multicamadas.

FONTE (adaptado): Adsorption of Gases in Multi molecular Layers (Ricardo Amaral).

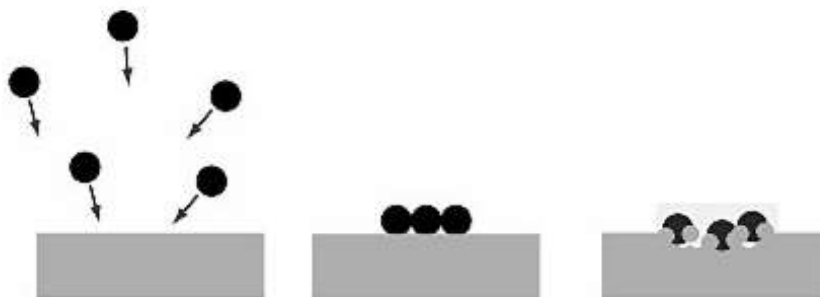


Figura 4. Idealização de uma adsorção química. Fonte: BaunetzwissenGlossar.

Para constatar a eficiência da técnica de adsorção em um sistema utiliza-se como ferramenta as isotermas de adsorção, nas quais é possível observar o limite da adsorção realizada pelo adsorvente, através de dados de equilíbrio de transferência de massa (CLARK, 2010).

3.2.1. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção fornecem indicativos do mecanismo da adsorção ocorrido no sistema adsorvato/adsorvente. Pode-se conceituar isotermas de adsorção como sendo a relação entre a quantidade de material adsorvido e a sua pressão relativa, no caso dos gases, ou a sua concentração em unidade de massa, no caso de líquidos, a uma temperatura constante (CLARK, 2010).

Para a análise dos perfis de isotermas, figura 5, obtidas experimentalmente são aplicados alguns modelos matemáticos que fornecem preciosas informações sobre o sistema adsorvente/adsorvato. Dentre os modelos existentes pode-se destacar os modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson.

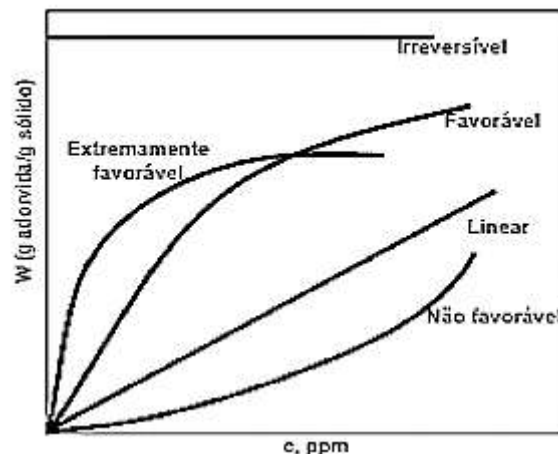


Figura 5. Perfis de isotermas levando em consideração a concentração em ppm.

FONTE: CUSSLER (1997)

3.2.2. ISOTERMAS DE LANGMUIR

As isotermas de Langmuir correspondem a um tipo de adsorção ideal (BRANDÃO, 2006). É um dos modelos mais simples para representação das isotermas e tem como base três considerações:

- a capacidade máxima de adsorção está limitada aos sítios presentes na monocamada;
- todos os sítios apresentam a mesma energia adsortiva;
- independência na ocupação dos sítios, ou seja, um sítio estar ocupado não interfere na ocupação dos outros.

O modelo de Langmuir obedece a equação abaixo:

$$Q_e = \frac{q_0 K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (1)$$

em que:

Q_e = Quantidade de corante adsorvida pelo material;

C_e = Concentração final da fase líquida no equilíbrio;

q_0 = Capacidade máxima de adsorção;

K_L = Grau de afinidade.

A equação 1 pode ainda ser expressa de maneira linear conforme a equação 2.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{q_0} C_e + \frac{1}{K_L q_0} \quad (2)$$

O grau de afinidade, K_L , representa a razão entre a taxa de adsorção e dessorção. Elevados valores para esse parâmetro indicam forte afinidade do adsorvato pelos sítios do material. A variável q_0 representa o número total de sítios disponíveis no adsorvente. O parâmetro de equilíbrio, R_L , utilizado para prever se o sistema adsorptivo é favorável ou não, pode ser definido pela equação 3.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

A isoterma é dita do tipo favorável quando $0 < R_L < 1$, desfavorável quando $R_L > 1$, linear quando $R_L = 1$ e irreversível quando $R_L = 0$. No modelo de Langmuir as partículas adsorvidas estão ligadas ao adsorvente formando uma monocamada e não são consideradas interações entre as partículas adsorventes. De maneira geral, o modelo se aplica com sucesso em muitos processos de adsorção em fase aquosa (BARROS, 2001).

3.2.3. ISOTERMAS DE FREUNDLICH

O modelo de isotermas de Freundlich, é proveniente do modelo de Langmuir, mas considera a existência de uma adsorção em multicamadas derivada das interações existentes dos materiais na superfície do adsorvente (ATKINS, 2008). Os parâmetros do modelo de Freundlich são constantes que dependem de fatores como temperatura, área superficial do adsorvente e área superficial do sistema a ser estudado. Essas constantes estão relacionadas

com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente. Uma isoterma pode ser considerada favorável quando o valor do parâmetro “n” utilizado estiver entre 1 e 10. O modelo de Freundlich obedece a equação 4:

$$Q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

em que:

Q_e = Quantidade de corante adsorvida pelo material;

C_e = Concentração final da fase líquida no equilíbrio;

K_f = Constante de Freundlich;

n = Parâmetro de afinidade do adsorvente pelo soluto.

A equação 4 pode ainda ser expressa de maneira linear conforme equação 5.

$$\ln(Q_e) = \ln(K_f) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (5)$$

As isotermas obtidas pelo modelo de Freundlich não preveem a saturação do adsorvente, pois enquanto houver afinidade entre adsorvente e soluto a adsorção irá ocorrer.

3.2.4. ISOTERMAS DE REDLICH-PETERSON

A equação empírica desenvolvida por Redlich-Peterson apresenta características tanto do modelo de Langmuir e quanto do Freundlich. Neste modelo está definido uma função exponencial no denominador e uma dependência linear no numerador, dando margem para a aplicação do modelo em sistemas homogêneos e heterogêneos (FOO et al., 2010; REDLICH e PETERSON, 1959).

O modelo obedece a seguinte equação:

$$q_e = \frac{K_{RP} \cdot C_e}{1 + \alpha_{RP} \cdot C_e^\beta} \quad (6)$$

em que:

K_{RP} , α_{RP} e β : são os parâmetros da isoterma de Redlich-Peterson.

Neste método pode-se realizar as seguintes análises: quando β tende a 1, nota-se que o sistema analisado se aproxima do modelo de Langmuir, em baixas concentrações; e quando β

tende a zero, diz-se que o sistema se aproxima do modelo de Freundlich, sob concentrações elevadas.

3.3. MATERIAIS CARBONÁCEOS NANOESTRUTURADOS

Os materiais nanoestruturados podem ser definidos como compostos constituídos por partículas na faixa nanométrica, dimensão menor ou igual a 100 nm, em que pelo menos umas das propriedades apresentadas pelo material são devido ao tamanho reduzido (ZARBIN, 2007). Um bom exemplo de materiais carbonáceos são os carvões ativos, figura 6, cuja principal característica está associada à alta área superficial, o que lhes confere a capacidade de adsorver moléculas tanto em fase líquida como gasosa. Suas aplicações incluem o tratamento da água, o refino do açúcar, recuperação de metais preciosos, desodorização do ar, entre outras (CENDOFANTI, A. et al., 2005; CLARK, 2010).



Figura 6. Estrutura do carvão ativado.

FONTE: RODRÍGUEZ-REINOSO, F. et al. (2004).

Esses materiais adsorventes, de interesse industrial, podem ser produzidos utilizando como material precursor a matéria orgânica em geral (SIVAKUMAR et al., 2014). Alguns dos métodos de obtenção desses nanomateriais carbonáceos estão ligados a carbonização do material orgânico sob atmosferas de nitrogênio e rotas hidrotermais, assistidas ou não por micro-ondas (LIBRA et al., 2011; MURAT et al., 2011; EMINE et al., 2008).

3.3.1. SÍNTESE HIDROTÉRMAL

Pode-se definir a síntese hidrotermal como um processo termoquímico, envolvendo calor e pressão, para converter matéria-prima na presença de água em biocombustível carbonoso, ou seja, material natural rico em carbono. O método hidrotérmico também se tornou amplamente utilizado para síntese de materiais cristalinos, como zeólitas e minerais

contendo silicato (GARCIA, 2012). Em meados do século 19 os geólogos iniciaram os estudos hidrotermais visando simular em laboratório o fenômeno hidrotermal da natureza. Foi só no século 20 que a síntese hidrotérmica se tornou uma tecnologia importante para a síntese de materiais hidrometalúrgicos e para crescimento de monocristais, tendo como mecanismos de ação a uma série de reações de hidrólise, condensação, descarboxilação e desidratação (GARCIA, 2012; WILK, 2017). O processo hidrotermal vem ganhando força na síntese de materiais nanoestruturados devido ao fato de utilizar temperaturas relativamente baixas, poucas etapas de processamento e pouco tempo de tratamento (SOUSA, 2018).

A técnica hidrotermal utiliza temperaturas brandas da ordem de 100 a 200°C, pode ser feita em meio aquoso e sem necessidade de atmosfera inerte, sendo considerada uma metodologia vantajosa economicamente quando comparada com reações de pirólises. Em condições hidrotermais ocorre a solubilidade dos reagentes, a aceleração da interação entre os reagentes e o solvente e a concessão das reações ácido/base e iônicas. O aumento das interações químicas e físicas entre reagente/solvente ocorre devido ao aumento de pressão no sistema que, após a concessão das reações, obtém-se a formação/precipitação de nanoestruturas carbonáceas. Os parâmetros que podem influenciar numa síntese hidrotérmica são: o tipo e a concentração do mineralizador, tempo de reação, temperatura, composição dos óxidos alvo, etc. (WILK, 2017; SOUSA, 2018).

