



**UNIVERSIDADE DA INTEGRAÇÃO INTERNACIONAL DA LUSOFONIA
AFRO-BRASILEIRA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
INSTITUTO DE ENGENHARIAS E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL
MESTRADO ACADÊMICO EM ENERGIA E AMBIENTE**

FRANCISCO EDIRLAN DE SOUSA FREITAS

**ESTUDO DO DESEMPENHO DE COMPÓSITOS DE LIGNINA EXTRAÍDA DO
BAGAÇO DE CAJU (*Anarcadium occidentale L*) COMO MATERIAL
ADSORVENTE DE CORANTE SINTÉTICO INDUSTRIAL**

**REDENÇÃO
2022**

FRANCISCO EDIRLAN DE SOUSA FREITAS

ESTUDO DO DESEMPENHO DE COMPÓSITOS DE LIGNINA EXTRAÍDA DO
BAGAÇO DE CAJU (*Anarcadium occidentale L*) COMO MATERIAL
ADSORVENTE DE CORANTE SINTÉTICO INDUSTRIAL

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado Acadêmico em Energia e Ambiente da Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-brasileira, como requisito parcial para à obtenção do título de Mestre. Área de concentração: Energia e Ambiente. Linha de Pesquisa: Processos Sustentáveis, Inovação e Difusão Tecnológica. Subárea: Processos Químicos.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Maria Valderez Ponte Rocha

REDENÇÃO
2022

FRANCISCO EDIRLAN DE SOUSA FREITAS

ESTUDO DO DESEMPENHO DE COMPÓSITOS DE LIGNINA EXTRAÍDA DO
BAGAÇO DE CAJU (*Anarcadium occidentale L*) COMO MATERIAL
ADSORVENTE DE CORANTE SINTÉTICO INDUSTRIAL

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado Acadêmico em Energia e Ambiente da Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira, como requisito parcial para à obtenção do título de Mestre. Área de concentração: Energia e Ambiente. Linha de Pesquisa: Processos Sustentáveis, Inovação e Difusão Tecnológica. Subárea: Processos Químicos.

Aprovado em:

BANCA EXAMINADORA

Prof^ª. Dr^ª. Maria Valderez Ponte Rocha - Presidente
Universidade Federal do Ceará – UFC
Programa de Pós-graduação em Energia e Ambiente - UNILAB

Dr. Natan Câmara Gomes e Silva
Universidade Federal do Ceará - UFC

Dr. Tiago Lima de Albuquerque
Universidade Federal do Ceará - UFC

A DEUS.

A minha esposa Laís Regina, aos meus amados e incríveis filhos, Quézia e Luiz Antônio pelo entendimento, compreensão e apoio incondicional de tornar um grande e antigo sonho em realidade. Aos meus pais Maria Helena e Luiz Carlos pelo cuidado, zelo, amor e acreditar que a educação é um caminho para mudar o sentido da vida. Aos meus irmãos, Erlene, Erlan e Everlene por simplesmente serem vocês. A todos eles minha eterna gratidão.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela infinita graça de nos permitir realizar os mais altos, desejados e sublimes sonhos e por ter concedido o dom gratuito de viver nesse universo.

A minha esposa Laís Regina, aos meus filhos Quézia e Luiz Antônio por sempre estarem ao meu lado, mesmo nos momentos de longas e incansáveis viagens, se apresentando como verdadeiros apoiadores e entusiastas dos meus planos.

Aos meus pais Maria Helena e Luiz Carlos e aos meus irmãos por me receberem de braços abertos, o apoio fundamental para prosseguir.

De forma carinhosa e respeitosa, a Dona Lucimar e Senhor Antônio, pela disponibilidade de sempre.

Ao Professor Tassio Lessa do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte – IFRN, por me apresentar as Ciências e me apoiar e incentivar desde o ensino médio, mostrando que a educação transforma e retira as vendas dos olhos de quem a conhece.

A minha orientadora Prof^ª. Dr^a Maria Valderez Ponte Rocha por ter acreditado e apoiado de forma inexplicável à concretização dessa pesquisa e trabalho, compreendendo as limitações de tempo que tinha para realizá-lo e em cada reunião demonstrar seu compromisso, cuidado e empatia por seus orientandos.

Ao Grupo de Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Biotecnológicos (GPBio) - Laboratório de Bioprocessos do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará – UFC, em especial ao Dr. Tiago Lima de Albuquerque e Hildyson Moreira Levy por todos os ensinamentos, conselhos e diálogos construtivos sem os quais não seria possível avançar.

A todos os docentes da Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira – UNILAB por compartilharem seus conhecimentos, tornando o processo de ensino e aprendizado prazeroso e suave.

Aos colegas do Programa de Pós-Graduação em Energia e Ambiente (PGEA) da UNILAB, aos incentivos constantes e em especial ao Michael Pablo França Silva pelas palavras positivas e encorajadoras de sempre, uma marca registrada dessa pessoa incrível, com uma inteligência que jamais vi.

Ao apoio institucional da Companhia de Água e Esgoto do Ceará – CAGECE e em especial ao grupo gestor da Unidade de Negócio da Bacia da Serra da Ibiapaba (UNBSI), aos

meus colegas, amigos e irmão de luta, por acreditarem na qualificação dos profissionais ligados ao saneamento básico.

Ao maravilhoso time no qual faço parte, Messias Rômulo, Vitória, Raimundo Luiz, Tasso, Aldenor, Leandro, Rodrigo, Emerson, Alexsandro, Janaína, Juliane, José Filho, Mirton e Evandro, pelas palavras de ânimo e força nos momentos reflexivos, vocês foram fundamentais na concretização desse sonho.

“Eu tenho um sonho”

(Martin Luther King)

RESUMO

A busca pelo equilíbrio entre o desenvolvimento econômico e a sustentabilidade do planeta, motiva diversas ideias e pesquisas a encontrarem soluções com viabilidade técnico-financeira, propondo assim, meios alternativos e promissores para o desenvolvimento de novos produtos, processos e serviços. Dentro dessa perspectiva, tem-se a busca por novos materiais, de baixo custo ou que sejam subprodutos de outros processos, que possam ser utilizados em processos adsorptivos, bastante aplicados em diversos processos industriais como, por exemplo, no tratamento de efluentes. Então, o presente trabalho investigou o uso da lignina extraída do bagaço de caju como, também, do compósito de lignina com nanopartículas magnéticas, como adsorventes na remoção de corantes têxteis industriais em escala de laboratório, sendo avaliado o corante azul turquesa reativo como modelo. Os adsorventes estudados foram caracterizados por técnica de infravermelho transformada de Fourier (FTIR), por microscopia eletrônica de varredura (MEV), acoplado com espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS) e determinado o potencial Zeta. Nos estudos do processo de adsorção foi analisada a influência dos parâmetros pH, concentração do corante, quantidade de adsorvente e temperatura, avaliando o comportamento cinético e a isoterma do processo. Os melhores resultados de adsorção foram obtidos usando o compósito lignina-nanopartículas magnéticas (LIG-NPM) como adsorvente. O pH 2,0 favoreceu o processo de adsorção e a quantidade de adsorvente que apresentou melhores resultados foi 8 mg/mL. Os dados cinéticos foram melhores representados pelo modelo de pseudo-segunda ordem, com melhor coeficiente de correlação linear, e as isotermas de adsorção que melhor representou os dados experimentais foi a Isoterma de Langmuir. Os resultados obtidos nesse estudo de adsorção demonstram que o compósito LIG-NPM apresenta-se como uma potencial adsorvente, apresentando percentual de remoção de até 95% do corante reativo azul turquesa usando uma concentração de adsorvente de 8,0 mg/mL, podendo ser reutilizado por até três ciclos e sua característica magnética facilita o processo de separação, diminuindo gastos energéticos com o processo de filtração ou centrifugação. Também, LIG-NPM adsorveu aproximadamente 50% da concentração de corantes presente em um efluente industrial real. Então, o uso da lignina do bagaço de caju como adsorvente pode dar mais um destino alternativo a um dos subprodutos gerados da agroindústria do caju, o qual já é estudado como matéria-prima na produção de outros produtos como, por exemplo, etanol e xilitol, aplicando assim um contexto de biorrefinaria.

Palavras-Chave: Adsorção; Lignina; Bagaço de Caju; Corantes têxteis; Cinética; Equilíbrio.

ABSTRACT

The search for balance between economic development and the sustainability of the planet motivates various ideas and research to find solutions with technical and financial viability, thus proposing alternative and promising means for the development of new products, processes, and services. Within this perspective, there is a search for new materials, of low cost or that are by-products of other processes, which can be used in adsorptive processes, widely applied in various industrial processes, such as, for example, in the treatment of effluents. Therefore, the present work explores the use of lignin from cashew apple bagasse, in the form that it is obtained, and as composite with magnetic nanoparticles, for the laboratory scale removal of industrial textile dyes, being evaluated in this study the reactive turquoise blue dye as a model. The studied adsorbents were characterized by Fourier transform infrared technique (FTIR), by scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and Zeta potential. On the adsorption processes, the influence of pH, dye concentration, amount of adsorbent, and temperature parameters were analyzed, evaluating the kinetic behavior and the isotherm of the processes. The best adsorption results were obtained using the lignin-magnetic nanoparticles composite (LIG-NPM) as adsorbent. The acid pH favored the adsorption process and the amount of adsorbent that presented the best results was 8 mg/mL. The kinetic data were better represented by the pseudo-second order model, and the adsorption isotherms that best represented the experimental data was the Langmuir isotherm. The results obtained in this adsorption study demonstrate that the LIG-NPM composite presents as a potential adsorbent, presenting a removal percentage of up to 95% of the turquoise blue reactive dye using an adsorbent concentration of 8.0 mg/mL, and it can be reused for up to three cycles and its magnetic characteristic facilitates the separation process, reducing energy costs with the filtration or centrifugation process. Also, LIG-NPM adsorbs approximately 50% of the concentration of dyes present in a real industrial effluent. Then, the use of the lignin from cashew apple bagasse as an adsorbent can give a destination to one of the by-products generated in the cashew apple agroindustry, which is already studied as a raw material in the production of other products such as ethanol and xylitol, applying thus a biorefinery context.

Keywords: Adsorption; Lignin; Cashew apple bagasse; Textiles dye; Kinetic; Isotherm

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura molecular do corante azo.....	23
Figura 2: Estrutura molecular do corante antraquinona.....	23
Figura 3: Estrutura molecular de um corante metalizado.....	24
Figura 4: Estrutura molecular do corante reativo azul turquesa.....	25
Figura 5: Fluxograma do Tratamento de Esgoto.....	29
Figura 6: Processos Biológicos de Sistemas de Lodos Ativados.....	31
Figura 7: Estruturas presentes na Lignina.....	38
Figura 8: Estrutura molecular da lignina.....	39
Figura 9: Classificação dos tipos de Isotermas.....	43
Figura 10: Espectros de FTIR das amostras: (A) lignina obtida do pré-tratamento ácido/alcalino (Lig) do bagaço de caju; (B) magnetita Fe ₃ O ₄ (MNs); (C) lignina conjugada com magnetita (MNs/Lig).....	54
Figura 11: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (figuras com índice 1) e espectrograma de dispersão de energia EDS (figuras com índice 2) das amostras: (A1 e A2) lignina obtida do pré-tratamento ácido/alcalino (Lig) do bagaço de caju; (B1 e B2) composto de lignina conjugada com nanopartículas magnéticas sintetizadas (Lig-NPMs).	55
Figura 12: Cinética de adsorção do corante reativo azul turquesa usando a lignina como adsorvente a diferentes concentrações iniciais de corante e quantidade de adsorvente, com o processo conduzido a 25 °C e a solução de corante a pH 7,0. (A) 25 mg/L; (B) 50 mg/L. Proporção de adsorventes: (■) 4,0 mg/mL; (●) 8,0 mg/mL; (▲) 12 mg/L.....	56
Figura 13: Quantidade adsorvida do corante azul turquesa por massa de lignina nos processos usando diferentes concentrações iniciais de corante e de adsorvente. (A) 25 mg/L; (B) 50 mg/L. Proporção de adsorventes: (■) 4,0 mg/mL; (●) 8,0 mg/mL; (▲) 12 mg/L.....	57
Figura 14: Percentual de remoção do corante azul turquesa, usando a lignina como adsorvente a diferentes concentrações iniciais de corante e proporção de adsorvente no processo conduzido em pH 7,0 a 25 °C: (A) 25 mg/L; (B) 50 mg/L. Proporção de adsorventes: (■) 4,0 mg/mL; (●) 8,0 mg/mL; (▲) 12 mg/L.....	58
Figura 15: Cinética de adsorção do corante reativo azul turquesa, com concentrações iniciais diferentes de corante e pH da solução inicial de 2,0, usando a lignina como adsorvente no processo conduzido a 25 °C. (A) 25 mg/L; (B) 50 mg/L. Proporções de adsorvente: (■) 4,0mg/mL; (●) 8,0 mg/mL; (▲) 12 mg/mL.....	59
Figura 16 :Quantidade adsorvida do corante azul turquesa por massa de lignina nos processos usando diferentes concentrações iniciais de corante e de adsorvente. (A) 25 mg/L; (B) 50 mg/L. Proporção de adsorventes: (■) 4,0 mg/mL; (●) 8,0 mg/mL; (▲) 12 mg/L.....	60
Figura 17: Percentual de remoção do corante reativo azul turquesa, usando a lignina como adsorvente a diferentes concentrações e proporção de adsorvente: (A) 25 mg/L; (B) 50 mg/L.....	60
Figura 18 : Capacidade de adsorção e Percentual de remoção do corante reativo azul turquesa, utilizando diversas faixas de pH.....	62
Figura 19: (A) Cinética de adsorção e (B) Capacidade de adsorção do corante reativo azul turquesa, com concentração inicial de 25 mg/L, no processo a 25 °C e pH 2,0, usando Lig-NPM como adsorvente em várias proporções de adsorvente. Proporções de adsorvente: (■) 4,0 mg/mL; (●) 8,0 mg/mL; (▲) 12 mg/mL.....	63

Figura 20: (A) Cinética de adsorção e B) Capacidade de adsorção do corante azul turquesa, com concentração inicial de 50 mg/L, no processo a 25 °C e pH 2,0, usando Lig-NPM como adsorvente em várias proporções de adsorvente. Proporções de adsorvente: (■) 4,0 mg/mL; (●) 8,0 mg/mL; (▲) 12 mg/mL.....	64
Figura 21: (A) Cinética de adsorção e (B) Capacidade de adsorção do corante reativo azul turquesa, com concentração inicial de 100 mg/L, no processo a 25 °C e pH 2,0, usando Lig-NPM como adsorvente em várias proporções de adsorvente. Proporções de adsorvente: (■) 4,0 mg/mL; (●) 8,0 mg/mL; (▲) 12 mg/mL.....	64
Figura 22: Percentual de remoção do corante reativo azul turquesa, usando a Lig-NPM como adsorvente em proporções de 4,0 mg/mL; 8,0 mg/mL e 12 mg/mL, em pH 2,0 e em concentrações iniciais de corante de: (■) 25 mg/L; (■) 50 mg/L e (■) 100 mg/L.....	66
Figura 23: (A1, B1, C1 e D1) Cinética de adsorção e (A2, B2, C2 e D2) Capacidade de adsorção do corante reativo azul turquesa, com concentração inicial de 100 mg/L, usando a lignina como adsorvente, em diferentes temperaturas. (A) 45 °C, (B) 55 °C e (C) 65 °C.	68
Figura 24: Influência da temperatura na porcentagem de remoção do corante reativo azul turquesa, usando a Lig-NPM como adsorvente em proporção de 4,0 mg/mL; 8,0 mg/mL e 12 mg/mL.....	69
Figura 25: Isotermas de adsorção do corante azul reativo no composto Lig-NPM usando 8 mg/mL de adsorvente nas temperaturas: (A) 25 °C; (B) 45 °C; (C) 55 °C e (D) 65 °C. (—) Isoterma de Langmuir. (—) Isoterma de Freundlich.....	71
Figura 26: Percentual de remoção do corante reativo azul turquesa por vários ciclos usando Lig-NPM como adsorvente na proporção de 8,0 mg/mL.....	74
Figura 27 : Percentual de remoção de corantes presente com um efluente real usando a Lig-NPM como adsorvente em proporção de 8,0 mg/mL em temperatura de 25 °C.....	75

SUMÁRIO

1.____	INTRODUÇÃO	
2.____	OBJETIVOS	
2.1.____	Objetivo Geral:	
2.2.____	Objetivos Específicos:	
3.____	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
3.1.____	Meio Ambiente e Indústria Têxtil	
3.2.____	Corantes.....	
3.3.____	Classificações pela estrutura química dos corantes	
	3.3.1.____	Corante azo
	3.3.2.____	Corantes Antraquinona
	3.3.3.____	Corantes metalizados
	3.3.4.____	Corantes reativos
3.4.____	Classificação pelo uso ou método de aplicação	
3.5.____	Tratamentos convencionais empregados na remoção de corantes sintéticos industriais	
	3.5.1.____	Tratamento Físico-químico: Coagulação e Floculação
	3.5.2.____	Sedimentação
3.6.____	Tratamento Biológico	
3.7.____	Adsorção: Conceitos e processos	
3.8.____	Principais fatores que influenciam a adsorção	
	3.8.1.____	Propriedades dos Adsorventes
	3.8.2.____	Temperatura
	3.8.3.____	Potencial hidrogeniônico – pH
3.9.____	Adsorventes	
	3.9.1.____	Caju
	3.9.2.____	Lignina
3.10.____	Processos de Adsorção	
	3.10.1.____	Modelo de pseudo-primeira ordem
	3.10.2.____	Modelo de pseudo-segunda ordem
3.11.____	Isoterma de adsorção	
	3.11.1.____	Isoterma de Langmuir
	3.11.2.____	Isoterma de Freundlich
4.____	MATERIAL E MÉTODO	
4.1.____	Bagaço de caju	

4.2.	___ Adsorvato.....	
4.3.	___ Reagentes.....	
4.4.	___ Tratamento do Bagaço do Caju	
4.5.	___ Extração da Lignina do Bagaço de Caju	
4.6.	___ Síntese do compósito lignina conjugada com nanopartículas de magnetita	
4.7.	___ Caracterização da Lignina e Lignina-NPMs	
4.8.	___ Preparação analítica e determinação da concentração do corante	
4.9.	___ Ensaios de adsorção usando a lignina como adsorvente: avaliação de parâmetros	
4.10.	___ Ensaios de adsorção usando o compósito lignina conjugado com nanopartículas magnéticas como adsorvente: avaliação de parâmetros	
4.11.	___ Determinações das isotermas de adsorção	
4.12.	___ Determinações da estabilidade operacional (Reciclo)	
4.13.	___ Avaliação utilizando um efluente industrial	
5.	___ RESULTADOS E DISCUSSÕES	
5.1.	___ Caracterização da lignina e do compósito de lignina conjugada com nanopartículas magnéticas	
5.1.1.	___ Caracterização dos adsorventes por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier	
5.1.2.	___ Caracterização do adsorvente por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	
5.1.3.	___ Análise do Potencial Zeta	
5.2.	___ Estudo do processo de adsorção usando Lignina como adsorvente	
5.2.1.	___ Estudo da Carga do adsorvente – Lignina	
5.2.2.	___ Influência do pH no processo de adsorção usando lignina como adsorvente	
5.3.	___ Estudo da adsorção do corante azul turquesa usando o compósito lignina nanopartículas magnéticas (Lig-NPM) como adsorvente.	
5.3.1.	___ Estudo da influência do pH no processo de adsorção	
5.3.2.	___ Estudo da influência da carga do adsorvente e da concentração inicial do corante	
5.3.3.	___ Efeito da temperatura no processo de adsorção usando Lig-NPM como adsorvente	
5.4.	___ Estudo das Isotermas de adsorção usando Lig-NPM como adsorvente	
5.5.	___ Avaliação do reuso do adsorvente Lig-NPMs	
5.6.	___ Simulação com um efluente têxtil	
6.	___ CONCLUSÃO	
7.	___ REFERÊNCIAS	

1. INTRODUÇÃO

Com o avanço no crescimento populacional, desenvolvimento tecnológico e industrial, como também a exploração dos recursos naturais disponíveis, o meio ambiente tem sofrido diversos impactos, sejam eles de ordem física, química ou biológica, resultando em um aumento substancial da degradação ambiental em escala mundial (SANTOS *et al.*, 2020).

Segundo a Política Nacional de Meio Ambiente do Brasil, define poluição com sendo a degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente, prejudiquem a saúde, a segurança e o bem estar da população, criem condições adversas às atividades sociais e econômicas, afetem desfavoravelmente a biota, afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente e lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões estabelecidos (BRASIL, 2011). Todos esses acontecimentos sequenciais ou de forma aleatória, podem causar consequências irreparáveis ao meio ambiente como, por exemplo, contaminação de mananciais, sejam eles subterrâneos ou superficiais.

A contaminação de águas naturais, seja em mananciais superficiais (lagos, rios e açudes) ou subterrâneos (aquíferos ou poços tubulares), traz diversos e variados riscos à sociedade que utilizam estes recursos hídricos, como também ao meio ambiente. Essa contaminação proporciona o surgimento de doenças de veiculação hídrica, diminuição da disponibilidade da oferta de água para suprir a demanda da população e o dano ao meio ambiente, que dependendo da agressão podem passar anos ou décadas para a sua total recuperação (PEIXOTO, 2020). Apesar de uma legislação bastante exigente e rígida no Brasil, a qual estabelece uma política nacional de meio ambiente, além do Conselho Nacional de Meio Ambiente, órgão responsável por adoção consultiva e deliberativa e órgãos executores de fiscalização, os quais ditam regras e estabelecem diretrizes com o objetivo de preservar o meio ambiente, a legislação brasileira e o poder público encontram um grande desafio de fazer cumprir todas as exigências fixadas na lei, grandir o pleno funcionamento e aplicabilidade dela (MOREIRA, *et al.*, 2021).

Dentre os agentes poluidores apresenta-se o setor têxtil, o qual de acordo com Chagas (2020) esse setor consome 1,5 trilhão de litros de água por ano, sendo responsável por 20% da poluição de água industrial proveniente do tratamento e tingimento têxteis. Além desse impacto ambiental negativo gerado nos processos fabris, em relação à poluição da água, evidencia-se outros aspectos negativos, com resíduos gerados, produtos químicos tóxicos e também emissão de gases de efeito estufa. Esse setor é comumente conhecido por necessitarem de grandes volumes de água e quando as águas residuárias não são tratadas de

forma correta e nem realizada a disposição final adequadamente, sérios problemas de contaminação ambiental podem ocorrer (SOUSA, 2021).

As principais características dos efluentes têxteis industriais são cor elevada, devido à presença de corantes, como compostos aromáticos de estruturas químicas complexas, incorporadas a vários grupos funcionais que não se fixaram de forma correta e efetiva a fibra durante o processo industrial (HEYLMANN *et al.*, 2021). Quando esses efluentes não são tratados corretamente, chegam aos corpos hídricos, onde além de causar uma poluição visual ao manancial, seja ele superficial ou subterrâneo, alteram principalmente a biota e aos ciclos biogeoquímicos, afetando assim toda uma cadeia de um ecossistema ali presente (FREIRE, 2000).

Devido a todas essas implicações ambientais citadas nos parágrafos anteriores, muitos estudos acadêmicos e em centros de pesquisas das próprias indústrias, têm sido realizados com o objetivo de desenvolver tecnologias que sejam capazes de atenuar o volume, a toxicidade e o nível de agressão da poluição dos efluentes têxteis industriais. Por muitas vezes os tratamentos convencionais existentes, geralmente de ordem físico-química e até mesmo envolvendo processos biológicos, não são suficientes para a remoção de alguns tipos de corantes, pois devido a sua alta e complexa estrutura química, não são facilmente biodegradáveis.

Diante do contexto apresentado, diversos métodos têm sido aplicados e investigados, tais como a eletrocoagulação, a osmose reversa, a ultrafiltração e a adsorção com diferentes tipos de adsorventes, incluindo os bioadsorventes. Entre estes métodos, a adsorção é um método que se destaca entre os citados, sendo utilizado amplamente para a remoção de corantes (SILVA *et al.*, 2015; SHIMIZU *et al.*, 2022), por seu baixo custo, alta eficiência, operação simples, menos geração de resíduos e é possível reusar ou regenerar os adsorventes. O adsorvente mais utilizado é o carvão ativado, porém muitas pesquisas têm sido desenvolvidas buscando alternativas para o uso do carbono ativado como adsorvente, focando na busca por materiais de baixo custo, para serem utilizados como adsorventes nos processos de remoção de contaminantes industriais. Como exemplos de estudos tem-se o compósito celulose-grafeno (SHIMIZU *et al.*, 2022), mais conhecido pelo termo em inglês MOF - Metal Organic Framework (MIR *et al.*, 2022), e nanopartículas argila maranhense (FERREIRA, 2014), com destaque a avaliação do bagaço de caju como adsorvente de corantes têxteis realizada por SILVA *et al.* (2015).

Na região Nordeste do Brasil, a agroindústria do caju tem um destaque de grande importância na economia local. A amêndoa de castanha de caju tem o maior valor comercial e

é considerada o principal produto para a comercialização. Os processos industriais empregados para a obtenção do suco do pedúnculo resultam em 40% (m/m) de bagaço, representando baixo valor comercial e normalmente esse resíduo é descartado. Dessa forma, essa prática torna o bagaço de caju (BC) uma matéria-prima alternativa e barata para diversas aplicações no conhecimento científico (ALBUQUERQUE *et al.*, 2022; MARQUES JR *et al.*, 2021; CORREIA *et al.*, 2013; ROCHA *et al.*, 2014)

O bagaço de caju tem como constituinte majoritário celulose, hemicelulose e lignina, tendo sido relatado por Rocha *et al.* (2009) e por Rodrigues *et al.* (2011) as seguintes proporções desses constituintes (m/m): 20,5% e 24,3%; 16,3% e 18,5%; 33,6% e 22,5%, respectivamente. A composição e os fatores comerciais, como já citado, agregam potencial para a utilização do bagaço de caju como matéria-prima alternativa e de baixo custo para a obtenção de produção de interesse industrial (RODRIGUES *et al.*, 2016; ROCHA *et al.*, 2009).

De acordo com Correia e colaboradores (CORREIA *et al.*, 2022), os principais aproveitamentos do bagaço de caju demandam a transformação da celulose e hemicelulose em glicose e xilose e a subsequente conversão dos mesmos por microrganismos e/ou enzimas. Entretanto, a celulose nativa encontra-se muito protegida pela matriz lignina-carboidrato, de modo que a celulose torna-se muito recalcitrante à ação hidrolítica, tornando-se necessário realizar um pré-tratamento no bagaço de modo a incrementar a exposição das fibras de celulose. O pré-tratamento que é mais realizado no bagaço de caju, reportado na literatura, é ácido seguido por álcali, que gera uma fração sólida rica em celulose e licor preto rico em lignina (SERPA *et al.*, 2020; BARROS *et al.*, 2017; ROCHA *et al.*, 2014; ROCHA *et al.*, 2011).

No entanto, a lignina extraída durante esses pré-tratamentos é descartada, embora seja uma matéria-prima potencial para a produção de diferentes materiais (SERPA *et al.*, 2020). Então, para otimizar o uso dessa biomassa e agregar valor a essa matéria-prima, é essencial o uso da lignina extraída, aplicando o conceito de biorrefinaria, que consiste em processos de conversão de biomassa na produção de energia, de produtos de valor agregado ou na obtenção de materiais.

A síntese de materiais conjugados usando a lignina como um dos componentes, pode agregar característica desejável a este possível adsorvente no processo de adsorção. Por exemplo, realizar um processo de magnetização, obtendo partículas de lignina-magnetita, que facilitará o processo de separação e reuso deste material (SERPA *et al.*, 2021).

Neste contexto, está presente dissertação tem como objetivo principal avaliar o

desempenho da lignina extraída do bagaço do caju (*Anarcadium occidentale L*) como adsorventes em processos de remoção de corantes sintéticos industriais.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral:

Este trabalho tem como objetivo geral estudar e avaliar o desempenho da lignina extraída do bagaço do caju (*Anarcadium occidentale L*) e do compósito lignina-nanopartícula magnéticas como adsorventes em processos de remoção de corantes sintéticos industriais.

2.2. Objetivos Específicos:

- Extrair e caracterizar a lignina do bagaço de caju;
- Sintetizar o compósito lignina-nanopartículas magnéticas;
- Avaliar a eficiência da lignina extraída do bagaço de caju como adsorvente no processo de remoção de corante reativo azul turquesa;
- Avaliar a eficiência do compósito lignina-nanopartículas magnéticas (Lig-NPM) como adsorvente no processo de remoção de corante reativo azul turquesa;
- Comparar a performance dos dois materiais (lignina e Lig-NPM);
- Realizar estudos da influência da temperatura e do pH no processo de adsorção utilizando Lig-NPM como adsorvente;
- Modelar os dados cinéticos de remoção do corante reativo utilizando Lig-NPM como adsorvente;
- Obter dados de equilíbrio do processo de adsorção em batelada utilizando Lig-NPM como adsorvente;
- Reutilizar o adsorvente Lig_NPM em diversos ensaio a fim de estudar sua eficiência e capacidade de adsorção;
- Realizar ensaios de adsorção utilizando efluentes reais industriais nas melhores condições definidas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Meio Ambiente e Indústria Têxtil

A forma como a espécie humana se organiza, passou por diversas transformações e etapas de desenvolvimento até chegar onde denomina-se sociedade organizada e estruturada nos mais diversos segmentos. O ser humano com o objetivo de conseguir sobreviver e perpetuar sua espécie no planeta necessitou adaptar-se frente a inúmeros desafios e dificuldades encontradas ao longo de sua existência. Dessa forma, buscou e utilizou os conhecimentos e práticas de sobrevivência adquiridas ao longo de sua existência, aperfeiçoando e buscando novas técnicas ao longo das gerações, tornando-se assim o principal agente modificador do espaço geográfico no qual estava inserido (BRASIL, 2015). Este último, por outro lado, cheio de características físicas, químicas e biológicas próprias e complexos ciclos, restando à espécie humana, adaptar-se e entender suas particularidades e especificidades (FREIRE e ZAMORA, 2000).

O desenvolvimento tecnológico e industrial data especialmente do início do século XX, ou seja, algo recente na história do ocidente. Porém as evoluções dos processos industriais, principalmente do período pós-guerra e revolução industrial, tornaram os diversos produtos dessas indústrias algo de necessidade básica, fundamental para as diversas atividades do cotidiano, tornando-se até mesmo indispensáveis para a sobrevivência (BROWN, 2005).

O crescimento econômico mundial também possibilitou a diminuição de inúmeras barreiras, que até então geograficamente seriam difíceis de ultrapassar. Entre elas estão o compartilhamento de informações, serviços, processos e até mesmo produtos. E com isso as transferências de tecnologias e conhecimento em diversos campos de atuação também tornaram possíveis (FERNANDES, *et al.*, 2020). Entre eles estão os processos químicos, estes que vão de tratamento de água para o abastecimento humano até processos muito mais complexos, responsáveis por garantir melhor qualidade de vida aos seres humanos. Por outro lado, também podem ser responsáveis pela geração de produtos ou subprodutos que agredam de forma severa o meio ambiente, tanto atmosfera quanto a hidrosfera do planeta. Portanto, conhecer esses processos é de fundamental importância para o gerenciamento e mitigação adequada de possíveis danos e riscos que possam causar ao meio ambiente e consequentemente a coletividade (BRAGA *et. al.*, 2005).

As indústrias químicas têm sido alvo de intensas preocupações quanto à contaminação do meio ambiente em virtude dos processos industriais realizados, principalmente quando

trata-se de efluente da indústria têxtil, esses extremamente prejudiciais aos ecossistemas, os quais em sua grande maioria apresentam alto grau de inflamabilidade, toxicidade e até alta probabilidade de explosão e/ou carcinogênicos, bem como, podem acarretar riscos ambientais decorrentes do manuseio inadequado ou uso indiscriminado (ZHAIA, 2020).

Apesar de apresentar os impactos negativos citados, a indústria química tem uma participação importantíssima e fundamental na transformação do setor industrial nacional, segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE, com percentual significativo no Produto Interno Bruto – PIB, contribuindo com uma grande parcela para o crescimento e desenvolvimento do país. Segundo dados do último relatório de desempenho da Associação Brasileira da Indústria Química – Abiquim, o faturamento líquido anual por segmento está estimado na ordem de US\$ 107, 7 bilhões. (ABIQUIM, 2020).

Também, as indústrias químicas caracterizam-se por fazerem uso de grandes quantidades de água em seus processos produtivos como, por exemplo, nas operações de resfriamentos, limpezas e tratamentos. Durante os processos de produção, a água pode ser contaminada com metais, corantes, sólidos suspensos e dissolvidos, entre outras substâncias que apresentam grande demanda bioquímica ou química de oxigênio (MATOS, 2013).

Por exemplo, o setor têxtil utiliza um elevado volume de água nos sistemas produtivos (TREVIZANI *et al.*, 2019). Este setor também gera resíduos sólidos, e é responsável por emissões atmosféricas e efluentes líquidos que possuem grande potencial de contaminação ambiental (PEIXOTO, 2020).

Os efluentes têxteis apresentam em suas composições características bastantes heterogêneas. Dependendo do processamento e da fibra que será tingida, o corante e produtos químicos empregados irão variar de forma significativa (SILVA *et al.*, 2009).

A fim de controlar os problemas causados pelo descarte desses efluentes, minimizando os impactos ambientais, as legislações têm se tornado mais restritivas e isso tem motivado à comunidade científica à desenvolver pesquisas visando buscar novos métodos de tratamento para águas residuais industriais (CINTHIA *et al.*, 2021; SILVA *et al.*, 2019). No Brasil, do ponto de vista da legislação ambiental, a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº. 430 de 13 maio de 2011, traz as condições da liberação dos padrões de efluentes, que complementa as alterações na Resolução nº 357, de março de 2005, estabelecendo em seu Artigo 3, que “o efluente, de qualquer fonte de poluição só podem ser descartados diretamente no corpo de água após tratamento adequado e se satisfizerem as condições normas e requisitos estabelecidos nesta resolução e outras normas aplicáveis” (BRASIL, 2011).

Existem muitos compostos que são considerados poluentes da água (GAO et al., 2019). Dentre eles, os corantes são considerados altamente tóxicos e carcinogênicos para o meio ambiente (SRIRAM et al., 2020). Diversas indústrias como têxteis, curtumes de couro, fabricantes de papel e embalagens fazem uso intensivo de corantes sintéticos, que representam uma das principais causas de poluição (AYATI et al., 2016).

3.2. Corantes

O uso de corantes na sociedade remonta a eras muito distantes, em que eram utilizados para registros históricos, como pinturas em cavernas ou no antigo Egito, onde as mulheres utilizavam-o para tingirem os cabelos em diferentes tonalidades. Já em uma era mais recente, como no Brasil colônia, os europeus perceberam a importância da pintura como manifestação cultural, cheio de significados e mistérios por trás das pinturas, que variava desde a beleza como a preparação e indicação de guerras contra povos rivais (ALMEIDA *et. al.*, 2017).

Já na sociedade moderna, os corantes agregam valor econômico e aquecem a indústria. Dados recentes, publicados pela Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecções – ABIT – 2021, citam que o Brasil é a maior cadeia têxtil do ocidente, tendo como média de produção têxtil em 2019, um valor de 2,04 milhões de toneladas, sendo que no ano anterior tinha atingido 2,03 milhões de toneladas (ABIT, 2021). Do mesmo modo, representa um dos grandes consumidores de água do mundo, estimativas médias de 70 L a 250 L de água para produção de 1 kg de tecido, do qual cerca de 80% deste volume é descartado em forma de efluente, tendo ainda sua composição química bastante variada (SANTOS, BARCELLOS E PICCOLI, 2017).

A literatura disponível sobre corantes têxteis sintéticos é bastante complexa, pois o mesmo corante pode possuir diferentes nomenclaturas. Atualmente o *Colour Index* – publicação conjunta da *Society of Dyers and Colourists* (SDC) e da *American Association of Textile Chemists and Colourist* (AATCC) – disponibilizou em sua mais recente publicação, número superiores a 34.500 corantes e pigmentos produzidos em larga escala e utilizados em finalidades variadas, e acima de 13 mil produtos enumerados pelo nome comercial (COLOUR INDEX, 2022). Porém, observa-se que o foco não é o aumento de novas cores ou pigmentações, mas sim a otimização nos processos produtivos, na economia dos métodos de aplicabilidade, na fabricação e uma tendência ambiental.

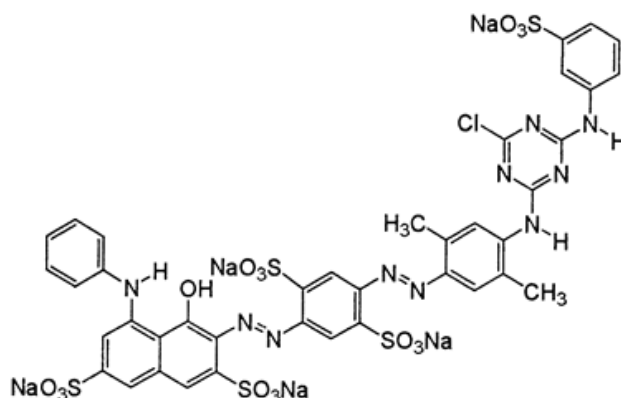
O esperado dos corantes é que estes devem ter como propriedades: cor intensa, afinidade ou reatividade, solubilidade permanente ou temporária, dispersabilidade, difundibilidade e solidez (GARATINI E ZANONI, 2000 e TWARDOKUS, 2004).

3.3. Classificações pela estrutura química dos corantes

A forma mais adequada de identificar um corante é através de sua estrutura química apresentada, ou pelos seus grupos cromóforos, grupos funcionais orgânicos que absorvem na região do ultravioleta ou visível, por estarem agrupados em categorias que possuem propriedades semelhantes e, desse modo, facilitam a identificação nos setores têxteis (HUNGER, 2003). Dessa forma foi descrito, a seguir com mais detalhes, as classes dos corantes.