3.4. RESÍDUO ORGÂNICO INDUSTRIAL

Os resíduos orgânicos produzidos por usinas de cana-de-açúcar devem ser entendidos como material com alto valor econômico agregado, devido a possibilidade de reaproveitamento no processo produtivo (DEMAJORIVIC. 1995). O uso de tecnologias adequadas transforma esses materiais em produtos comerciais ou ainda em matérias-primas para processos secundários. O bagaço da cana-de-açúcar, por exemplo, é destinado para as caldeiras da usina, sendo consumido a fim de gerar energia para a mesma (LEAL, et al, 2013). Em geral, os resíduos orgânicos industriais são compostos por pó de café, cascas, folhas e bagaços de frutas e verduras, ovos, legumes, ossos, aparas e podas de jardim, entre outros (LAUFENBERG, et al. 2003).

3.4.1. RESÍDUOS DA COLHEITA DA CANA-DE-AÇÚCAR

De acordo com os dados estatísticos da Organização da Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO) o Brasil se tornou o maior produtor de cana-de-açúcar e

maior exportador de açúcar do mundo. O cultivo dessa planta está em expansão em todo país. O sistema de colheita e despalha utilizando no Brasil baseia-se nas queimadas, mais comuns no Nordeste, e na forma mecanizada, sistema comum na região Sul. A utilização de um outro tipo de sistema é determinada pelo relevo do terreno cultivado (LOMBARDI et al., 2012).

São Paulo é o estado onde se encontra a maior produção de cana-de-açúcar do Brasil. Neste estado, leis foram estabelecidas visando a eliminação gradativa do emprego do fogo para despalha nos canaviais, como a lei de nº 11.241, de 19 de setembro de 2002. Ainda há uma constância da prática de queimadas em vários outros estados. do país.

No estado de Pernambuco o Ministério do Meio Ambiente autuou alguns engenhos produtores de cana pelo uso indevido das queimadas nas colheitas. O sistema de colheita por cana queimada elimina a matéria seca, aumenta a concentração de gás carbônico na atmosfera e diminui o teor de matéria orgânica no solo (DE SOUZA et al., 2005). Uma solução para eliminação da prática das queimadas é o sistema de colheita mecanizada, onde utiliza-se a folha da cana-de-açúcar na produção da palhada, a qual é depositada sobre a superfície do solo. Porém, mesmo contribuindo com a conservação da área plantada, a palhada pode causar algumas dificuldades relacionadas ao manejo da cultura como: dificuldades durante o cultivo; baixa taxa líquida de mineralização de nitrogênio; dificuldade no controle seletivo de plantas daninhas; e aumento de pragas que se abrigam nas palhadas (NETO et al., 1997). Com isso, nota-se que, seja por queimadas ou colheita mecanizada, um resíduo orgânico será gerado, na etapa de colheita, composto pela folha da cana-de-açúcar.

Novas alternativas vêm sendo desenvolvidas visando destinar uma utilização para os resíduos da folha da cana-de-açúcar como, por exemplo, na produção de energia, produção de fertilizantes e ração para animais (SANTOS, 2013).

3.4.2. ESTRUTURA DA PLANTA CANA-DE-AÇÚCAR

As plantas da cana-de-açúcar podem ser divididas em três partes básicas: raízes, caule e folhas. As variáveis que determinam a composição da planta, seja na raiz, caule ou folha, são diversas como, o tipo da planta, o solo no qual foram plantadas, as condições climáticas sob as quais foram cultivadas, o grau de maturidade da cana, entre outras (HOIA, 2013). Mesmo com todas essas variáveis é consensual afirmar que a composição da cana-de-açúcar se baseia na presença, principalmente, de açúcares, fibras e água. A composição de cada parte da planta foi relatada por Brown e Blouin (1907), como pode ser observado na tabela 1.

Tabela 1. Porcentagem da composição de cada parte da cana de açúcar (BROWN, 1907).

Composição (%)	Raiz	Caule	Folha
Água	68,79	74,96	74,38
Cinzas	1,87	0,64	2,23
Ceras e gorduras	0,54	0,38	0,69
Matéria nitrogenada	1,59	0,58	1,70
Fibra			
- Celulose	9,58	4,86	9,18
- Pentosanos	7,04	3,04	5,49
- Ligninas	4,25	2,14	4,13
Açúcares	6,34	13,40	2,21

A celulose, glucopolissacarídeo, é um dos constituintes principais do tecido vegetal e está intimamente misturada com lignina conferindo à cana-de-açúcar resistência mecânica (SALIBA et al., 2001). A lignina é uma molécula fenólica complexa, figura 7, que tem um papel importante, nas plantas vasculares, por exemplo, no transporte de água, nutrientes e metabólitos, além de proteger os tecidos contra o ataque de microrganismos. Apesar de vários estudos realizados sobre a forma estrutural da lignina sua formulação geral ainda é um ponto obscuro e isto decorre da diversidade e complexidade da estrutura, quando se analisa duas espécies diferentes de plantas ou duas plantas dentro da mesma espécie, ou ainda quando se analisa diferentes partes da mesma planta (MESCHÉDE et al., 2012).

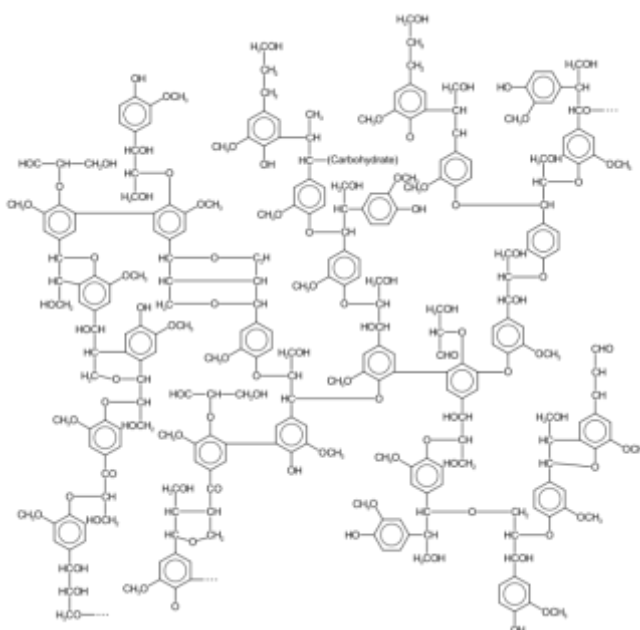


Figura 7. Possível forma de estrutura da lignina.

FONTE: GLAZER et al., 1995.

A presença da lignina em materiais orgânicos que são submetidos à carbonização pode ser considerada como um possível interferente. A complexidade estrutural desse composto contribui para uma ação impeditiva na formação de poros, afetando a capacidade adsorptiva do material final. Devido ao fato de a lignina poder ser encontrada em diferentes formas ela pode ser isolada por diferentes processos de extração, como tratamentos mecânicos, físicos, químicos e enzimáticos, dentre outros (CARVAJAL, 2016).

As pentosanas, composto polimérico formado pela condensação de pentoses, podem ser definidos como sendo poliosees possuindo cinco átomos de carbono em sua estrutura. As poliosees são diferentes da celulose devido as diferentes unidades de açúcares em sua composição e estão associadas à celulose e lignina nos tecidos vegetais (MARABEZI, 2009). As estruturas da celulose e pentosanas (figura 8), em geral, por serem simples tendem a não interferir de forma significativa na formação de carbonáceos nanoestruturados.

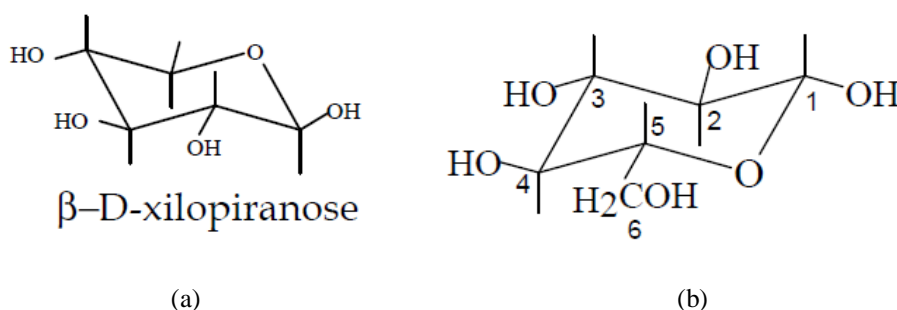


Figura 8. Estrutura molecular das pentosanas (a) e celulose (b).

Para a produção de nanomateriais carbonáceos, tendo como precursor biomassa, pode ser necessário um pré-tratamento utilizando água quente e/ou produtos oxidantes. Fatores como temperatura, tempo de reação, pH e concentração de biomassa influenciam na eficácia dos pré-tratamentos, os quais podem ser classificados em físicos, químicos e hidrotérmicos (SAMANIEGO et al., 2015). Os pré-tratamentos físicos empregam basicamente meios mecânicos para reduzir o tamanho de partícula e aumentar a área superficial, normalmente demandam de grandes quantidades de energia. Já os químicos utilizam uma variedade de reagentes de acordo com a necessidade do material (ácidos, solventes orgânicos, agentes oxidantes, etc.). Os hidrotérmicos, por sua vez, utilizam água, na forma líquida ou vapor, e calor no processo. Os pré-tratamentos apresentados neste trabalho, visando reduzir o teor da lignina na composição do material precursor, se basearam em processos hidrotérmicos (LASER et al., 2002).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. SÍNTESE DOS NANOMATERIAIS CARBONÁCEOS

Para a síntese dos nanomateriais utilizou-se folhas de cana-de-açúcar, as quais foram obtidas nas regiões de cultivo da cidade do Cabo de Santo Agostinho-PE, como pode ser observado na figura 9.



Figura 9. Plantação de cana-de-açúcar na cidade do Cabo de Santo Agostinho.

4.1.1. PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA

Com o intuito de diminuir a influência da lignina no desempenho adsorptivo dos nanomateriais realizou-se dois tipos de pré-tratamentos na biomassa. Os reagentes foram água destilada e peróxido de hidrogênio, onde pode-se realizar uma análise da biomassa não tratada (ST), tratada com água (TA), tratada com hidróxido de sódio (TH).

Primeiro, pesou-se 0,6 g da folha da cana-de-açúcar seca em dois béqueres. Em um béquer adicionou-se 10 mL de hidróxido de sódio e 40 mL água destilada a 70°C. No outro foi adicionado 50 mL de água destilada a 70°C. Após 20 minutos em repouso as amostras foram lavadas, filtradas e colocadas em estufa até secagem.

Após secagem adicionou-se 0,25 g de folha pré-tratamento, com ambos reagentes, e 0,25 g de folhas não tratadas em três tubos de ensaio com 07 mL de água destilada. As amostras foram submetidas a agitação por 1 hora em 500 rpm. Após agitação as três amostras foram filtradas e o filtrante foi diluído e analisado no espectrofotômetro UV-vis.

4.1.2. PLANEJAMENTO FATORIAL

Um planejamento fatorial 2^2 (tabela 2) foi construído levando em consideração como fatores de controle, a temperatura e tempo de síntese, os quais influenciam na morfologia e

porosidade do material sintetizado. Os níveis de fatores selecionados levaram em consideração a limitação térmica do reator hidrotermal, utilizado nas sínteses dos nanomateriais carbonáceos. Os ensaios executados foram realizados segundo a matriz de planejamento, tabela 3.

Tabela 2. Tabela dos fatores de controle e níveis dos mesmos.

FATORES DE CONTROLE	NÍVEIS DOS FATORES	
TEMPERATURA DE SÍNTESE	150 °C	200 °C
TEMPO DE SÍNTESE	24 h	48 h

Tabela 3. Matriz de planejamento contendo os ensaios e os níveis dos fatores.

ENSAIOS	FATORES	
01	150 °C	24 h
02	150 °C	48 h
03	200 °C	24 h
04	200 °C	48 h

Para a síntese do nanomaterial carbonáceo as folhas, após a etapa de pré-tratamento, foram trituradas e maceradas em almofariz até a obtenção de um pó fino (figura 10). Este, por sua vez, foi transferido para o recipiente de teflon, no qual se adicionou 13 mL de água destilada. Inseriu-se o recipiente de teflon no reator hidrotermal, figura 11, e colocou-se numa mufla nas temperaturas e tempos de sínteses estabelecidos no planejamento fatorial.



Figura 10. Folhas da cana-de-açúcar após a maceração.



Figura 11. Reator hidrotermal, a esquerda, e o recipiente de teflon devidamente fechado, a direita.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL SINTETIZADO

As amostras foram caracterizadas por meio de difratometria de raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (IV), análises termogravimétricas (TGA) e análises de porosimetria.

4.2.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

Os difratogramas de Raios-X foram obtidos na faixa de 2θ de 10 a 90° em passos de $0,02^\circ$ e tempo de aquisição de 1 s por passo sob temperatura de 25°C .

4.2.2. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

As análises na região do infravermelho (IV) foram realizadas utilizando-se um espectrômetro Bruker modelo IFS-66 com transformada de Fourier da Central Analítica do Departamento de Química Fundamental (DQF) da UFPE (Recife). As amostras foram preparadas através da técnica de pastilhas de KBr.

4.2.3. ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas utilizando o equipamento de da Shimadzu, modelo 50WS, do Laboratório BSTR-Terras Raras, do DQF da UFPE, sob atmosfera nitrogênio até 1100°C , com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$

4.2.4. ANÁLISES POROSIMÉTRICAS

As análises de porosimetria foram realizadas em um equipamento ASAP 2440 da Micromeritics localizado no CETENE (Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste) em Recife. Cerca de 70 mg de amostra foram colocados em cada tubo de análise, o qual foi evacuado sob aquecimento moderado por 4 h. As isotermas de adsorção de nitrogênio foram obtidas a 77 K (banho de nitrogênio líquido). A análise de dados foi realizada fitando-se os

modelos de BET e Langmuir nas regiões apropriadas da isoterma para determinação da área superficial e outros parâmetros. O modelo de BJH foi utilizado para determinação das propriedades de poro.

4.3. TESTES DE ADSORÇÃO

Os testes de adsorção foram realizados para os corantes índigo carmim e vermelho congo, foram acompanhados por espectroscopia UV-Vis em um espectrofotômetro de duplo feixe com lâmpada de tungstênio. Uma cubeta de vidro de 1 cm de caminho óptico, foi utilizada, a um comprimento de onda fixo correspondente ao máximo de absorção para cada corante analisado.

4.3.1. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE CORANTE

Inicialmente preparou-se uma solução dos corantes vermelho congo e índigo carmim, ambos com concentração $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L. Desta, retirou-se alíquotas e preparou-se doze soluções mais diluídas com diferentes concentrações, tabela 4. Espectros na região do visível foram feitos para verificar o comprimento de onda máximo de absorção dos corantes estudados.

Tabela 4. Soluções com diferentes concentrações para os corantes estudados.

ÍNDIGO CARMIM		VERMELHO CONGO	
(mg/L)	(mol/L)	(mg/L)	(mol/L)
0,47	0,1	0,72	0,1
2,33	0,5	3,62	0,5
4,66	1,0	7,24	1,0
6,99	1,5	10,85	1,5
9,33	2,0	14,47	2,0
11,66	2,5	18,09	2,5
13,99	3,0	21,71	3,0
18,65	4,0	28,95	4,0
23,32	5,0	36,19	5,0
27,98	6,0	43,43	6,0
37,31	8,0	57,90	8,0
46,64	10	72,37	10

Através de medidas de absorvância para cada concentração do corante pôde-se construir as curvas de calibração dos corantes analisados.

4.3.2. ANÁLISES CINÉTICAS

Para realização do estudo cinético dos nanomateriais carbonáceos (CN) utilizou-se uma massa fixa de material adsorvente (CN), de 20 mg, e 10 mL de uma concentração fixa dos corantes analisados, variando assim o tempo de contato entre ambos. Cada amostra analisada foi submetida a agitação 700 rpm, onde a variação o tempo para o corante vermelho congo foi de 0 – 90 h e 0 - 140 h para o índigo carmim. Após os tempos de interação as soluções foram centrifugadas por 10 min a 2500 rpm e analisadas no espectrofotômetro na região do visível obtendo as absorvâncias para cada sistemas.

A análise do estudo cinético pode ser realizada através de modelos baseado nas equações de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e Weber e Morris. Esses modelos determinam os mecanismos de adsorção apresentado pelo material adsorvente (SIMONIN, 2016; YENER et al., 2006). O modelo de pseudo-primeira-ordem descreve a proporcionalidade entre a velocidade de ocupação dos sítios ativos pelo adsorvato e o número de sítios ativos disponíveis no material adsorvente. Já o modelo linear baseado na equação de pseudo-segunda-ordem aponta para um processo adsortivo de natureza química, envolvendo ligações covalentes ou iônicas entre o adsorvente e adsorvato (AKSU, 2001). De acordo com o modelo descrito por Weber e Morris a adequação do estudo cinético ao modelo indica um mecanismo adsortivo por difusão intraparticular (WEBER et al., 1963; ANNADURAI et al., 2002). Na tabela 5 pode-se observar as equações e características de cada modelo utilizado para a análise cinética realizadas nos sistemas utilizando nanomateriais carbonáceos.

Tabela 5. Modelos cinéticos utilizados e suas respectivas características.

PSEUDO-PRIMEIRA-ORDEM	PSEUDO-SEGUNDA-ORDEM	WEBER E MORRIS
$\log(q_{m\acute{a}x} - q_t) = \log q_{m\acute{a}x} - \frac{K_1}{2,303} \cdot t$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_{m\acute{a}x}^2} + \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} \cdot t$	$q_t = K_p \cdot t^{1/2}$
Adsorção pela ocupação dos sítios ativos pelo adsorvato.	Processo adsortivo envolvendo ligações covalentes ou iônicas entre o adsorvente e adsorvato	Mecanismo adsortivo por difusão intraparticular.

As variáveis presentes nas equações dos modelos cinéticos correlacionam o tempo (t), a quantidade máxima de corante adsorvida ($q_{m\acute{a}x}$), a quantidade de corante adsorvida no tempo

t (q_t) e a constante K_1 , K_2 e K_p para o modelo de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e Weber e Morris, respectivamente.

4.3.3. ANÁLISES ISOTÉRMICAS

Para a análise isotérmica adicionou-se em um tubo de ensaio um volume fixo de 10 mL de cada corante analisado juntamente com 20mg de CN. Cada amostra analisada foi submetida a agitação 700 rpm, onde o tempo de contato estabelecido foi de 20 h, para corante vermelho congo, e 40 h para o índigo carmim.

A quantidade de corante adsorvido foi calculada a partir da equação:

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{m} \quad (7)$$

em que:

Q_e = quantidade de corante adsorvida;

C_o = concentração inicial de corante;

C_e = concentração final de corante;

V = volume de solução;

m = massa de material adsorvente.

As isotermas de adsorção foram construídas e comparadas com as isotermas previstas pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. SÍNTESE DOS NANOMATERIAIS CARBONÁCEOS

as amostras sintetizadas apresentaram-se na forma de pós escuros finamente divididos, (figura 12). As amostras obtidas nas condições sintéticas de menor temperatura (150°C) apresentaram tonalidades marrons, enquanto que as amostras sintetizadas a 200°C apresentaram tonalidades mais escuras, sugerindo que nas condições sintéticas sob mais alta temperatura o material obtido possui uma aparência mais próxima de materiais carbonáceos (NIEDERSBERG, 2012).

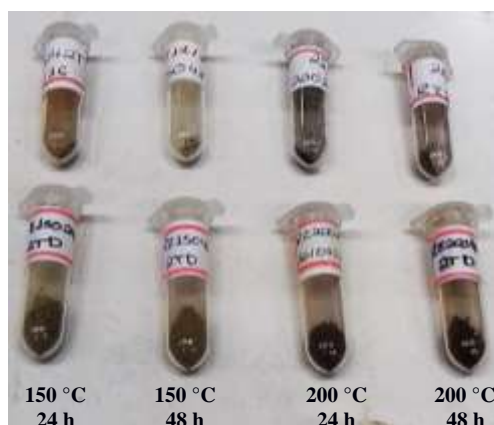


Figura 12. Amostras sintetizadas de acordo com a matriz de planejamento.