3.3.1. Corante azo

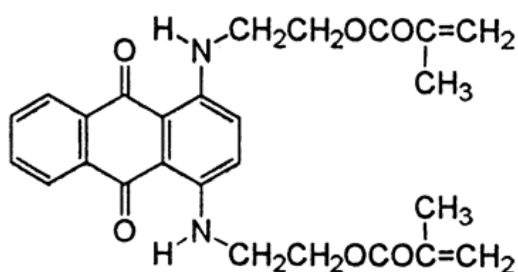
A classe dos corantes azo é classificada como a mais importante, totalizando cerca de 50% dos corantes comerciais. Os corantes caracterizados como azo, possuem ligações químicas do tipo $N=N$, sendo o grupo responsável pelo detalhamento e riqueza de cor apresentada (LAU et al., 2014). Estes corantes são produtos de reações de acoplamento entre um sal diazônio com anéis ativos de funções fenóis e arilaminas. Essas reações realizadas pelos sais diazônio são tipicamente substituições aromáticas, em que o íon diazônio com cargas positivas, reage com anel rico em elétrons do fenol ou de uma arilamina. Estes produtos são largamente utilizados como corantes principalmente devido a conjugação estendida do sistema aromático π que é o responsável para que os compostos possam absorver luz no visível (MURRY, 2005). A Figura 01 representa a estrutura molecular de corantes classificados como azo, de acordo com a estrutura do cromóforo ($-N=N-$).

Figura 01 – Estrutura molecular do corante azo

Fonte: Gomes (2000)

3.3.2. Corantes Antraquinona

A segunda classe de corante mais utilizada possui o grupo cromóforo antraquinona. Estes corantes são baseados na 9,10-antraquinona, a qual é incolor. Para produzir corantes comerciais são utilizados doadores de elétrons como aminas ($-NH_2$) e hidroxilas ($R-OH$) e estes grupos podem ser introduzidos em uma ou mais posições (CAMPOS, 2010). Corantes de antraquinona têm recebido atenção, principalmente por causa do sistema elétron π conjugado, boas propriedades ópticas e estabilidade térmica, que permitem que estes corantes sejam utilizados em diversas aplicações como dispositivos fotônicos (PRAMODINI; POORNESH, 2014). Na Figura 2 é apresentada a estrutura de um corante de antraquinona.

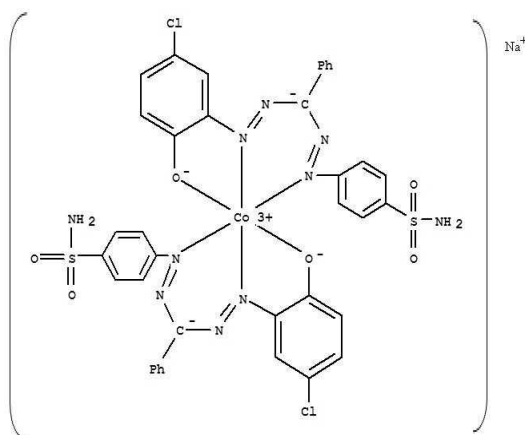
Figura 02 – Estrutura molecular do corante antraquinona

Fonte: Gomes (2000)

3.3.3. Corantes metalizados

Outros tipos de corantes apresentam-se na forma de complexos metálicos como compostos de coordenação. Na Figura 3 é apresentada a estrutura de um corante metalizado. Nesse caso, átomos de metais, como os de cobre (Cu), cromo (Cr) e cobalto (Co), colaboram em maior proporção na geração dessas espécies, porém outras espécies metálicas como níquel (Ni), ferro (Fe), alumínio (Al) e titânio (Ti) também podem ser empregados (MACEDO *et al.*, 2021). A metalização de corantes ocorreu inicialmente a partir do uso de mordentes no tingimento com corantes. Mordentes são substâncias que auxiliam o processo de fixação do corante à fibra têxtil. As substâncias como sulfato de ferro (FeSO_4) e dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), são exemplos de mordentes empregados na indústria têxtil. A síntese do primeiro corante metalizado, um corante azo metalizado, ocorreu em 1880 em um experimento conduzido por (R. NIETZKY CHRISTIE, 2014; HUNGER, 2003; SHORE, 2002; ZOLLINGER, 1991).

Figura 03 – Estrutura molecular de um corante metalizado



Fonte: Gomes (2000)

3.3.4. Corantes reativos

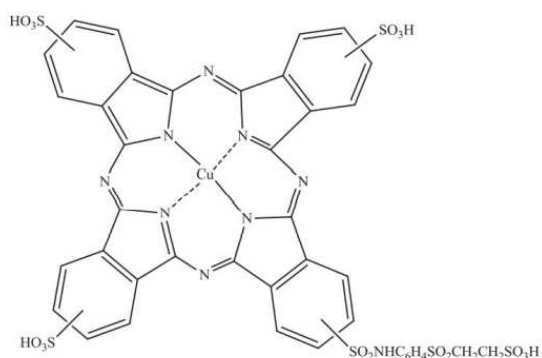
Nos corantes reativos existe a presença de grupos eletrofílicos em suas estruturas e a principal forma de interação no momento do tingimento dar-se por interações químicas ocorrendo ligações covalentes. Porém, como também apresentam em suas estruturas grupos sulfonados, eles têm um caráter aniônico, responsável pelas interações eletrostáticas (SILVA, 2014).

De forma geral os corantes reativos são diferentes em relação às outras classes de corantes, devido eles formam fortes ligações entre as fibras têxteis (por exemplo, com as

fibras celulósicas), proporcionando ao produto características de brilho e solidez, fazendo com que esses corantes sejam utilizados mundialmente para tingimento de fibras naturais. (FERREIRA, 2019).

No presente trabalho utilizou-se como corante modelo, o corante reativo azul turquesa, cuja estrutura molecular está representada na Figura 04.

Figura 04 – Estrutura molecular do corante reativo azul turquesa



Fonte: Silva (2015)

3.4. Classificação pelo uso ou método de aplicação

Esta classificação está diretamente relacionada ao tipo de fibra empregada durante o procedimento de coloração. As fibras são classificadas em naturais ou não naturais. As fibras de origem natural podem ser oriundas de matrizes vegetais, como o algodão, sisal e o linho, de fontes animais, como a lã, couro e seda, ou minerais, como o amianto.

Segundo Hunger (2003) “uma vantagem em se classificar os corantes de acordo com o método de aplicação à fibra decorre em função deste ser o sistema de classificação adotado pelo Colour Index”. O Quadro 01 descreve os principais métodos de aplicação baseando-se na classe.

QUADRO 01- CLASSIFICAÇÃO DOS CORANTES PELO MÉTODO DE APLICAÇÃO				
Classe	Principais substrato	Método de aplicação	Cromóforos associados	Aspectos relevantes do tingimento
Reativos	Algodão, lã, seda e poliamida	Sítios reativos do corante reagem com os grupos funcionais da fibra através de ligações covalentes sob influência do calor e pH	azo, antraquinona, ftalocianina, formazana e oxazina	Alta solubilidade; resistência à lavagem; processo de tingimento simples e cores brilhantes
Diretos	Algodão, viscose, seda e poliamida	Tingimento por adsorção via interações de Van der Waals em banhos neutros ou ligeiramente alcalinos contendo eletrólitos adicionais ou mordentes	azo, diazo, ftalocianina, oxazina, metalizados e estilbenzeno	Alta solubilidade; alto rendimento do processo de tingimento, melhorado pelo uso de eletrólitos, pela planaridade da molécula ou duplas ligações conjugadas na estrutura do corante
Azoicos	Algodão, viscose, acetato de celulose e poliéster	Corantes insolúveis em água formados sobre os poros da fibra entre um agente de acoplamento solúvel com afinidade pela fibra e um sal de diazônio também solúvel	Azo	Alto padrão de fixação; alta resistência à luz e umidade
Dispersos	Poliéster, acetato de celulose, acrílico e poliamida	Tingimento sob a forma de fina dispersão aquosa, muitas vezes aplicadas com alta temperatura/pressão usualmente com auxílio de agentes dispersantes ou por processo de termofixação	azo, antraquinona, nitro, estírico, benzodifuranona	Custo baixo; praticamente insolúveis em água e não iônicos; ampla gama de tonalidades; resistência à lavagem e luz; apresentam moléculas pequenas
Ácidos ou aniônicos	Poliamida, lã, seda, couro e acrílico modificado	A fixação do corante à fibra acontece em meio neutro ou ácido através dos sítios aniônicos do corante com os sítios catiônicos da fibra via interação iônica, interação de Van der Waals ou pontes de hidrogênio	azo (inclusive azo metalizado), antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, nitro e nitroso	Podem ser de 3 tipos; apresentam-se como corantes aniônicos portadores de 1 a 3 grupos sulfônicos e por esta razão solúveis em água e que conferem a carga negativa ao corante; observa-se semelhante efeito com grupos carboxílicos; extensa gama de coloração e boa fixação
À tina	Algodão, viscose e lã	Insolúveis em água são reduzidos à forma leuco solúvel com ditionito de sódio em meio alcalino. Após interação com fibra são oxidados a forma insolúvel quando em contato com ar fixando-se à fibra	antraquinona, indigoides e tioindigoides	Conhecidos como corantes Vat; boa fixação com cores sólidas, porém baixa resistência à lavagem
À Cuba	Algodão, viscose	Devido à falta de solubilidade são reduzidos a forma leuco (solúvel) com ditionito de sódio em banho alcalino com outros agentes (eletrólitos e sulfeto de hidrogênio	estruturas macromoleculares com pontes de polissulfeto originadas após a tioneização de	Insolúveis em água; fornecem tons preto, verde oliva, azul marinho e marrom; baixo custo; boa fixação e resistência à lavagem, porém a tintura gera resíduos

		ou de sódio). Após interação com fibra são oxidados a forma insolúvel quando em contato com ar fixando-se à mesma	intermediários orgânicos contendo grupos nitro e amino	tóxicos
Pré-metalizados	Lã, couro	Possui pouca ou nenhuma afinidade com fibra, porém se fixa a ela com adição de um mordente, produto químico que se combina com o corante e a fibra. Os principais mordentes modernos são derivados de crômio, como o dicromato	azo e antraquinona	Cores diferenciadas em função do mordente; formação de complexo metálico; rejeitos tóxicos
Branqueadores ópticos	Aplicado a todas as fibras	Estes corantes são aplicados na forma de dispersão ou suspensão. As fibras têxteis sofrem inicialmente tratamento para descolorimento e acabam assumindo tonalidade amarelada, necessitando de tratamento com corantes brancos ou fluorescentes, que neutralizam o tom amarelo, pela absorção da radiação no ultravioleta (UV), entre 330-380nm, transmitindo ou emitindo na região visível do espectro (400-450nm)	estilbenzenos, coumarina, naftalamidas, pirazol, moléculas com grupos carboxílicos, azometino (-N=CH-) ou etilênicos (-CH=CH-) aliados a sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos	Estas fibras quando expostas a radiação UV brilham no escuro; estes corantes provocam reações alérgicas e rejeitos tóxicos
Catiônicos	Lã, seda, algodão, couro e fibras acrílicas. Pouca afinidade com fibras celulósicas	A fixação do corante à fibra acontece através dos sítios catiônicos (positivos) do corante com os sítios aniônicos (negativos) da fibra via interação iônica, interação de van der Waals ou pontes de hidrogênio. O tingimento ocorre empregando usualmente ácido acético que colabora para fixação do corante à fibra e solubilidade em água	polimetina, de triarilmetina, antraquinona e azo	O termo “corantes básicos” é também usada para esta classe pelo Colour Index, embora segundo Zollinger (1991), este termo não esteja correto; são corantes solúveis em água; apresentam vasta variedades de cores; apresentam brilho; pouca resistência à luz; boa resistência à umidade; bom rendimento e baixo custo

Fonte: Alcântara; Daltin, 1995; Christie, 2014; Guaratini; Zanoni, 2000; Gordon; Gregory, 1987; Hunger, 2003; Shore, 2002; Zollinger, 1991

3.5. Tratamentos convencionais empregados na remoção de corantes sintéticos industriais

Um dos grandes desafios encontrados pela indústria têxtil da atualidade é a remoção da cor de efluentes líquidos industriais, devido principalmente à variedade de corantes utilizados nos processos de tingimentos dos tecidos na indústria. Como os corantes são facilmente substituídos por outros, devido a algumas variáveis, como por exemplo, o processo de mercado para aquisição do insumo, a disponibilidade e principalmente os valores comerciais, padronizar o tipo de tratamento torna-se uma tarefa bastante desafiadora, pois existem grandes variações nas características do efluente, como o pH, a cor, e a demanda química de oxigênio – DQO (NASCIMENTO, 2017).

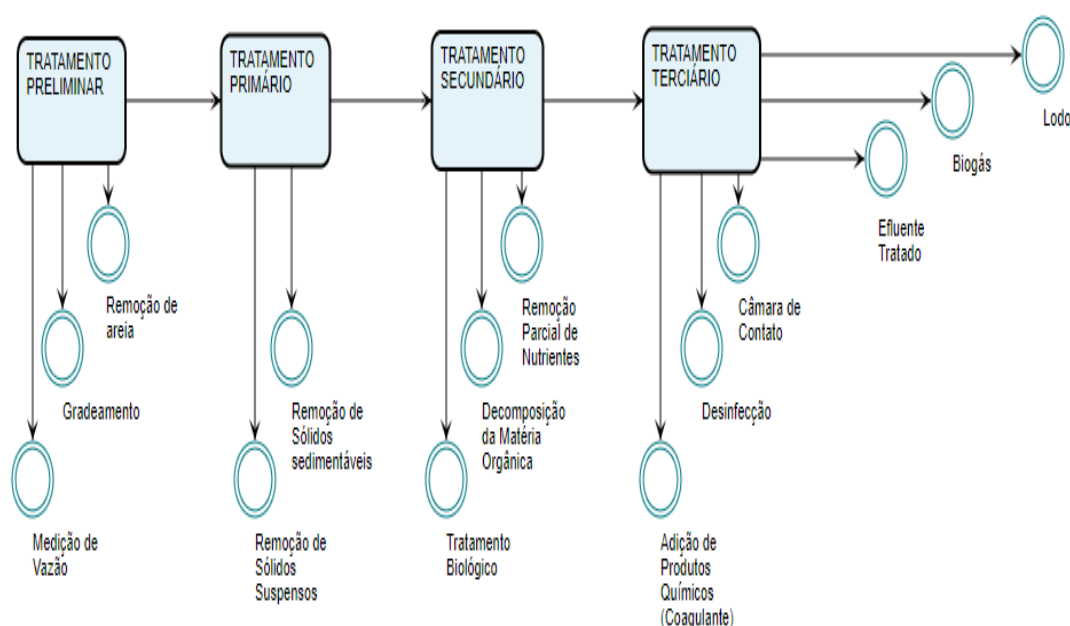
A grande exigência dos órgãos ambientais de controle, no que diz respeito ao tratamento ambientalmente correto e legal, tanto para as empresas interessadas em aperfeiçoar seus sistemas de produção e custos, quanto aos cientistas, universidades e centros de pesquisas comprometidos pela causa ambiental, é buscar constantemente soluções inovadoras e tecnológicas, visando a descoloração eficaz dos efluentes têxteis (OLIVEIRA, KLIGERMAN, ROCHA, 2019).

Observando as características do ponto de vista químico e molecular, as composições dos efluentes têxteis são bastante diversificadas, e dependendo do tipo de processo empregado e o princípio ativo ou grupamento do corante, torna-se bastante complexo caracterizá-lo e encontrar um tipo de tratamento que melhor se adeque a ele (MACHADO, 2007). As tecnologias e processos disponíveis no mercado não possuem o mesmo grau de confiança e certezas para o tratamento de todos os tipos de corantes existentes, visto que cada um tem suas especificidades (MASHKOOR, NASAR, 2019). Então, faz-se necessário estudar qual a melhor tecnologia e processo que será empregado para o tratamento do efluente, não eliminando as possibilidades de fusão de processos, a fim de apresentar um resultado final mais promissor, satisfatório tanto do ponto de vista econômico, como ambientalmente adequado.

Para a escolha do processo de tratamento adequado do efluente gerado, em uma determinada indústria ou unidade fabril, necessita dentre outros aspectos técnicos-científicos, a origem do efluente, caracterização química, física ou biológica, como também saber o resultado final esperado, como metas e indicadores que irão mensurar se a escolha foi adequada ou não, se irá apresentar indicativos de mudanças de

tecnologias, visto que os processos são diversos e numerosos, tanto quanto as próprias características do efluente que pretende-se tratar (CHAGAS, 2009). Os efluentes passam por alguns processos dentro da Estação de Tratamento de Esgoto – ETE, antes de serem lançados no meio ambiente. Para isso é submetido a operações físico-químicas e bacteriológicas, quando necessário, diminuindo assim o grau de toxicidade e/ou a carga do poluente (CALVANTE, OLIVEIRA, AZEVEDO, 2020). A seguir, conforme Figura 05, são apresentados alguns tratamentos realizados e estudados.

Figura 05 – Fluxograma do Tratamento de Esgoto



Fonte: Próprio Autor (2022)

3.5.1. Tratamento Físico-químico: Coagulação e Floculação

Os tratamentos de coagulação e floculação diminuem de forma significativa a quantidade de partículas em suspensão do meio, garantindo a tratabilidade no parâmetro turbidez. Os coagulantes e auxiliares de coagulação geralmente utilizados no tratamento de água e efluentes são polímeros, que são aglomerados de colóides (MARTINS, 2014).

Os aglomerados são flocos gerados no processo, sendo removidos pela diferença de densidade, sedimentando-se na parte inferior dos denominados decantadores ou tanques, para posteriormente serem removidos pelas aberturas de válvulas. Esses flocos também podem ser removidos com a ajuda de unidades filtrantes (VESILIND, 2017).

3.5.2. Sedimentação

A etapa de sedimentação ocorre em tanques de sedimentação ou decantadores, que permitem com que os flocos já formados e partículas mais pesadas sedimentem nos fundos desses dispositivos. Os decantadores geralmente apresentam operação contínua e sua estrutura dual, cilíndrica e cônica, facilita a retirada da corrente de fundo (ou lodo).