5.1.1. AVALIAÇÃO DOS PRÉ-TRATAMENTOS APLICADOS

As folhas de cana-de-açúcar quando trituradas e colocadas em água quente, liberam uma coloração avermelhada que é associada ao excesso de lignina contida na estrutura das folhas. Após os pré-tratamentos das folhas com água à quente e hidróxido de sódio realizou-se análises no UV-vis para avaliar qual o processo extraiu a maior quantidade de lignina. Na figura 13 são apresentados os espectros na região do UV-vis para quantidades fixas de amostras sem tratamento (ST), tratada com água (TA) e tratada com hidróxido de sódio (TH).

Pelos espectros obtidos observa-se que o tratamento mais eficiente, ou seja, que apresentou de absorbância na região próxima ao visível foi a amostra tratada com água quente, cuja absorbância foi de 0,06. Valores de absorbância máximos para o comprimento de onda de 370 nm variaram de 0,0136, 0,0183 e 0,0285, para a amostra tratada com água quente, tratada com hidróxido e amostra sem tratamento, respectivamente.

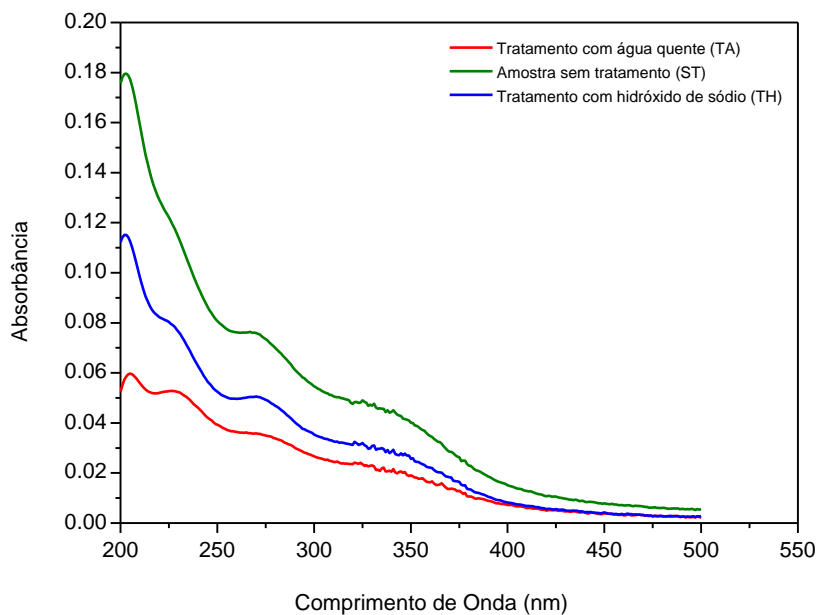


Figura 13. Espectro obtido a partir da caracterização UV-vis.

Na figura 14 observa-se o percentual de adsorção com a variação do tempo para as amostras tratadas, com água e hidróxido, e sem tratamento.

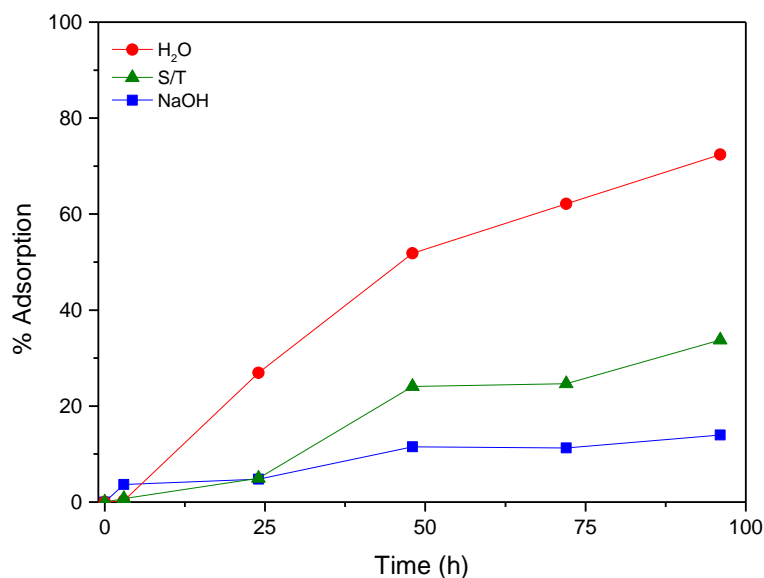


Figura 14. Análise dos pré-tratamentos segundo percentual de adsorção de corante.

Observam-se valores de adsorção de 13,98% para a amostra pré-tratada com o hidróxido de sódio, 33,75% para a amostra sem tratamento e 72,40% para a amostra pré-

tratada com água quente. Comparando os três sistemas estudados nota-se que o nanomaterial com maior poder adsorvativo em meio líquido foi o pré-tratado com água quente. Todas as sínteses e análises seguintes utilizaram a água quente para preparação da matéria orgânica, uma vez que este método foi considerado o melhor pré-tratamento para a biomassa utilizada.

5.1.2. PLANEJAMENTO FATORIAL

Para determinar os parâmetros de síntese dos nanomateriais carbonáceos mais promissores para serem utilizados como adsorvatos, realizou-se testes de adsorvativos para os mesmos, (figura 15). Colocou-se 20 mg de cada amostra sintetizada de acordo com o planejamento fatorial e 10 mL de solução de corante índigo carmin. Neste teste analisou-se o percentual de adsorção de acordo com a variação de tempo de contato, o qual foi de 0 – 140 h.

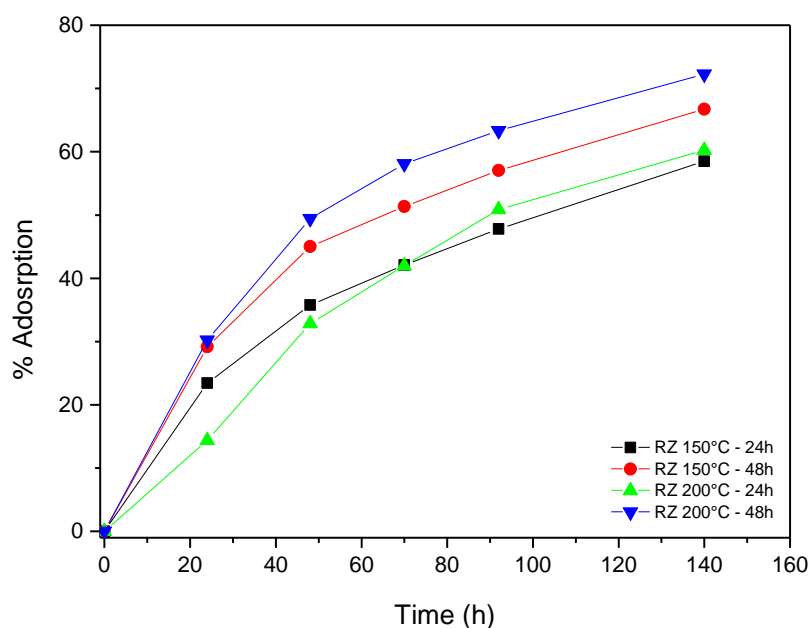


Figura 15. Teste de adsorção aplicado para as amostras sintetizadas de acordo com o planejamento fatorial.

De acordo com a figura 15 observa-se que a melhor condição de síntese para uma adsorção mais efetiva aconteceu para o ensaio 04, 200°C por 48 horas. Os valores percentuais de adsorção foram 58, 49 para o ensaio 01 (150°C/24 h), 66,73 para o ensaio 02 (150°C/48 h), 60, 23 para o ensaio 03 (200°C/24 h) e 72, 40 para o ensaio 04 (200°C/48 h). Nota-se que os valores de adsorção para as amostras do ensaio 02 e 04 foram próximas e, com isso, escolheu-se adotar como melhor condição para produção dos nanomateriais carbonáceos e realização

dos estudos adsorptivos o ensaio 02 (150°C por 48h), o qual utiliza a menor temperatura e o maior tempo de síntese.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL SINTETIZADO

5.2.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

Os difratogramas de raios-X (DRX) para as amostras antes da síntese e carbonáceas obtidas sob temperatura de 150°C e 200°C estão apresentados nas figuras 16, 17 e 18, respectivamente. Nos DRX para todas as amostras se observam dois picos na região de baixo ângulo, 16 e 22°, característicos da presença de celulose ligada à lignina (JCPDS carta n° 03-0289) (MARKOVIC et al., 2015; POLETTTO et al., 2013).

Estudos desenvolvidos por Siddiqui et al. (2018) utilizaram pó de sementes de cominho como material adsorvente para o corante azul de metileno. O difratogramas de raios-X obtido para as amostras apresentou picos amplos entre 20 e 23°, os quais foram associados a presença de conteúdo celulósico. Um outro estudo realizado por Markovic et al. (2015) para materiais adsorventes à base de cascas de pêssigo obtiveram difratogramas com picos largos entre 15 e 22°, os quais também foram associados a presença de celulose no material.

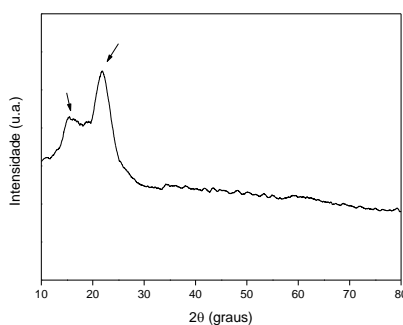


Figura 16. Difratograma de raio-X para amostra antes da síntese.

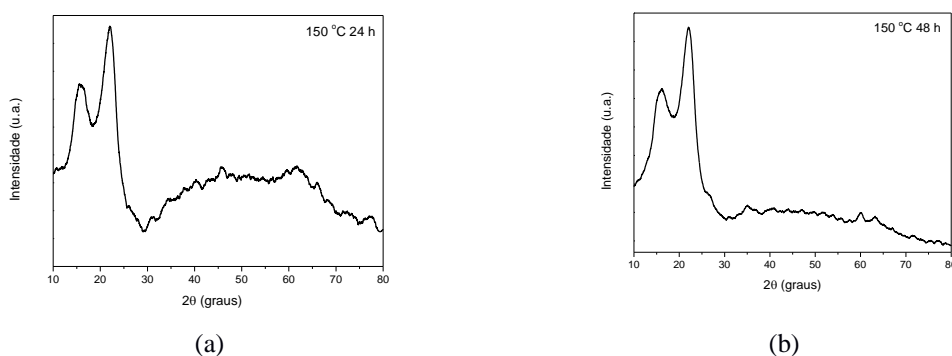


Figura 17. Difratogramas de raios-X para as amostras sintetizadas a 150°C por (a) 24h e (b) 48h.

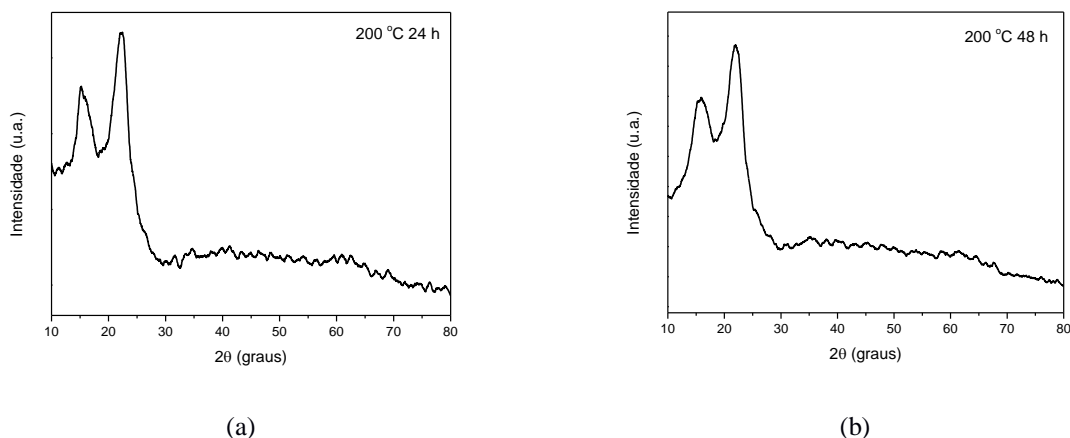


Figura 18. Difratogramas de raios-X para as amostras sintetizadas a 200°C por (c) 24h e (d) 48h.

5.2.2. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A análise no infravermelho, figura 19, condiz com espectros encontrados na literatura para materiais celulósicos (SILVA, 2009; SIDDIQUI et al., 2018). No espectro observam-se bandas características dos grupos hidroxílicos (estiramento O-H, 3400 cm^{-1}) e deformação axial dos grupos C-H (2910 cm^{-1}) referentes a grupos celulósicos. Bandas em 2360 cm^{-1} , 1160 cm^{-1} e 1050 cm^{-1} foram indexadas ao complexo lignocelulósico, deformação angular de ligações C-O de álcoois primários da lignina e a presença de estruturas químicas que apresentam ligações do tipo C-O-C, respectivamente, proveniente dos múltiplos grupos funcionais do complexo lignocelulósico (MARKOVIC et al., 2015).

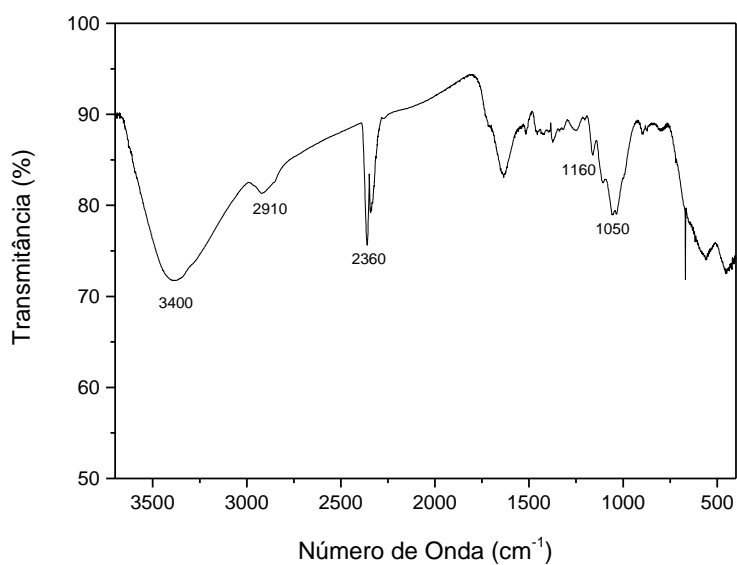


Figura 19. Espectroscopia na região do infravermelho para o nanomaterial carbonáceo (TA).

5.2.3. ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS

Os termogramas obtidos para as amostras antes da síntese e sintetizada por 24 horas a 200 °C podem ser observados na figura 20. De maneira geral, pode-se afirmar que os termogramas obtidos foram condizentes com encontrados na literatura para materiais carbonáceos (RIBEIRO, 2008; RODRÍGUEZ-DÍAZ et al., 2015). Os primeiros eventos de perda de massa no gráfico, entre 200-300°C, podem ser associados à perda de água pelo material, seguido da degradação do mesmo a partir de 350°C.

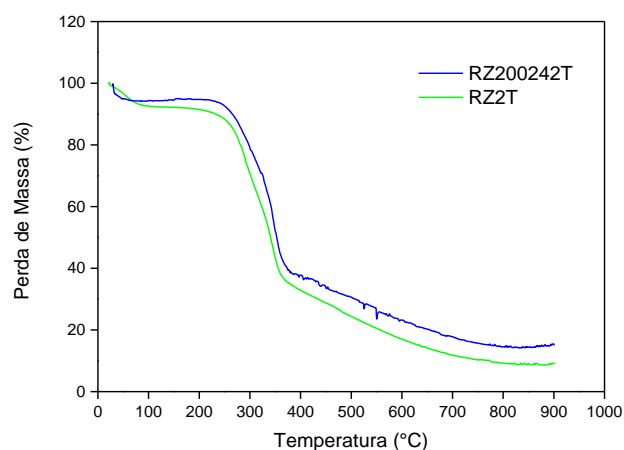


Figura 20. Análises termogravimétricas dos nanomaterials sintetizados e antes da síntese.

5.2.4. ANÁLISES POROSIMÉTRICAS

Nas análises de porosimetria foram obtidas áreas superficiais das amostras sintetizadas (tabela 6), os valores puderam ser obtidos a partir da aplicação dos modelos de BET (*Brunauer, Emmett, Teller*) e de Langmuir.

O ensaio 01 obteve 4,03 e 6,09 m²/g para os modelos de BET e Langmuir, respectivamente. O segundo ensaio obteve valores de 9,42 (BET) e 16,19 m²/g (Langmuir). Já os ensaios 03 e 04 obtiveram valores de 2,79 e 3,27 m²/g para o modelo de BET, respectivamente, e 4,04 e 4,88 m²/g para o modelo de Langmuir, respectivamente. Os resultados ficaram abaixo do esperado. Tipicamente, materiais carbonáceos obtidos de biomassas podem apresentar áreas superficiais bem acima de 50 m²/g. Materiais com áreas superficiais acima de 100 m²/g são classificados como bons adsorventes físicos e/ou químicos, com potencial considerável para aplicações (NIEDERSBERG, 2012).

Suspeita-se que as temperaturas utilizadas para síntese hidrotermal utilizando apenas água não sejam suficientes converter toda biomassa em nanoestruturas carbonáceas. Estudos

realizados por Yagmur et al. (2008) a área superficial de materiais adsorventes obtidos a partir de resíduos de chá e ácido fosfórico cresce de 451,7 m²/g para 1157 m²/g com aplicação de temperaturas entre 350 e 450°C.

Tabela 6. Análises porosimétricas de acordo com as condições de síntese.

ENSAIOS	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Área superficial modelo BET (m ² /g)	Área superficial modelo Langmuir (m ² /g)
01	150	24	4,03	6,09
02	150	48	9,42	16,19
03	200	24	2,79	4,04
04	200	48	3,27	4,88

5.3. TESTES DE ADSORÇÃO

Espectros de absorção na região do visível foram feitos para verificar o comprimento de onda máximo de absorção dos corantes estudados, os quais foram 498 nm e 610 nm, para os corantes vermelho congo e índigo carmim, figura 21a e 21b, respectivamente. Na tabela 7 podem ser observados os valores de absorbâncias obtidos para as diferentes concentrações dos corantes analisados. Com esses dados foi possível construir as curvas de calibração para os corantes, figura 22, cujos coeficientes de correlação de ambos foram 0,9999 e ficaram próximos de 1 confirmando a linearidade do sistema estudado.

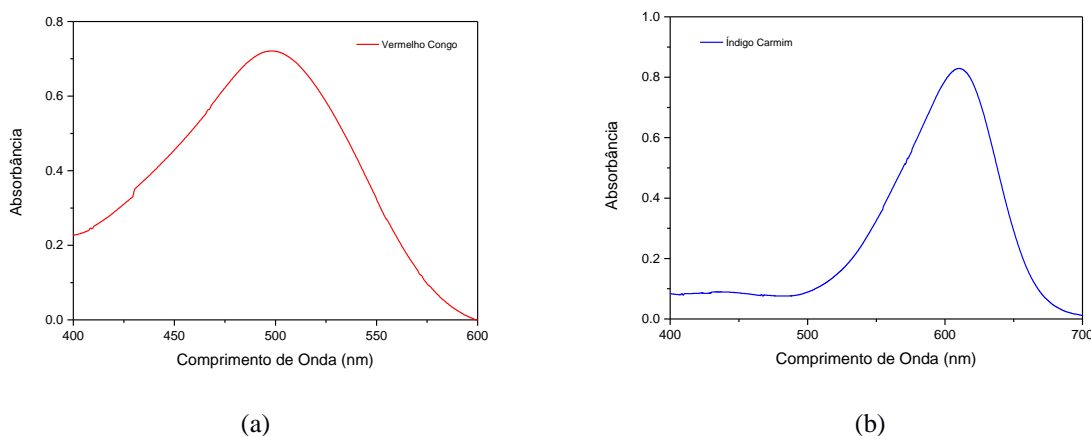


Figura 21. Espectros de absorção na região do visível para os corantes vermelho congo (a) e índigo carmim (b).