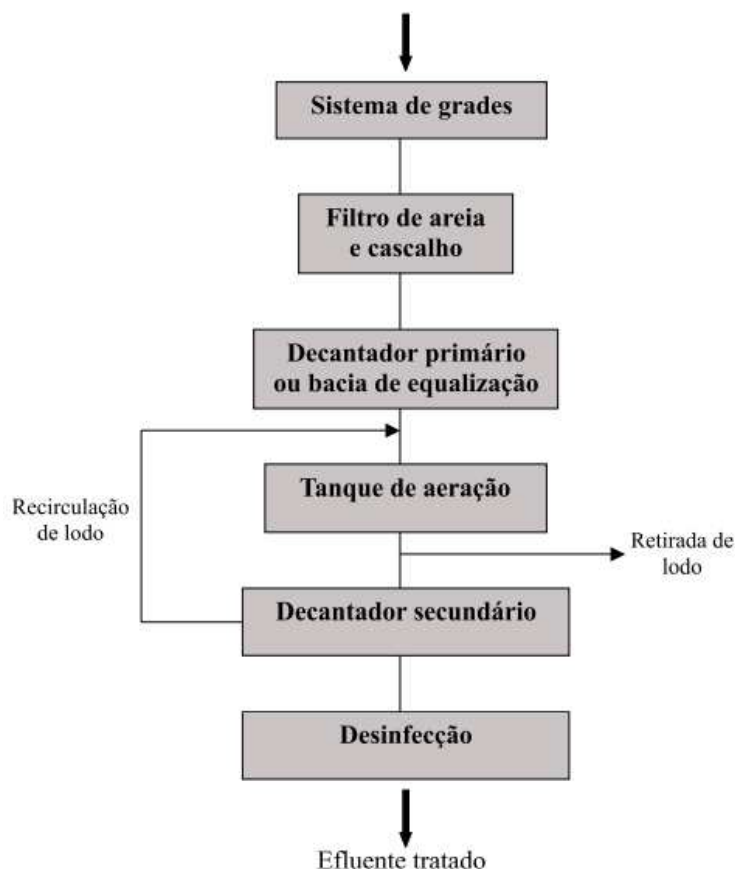
O bom desempenho dos decantadores deve-se ao projeto dimensionado e executado de forma adequada, cumprindo todos os critérios e cálculos de engenharia (BRAGA, 2005). Os flocos gerados entram no tanque e percorrem o devido movimento de sedimentação, dessa forma a movimentação das partículas em um fluido sob ação da gravidade é influenciada por diversos fatores, podendo-se citar: o volume, forma e densidade das partículas; e a viscosidade e densidade do fluido (GIORDANO, SURERUS, 2015).

Para a remoção das partículas, que se depositam no fundo dos decantadores, são necessários mecanismos de limpeza periódicos, o lodo formado pode ser removido através de dispositivos mecanizados, automatizados ou ainda por meio de válvulas que proporcionem descargas de fundo (CONTE *et al.*, 2022).

3.6. Tratamento Biológico

O processo mais importante para o tratamento de esgotos é a etapa secundária, que pode ocorrer através de processos biológicos aeróbicos, anaeróbicos ou facultativos. O tratamento biológico fundamenta-se na utilização dos compostos orgânicos como substrato para o crescimento e a manutenção de microrganismos, em processos conduzidos com agitação mecânica e na presença ou ausência de ar, durante o tempo necessário para que estes organismos metabolizem os compostos e ocorra a floculação de uma grande parte da matéria orgânica.

Infelizmente, o processo apresenta o grande inconveniente de ser bastante susceptível à composição do efluente, além de produzir um grande volume de lodo (TONETTI, *et al.*, 2012; GIORDANO, 2015). As etapas envolvidas num tratamento de efluentes com tratamento biológico com lodos ativados está apresentada na Figura 6, sendo este tratamento ocorrendo na presença de oxigênio.

Figura 06 – Processos Biológicos de Sistemas de Lodos Ativados

Fonte: Kunz (2002)

Durante o tratamento biológico, o crescimento dos microrganismos pode ocorrer de duas formas diferentes e distintas: i) dispersa ou livre, em que não há nenhuma estrutura de sustentação, como no sistema de lodos ativados, lagoas de estabilização e reator anaeróbico de fluxo ascendente, ou ii) os microrganismos crescem de forma aderida a um meio suporte, como no caso de filtros biológicos, biodiscos e filtros anaeróbios (FREIRE, 2002).

Como já citado, o tratamento biológico pode ocorrer na ausência de oxigênio, que envolve reação de oxidação e redução com hidrogênio ao invés de oxigênio molecular livre como em sistemas aeróbios, e estes sistemas de tratamento anaeróbico têm sido explorados como alternativa para alcançar a descoloração redutiva dos efluentes das indústrias têxtil, já que os corantes azóicos podem ser facilmente reduzidos em condições anaeróbias. Também, esse método permite a descoloração de outros tipos de corantes (YOCUPICIO *et al.*, 2006).

As tecnologias existentes no mercado, sistemas convencionais de tratamento usualmente representados por processos biológicos e de coagulação química, apresentam deficiências, como pequena remoção de cor e geração de grande quantidade de lodo, respectivamente. Então, novas alternativas de tratamento e tecnologias têm sido regularmente propostas, entre elas os modelos aplicados utilizando sistemas de adsorção.

3.7. Adsorção: Conceitos e processos

A adsorção é considerada uma técnica efetiva aplicada no tratamento de águas residuárias e para o consumo humano (DUARTE, 2011). Estes processos são empregados em larga escala nas indústrias e empresas de saneamento, com o objetivo de redução de compostos nocivos ao meio ambiente. A adsorção também é utilizada em outros processos como na purificação de gases e como fracionamento de fluídos com alta complexidade de separação (AUMARUZZAMAN e SHARMA, 2005).

A adsorção caracteriza-se por uma operação de transposição de massa, é um fenômeno físico-químico em que certos sólidos têm a capacidade de depositar em sua superfície, as concentrações de algumas substâncias existentes em fluídos líquidos ou gasosos, ocorrendo assim uma separação de substâncias nesses fluidos (NASCIMENTO, 2020).

Os componentes adsorvidos fixam-se na superfície externa ou nos poros do adsorvente, por isso esses compostos possuem certas porosidades para que a adsorção seja mais eficiente, como também a superfície de contato contribui de forma significativa para que o processo ocorra (RUTHVEN, 1984).

Conforme a natureza das forças envolvidas na adsorção, ela pode ser dividida em dois fenômenos principais: adsorção física e adsorção química. Na adsorção física, as interações entre o adsorvente e o adsorvato são devidas às forças de Van der Waals. Este tipo de adsorção não é localizada na superfície do material, logo é de caráter reversível. Na adsorção química, as interações entre o adsorvente e o adsorvato ocorrem mediante ligações químicas. Este tipo de adsorção é mais seletiva e de caráter irreversível (DABROWSKI, 2001).

Para complementar as diferenças apresentadas pelos tipos de processo de adsorção, segundo Manguiera (2014), no processo de adsorção física, as interações entre

a área superficial do adsorvente e do adsorbato, são relativamente fracas, associadas às Forças de Van Der Walls ou forças eletrostáticas, que proporcionam a formação de camadas nos sítios ativos do adsorvente com a do soluto. Conforme citado por Azevedo e colaboradores (2015) e Nascimento e colaboradores (2014), já na adsorção química, as moléculas do adsorbato compartilham seus elétrons com a superfície do adsorvente, dando às características que uma reação química acontece durante o processo, fazendo com que assim ocorram ligações extremamente fortes entre os elementos envolvidos.

As principais diferenças entre os dois tipos de adsorção são mostradas no Quadro 2.

Quadro 02 – Principais diferenças entre os tipos de adsorção: Química e Física

Adsorção Física	Adsorção Química
Forças de Van der Walls	Ligações químicas
Calor de adsorção inferior a 20 KJ.mol ⁻¹	Calor de adsorção superior a 20KJ.mol ⁻¹
A quantidade adsorvida depende mais do adsorbato do que do adsorvente	A quantidade adsorvida depende tanto do adsorbato como do adsorvente
Especificidade baixa	Especificidade alta
Energia de ativação baixa	Energia de ativação pode ser alta
Fácil dessorção	A dessorção pode ser difícil ou acompanhada de transformações químicas

Fonte: Nascimento (2020)

Realizando uma análise termodinâmica, o calor envolvido no processo de adsorção, encontra-se em valores inferiores a 10 KJ/mol, ou seja, na ordem de grandeza dos calores de condensação/vaporização. Já na adsorção química, o calor de adsorção é da ordem do calor de reação, portanto acima de 20 KJ/mol (ATKINS, 2010).

Com exceções e em casos excepcionais, a adsorção química deve ser um processo exotérmico. Um processo espontâneo libera energia para o meio, a temperatura e pressão constantes, tem $\Delta G < 0$. Uma vez que liberdade de movimentação das moléculas diminui, a variação de ΔS é negativa. Assim, para que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ seja negativa é necessário que ΔH seja negativo, ou seja, o processo espontâneo e com liberação de energia, que é exotérmico (ATKINS, 2010).

Os processos de adsorção também são utilizados no tratamento de efluentes contendo corantes com baixa ou alta concentração, a aplicação de adsorventes apropriados, associados com a alta taxa de remoção, faz com que essa tecnologia torne-se economicamente viável a utilização em polos industriais (MOREIRA, 2008)

3.8. Principais fatores que influenciam a adsorção

A adsorção é um processo totalmente dependente das características da solução e do adsorvente, tanto do ponto vista físico, como químico. Dessa forma, os fatores que influenciam os processos são vários, entre eles podem-se destacar os seguintes: as características do adsorbato, propriedades do adsorvente (por exemplo, área superficial, tamanho e como os poros estão distribuídos em sua superfície, grupos funcionais presentes) e condicionantes operacionais (temperatura e pH do meio) (PANDEY *et al.*, 2022; SILVA *et al.*, 2015; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

3.8.1. Propriedades dos Adsorventes

A capacidade de adsorção de um determinado material é proporcional a área superficial específica, pois a adsorção ocorre principalmente nas superfícies dos materiais, concluindo-se então que para materiais com grande área superficial a probabilidade de que o fenômeno ocorra é maior, a resistência à difusão é menor, mas por outro lado as áreas internas não estão tão disponíveis (KHORRAM *et al.*, 2016). Zhang e colaboradores (2013) citaram em seus estudos que o valor da área superficial específica está associado à matéria-prima usada na obtenção do adsorvente e alta área superficial específica resulta em maiores capacidades de adsorção.

O tamanho molecular da espécie é levado em consideração nessa análise, visto que a taxa de adsorção depende do transporte intrapartícula. Outra característica de forte influência é a polaridade do adsorbato, uma vez que uma espécie polar terá mais afinidade para o adsorvente (DOMINGUES, 2005).

3.8.2. Temperatura

A temperatura é um dos fatores que também influenciam de forma significativa o processo de adsorção. O efeito do aumento da temperatura diminui a viscosidade do fluido, aumenta a energia cinética, mobilidade e aumento do grau de difusão intrapartícula do adsorbato, concluindo que o aumento da temperatura de um processo de adsorção, produz uma mudança no perfil do sistema analisado (SILVA *et al.*, 2015; AZEVEDO *et al.*, 2015).

3.8.3. Potencial hidrogeniônico – pH

Em um meio de adsorção, o pH pode afetar o grau de ionização das substâncias a serem adsorvidas e das impurezas, assim como a carga superficial do adsorvente. Além disso, a carga superficial do adsorvente influencia na cinética da adsorção e na concentração de equilíbrio da solução. O pH de uma solução é um parâmetro de controle importante no processo de adsorção, pois determina o grau de distribuição das espécies químicas. A intensidade dessa influência pode ser maior ou menor conforme o adsorvente, uma vez que as cargas da superfície do material adsorvedor dependem da sua composição e das características da superfície (PANDEY *et al.*, 2022; NASCIMENTO *et al.*, 2020; SILVA *et al.*, 2015;).

Quando o pH de uma solução é baixo, a porcentagem de remoção de corantes do tipo aniônicos aumenta, enquanto que, para adsorção de corantes catiônicos, a porcentagem de remoção pode diminuir. A baixa adsorção de corantes catiônicos em pH baixo se deve ao grande número de íons H_3O^+ lutando por sítios de adsorção e desta forma, os íons H_3O^+ competem com os íons catiônicos. Quando o pH é alto, a ionização de grupos funcionais ocorre na superfície adsorvente, aumentando a adsorção catiônica por atração eletrostática. Quando os corantes são aniônicos, o baixo pH fornece maior adsorção porque a superfície adsorvente é carregada positivamente e pode adsorver facilmente os corantes aniônicos (KAUSAR *et al.*, 2022).

3.9. Adsorventes

Os adsorventes são materiais naturais ou sintéticos e sólidos, com a capacidade de ocorrer fenômenos de natureza física ou química em sua superfície, sendo possível acontecer combinações seletivas entre o material adsorvente e os componentes do fluido. Quanto maior a área superficial maior o número de sítios ativos disponíveis, facilitando assim o processo de adsorção (SOUZA,2022)

Para alcançar um processo de adsorção com performance eficiente e de boa qualidade, a busca detalhada por um adsorvente precisa ser o primeiro passo, observando se atende as necessidades reais frente às problemáticas apresentadas (DEMBOGURSKI, 2019).

Um dos adsorventes amplamente utilizados no tratamento de efluentes ou em processos de separação, de um modo geral, é o carvão ativado. Entretanto, esse adsorvente, possui um custo econômico muito elevado e uma difícil regeneração, tornando o processo mais caro. Diante dessas características apresentadas, existe uma

grande procura por materiais alternativos abundantes e de baixo custo que possam substituí-lo (OLIVEIRA, A. P. *et al.*, 2019).

Um adsorvente é considerado tecnicamente viável do ponto de vista operacional, ambiental e financeiro quando possui algumas características fundamentais, tais como área superficial adequada, alta capacidade de adsorção, estabilidade química e mecânica, capacidade de recuperação e reutilização e baixos custos de operacionalização (PACHECO, 2019).

Adsorventes de baixo custo de biomassa renovável têm sido bastante empregado e estudado, uma rica fonte de recursos naturais disponíveis, tais como serragem, fibra de coco, bagaço de frutas e entre elas a lignina.

3.9.1. Caju

O caju (*Anacardium occidentale* L), possui a amêndoa como seu verdadeiro fruto, conhecido de forma geral como castanha de caju. Originária do Brasil, o cajueiro adaptou-se muito bem ao clima tropical, principalmente nas regiões dos estados do Rio Grande do Norte, Ceará e Piauí, sendo esses os grandes centros de produção e consequentemente com geração de emprego e renda para as regiões (SILVA *et al.*, 2015).

Uma das forma de utilização para o pedúnculo do caju é a extração do suco, sendo que somente 20% a 25% aproximadamente do pseudofruto é utilizado no processo de obtenção do suco, portanto o bagaço é descartado ou utilizado para outras finalidades, como por exemplo para a suplementação de ração animal (SILVA *et al.*, 2015).

Contudo, observa-se que nos últimos anos pesquisas com a temática de aproveitamento de resíduos industriais tem ganhado bastante notoriedade, inclusive com o bagaço de caju (ROCHA, 2010; CORREIA *et al.*, 2013; ALBUQUERQUE *et al.*, 2014; ROCHA *et al.*, 2014; ALBUQUERQUE *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2015; BARROS *et al.*, 2016). Observa-se através de dados experimentais que os principais componentes da matriz dos vegetais são a celulose ($20,9\% \pm 2,0\%$), hemicelulose ($16,3\% \pm 3,0\%$) e a lignina e cinzas ($33,6\% \pm 5,3\%$) (ROCHA *et al.*, 2014). A lignina é o componente que dá forma ao material lignocelulósico a rigidez e baixa reatividade, sendo ela portanto a responsável pelo preenchimento dos espaços entre as fibras formadas pelas moléculas de celulose (NASEEM *et al.*, 2016). No entanto, durante o

processamento de materiais lignocelulósicos, a lignina é geralmente descartada, mas apresenta com um material com grande potencial (SERPA *et al.*, 2020).

3.9.2. Lignina

A origem da palavra lignina vem do latim *lignum*, que possui como significado madeira (PILÓ-VELOSO, 1993). O vocábulo lignina foi conferido por Anselme Payen em 1838, com o objetivo de distinguir o resíduo solúvel gerado do processo químico empregado à madeira com ácido nítrico (HNO_3) concentrado.

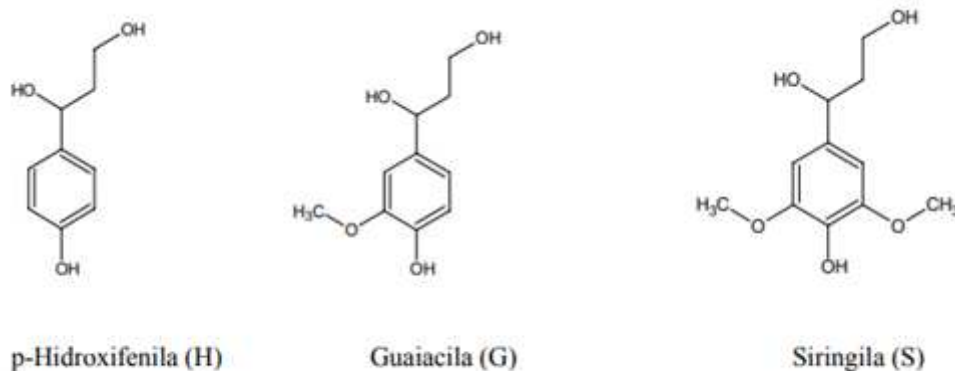
Em suas características químicas, destacam-se como, aromática, ramificada, amorfa e com ligações cruzadas (MOUSAVION e DOHERTY, 2010; BROSSE, IBRAIM e RAHIM, 2011). Em 1917, o químico sueco Peter Klason, propôs que a lignina seria denominada uma macromolécula, constituída por unidades de álcool coniferílico, encontrado em plantas, ligadas a éter (FENGEL *et.al.*, 1994).

Sabe-se que a lignina tem um papel fundamental no transporte de água, nutrientes e metabólicos, sendo ela a principal responsável pela resistência mecânica de vegetais, além de ser fonte de proteção para os tecidos contra ataques de microorganismos (FENGEL & WEGENER, 1984).

Em 1940, conforme estudos com embasamento nas reações clássicas da química orgânica levaram a conclusão que, de forma geral, a lignina constitui-se de unidades fenilpropanóides, que são formadas por ligações éter (R-O-R) e carbono-carbono (C-C), conforme demonstrado na Figura 06.

Somente Garver (1996) mostrou que os espectros no ultravioleta (UV) de seções finas da madeira eram característicos de compostos aromáticos e, de acordo com os estudos químicos desenvolvidos na década de 40, as principais unidades aromáticas presentes na estrutura da lignina foram classificadas como p-Hidroxifenila (H), Guaiacila (G) e Siringila (S), cuja suas estruturas estão apresentadas na Figura 07.

Figura 07 – Estruturas presentes na Lignina.

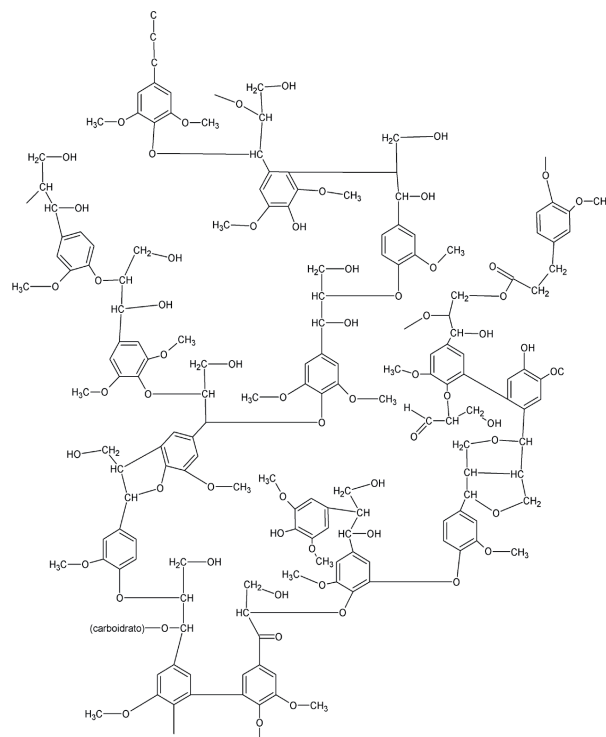


Fonte: Serpa (2021)

Realizando uma análise estrutural da lignina, foi possível identificar os tipos de ligações presente na macromolécula, como também os grupos funcionais presentes, sendo assim possível construir e propor alguns modelos estruturais. A primeira fórmula estrutural apresentada, foi proposta por Freudenberg em 1968, para a lignina de madeira, que posteriormente foi confirmada por outros cientistas, representada esquematicamente na Figura 7. Na atualidade, sabe-se que a lignina pode apresentar variações em suas estruturas, conforme forem os tipos de vegetais, regiões de cultivos e a forma de extração desta molécula (SILVA, 2009; SERPA *et al.*, 2021).