Tabela 7. Absorbâncias medidas para os corantes vermelho congo e índigo carmim

Concentração (mg/L)	Índigo carmim (610 nm)	Concentração (mg/L)	Vermelho congo (498 nm)
0,466	0,021	7,24	0,225

2,332	0,108	10,85	0.332
4,664	0,215	14,47	0.450
6,995	0,325	18,09	0.560
9,327	0,432	21,71	0.674
11,659	0,539	28,95	0.898
13,991	0,646		

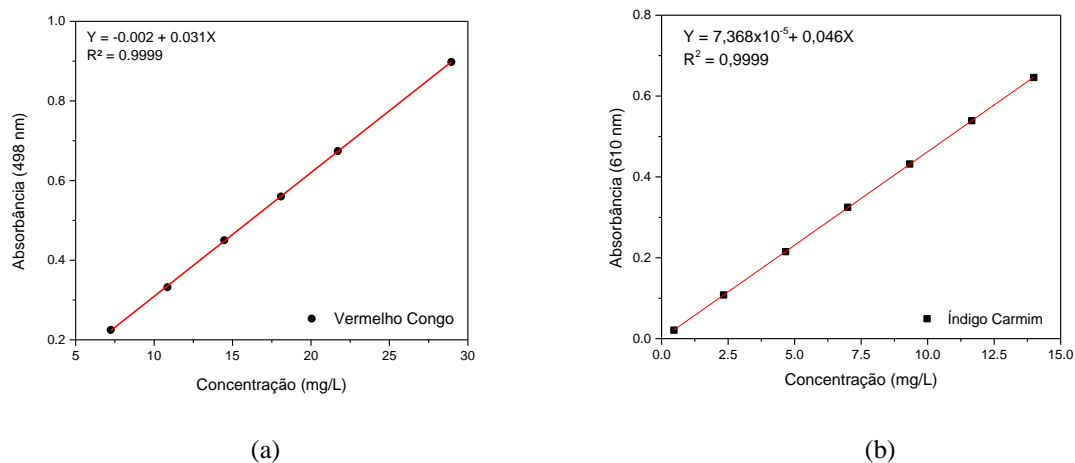


Figura 22. Curva de calibração obtida para o corante vermelho congo (a) e índigo carmim (b)

As respectivas equações da reta, obtidas pelas curvas de calibração, onde o Y corresponde a concentração da solução e o X a absorbância, foram utilizadas para calcular os valores das concentrações dos corantes após a interação com o material carbonáceo (CN). A curva de calibração apresenta os desvios verticais, chamados resíduos, de cada ponto analisado. Sabe-se que quanto mais próximos os pontos estão da reta prevista pela análise dos mínimos quadrados, menores são os resíduos e mais linear o sistema. O parâmetro R^2 explicita essa linearidade ao se aproximar de 1

5.3.1. ANÁLISES CINÉTICAS

Realizou-se um estudo cinético para os corantes, fixando a massa de material adsorvente (CN) e a concentração dos corantes, para determinação da eficiência do processo de adsorção, figura 23. Os gráficos obtidos para estudos cinéticos correlacionam porcentagem de adsorção com o tempo, em horas. A variação o tempo para o corante vermelho congo foi de 0 – 90 h e 0 - 140 h para o índigo carmim.

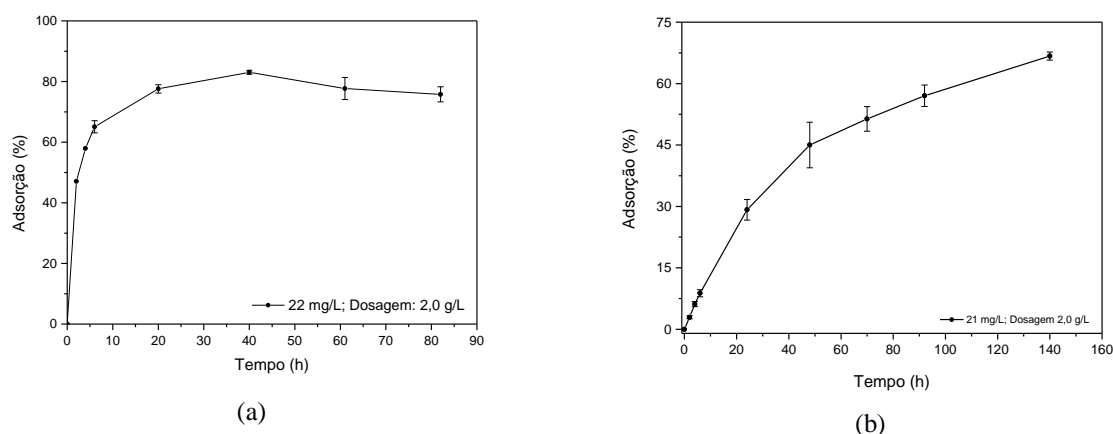


Figura 23. Estudos cinéticos realizados para os corantes vermelho congo (a) e índigo carmim (b).

Analisando a figura 23 observa-se uma maior eficácia para o sistema utilizando o corante vermelho congo, devido a quantidade superior de corante adsorvido, em torno de $83 \pm 0,63\%$, quando comparada ao índigo carmim que obteve um máximo $66 \pm 0,98\%$. Sugere-se que esse comportamento se baseie no fato do corante vermelho congo apresentar uma rápida adsorção nos primeiros tempos de contato, levando o adsorvente a saturação (IBRAHIM et al, 2013).

O equilíbrio, ou seja, o tempo de contato inicial em que a quantidade adsorvida tende a constância (saturação do adsorvente), observado para o corante vermelho congo após 20 horas de contato, com um percentual adsorvido em torno de 78%. Para o corante índigo carmim não foi possível observar o equilíbrio, pois não se forneceu tempo além de 140 horas. Visando uma aplicação industrial optou-se em adotar um tempo de equilíbrio de 40 horas, cuja adsorção ficou em torno de 40%, para prosseguimento do estudo.

Modelagem matemáticas puderam ser realizadas visando a análise dos mecanismos de adsorção, desenvolvidos pelos nanomateriais carbonáceos (figura 24). Os modelos cinéticos utilizados foram as equações de pseudo-primeira, pseudo-segunda ordem e o modelo de Weber e Morris.

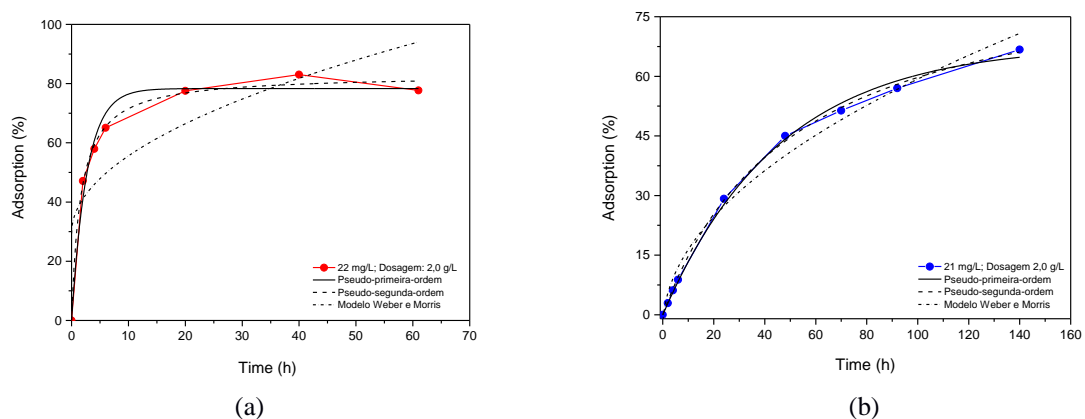


Figura 24. Modelagem aplicada ao estudo cinético realizado para o corante vermelho congo(a) e índigo carmim(b).

Os coeficientes de correlação (R^2) obtidos para cada modelo estão dispostos na tabela 8. Para o corante índigo carmim nota-se valores de R^2 muito próximos de um e muito próximos entre si. Os valores obtidos para os modelos de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e Weber e Morris foram, respectivamente 0,997, 0,999 e 0,982. Porém entre eles destaca-se o valor do coeficiente para o modelo de pseudo-segunda-ordem, o qual melhor se adequou.

Já para o corante vermelho congo observa-se uma adequação apenas para os dois primeiros modelos. Os valores obtidos para os modelos de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e Weber e Morris foram, respectivamente 0,978, 0,994 e 0,593. Entre eles destaca-se o valor do coeficiente para o modelo de pseudo-segunda-ordem, o qual melhor se adequou. Assim, pode-se concluir um mecanismo de adsorção heterogêneo para o nanomaterial carbonáceo, tendo a adsorção sendo realizada através pela ocupação de sítios ativos e envolvendo ligações químicas entre o adsorvato e adsorvente.

Tabela 8. Coeficiente de correlação para os modelos estudados.

Corantes	Pseudo-primeira-ordem	Pseudo-segunda-ordem	Weber e Morris
	R^2	R^2	R^2
Vermelho Congo	0,978	0,994	0,593
Índigo Carmim	0,997	0,999	0,982

5.3.2. ANÁLISES ISOTÉRMICAS

Na tabela 9 encontram-se os valores das concentrações de corantes iniciais (antes da interação com o adsorvente) e finais (após interação) em mg/L. Nota-se que as concentrações

finais, após tempo de contato de 20 h para o vermelho congo e 40 h para o índigo, de maneira geral apresentaram valores reduzidos, comprovando o poder adsorvivo do nanomaterial.

A concentração de corante adsorvido por massa fixa de adsorvente ($\Delta\text{mg/g}$), calculada através da equação 7, também podem ser observadas na tabela 9. Esta relação analisa a influência da concentração dos corantes no processo de adsorção. Em ambos os sistemas estudados nota-se que o aumento da concentração no meio líquido favoreceu o aumento da capacidade adsorviva do material. Segundo Jiwalak et al. (2010) esse fato ocorre, pois, as moléculas de corante tendem a preenchem os espaços vazios do material adsorvente, em concentrações elevadas.

Tabela 9. Concentrações para as soluções dos corantes antes e após a interação com os nanomateriais.

Concentração (mg/L) – vermelho Congo		$\Delta\text{mg/g}$	Concentração (mg/L) - índigo carmim		$\Delta\text{mg/g}$
0h	20 h		0 h	40 h	
0,724	0,600	0,062	0,46	0,564	-0,052
3,62	0,666	1,477	2,33	1,628	0,351
7,24	1,80	2,717	4,66	3,042	0,809
10,85	2,54	4,151	6,99	3,738	1,626
14,47	2,96	5,752	9,32	4,564	2,378
18,09	3,80	7,142	11,65	7,390	2,13
21,71	4,87	8,42	13,99	7,780	3,105
28,95	7,00	10,975	18,65	8,904	4,873
36,19	10,00	13,095	23,31	12,596	5,357
43,42	10,70	16,363	27,98	16,096	5,942
57,90	18,07	19,916	37,30	23,024	7,138
72,37	25,63	23,371	46,63	28,548	9,041

Isotermas de adsorção foram construídas para os sistemas, figura 25, relacionando $\Delta\text{mg/g}$ versus as concentrações iniciais das soluções de corantes estudados. Modelagens utilizando as isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson foram realizadas visando determinar os mecanismos de adsorção dos nanomateriais no equilíbrio. Na figura 25 podem ser observados os comportamentos de cada modelo para o sistema CN/índigo carmim e CN/Vermelho congo, respectivamente. Na tabela 9 observam-se os valores dos parâmetros encontrados para cada modelo aplicado.

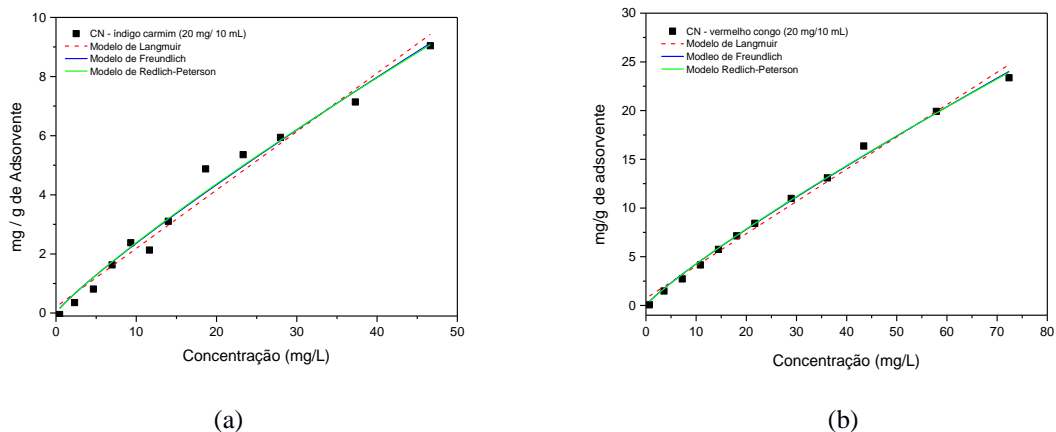


Figura 25. Modelagens aplicadas para os estudos isotérmicos para os corantes índigo carmim (a) te vermelho congo (b).

Tabela 10. Parâmetros obtidos para os modelos aplicados.

Corantes	Langmuir		Freundlich		Redlich-Peterson	
	R ²	R _L	R ²	n	R ²	β
Vermelho Congo	0,9899	0,014	0,9961	1,14	0,996	0,995
Índigo Carmim	0,9732	0,003	0,9808	1,13	0,980	0,995

Observa-se que os valores encontrados para o parâmetro de equilíbrio, R_L , utilizando a equação 3 e o parâmetro de afinidade do adsorvente pelo soluto, n , ficaram entre 0 - 1 e 1 - 10, respectivamente, sugerindo um comportamento favorável ao sistema adsorvente pelo modelo de Langmuir e Freundlich, ou seja, um mecanismo heterogêneo de adsorção (FOO et al., 2010). Esta afirmação também é confirmada analisando os coeficientes de correlação, R^2 , obtidos para os sistemas estudados, os quais apresentaram valores próximos de um para ambos os corantes. Para o vermelho congo obtiveram-se R^2 iguais a 0,9899 e 0,9961 para o modelo de Langmuir e Freundlich, respectivamente. Para o índigo carmim obtiveram-se coeficientes iguais a 0,9732 e 0,9808 para o modelo de Langmuir e Freundlich, respectivamente.

Para o modelo de Redlich-Peterson observou-se uma tendência de β a 1, que infere um mecanismo de adsorção descrito pelo modelo de Langmuir, em baixas concentrações (REDLICH e PETERSON, 1959). Os coeficientes de correlação obtidos foram 0,996 e 0,980

para o vermelho congo e índigo carmim, respectivamente, justificando uma adequação também do modelo Redlich-Peterson para os sistemas estudados. Assim, podemos concluir que, no equilíbrio estudado, haverá uma adsorção sendo realizada preferencialmente em monocamadas, em baixas concentrações de corantes, e em multicamadas, em altas concentrações, o que foi comprovado com a adequação do modelo de Freundlich (ATKINS, 2008; FOO et al., 2010).

Com base nas análises acima, pode-se declarar a viabilidade da utilização de nanomateriais, tendo como material precursor os resíduos agrícolas, para tratamento de efluente industriais.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nanomateriais carbonáceos foram sintetizados por via hidrotermal a partir de um precursor abundante e ecologicamente vantajoso (folha de cana-de-açúcar). Os materiais sintetizados, se apresentaram na forma de pós escuros e puderam ser caracterizados por diversas técnicas. Nos DRX para todas as amostras se observou dois picos na região de baixo ângulo característicos da presença de celulose ligada à lignina. Os espectros das amostras obtidos no IV e as análises termogravimétricas realizadas foram condizente com dados encontrados na literatura para materiais carbonáceos celulósicos. Nas análises de adsorção dos corantes índigo carmim e vermelho congo, os nanomateriais se mostraram como adsorventes promissores pois adsorveram $83,00 \pm 0,63\%$ e $66,00 \pm 0,98\%$, respectivamente, em 40 h para o vermelho congo e 140 h para o índigo carmim.

Nos estudos cinéticos houve uma melhor adequação do modelo de pseudo-segunda-ordem aos sistemas estudados, com coeficientes de correlação de 0,994 e 0,999 para o vermelho congo e índigo carmim, respectivamente. A adequação do modelo de pseudo-segunda-ordem sugere interações, adsorvato/adsorvente, de natureza química. Os tempos de equilíbrios encontrados e adotados aos sistemas foram de 20 e 40 horas para o vermelho congo e índigo carmim, respectivamente. Dependendo de aplicação tecnológica desses materiais um novo estudo deverá ser realizado a fim de minimizar o tempo de equilíbrio. Nos estudos isotérmicos pôde-se observar comportamentos favoráveis para todos os modelos estudados em relação à adsorção dos corantes em meio líquido, caracterizando o mecanismo adsorativo dos nanomateriais como sendo heterogêneo. Assim, tem-se adsorção em monocamadas, em baixas concentrações, e em multicamadas, em altas concentrações de corante. Esse mecanismo torna-se vantajoso para tratamento de efluentes industriais, pois atua mesmo na presença de diferentes concentrações no meio líquido.

Com o estudo desenvolvido neste trabalho foi possível analisar os processos adsorativos de novas biomassas frente aos corantes vermelho congo e índigo carmim, mostrando que a metodologia empregada foi satisfatória e que um adsorvente abundante pode ser tratado e aplicado para tratamento de águas residuárias industriais. As perspectivas deste trabalho são: estudar a reversibilidade dos processos de adsorção e dessorção de contaminantes nos materiais utilizados; produzir nanomateriais carbonáceos híbridos com nanopartículas magnéticas, aplicando nos sistemas analisados neste trabalho; realizar testes de adsorção de metais pesados, como Pb, Cr e Cd, utilizando os nanomateriais carbonáceos; e verificar a influência da interferência da variação de ph na adsorção dos adsorvatos.

REFERÊNCIAS

AKSU, Z. "Equilibrium and kinetic modelling of cadmium (II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature." *Separation and Purification Technology* 21(3): 285-294, 2001.

ANNADURAI, G., JUANG, R-S., LEE, D.J. Use of cellulose – based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Material*. v. 92, p. 263-274, 2002.

ATKINS, P.; PAULA J. *Físico-química*. Rio de Janeiro-RJ. Editora LTC, 8.ed. v. 2, p. 322-330, 2008.

BALAN, D.S.L.; *Biodegradação e Toxicidade de Efluentes Têxteis*. *Revista Química Têxtil*, n. 54, p. 26-31, 1999.

BARROS, A. R. B. *Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes*. 2001. 89f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina - Florianópolis, 2001.

BORBA, C. E. *Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo*. 2006. 145f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). - Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP – Campinas, 2006.

BRANDÃO, P. C. *Avaliação do Uso do bagaço de cana como adsorvente para remoção de contaminantes derivados do petróleo, de efluentes*. 2006. 147f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química da UFU – Uberlândia, 2006.

BROWN JR., C.A., BLOUIN, R. E., 1907. *Chemistry of the sugar cane and its products in Louisiana*. Louisiana State University Experimental Station, Bulletin No. 91, p. 3.

CARVAJAL, J. C.; GÓMEZ, Á.; CARDONA, C. A. *Comparison of lignin extraction processes: Economic and environmental assessment*. *Bioresource Technology*. v. 214. p. 468–476, 2016.

CENDOFANTI, A., C.; PAWLOWSKY, U. Minimização de resíduos de um processo de carvão ativado e de goma resina. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental). 2005. Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, 2005.

CLARK, H. L. M. Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café. 2010. 115f. Dissertação (Pós-Graduação em Ciência de Alimentos) - Faculdade de Farmácia da UFMG - Belo Horizonte/MG, 2010.

COMETTI, J. L. S.; DA SILVA, F. L.; DOS SANTOS, F. J. H.; LIMA, V. A. Diagnóstico ambiental comparativo entre 2014 e 2015 das indústrias têxteis (lavanderia de jeans) do município de Toritama-PE. VII Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental. Campina Grande/PB, 2016

CUSSLER, E. L. Diffusion: mass transfer in fluid systems. 2. ed. New York: Cambridge University, 1997. 580 p.

DEMAJORIVIC, J., 1995. Da política tradicional de tratamento do lixo à política de gestão de resíduos sólidos: as novas prioridades. Revista de Adm. De Empresas, 35 (3), pp. 88-93.