As ligninas são substâncias de estruturas complexas, macromoléculas tridimensionais fenilpropanóidicas formadas pela polimerização dos álcoois p-cumarílico, coniferílico e sinapílico (BRUM, 2007; SILVA *et al.*, 2009). A proporção desses três compostos resulta em diferentes tipos de ligninas, por isso sua estrutura pode ser considerada bastante heterogênea. A Figura 7 ilustra apenas as principais ligações dominantes na formação da lignina, que são do tipo β -O-4 (maior do que 50%), e do tipo β -1 (HU *et al.* 2011).

Figura 08 – Estrutura molecular da lignina.



Fonte: Serpa (2021)

Existe uma grande dificuldade na elucidação química da estrutura da lignina devido ao fato de não haver um método bem estabelecido para isolar a lignina em sua forma nativa (SILVA *et al.*, 2009).

Zhao *et al.*, 2021, produziram lignina quimicamente modificada a partir da floculação e sedimentação de íons cálcio (Ca^{2+}) para adsorção de azul de metileno. O processo atendeu ao modelo matemático de Langmuir, com quantidade máxima de adsorção de 803,9 mg/g, os dados cinéticos foram melhores representados pelo modelo de pseudo-segunda ordem. Além disso, lignina-cálcio apresentou melhor capacidade de adsorção na faixa de pH de 3 a 11, sendo regenerado com ácido clorídrico (HCl) com eficiência de 62,44%.

Segundo o trabalho publicado por Srivasrava *et al.* (1994), a lignina também pode ser desenvolvida com o objetivo de realizar a remoção de íons Zn (II) e Pb (II). A capacidade de remoção da lignina foi de 1587 mg.g^{-1} de Pb(II) e 73 mg.g^{-1} de Zn (II) no processo realizado a 25 °C. Já os estudos desenvolvidos por Crist *et al.* (2002) evidenciaram que o processo entre metal e lignina não segue apenas um processo de adsorção e sim um elaborado processo de deslocamento de prótons ou metais ligados com as suas respectivas constantes de equilíbrio.

Então, a lignina é um dos polímeros naturais utilizados em várias aplicações, podendo esses processos serem otimizados ou aperfeiçoados, sintetizando materiais híbridos por exemplo, conjugada com nanopartículas magnéticas. A adsorção de corantes usando a lignina ou os compósitos de lignina como adsorvente não convencional pode ser outra possibilidade (SERPA *et al.*, 2020).

3.10. Processos de Adsorção

Os ensaios e estudos cinéticos de adsorção são de fundamental importância para entender os mecanismos de interações entre o adsorvente e o adsorvato, através de alguns parâmetros, como a ordem da reação, constante de velocidade, energia de ativação e taxa de adsorção (CASTRO, *et al.*, 2021). Como também estabelece os tempos ideais para alcançar o equilíbrio para determinadas condições experimentais. Esses tempos são necessários para compreender do ponto vista teórico e prático os processos de adsorção e consequentemente a aplicabilidade adequada do material adsorvente, afim de se alcançar eficiência, economia e tempos mais otimizados (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Em princípio, a cinética de adsorção pode ser conduzida por diferentes processos (INGLEZAKIS *et al.*, 2019):

- a) Transferência de massa externa: a qual corresponde a transferência de moléculas da fase fluida para superfície externa da partícula adsorvente, por intermédio de uma camada de fluido que envolve a partícula;
- b) Difusão no poro: a qual é ocasionada pela difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros;
- c) Difusão na superfície: a qual corresponde à difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro.

Segundo Claudino (2003), a cinética depende das seguintes características: (i) características físico-químicas do adsorvente, como por exemplo, a estrutura dos poros; (ii) características do adsorbato como, por exemplo, o peso molecular, a solubilidade, a

carga iônica e a natureza do adsorbato; (iii) características da solução, como, por exemplo, o pH, a temperatura e a concentração da solução.

Muitos modelos foram estudados, com o objetivo de identificar qual o mecanismo ou etapa limite do processo de adsorção específico. Entre esses diversos modelos cinéticos, destacam-se os modelos de cinética de pseudo-primeira ordem, cinética de pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.

3.10.1. Modelo de pseudo-primeira ordem

Uma análise considerada simples para a cinética de adsorção é o modelo de pseudo-primeira ordem, conforme está descrito na Equação 01 desenvolvida por Lagergren (LAGERGREM, 1898), baseada na capacidade de sólido.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (01)$$

Após realizar a integração da Equação 01 e realizando a aplicação de contorno: $q_t = 0$ e $t = 0$; quando $q_t = q_e$, $t = t$, tem-se a Equação 02.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2,303} \right) t \quad (02)$$

Sendo k_1 a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}) e q_e e q_t as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg.g^{-1}).

3.10.2. Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem está fundamentado também na capacidade de adsorção da fase sólida (AKSU, 2001; MOHAN et al., 2006). Este modelo também tem sido empregado para descrever muitos processos de sorção que envolve um mecanismo químico, aqueles em que ocorrem reações químicas (VÁSQUEZ, 2005). A equação que representa a cinética de pseudo-segunda ordem está expressa pela Equação 03.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t)^2 \quad (03)$$

Integrando, nos mesmos limites da Equação 02, a equação pode ser apresentada na forma da Equação 04.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (04)$$

A equação pode ser linearizada, obtendo-se a Equação 05.

$$\frac{1}{qt} = \frac{1}{k_2 q^2 e} + \frac{1}{qe} t \quad (05)$$

Sendo: q_e e q_t têm o mesmo significado que na expressão de pseudo-primeira ordem, e k_2 é a constante de velocidade de reação de pseudo-segunda ordem (g/(mg.min))

3.11. Isoterma de adsorção

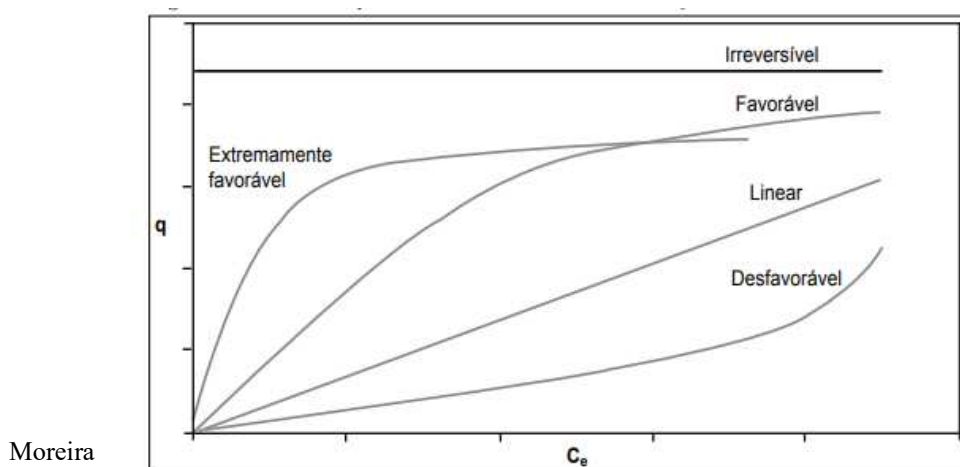
O gráfico traçado inserindo a capacidade de adsorção de um determinado composto ou material adsorvente sobre o adsorvato em estado de equilíbrio com a fase aquosa, dada uma determinada temperatura do sistema descrito é denominada de isoterma de adsorção (FIGUEIREDO, 2014). Esta capacidade de adsorção do adsorvente é resultado da pressão do adsorvato (quando gases) ou da concentração do adsorvato (quando líquidos) e da temperatura. Além de demonstrar um comportamento considerável nas interações entre os componentes, nesse caso descrito, o adsorvente e o adsorvato, as isotermas fornecem informações sobre a efetividade, qualidade e quantidade máxima eficiência do processo, conforme a variação da concentração do início, durante e fim. Nessa variação pode-se obter uma curva que irá representar a adsorção (ALVES, 2007).

As isotermas de adsorção proporcionam informações importantíssimas sobre os mecanismos envolvidos nos processos. Quando se apresentam graficamente convexas elas são denominadas favoráveis mostrando assim que grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com mais concentração de soluto (SOUSA, 2008).

A Figura 09 mostra o comportamento de algumas isotermas de adsorção, definidas por Moreira (2008):

- Isoterma linear: massa do adsorvato contida por unidade de massa do adsorvente é diretamente proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida;
- Isoterma favorável: massa do adsorvato contida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida;
- Isoterma irreversível: massa do adsorvato contida por unidade de massa do adsorvente não depende da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida;
- Isoterma desfavorável: A massa do adsorvato contida por unidade de massa do adsorvente é considerada baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida.

Figura 09 – Classificação dos tipos de Isotermas



Fonte:
(2008)

Para representar uma isoterma de adsorção será necessário executar um processo considerado bastante simples, que consiste em uma determinada massa de adsorvente adicionada em um volume (V) conhecido de uma série de soluções com concentrações iniciais (C_0) diferentes e conhecidas (ALVES, 2007).

Com os dados no equilíbrio, concentração final de soluto na solução (C_e) e capacidade de adsorção do adsorvente (q), traçar um gráfico de q versus C_e . Os valores de C_e pode ser quantificada através de técnicas analíticas validadas e padronizadas, dependendo do tipo de adsorvato utilizado, tais como cromatografia gasosa, líquida ou iônica, espectrometria no UV/Vis, espectrometria de absorção ou emissão ou outros meios adequados para identificar e quantificar o analito. Para obter os valores referente

a variável q , deve-se fazer um balanço de massa, em que a quantidade de adsorvato ou adsorvente deve ser igual à quantidade de adsorvato removido da solução, ou, utilizando matematicamente os termos da equação abaixo (MOREIRA, 2008):

$$q = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (06)$$

sendo, q a capacidade de adsorção, C_o a concentração inicial do adsorvato, e concentração do adsorvato no equilíbrio, V o volume da solução e m a massa do adsorvente.

Existem diversos tipos de isotermas, havendo mecanismos e equações propostas para cada uma. Dentre os modelos existentes e amplamente utilizados estão os modelos de Langmuir e Freundlich (COONEY, 1999; RUTHVEN, 1984). Entretanto, existem outros modelos de isotermas de adsorção com maior grau de complexidade, tais como: Radker e Prausnitz, Reddlich-Peterson, Braunauer-Emmett-Teller (BET), Dubinin-Raduchkevich (COONEY, 1999).

3.11.1. Isoterma de Langmuir

Langmuir desenvolveu um modelo simples, em 1916, com o objetivo de tentar prever o grau de adsorção de um gás sobre uma superfície como uma função da pressão do fluido. O modelo de Langmuir leva em consideração o fenômeno de adsorção em superfície que apresentam somente uma fase, com um número fixo de posições de adsorção disponíveis na superfície, com formação de camada superficial monomolecular, e que as moléculas adsorvidas não sofrem interações com o meio e nem entre si (LANGMUIR, 1916). O modelo é restrito aos seguintes pressupostos:

- Existe um número definido de sítios;
- Os sítios têm energia equivalente, e as moléculas adsorvidas não interagem uma com as outras;
- A adsorção ocorre em uma monocamada;
- Cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida.

A Equação 07 representa a isoterma de Langmuir (LANGMUIR, 1916):

$$q = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (07)$$

sendo, q a quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1}) e $q_{\max}$ a capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1}), K_L a constante de interação adsorvato/adsorvente (L.mg^{-1}) e C_e a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1}).

A Equação 08 é frequentemente rearranjada para forma linear, para se determinar os valores de K e $q_{\max}$ graficamente na forma.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\max}} + \left(\frac{1}{q_{\max} K} \right) \left(\frac{1}{C_e} \right) \quad (08)$$

A representação gráfica de C_e/q versus C_e é uma função linear, cuja inclinação é igual a $(1/q_{\max}K)$ e a intersecção com o eixo C_e/q é igual a $1/q_{\max}$.

Um indicativo muito utilizado no modelo de Langmuir, que corresponde ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção, é o valor R_L (fator de separação). Este poderá ser calculado utilizando-se os resultados obtidos de $q_{\max}$ e K . O valor R_L é obtido através da Equação 09, a Tabela 01 mostra os limites de valores para R_L no processo de adsorção. (PERGHER *et al.*, 2005).

$$R_L = \frac{1}{1 + K C_e} \quad (09)$$

Tabela 01 – Valores limites de R_L para o comportamento do processo de adsorção.

R_L	Processo de adsorção
> 1	Não favorável
$= 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$= 0$	Irreversível

Fonte: Nascimento (2020)

3.11.2. Isoterma de Freundlich

O modelo de adsorção proposto por Freundlich em 1907 foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas. Este modelo pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies com mais de uma fase e adsorção em multicamada (COONEY, 1999).

O modelo considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorvidas (FREUNDLICH, 1906). A Equação 10 apresenta a isoterma de Freundlich.

$$q = K_F C_e^{1/n} \quad (10)$$

A Equação 10 pode ser expressa na forma linear, tomando o logaritmo de cada lado, tornando-a a Equação 11.

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (11)$$

sendo, q a quantidade de adsorção no equilíbrio (mg.g^{-1}); C_e a concentração do volume do adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1}); $1/n$ a constante relacionada a heterogeneidade da superfície e K_F a constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg.g}^{-1} (\text{mg.L}^{-1})^{-1/n}$).

Assim, para a determinação dos parâmetros K_F e $1/n$ a partir de uma regressão linear, um gráfico traçado entre q e $\log C_e$, fornecerá uma inclinação de $1/n$ e um intercepto $\log K_F$ (FEBRIANTO et al., 2009; SOUSA NETO, 2012; SILVA et al., 2015).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Bagaço de caju

O bagaço de caju (BC), o qual foi extraída a lignina utilizada nesta pesquisa, foi cedido pela indústria de suco Empresa Brasileira de Bebidas e Alimentos S/A, Indústria EBBA, localizada em Aracati – CE, Brasil.

4.2. Adsorvato

Nos experimentos realizados nesta pesquisa, utilizou-se o corante reativo azul turquesa Q-G 125, como modelo para simular os efluentes têxteis, o qual foi fabricado e cedido pela Texpal Indústria Química S/A.

4.3. Reagentes

Os reagentes ácido sulfúrico (H_2SO_4), hidróxido de sódio (NaOH), sulfato de ferro ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ácido clorídrico (HCl), hidróxido de amônio (NH_4OH), metanol (CH_3OH) utilizados nos experimentos desta pesquisa são provenientes das empresas nacionais e internacionais, com certificação e controle de qualidade apresentados pelo fabricante. Todas as soluções utilizadas neste estudo foram cuidadosamente preparadas com água destilada ou água pura obtida pelo sistema Milli-Q®.

4.4. Tratamento do Bagaço do Caju

Inicialmente o bagaço do caju foi lavado com água e seco a 60 °C por um intervalo médio de 24 horas. Em seguida, o bagaço foi triturado, peneirado e selecionou-se partículas de tamanhos entre 0,18 mm a 0,85 mm. Esse material foi nomeado de BC e estocado a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) e utilizado como matéria-prima para a obtenção da lignina.

4.5. Extração da Lignina do Bagaço de Caju

O procedimento de pré-tratamento do bagaço do caju (BC) foi seguido conforme Rocha et al. (2014). Inicialmente pesou-se 30 gramas em massa de bagaço para cada 100 mL de H_2SO_4 em concentração de 0,6 mol/L, para a realização da hidrólise ácida em autoclave a 121 °C e 1 atm por um intervalo de 15 minutos. Após esse

procedimento, a fração sólida foi separada da fração líquida por filtração. A parte sólida foi lavada com água destilada sob filtração a vácuo, repetindo este procedimento por três vezes. Após, a fração sólida obtida foi misturada a 100 mL de solução de NaOH, a uma concentração de 4% m/v, e tratada novamente nas mesmas condições de temperatura e pressão por 30 minutos.

Após o tratamento álcali, o material foi filtrado novamente a vácuo e separado as frações. A fração líquida obtida, com cor escura, foi utilizada para obter a lignina por precipitação ácida segundo metodologia descrita por Serpa *et al.* (2021).

A solução líquida escura foi transferida para um béquer sob agitação magnética, e adicionada H_2SO_4 7% (v/v) até obter um pH 2,0 para precipitar a lignina. Após, a solução foi centrifugada (em centrífuga refrigerada MOD 280R, FANEM-SP-BRASIL) a 4 °C e 5000 RPM durante um intervalo de 15 minutos. A lignina precipitada foi devidamente lavada com água destilada e seca à estufa a temperatura de 60 °C por um intervalo de 24 horas.

4.6. Síntese do compósito lignina conjugada com nanopartículas de magnetita

A síntese do compósito lignina conjugada com nanopartículas de magnetita foi realizada conforme a metodologia proposta por Serpa *et al.* (2021). Inicialmente 0,99 gramas de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 1,92 gramas de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram pesados em balança de precisão analítica (SHIMADZU AUY220), e dissolvidos em água Milli-Q a uma temperatura de 25 °C. Em seguida, o pH da solução foi ajustado para aproximadamente pH 3 utilizando solução de HCl 5% (v/v). A mistura preparada foi sonificada nas condições de amplitude 40%, pulsação alternada de 3 segundos ligada e 1 segundo desligada. Durante o procedimento foi adicionado 15 mL de solução NH_4OH 30% (m/v) em 0,60 g de lignina, utilizando uma bomba peristáltica, até a formação de um precipitado preto.

Após, adicionado totalmente a solução de NH_4OH , o precipitado foi coletado por ação magnética e lavado várias vezes com água milli-Q até que a solução escura obtida durante os processos de separação atingisse um pH igual ou aproximadamente a da neutralidade. Após, foi realizada uma única lavagem com metanol (CH_3OH). Por último, as nanopartículas magnéticas conjugadas com lignina foram secas e armazenadas cuidadosamente em um dessecador. Esse compósito foi nomeado de Lig-NPMs e usado com um dos adsorventes avaliados neste estudo. Esse mesmo

procedimento foi realizado sem adicionar a lignina, obtendo assim, apenas as nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 , as quais foram denominadas MNs, para fins de comparação durante as análises de caracterização.

4.7. Caracterização da Lignina e Lignina-NPMs

As análises de FT-IR da lignina e do compósito Lig-NPMs foram realizadas em um espectrômetro de infravermelho por Transformada de Fourier utilizando um equipamento Cary 630 da Agilent Technologies. Os espectros de transmitância foram coletados no comprimento de onda na faixa de $650\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, com resolução espectral de 1 cm^{-1} e 32 scans.

A morfologia da estrutura física da lignina do bagaço de caju e das alterações após o processo de magnetização foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva (EDS), usando o microscópio Quanta FEG 450 operado a 20 kV e 0,7 torr. As amostras foram secas a 50°C por 24 horas e, em seguida, depositadas em fita de carbono e metalizadas com prata metálica pelo Metalizador Quorum QT150ES. Foram aplicados 10 Pa de pressão na câmara MEV, com um feixe de elétrons incidente de 20 kV.