DE SOUZA, Z. M. et al. Sistemas de colheita e manejo da palhada de cana-de-açúcar. Pesquisa Agropecuária Brasileira. v.40. n.3, p.271-278, 2005.

EMINE, Y., MERYEM, O., ZEKI, A. A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy. Fuel. v. 87, p. 3278–3285, 2008.

FOO, K.Y.; HAMEED, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. Chemical Engineering Journal. v.156, p. 2–10, 2010.

GAO, P. et al. “Preparation and characterization of activated carbon produced from rice straw by (NH₄)₂HPO₄ activation”, Bioresource Technology. v. 102. p. 3645-3648. 2011.

GARCIA, L. M. P. Síntese citrato-hidrotermal e caracterização eletroquímica de LSCF para aplicação como catodo em célula a combustível de temperatura intermediária. 2012. 83f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Natal, 2012

GLAZER, A. W., AND NIKAIDO, H. (1995). *Microbial Biotechnology: fundamentals of applied microbiology*. San Francisco: W. H. Freeman, p. 340.

HOIA, L. W. S.; MARTINCIGH, B. S. Sugar cane plant fibres: Separation and characterization. *Industrial Crops and Products*. v. 47. p. 1-12, 2013.

IBRAHIM, M. B.; IBRAHIM, A. M.; HARUNA, M. A.; YARO, M. S. Removal of Congo Red Dye from Aqueous Solution using Sugarcane Bagasse and Bambara Groundnut Shell. *Chemsearch Journal*. v. 4, n° 1, p. 22 – 28, 2013.

LASER, M. et al. A comparison of liquid hot water and steam pretreatments of sugar cane bagasse for bioconversion to ethanol. *Bioresource Technology*. v. 81. p. 33-44, 2002.

LAUFENBERG, G., 2003. Transformation of vegetable waste into added products: (A) the upgrading concept; (B) practical implementations. *Bioresource Technology*, 87, pp.167-198.

LAYRARGUES, P. P. Sistema de Gerenciamento ambiental, tecnologia limpa e consumidor verde: a delicada relação empresa-meio ambiente no ecocapitalismo. *RAE - Revista de Administração de Empresas*, v. 40, n. 2, p. 80-88, abr./jun. 2000.

LEAL, et al. Sugarcane straw availability, quality, recovery and energy use: A literature review. *Biomass and bioenergy*. v. 53, p. 11-19, 2013.

LIBRA, J. A, et al. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Journal Biofuels*. v 2. p. 71-106, 2011.

LOMBARDI, G. M. R. et al. Uso da palha de cana de açúcar como fonte de bioenergia versus a sua contribuição nutricional quando mantida no solo. CONGRESSO INTERNACIONAL DE BIOENERGIA.7°. São Paulo, 2012

MAREBEZI, K. Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de Lignina e Holoceluloses em amostras de bagaço e palha de cana-de-açúcar. 2009. 158f. Dissertação de Mestrado em Ciências Físico-Química – Universidade de São Paulo – São Carlos, 2009.

MARKOVIC et al. Application of raw peach shell particles for removal of methylene blue. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. v. 3, p. 716–724, 2015.

MEKSI, N.; KECHIDA, M.; MHENNI, F. Cotton dyeing by indigo with the borohydride process: Effect of some experimental conditions on indigo reduction and dyeing quality. *Chemical Engineering Journal*. v. 131.n. 1–3, p. 187–193, July 2007.

MESCHEDE, D. K.; VELINI, E. D.; CARBONARI, C.A.; MORAES, C.P. Teores de lignina e celulose em plantas de cana-de-açúcar em função da aplicação de maturadores. *Planta Daninha*. v. 30. n. 1, p. 121-127, 2012.

MURAT, K.; ESIN, A. V., AYSE, E. P. Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions on activated carbon prepared from tobacco residues: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials*. v. 189, p. 397–403, 2011.

NETO, F. V.L.; RIPOLI, T.C.; VILA NOVA, N.A. Biomassa de cana-de-açúcar: energia contida no palhiço remanescente de colheita mecânica. *Stab – Açúcar, Álcool e Subprodutos*. v.15. p.24-27, 1997.

NETO, S. A.; MAGRI, T. C.; SILVA, G. M.; ANDRADE, A. R. Treatment of waste dye by electroflocculation: an experiment for undergraduate in chemistry. *Química Nova*. v.34. n.8. São Paulo, 2011.

NIEDERSBERG, C. Ensaios de adsorção com carvão ativado produzido a partir da casca do tungue (*aleuritesfordii*), resíduo do processo de produção de óleo. 2012. 65f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental – Área de Concentração: Gestão e Tecnologia Ambiental) – Universidade de Santa Cruz do Sul – Santa Cruz do Sul, 2012.

NOGUEIRA, M. A. F. S.; GARCIA, M. S. Gestão dos resíduos do setor industrial sucroenergético: estudo de caso de uma usina no município de Rio Brillhante, Mato Grosso do Sul. *Revista Eletronica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental –REGET/UFSM*. v. 17, p. 3275 – 3283, 2013.

ORLANDI, G. et al. An adsorbent with a high adsorption capacity obtained from the cellulose sludge of industrial residues. *Chemosphere*. v. 169. p. 171-180, 2017.

PASCHOAL, F. M. M., TREMILIOSE-FILHO, G. Aplicação da tecnologia de eletrofloculação na recuperação do corante Indigo Blue a partir de efluentes industriais. *Química Nova*. v.28. n. 5, p. 766-772, jun. 2005.

PERUZZO, L.C. Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo. 2003. 80f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina – Florianópolis, 2003.

POLETO, M.; V. PISTOR, V.; ZATTERA, A. J. Structural characteristics and thermal properties of native cellulose, in: T. Van de Ven, L. Godbout (Eds.), *Cellulose –Fundamental Aspects*, InTech, 2013, pp. 45–68 (capítulo 2).

PURKAIT, M., GUPTA S, D. S. Adsorption of eosin dye on activated carbon and its surfactant based desorption. *Journal Environ Manage*, v. 76, n. 2, p. 135-42, 2005.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A useful adsorption isotherm, *J. Phys. Chem.* v. 63, p. 1024–1026, 1959.

REVELLO, J. H. P. Tingimento de fios têxteis em bobinas - Uma abordagem numérica e experimental. 2002. 219f. Tese de doutorado (Pós-graduação em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina – Florianópolis/SC, 2002.

RIBEIRO, H. Purificação e caracterização de nanotubos de carbono produzidos pelo método de descarga em arco elétrico. Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais; 2008.

RODRÍGUEZ-DÍAZ et al. Comprehensive Characterization of Sugarcane Bagasse Ash for Its Use as an Adsorbent. *Bioenerg. Res.* v. 8, p. 1885–1895, 2015.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. El carbón activado como adsorbente en descontaminación ambiental. In: RODRÍGUEZ-REINOSO, F. (Ed.) *Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales*. Madrid: Ediciones CYTED, 2004. p. 37-52.

SACHIN, M. K. et al. Low cost Sugarcane Bagasse Ash as an Adsorbent for Dye Removal from Dye Effluent. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*. Vol. 1, nº. 4, p. 309-318, 2010.

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

SALLEH, M. A. M. et al. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination*, v. 280, p. 1-13, Outub.2011.

SAMANIEGO, M. R. P.; PEREZ, V. Y. M. G.; LOWELL, E. Abundance and characteristics of lignin liquid intermediates in wood (*Pinus ponderosa* Dougl. ex Laws.) during hot water extraction. *Biomass and Bioenergy*. v. 81. p. 117–128, 2015.

SEBRAE-PE. Estudo de caracterização econômica do polo de confecções do agreste pernambucano. Relatório final apresentado ao SEBRAE-PE. Recife/PE, 2003.

SANTOS, G. Opinião - O uso inteligente da palha da cana-de-açúcar. Assembleia Legislativa do estado de São Paulo. 2013. Disponível em:

<<https://www.al.sp.gov.br/noticia/?id=332292>>. Acessado em: 06 dez. 2018.

SCHETTINO JR, M. A. et al. “Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz”, *Revista Química Nova*. v. 30. p. 1663-1668. 2007.

SIDDIQUI, S. I.; RATHI, G.; CHAUDHR, S. A. Acid washed black cumin seed powder preparation for adsorption of methylene blue dye from aqueous solution: Thermodynamic, kinetic and isotherm studies. *Journal of Molecular Liquids*. v. 264, p. 275–284, 2018.

SILVA, V. F. N. Estudo de pré tratamento e sacarificação enzimática de resíduos agroindustriais como etapas de processo de obtenção do etanol celulósico. Dissertação de mestrado (Biotecnologia industrial – Área de conversão de biomassa). Universidade de São Paulo. Lorena/SP, 2009.

SIMONIN, J. P. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*. v. 300, p. 254–263, 2016.

SIVAKUMAR, V.; ASAITHAMBI, M.; SIVAKUMAR, P.; GOPAL, N. Removal of Congo Red Dye Using an Adsorbent Prepared from *Martynia annua*, L. Seeds. *American Chemical Science Journal*. v.4, p. 424-442, 2014.

SOUSA, P. A. A.; SANTOS, M. R. DE M. C.; DE MATOS, J. M. E. Efeito do Tempo de Processamento Térmico em Hidrotermal Convencional em Cristais de $MgMoO_4$ Obtidos pelo Método de Co-precipitação. Universidade federal do Piauí - Centro de Ciências da Natureza. Piauí, 2018.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of Sanitary Engineering Division ASCE*. v.89, n. 2, p. 31-60, 1963.

WILK, M.; MAGDZIARZ, A. Hydrothermal carbonization, torrefaction and slow pyrolysis of miscanthus giganteus. DOI: 10.1016/j.energy.2017.03.031.

YAGUB, M. T., et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review, *Adv. Colloid Interface Sci.* v. 209, p. 172–184, 2014.

YENER, J., KOPAC, T., DOGU, G., DOGU, T. Adsorption of basic yellow 28 from aqueous solutions with clinoptilolite and amberlite. *Journal of Colloid and Interface Science.* v. 294, p. 255-264, 2006.

ZARBIN, A. J. G. Química de (nano)materiais. *Química Nova.* v.30. n. 6, p. 1469-1479, 2007.