Nessa técnica analítica, a imagem é formada pela incidência de um feixe de elétrons sob a amostra em condições de vácuo. Para serem analisadas no MEV as amostras precisam obedecer alguns critérios analíticos, a fim de obter-se resultados satisfatórios nas análises, entre eles, devem ser previamente metalizadas, esse processo consiste na precipitação a vácuo de uma película micrométrica de um material condutor (ouro ou carbono) sobre a superfície da amostra, possibilitando a condução da corrente elétrica (SOUSA, 2007), sendo as partículas avaliadas neste estudo recobertas com ouro.

Também, determinou-se o potencial zeta dos possíveis adsorventes (LIG e LIG-NPM). Para isso, as amostras foram dispersas em tampão de fosfato de sódio 5 mM a pH 7,0, numa diluição de 1:1000 (v/v), a 25°C e analisadas no equipamento modelo Zetasizer Nano ZS90 (Malvern Instruments Ltd, Malvern, Reino Unido), com tempo de estabilização da amostra de 120 s.

4.8. Preparação analítica e determinação da concentração do corante

Para obter as concentrações das soluções de corante reativo turquesa Q-G 125, durante todo o processo de adsorção, foram realizadas leituras das absorbâncias no

espectrofotômetro UV-Vis em $\lambda_{\text{máx}} = 623 \text{ nm}$ (SILVA et al., 2015) e utilizando água destilada foi utilizada como amostra branco. Dessa forma fez-se a curva de calibração no aparelho e realizou-se o devido tratamento estatístico. O equipamento utilizado foi o espectrofotômetro da marca WPA com cubeta de quartzo de 1,0 x 1,0 cm.

Uma solução de corante reativo azul turquesa Q-G 125 foi preparada na concentração inicial de 1000 mg/L. A partir da solução foram realizadas diluições para a preparação dos ensaios de cinética de adsorção. Essa solução foi utilizada nos experimentos, realizando as variações de quantidade de adsorvente, lignina e Lig-NPM utilizada nos processos, variação de pH e temperatura. Uma vez determinado o comprimento de onda ideal, foi realizada as leituras das absorbâncias, necessária para a quantificação do analito (corante), a variação de absorbância (Abs) é relacionada com a concentração de corante de forma linear, obedecendo a lei de Beer-Lambert.

4.9. Ensaios de adsorção usando a lignina como adsorvente: avaliação de parâmetros

Para avaliar a eficiência da lignina como adsorventes, diferentes ensaios foram realizados, avaliando a influência da concentração inicial do corante, do pH inicial e da quantidade de adsorvente. Nos ensaios, preparou-se diferentes concentrações de corante azul turquesa, 25 mg/L e 50 mg/L, com o pH ajustado em 2,0 ou 7,0, usando uma solução de HCl a 5%. Essas soluções foram transferidas em alíquotas de 50 mL para frascos erlenmeyer de 125 mL, e em seguida adicionado a quantidade de adsorvente (0,2 g, 0,4 g ou 0,6 g, correspondendo a 4, 8 e 12 mg/mL) para iniciar o processo de adsorção. Os ensaios de adsorção foram conduzidos sob agitação constante de 150 RPM e controle termostático, permanecendo na temperatura de 25 °C. A Tabela 02 apresenta de forma sucinta os experimentos que foram realizados demonstrando a variação dos parâmetros. Todos os ensaios foram realizados em triplicatas para posterior tratamento de dados estatísticos.

Em tempos determinados, alíquotas foram retiradas, centrifugadas e armazenadas em tubos tipo Falcon. A densidade óptica do sobrenadante foi determinada por espectrofotometria UV-VIS, utilizando cubetas de quartzo, no comprimento de onda ($\lambda_{\text{máx}}$) de 623 nm. Após as leituras de absorbâncias usou-se os valores para determinar as concentrações do corante através da curva de calibração pré-estabelecida.

4.10. Ensaios de adsorção usando o compósito lignina conjugado com nanopartículas magnéticas como adsorvente: avaliação de parâmetros

Para avaliação a eficiência do compósito lignina conjugado com nanopartículas magnéticas (Lig-NPMs) como adsorventes, inicialmente realizou-se a avaliação do pH (1 a 7) fixando a concentração inicial de corante em 100 mg/L, a quantidade de adsorvente em 8,0 mg/mL e o processo de adsorção ocorreu a 25 °C e 150 RPM. No pH que proporcionou a maior adsorção, realizou-se a avaliação da concentração inicial de corante (25, 50 e 100 mg/L) e da quantidade de adsorvente (4, 8 e 12 mg/mL), com o processo conduzido a 25 °C e 150 RPM.

Em tempos determinados, alíquotas foram retiradas, centrifugadas e armazenadas em tubos tipo Falcon. A densidade óptica do sobrenadante foi determinada por espectrofotometria UV-VIS, utilizando cubetas de quartzo, no comprimento de onda ($\lambda_{\text{máx}}$) de 623 nm. Após as leituras de absorbâncias usou-se os valores para determinar as concentrações do corante através da curva de calibração pré-estabelecida.

Também, realizou-se os estudos cinéticos do processo de adsorção, avaliando os modelos pseudo-primeira ordem (Equação 1) e pseudo-segunda ordem (Equação 3). Para a modelagem dos dados usou-se o programa Origin versão 10.0.

4.11. Determinações das isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram realizadas em frascos Erlenmeyers de 125 mL, contendo 50 mL de solução de corante azul turquesa, numa faixa de concentração inicial de corante de 25 a 1000 mg/L, e o processo foi conduzido usando 8,0 mg/mL de adsorvente Lig-NPMs, a pH 2,0, avaliando as temperaturas de 25 a 65 °C. Os frascos foram mantidos sob agitação de 150 RPM até a concentração do corante atingir o estado de equilíbrio, aproximadamente 220 minutos. Então, a solução foi centrifugada e a concentração do corante determinada por Espectroscopia UV/VIS, conforme metodologia descrita anteriormente. Com a concentração de equilíbrio determinou-se a quantidade adsorvida por massa de adsorvente (q_e) e as isotermas de equilíbrio de adsorção (curvas relacionando a concentração do soluto na fase sólida q (mg/g) em função de concentração do soluto na fase líquida C_e (mg/L) foram construídas. Os

descritas os modelos clássicos de Langmuir e de Freundlich, cujas os modelos estão apresentados nas Equações 07 e 11, respectivamente, foram avaliados para verificar qual melhor se ajusta aos dados experimentais, utilizando como ferramenta o programa Origin versão 10.0.

4.12. Determinações da estabilidade operacional (Reciclo)

Os ensaios de estabilidade operacional foram realizados em frascos de Erlenmeyers de 125 mL, contendo 50 mL de solução de corante azul turquesa reativo. O processo foi conduzido à temperatura de 25 °C com condições operacionais de 100 mg/L de corante e utilizando a proporção de Lig-NPM de 8,0 mg/mL, também em pH da solução em meio ácido (pH 2,0). Os frascos foram mantidos sob agitação de 150 RPM até a concentração do corante atingir o estado de equilíbrio, aproximadamente 220 minutos. A solução foi centrifugada e a concentração do corante determinada por Espectroscopia UV/VIS. Logo após a finalização de cada ciclo a Lig-NPM foi retirada com o auxílio de um campo magnético e seguida lavada com água destilada e realizado novamente o mesmo procedimento para encontrar a concentração final após o tempo de equilíbrio, o processo foi repetido por cinco vezes.

4.13. Avaliação utilizando um efluente industrial

O efluente utilizado para a realização do experimento é proveniente de uma Estação de Tratamento de Esgoto Industrial – ETE da Companhia Estadual de Saneamento do Ceará. O efluente bruto têxtil, ou seja, sem qualquer tipo de tratamento prévio, foi caracterizado de acordo com os seguintes parâmetros: demanda química de oxigênio (método 410.4 USEPA, 1993), pH e temperatura. As medidas de absorbância foram realizadas utilizando-se um espectrofotômetro de varredura UV-VIS. Além da determinação desse parâmetro, também foi realizada uma varredura do espectro UV-VIS do efluente bruto, utilizando o mesmo equipamento, com o intuito de verificar a existência de algum pico de máxima absorção neste intervalo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

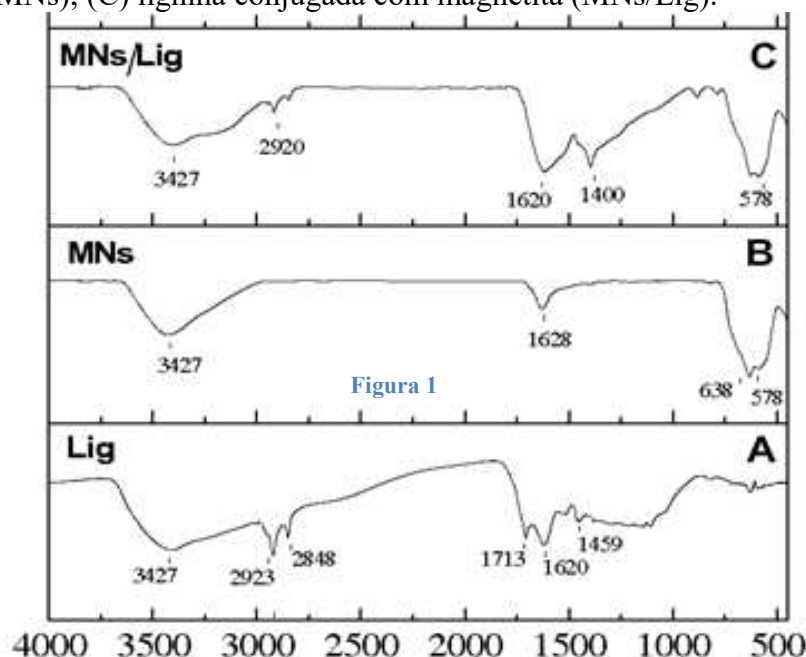
5.1. Caracterização da lignina e do compósito de lignina conjugada com nanopartículas magnéticas

A lignina obtida do bagaço de caju e o compósito de lignina conjugada com nanopartículas magnéticas foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, para verificar os grupos funcionais presentes na molécula e confirmar a extração da lignina, e por microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para verificar a morfologia dos possíveis adsorventes e confirmar a síntese do compósito.

5.1.1. Caracterização dos adsorventes por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A Figura 10 apresenta os espectros obtidos da lignina extraída do bagaço de caju, da magnetita e das nanopartículas lignina-magnetita (Lig-NPM) sintetizada. O espectro de FTIR da lignina obtida do BC apresentou bandas bem definidas em comprimentos de onda específicos. No espectro de FTIR da lignina, foram identificadas bandas típicas desta molécula, em 3430 cm^{-1} , representando alongamento de grupos OH, em 2962 cm^{-1} correspondendo ao alongamento CH de grupos metil ou metileno, 2854 cm^{-1} referente a vibração CH de grupos metil ou metileno, banda a 1737 cm^{-1} representando a ligação C=O, banda a 1550 cm^{-1} representando vibrações dos anéis aromáticos. Também, no espectro da lignina (Figs. 10A e 10C), bandas em 897, 1046 e 1080 cm^{-1} , características de ligações ou alongamentos presentes na celulose e na hemicelulose, não foram verificadas, indicando que a lignina extraída não apresentava carboidratos em sua estrutura. A presença de magnetita (Fe_3O_4) foi identificada por bandas em 638 cm^{-1} e 578 cm^{-1} (Figs. 10B e 10C), representando a deformação do Fe-O no compósito Lig-NPMs (Fig. 10C). O espectro obtido exibiu bandas de absorção típicas da lignina e semelhantes às obtidas por Li *et al.* (2015) e Serpa *et al.* (2021). Estes resultados reforçam a síntese nas nanopartículas lignina-magnetita (MNs/Lig). Os espectros obtidos neste estudo estão semelhantes aos reportados por Serpa *et al.* (2021).

Figura 10 – Espectros de FTIR das amostras: (A) lignina obtida do pré-tratamento ácido/alcalino (Lig) do bagaço de caju; (B) magnetita Fe_3O_4 (MNs); (C) lignina conjugada com magnetita (MNs/Lig).



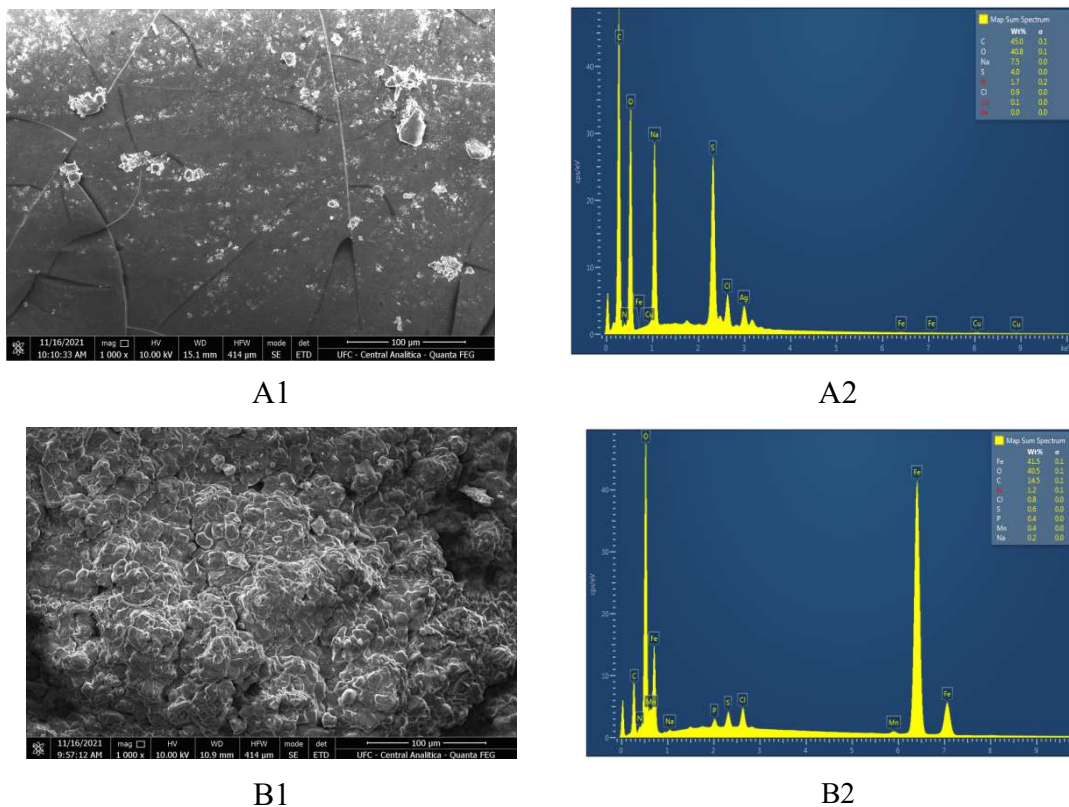
5.1.2. Caracterização do adsorvente por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A caracterização da superfície dos materiais em estudo foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada com Espectroscopia por energia dispersiva (EDS), com o objetivo de verificar a morfologia dos materiais utilizados nos processos de adsorção e os elementos presentes nestes.

De forma geral, observou-se que a lignina e o compósito Lig-NPMs apresentaram diferentes características em sua morfologia ao longo da sua superfície, mostrando diversas fissuras com espessuras e formatos variados, apresentando-se uma superfície bastante heterogênea (Figuras 11-A1 e 11-B1).

Na Figura 11-B1 representa a lignina-NPM, observou-se a presença de áreas superficiais mais rugosas, ou seja, mais poros e espaços disponíveis, favorecendo uma maior eficiência nos processos de adsorção do corante azul turquesa, já na Figura 11-A1 observou-se em sua área ao longo das estruturas menos porosas, mostrando-se menos eficiente, conforme resultados encontrados nos processos de adsorção.

Figura 11 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (figuras com índice 1) e espectrograma de dispersão de energia EDS (figuras com índice 2) das amostras: (A1 e A2) lignina obtida do pré-tratamento ácido/alcalino (Lig) do bagaço de caju; (B1 e B2) composto de lignina conjugada com nanopartículas magnéticas sintetizadas (Lig-NPMs).



Na superfície da lignina não foi identificado o ferro (Fig. 11-B2). Entretanto, a superfície da amostra Lig-NPMs (Fig. 11-A2) é rica em ferro com homogeneidade, indicando a eficácia da síntese deste composto.

5.1.3. Análise do Potencial Zeta

Análises do potencial Zeta (PZ) também foram realizadas com os possíveis adsorventes Lig e Lig-NPMs. O PZ é de fundamental importância na ciência de superfície, pois determina a facilidade com que um substrato é capaz de adsorver íons. A lignina extraída do bagaço de caju apresentou um potencial Zeta (PZ) negativo (- 14,4 mV), valor devido à abundância de grupos hidroxilas (AN *et al.*, 2021) e a presença de grupos fenol (*p*-hidroxifenil (H), guaiacil (G) e siringil (S)) (SERPA *et al.*, 2021) em sua estrutura. Ao conjugar as nanopartículas magnéticas para obtenção do composto

Lig-NPMs, o PZ reduziu para $-22,5$ mV. Segundo Cavalcanti *et al.* (2022), nanopartículas magnéticas possuem ponto isoelétrico (pI) em um pH próximo a 5,0, e acima desse valor, essas nanopartículas apresentam carregamento negativo. Logo, essa diminuição observada no PZ era esperada. Então, de forma geral, os materiais avaliados apresentam em sua superfície cargas negativas.

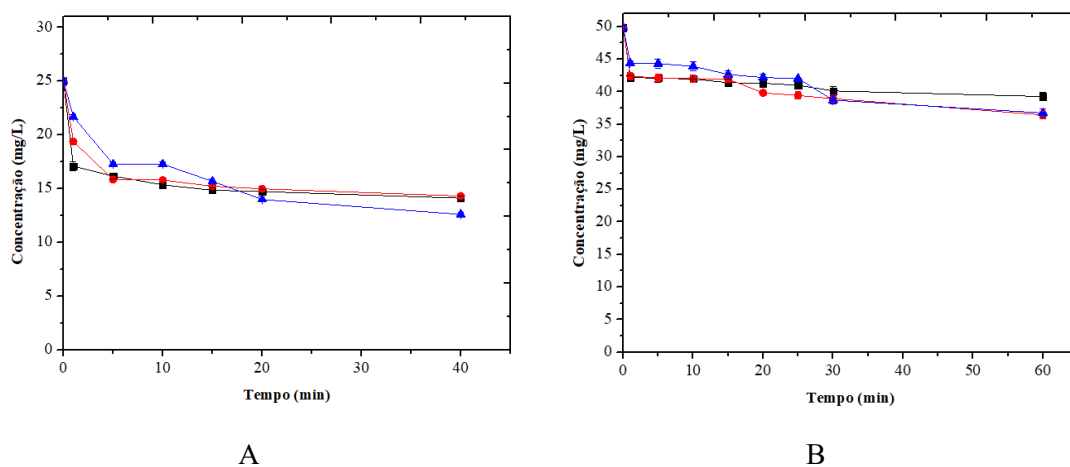
5.2. Estudo do processo de adsorção usando Lignina como adsorvente

Com o objetivo de estudar o desempenho da lignina extraída do bagaço de caju, diferentes ensaios foram realizados para avaliar o seu possível uso como adsorvente no tratamento de efluentes contendo o corante reativo azul turquesa. O perfil da concentração ao longo do tempo, capacidade de adsorção e o percentual de remoção do corante foram avaliados para tal fim.

5.2.1. Estudo da Carga do adsorvente – Lignina

As Figuras 12A e 12B apresentam o perfil de concentração do corante nos ensaios da variação da concentração inicial do corante usando diferentes massas de adsorvente.

Figura 12 – Cinética de adsorção do corante reativo azul turquesa usando a lignina como adsorvente a diferentes concentrações iniciais de corante e quantidade de adsorvente, com o processo conduzido a 25°C e a solução de corante a pH 7,0. (A) 25 mg/L; (B) 50 mg/L. Proporção de adsorventes: (■) 4,0 mg/mL; (●) 8,0 mg/mL; (▲) 12 mg/L.

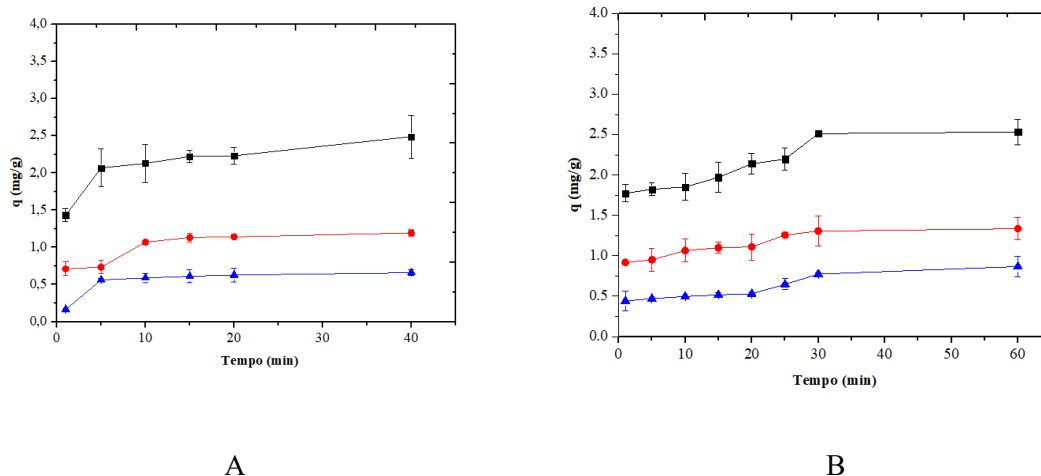


Dos perfis analisados com diferentes concentrações de corante no estudo,

observou-se um melhor desempenho no ensaio usando a menor concentração de corante (25 mg/L). Nos ensaios usando a concentração inicial de corante de 50 mg/L, em todas as quantidades de adsorvente avaliadas, que a concentração não variou significativamente com o tempo, ou seja, observou-se que o aumento da concentração resultou em uma diminuição da adsorção do processo.

Também, determinou-se a quantidade adsorvida de corante por massa de adsorvente ao longo do tempo e os resultados estão apresentados na Figura 13A e 13B para os ensaios usando 25 mg/L e 50 mg/L de corante, respectivamente. A quantidade adsorvida (q) foi maior usando a menor quantidade de adsorvente utilizada (4,0 mg/mL), provavelmente uma maior quantidade de sólido acarreta em problemas difusionais diminuindo a quantidade de moléculas adsorvidas (Figs. 13A e 13B). A quantidade adsorvida foi baixa (os maiores valores obtidos foram 2,5 mg/g), comparados com o processo de adsorção utilizando, por exemplo, o bagaço de caju (SILVA *et al.*, 2015), indicando que a lignina não apresentou-se com um bom adsorvente nas condições avaliadas.

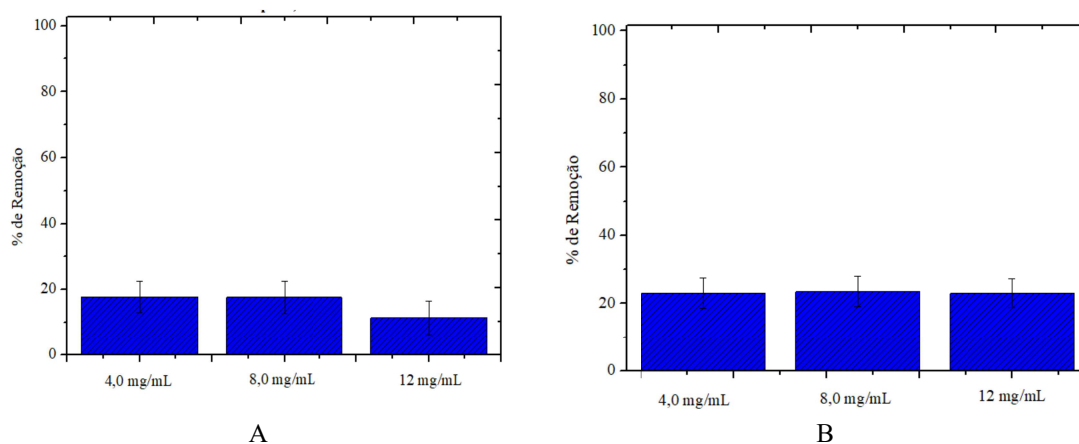
Figura 13 – Quantidade adsorvida do corante azul turquesa por massa de lignina nos processos usando diferentes concentrações iniciais de corante e de adsorvente. (A) 25 mg/L; (B) 50 mg/L. Proporção de adsorventes: (■) 4,0 mg/mL; (●) 8,0 mg/mL; (▲) 12 mg/L.



A baixa capacidade de adsorção da lignina nas condições avaliadas pode também ser verificada pelas percentagens de remoção de corante apresentados nas Figuras 14A e 14B, nas concentrações iniciais de corante de 25 mg/L e 50 mg/L, respectivamente.

O melhor resultado de eficiência de remoção obtido nos ensaios foi em média 40% com concentração inicial de 25 mg/L. Para a concentração inicial de 50 mg/L a remoção do corante não foi eficiente comparado com a concentração anterior, resultando numa remoção de 20% a 30%, justificando que com o aumento da concentração, utilizando a mesma quantidade de adsorvente, a eficiência na remoção também é comprometida. Nos ensaios usando 25 mg/L de corante, não observou-se diferença significativa na porcentagem de corante removido variando a quantidade de adsorvente. No entanto, nota-se que a massa do adsorvente foi um fator mais relevante no processo de adsorção usando 50 mg/L de corante, o aumento da massa resultou em maior remoção, sendo obtidas usando 8 e 12 mg/mL de lignina, não havendo diferença significativa entre os valores obtidos nestas quantidades avaliadas, porém diminuiu a quantidade de adsorvida por massa de adsorvente. Esse fato também é constatado por outros autores (Li *et al.*, 2010; Silva *et al.*, 2015).

Figura 14 – Percentual de remoção do corante azul turquesa, usando a lignina como adsorvente a diferentes concentrações iniciais de corante e proporção de adsorvente no processo conduzido em pH 7,0 a 25 °C: (A) 25 mg/L; (B) 50 mg/L. Proporção de adsorventes: (■) 4,0 mg/mL; (●) 8,0 mg/mL; (▲) 12 mg/L.



A fim de obter uma maior eficiência de remoção, avaliou-se a influência do potencial hidrogeniônico – pH na faixa ácida, pH 2,0.

5.2.2. Influência do pH no processo de adsorção usando lignina como adsorvente

O pH afeta a adsorção na medida em que determina o grau de distribuição das espécies químicas, através das mudanças nas cargas superficiais, tanto do adsorvente quando do adsorvato, fazendo com que assim as interações provocadas no sistema interfiram no processo (PURKAIT, NANDI, 2009).

Então, realizou-se os ensaios de adsorção com o pH da solução ajustado para 2,0 e os resultados estão apresentados nas Figuras 15 e 16. Analisando o perfil de concentração, observa-se uma maior diminuição da concentração de corante na solução com a diminuição do pH (comparando as Figs. 12 e 15), porém os resultados ainda não são satisfatórios.

A capacidade de adsorção aumenta com a diminuição do pH, assim como também mostrado resultados positivos na porcentagem de remoção (Fig. 17). Em pH 2,0 existe uma forte atração eletrostática favorecendo ao processo de adsorção. Já com o aumento significativo do pH do meio, a capacidade de adsorção é desfavorável e pode ser atribuída ao aumento de repulsão entre os grupos funcionais orgânicos carregados negativamente existentes na solução.

Figura 15 – Cinética de adsorção do corante reativo azul turquesa, com concentrações iniciais diferentes de corante e pH da solução inicial de 2,0, usando a lignina como adsorvente no processo conduzido a 25 °C. (A) 25 mg/L; (B) 50 mg/L. Proporções de adsorvente: (■) 4,0 mg/mL; (●) 8,0 mg/mL; (▲) 12 mg/mL.

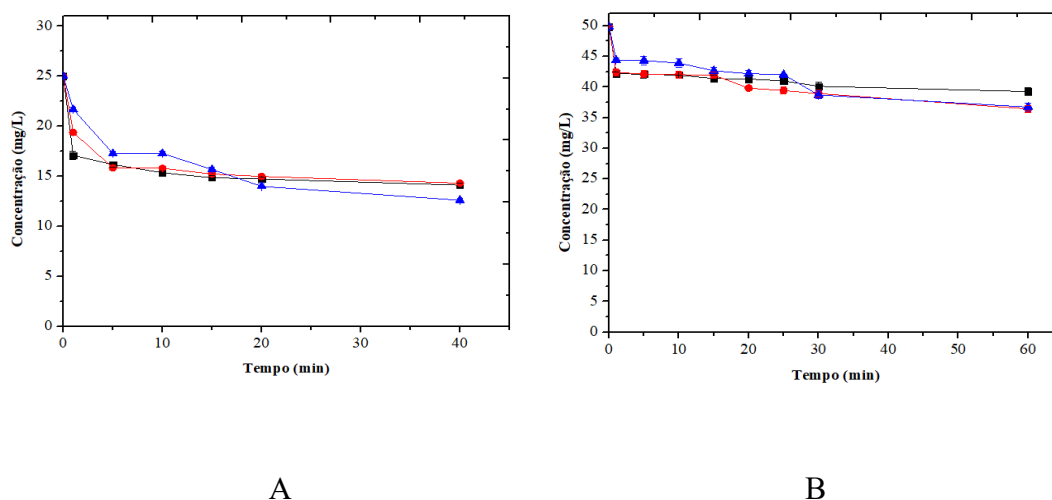
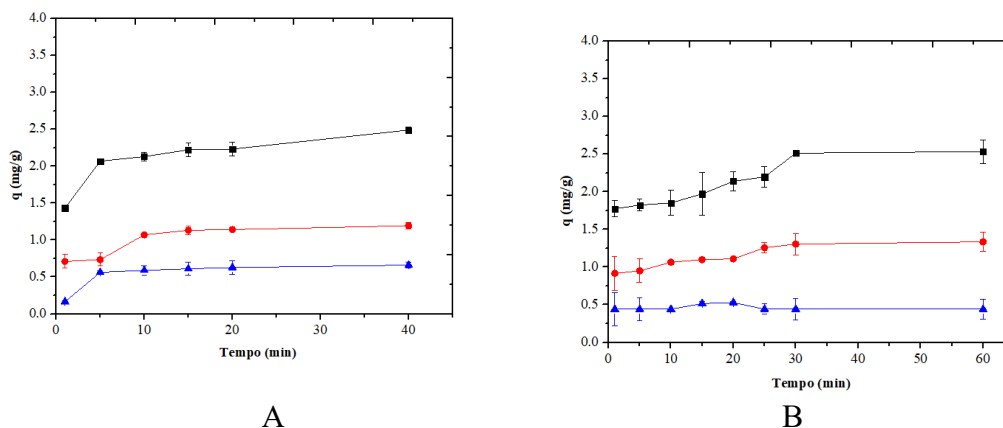
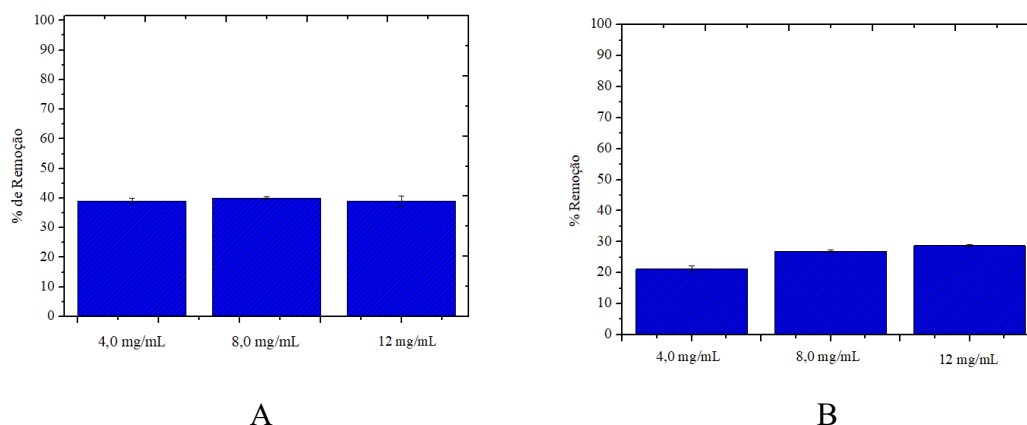


Figura 16 - Quantidade adsorvida do corante azul turquesa por massa de lignina nos processos usando diferentes concentrações iniciais de corante e de adsorvente. (A) 25 mg/L; (B) 50 mg/L. Proporção de adsorventes: (■) 4,0 mg/mL; (●) 8,0 mg/mL; (▲) 12 mg/mL.



As Figuras 17A e 17B apresentam a porcentagem de remoção do corante a diferentes pH, com concentrações iniciais de corante de 25 mg/L e 50 mg/L, observando que não há uma diferença significativa na porcentagem de remoção do corante quando variou-se a quantidade de adsorvente utilizada.

Figura 17 - Percentual de remoção do corante reativo azul turquesa, usando a lignina como adsorvente a diferentes concentrações e proporção de adsorvente: (A) 25 mg/L; (B) 50 mg/L.



A influência do pH na adsorção do corante azul turquesa, conforme mostrado na Fig 17, existe um indicativo que o equilíbrio entre as espécies iônicas e as interações no sistema estudado são diretamente afetados pela variação do pH do meio. O pH ótimo analisado na adsorção do corante foi em meio ácido, com a maior capacidade de

adsorção nessa faixa, sugerindo portanto que o principal mecanismo envolvido seja interação eletrostática.

Como citado no tópico de caracterização dos adsorventes, a lignina apresenta um potencial negativo (- 14,4 mV), valor devido à abundância de grupos hidroxilas. Com isso, a adsorção do corante azul turquesa QG são maiores em meios ácidos, pois como é um corante reativo, quando dissociado em meio aquoso forma íons carregados negativamente. Então, em meio ácido não ocorre uma competição entre os íons do corante e os íons H_3O^+ , ao contrário do que ocorre em meio básico, em que ocorre uma competição entre os íons do corante e o íons OH^- da solução durante o processo adsorativo. Outro fato a ser reportado, é que em pHs mais básicos observou-se um desprendimento da cor da lignina para a solução, devido a solubilidade deste composto (SERPA et al., 2020), interferindo no processo adsorativo e também no método analítico.

Outros estudos também relataram uma melhor eficiência em pH ácido. Du et al. (2021) avaliaram o comportamento de adsorção do corante amaranth em biocarbono magnético de quitosana – MCB em uma ampla faixa de pH (1-9), e estes autores observaram que a capacidade de adsorção de amaranth foi maior quando o processo foi conduzido em pH 3,0 e, em seguida, a taxa de remoção de amaranth diminuiu gradualmente até que o valor de pH fosse 9,0.

Dessa forma, baseados nos resultados obtidos, mostrou-se que os melhores resultados a serem trabalhados estarão em meio ácido, uma vez que este apresentou percentuais de remoção maiores para os estudos realizados. Como a lignina apresentou baixa eficiência no processo de adsorção do corante e também ocorreu problemas devido ao desprendimento da cor, avaliou-se o compósito Lig-NPMs.

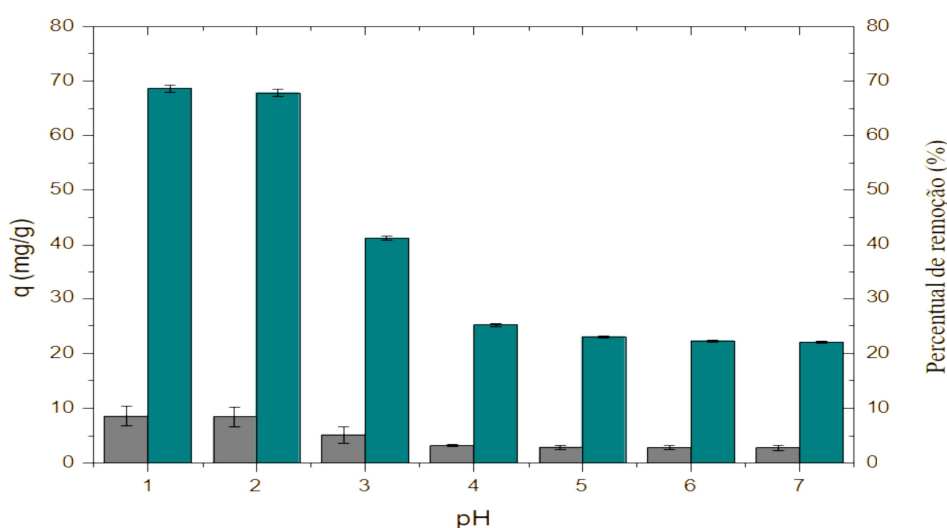
5.3. Estudo da adsorção do corante azul turquesa usando o compósito lignina nanopartículas magnéticas (Lig-NPM) como adsorvente.

Conforme Serpa *et al.* (2021), a combinação de nanopartículas magnéticas com polímeros naturais pode contribuir para muitas aplicações, inclusive para os processos de adsorção. Uma das vantagens apresentadas na magnetização, deve-se ao fato que o campo magnético facilita a separação rápida das partículas devido às suas propriedades. Então, ensaios de adsorção utilizando o compósito nanopartículas magnéticas (Lig-NPM) como adsorvente foram realizados variando-se diferentes parâmetros.

5.3.1. Estudo da influência do pH no processo de adsorção

O pH do meio de adsorção pode afetar muito a carga superficial do adsorvente e a ionização do adsorbato (Aichour et al., 2022). Então, a influência do pH da solução (1 a 7 do corante azul turquesa GQ no processo de adsorção usando Lig-NPMs foi também avaliado e os dados de remoção, usando uma concentração inicial de corante de 100 mg/L, são apresentados na Figura 18. A porcentagem de remoção desse corante aumenta na medida que o pH da solução diminui para pH 2,0, atingindo uma remoção máxima de 68%, então diminui com o aumento do pH. Esse fato pode ser explicado pela competição entre a carga superficial do adsorvente e da solução química como dois fatores importantes, corante azul turquesa GQ é um corante aniônico, em $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pz}}$, a superfície adsorvente é carregada por grupos funcionais negativos, causando troca de ânions entre moléculas de corante e íons hidroxila da solução. A competição entre corantes aniônicos e hidroxilas livre da solução básica reduz a adsorção de corante. O comportamento do adsorvente Lig-NPMs é semelhante com comportamento observado nos ensaios usando Lig como adsorvente. Esses resultados também foram confirmados com outros dados relatados para o processo de adsorção de corante azul turquesa GQ por Silva e colaboradores (2015) e Schimmel (2008), que avaliaram o bagaço de caju e o carbono ativado como adsorventes, respectivamente.

Figura 18 - Capacidade de adsorção e Percentual de remoção do corante reativo azul turquesa, utilizando diversas faixas de pH.



5.3.2. Estudo da influência da carga do adsorvente e da concentração inicial do corante

Nesta etapa do estudo, realizou-se estudos da cinética de adsorção variando a carga do adsorvente Lig-NPMs em diferentes concentrações iniciais de corante, com o intuito de se determinar o tempo de equilíbrio entre as fases heterogêneas, sólida e líquida, presentes no processo de adsorção, bem como a capacidade de adsorção deste adsorvente. Nesta etapa, também diferentes modelos matemáticos foram avaliados para explicar o comportamento do processo cinético.

Os estudos cinéticos realizados com as concentrações iniciais de corante azul turquesa em 25 mg/L, 50 mg/L e 100 mg/L, com o processo de adsorção conduzido a 25 °C e diferentes concentrações de, estão apresentados nas Figuras 19, 20 e 21 respectivamente.

Figura 19 - (A) Cinética de adsorção e (B) Capacidade de adsorção do corante reativo azul turquesa, com concentração inicial de 25 mg/L, no processo a 25 °C e pH 2,0, usando Lig-NPM como adsorvente em várias proporções de adsorvente. Proporções de adsorvente: (■) 4,0 mg/mL; (●) 8,0 mg/mL; (▲) 12 mg/mL.

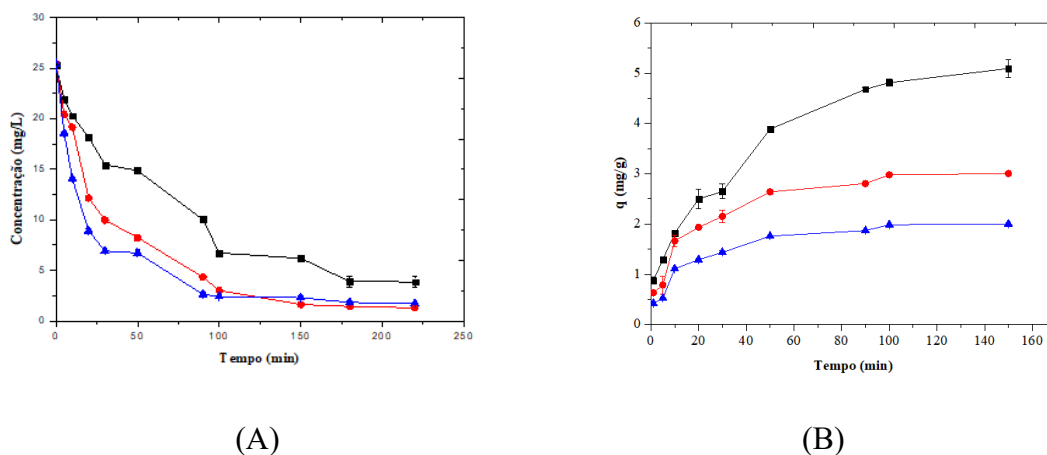


Figura 20 - (A) Cinética de adsorção e B) Capacidade de adsorção do corante azul turquesa, com concentração inicial de 50 mg/L, no processo a 25 °C e pH 2,0, usando Lig-NPM como adsorvente em várias proporções de adsorvente. Proporções de adsorvente: (■) 4,0 mg/mL; (●) 8,0 mg/mL; (▲) 12 mg/mL

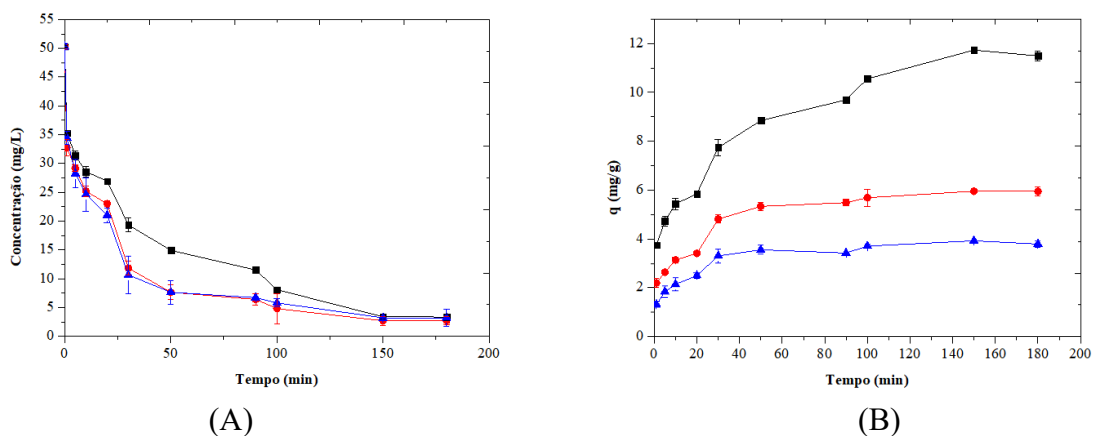
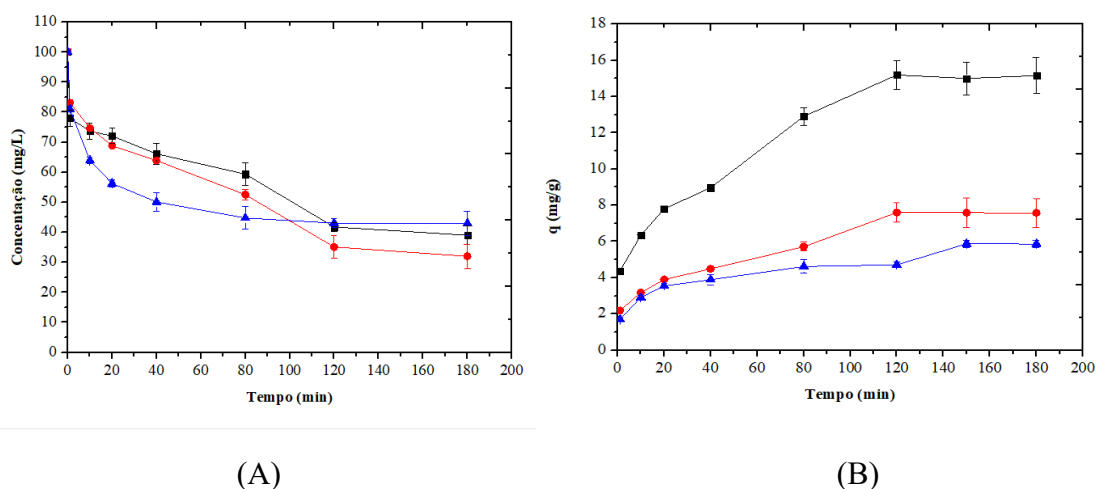


Figura 21 - (A) Cinética de adsorção e (B) Capacidade de adsorção do corante reativo azul turquesa, com concentração inicial de 100 mg/L, no processo a 25 °C e pH 2,0, usando Lig-NPM como adsorvente em várias proporções de adsorvente. Proporções de adsorvente: (■) 4,0 mg/mL; (●) 8,0 mg/mL; (▲) 12 mg/mL



As cinéticas de adsorção demonstram que o tempo de equilíbrio nestas condições de estudo é de aproximadamente 120 minutos. Ao observar as Figuras 18, 19 e 20, nota-se uma remoção mais eficiente e rápida nas fases iniciais do processo e ao longo do tempo ela vai diminuindo até o estado de equilíbrio. Essa rápida adsorção nos minutos iniciais deve-se à disponibilidade dos sítios ativos existentes na superfície do composto Lig-NPMs, e com a ocupação gradativa desses, o processo começa a tornar-se constante.

Também, comparando com os resultados obtidos usando a Lig como adsorvente, observa-se uma maior eficiência do adsorvente Lig-NPMs.

Para realizar um estudo mais aprofundado e detalhado da cinética de adsorção na perspectiva do adsorvato e adsorvente, verificou-se qual o modelo cinético, de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem, se ajusta melhor aos dados experimentais, sendo estes modelos descritos nas Equações 01 e 03, respectivamente, e os parâmetros cinéticos estão apresentados na Tabela 03.

Analisando os dados experimentais dos modelos cinéticos citados (Tabela 03), sugerem que o mecanismo cinético majoritário é o de pseudo-segunda ordem com melhores coeficientes de correlação linear ($R^2 > 0,90$) comparado com os coeficientes obtidos para o modelo de pseudo-primeira ordem, em todas as condições avaliadas. Esse resultado sugere que a resistência na camada limite foi o passo determinante da taxa de adsorção (EL MAGUANA *et al.*, 2020) do corante reativo azul turquesa QG em Lig-NPMs.

Tabela 03 – Parâmetros cinéticos de adsorção do corante reativo azul turquesa usando Lig-NPM com adsorvente a 25 °C e pH 2,0.

Concentração Inicial de corante		25 mg/L		50 mg/L		100 mg/L	
Lig-NPM (mg/mL)	Modelo	Parâmetro	R ²	Parâmetro	R ²	Parâmetro	R ²
4,0 mg/mL	1ª Ordem	$K_1 = 0,008576$	0,96	$K_1 = 0,01427$	0,92	$K_1 = 0,004611$	0,89
	2ª Ordem	$K_2 = 0,001044$	0,95	$K_2 = 0,00155$	0,95	$K_2 = 0,000082$	0,90
8,0 mg/mL	1ª Ordem	$K_1 = 0,014127$	0,95	$K_1 = 0,01551$	0,89	$K_1 = 0,00596$	0,94
	2ª Ordem	$K_2 = 0,00036$	0,99	$K_2 = 0,002045$	0,96	$K_2 = 0,00011$	0,95
12 mg/mL	1ª Ordem	$K_1 = 0,011611$	0,91	$K_1 = 0,01417$	0,84	$K_1 = 0,00664$	0,87
	2ª Ordem	$K_2 = 0,00258$	0,93	$K_2 = 0,00148$	0,94	$K_2 = 0,00015$	0,92

Fonte: Autor (2022)

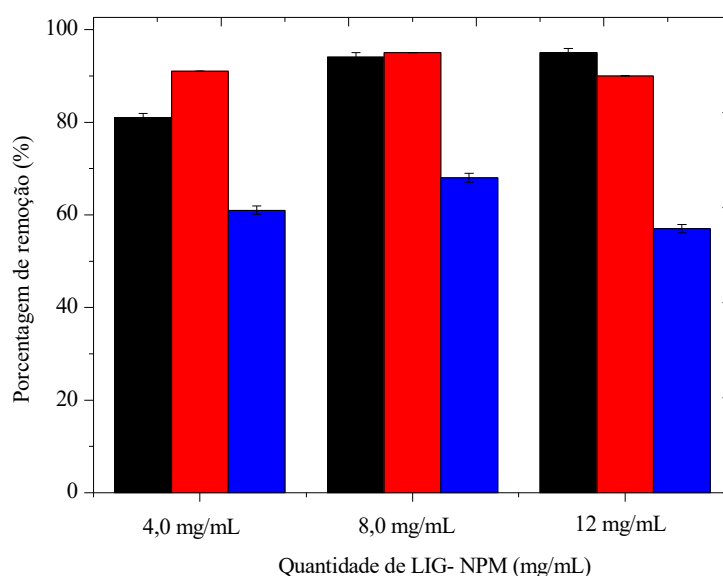
As constantes de velocidades (k_2) foram $0,001044 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$, $0,00036 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$, $0,00258 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$, para as concentrações iniciais de 25 mg/L, $0,00155 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$, $0,002045 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$, $0,00148 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para concentração de 50 mg/L e $8,157 \times 10^{-5} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$, $0,00011 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$, $0,00015 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para concentração de 100 mg/L, quando variou-se a proporção de adsorvente de 4 mg/mL, 8 mg/mL e 12 mg/mL, respectivamente.

O efeito da concentração inicial de corante (25-100 mg/L) na remoção deste por processo de adsorção, ver resultados apresentados na Figura 21, demonstra que alta porcentagem de remoção são obtidas nas concentrações mais baixas (25 e 50 mg/L), devido a quantidade de poros disponíveis na superfície do adsorvente Lig-NPMs. No entanto, aumentando a concentração inicial do corante levou à diminuição da porcentagem de remoção porque os sítios de adsorção foram todos ocupados por moléculas deste composto.

Analisando a influência da carga de adsorvente, observa-se que os melhores resultados, de forma geral (considerando todas as concentrações iniciais de corantes avaliadas), foram obtidos usando 8 mg/L de Lig-NPMs, porém, analisando a capacidade de adsorção por quantidade de adsorvente, os melhores resultados foram obtidos usando 4 mg/mL de Lig-NPMs.

A Figura 22 apresenta o percentual de remoção (%) do corante azul turquesa nas diferentes condições avaliadas, sendo os resultados apresentados no tempo que alcançou-se o equilíbrio.

Figura 22 - Percentual de remoção do corante reativo azul turquesa, usando a Lig-NPM como adsorvente em proporções de 4,0 mg/mL; 8,0 mg/mL e 12 mg/mL, em pH 2,0 e em concentrações iniciais de corante de: (■) 25 mg/L; (■) 50 mg/L e (■) 100 mg/L.



O efeito da concentração inicial do corante azul turquesa reativo nas concentrações de 25 mg/L, 50 mg/L e 100 mg/L em sua capacidade de adsorção da Lig-

NPMs foi investigado em condições de equilíbrio. A Figura 22 mostra o comportamento do percentual de remoção utilizando o adsorvente em condições pré-estabelecida, como pH 2,0 e temperatura de 25 °C, o perfil do gráfico mostra que houve um aumento na remoção da concentração do corante à medida que aumentou a carga do adsorvente, fato observado na concentração de 25 mg/L do corante, para as demais concentrações, houve uma estabilização na remoção corante, tendo seu melhor desempenho para a concentração de 8,0 mg/L de adsorvente. Pode-se propor que existe uma gradiente de massa entre a solução e o adsorvente, favorecendo o processo de adsorção e remoção do corante, ocorrendo portanto uma transferência de moléculas do corante para a área superficial da partícula. Fica evidente que o aumento da eficiência de remoção não está ligado diretamente ou linearmente ao aumento da concentração do adsorvente, podendo ter variações ao longo dos ensaios e consequentemente no percentual de remoção, portanto pode-se atribuir esse comportamento ao aumento ou diminuição das áreas superficiais do adsorvente, como também a atuação das interações dos grupos funcionais presentes na partícula.

Barcellos *et al* (2009) utilizando cinzas de casca de arroz como adsorvente no tratamento de soluções de corantes reativos, obtiveram uma eficiência máxima do adsorvente de 96% em um tempo de 96 h. Apesar da eficiência deste experimento ter sido inferior comparada à apresentada pelos autores acima citados, verifica-se que o tempo necessário para o equilíbrio de adsorção neste experimento foi muito menor.

Então, como os melhores resultados foram obtidos usando uma quantidade de Lig-NPMs em 8,0 mg/mL, esta quantidade foi selecionada para continuar os estudos.

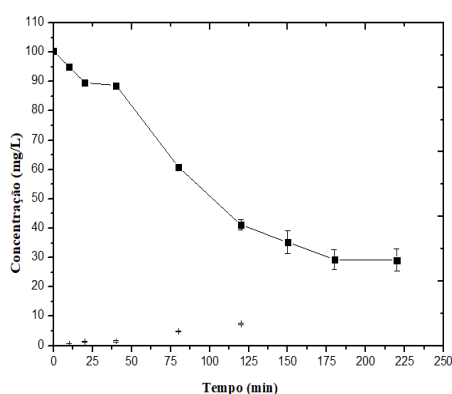
5.3.3. Efeito da temperatura no processo de adsorção usando Lig-NPM como adsorvente

A temperatura é outro parâmetro físico-químico importante que influencia a capacidade de adsorção de adsorventes (Silva *et al.*, 2015; Khalil *et al.*, 2022). O processo endotérmico está envolvido quando a extensão da adsorção aumenta com aumento de temperatura, enquanto o processo exotérmico aponta para a capacidade de adsorção diminui com o aumento da temperatura. Na Figura 23 observa-se que o aumento da temperatura não reduz de forma significativa a concentração da solução do corante azul turquesa durante e no final do processo de adsorção.

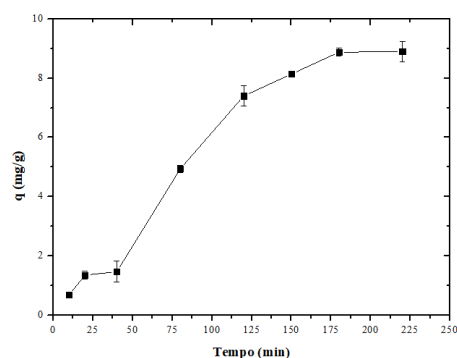
Ao aumentar a temperatura de 25 °C (Figura 21) para 45 °C (Figura 23A), a

adsorção do corante reativo azul turquesa não aumentou significativamente, apenas observa-se um aumento significativo quando aumenta-se a temperatura para 65 °C (Figura 23C), que provavelmente aumentou a mobilidade das substâncias, portanto, o fluxo de corante ao adsorvente LIG-NPM. Estudos realizados por Silva *et al.* (2015), mostraram resultados mais satisfatórios em temperaturas maiores, utilizando com bagaço de caju como material adsorvedor, os quais reportaram altos níveis de remoção (superiores a 90%) a temperatura de 60 °C.

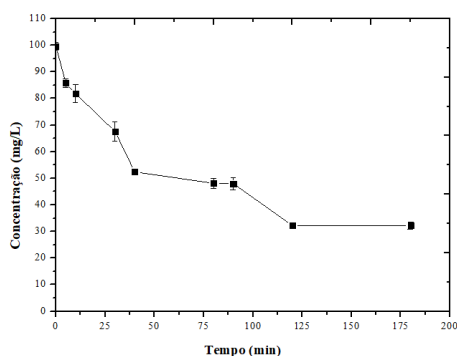
Figura 23 - (A1, B1, C1 e D1) Cinética de adsorção e (A2, B2, C2 e D2) Capacidade de adsorção do corante reativo azul turquesa, com concentração inicial de 100 mg/L, usando a lignina como adsorvente, em diferentes temperaturas. (A) 45 °C, (B) 55 °C e (C) 65 °C.



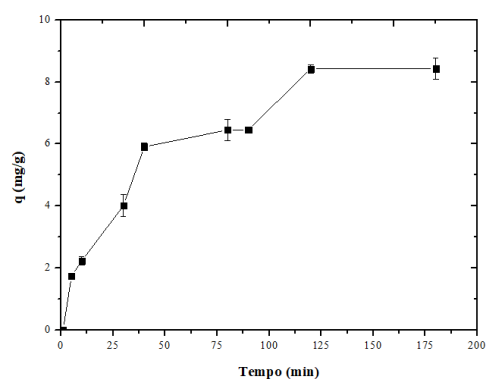
A1



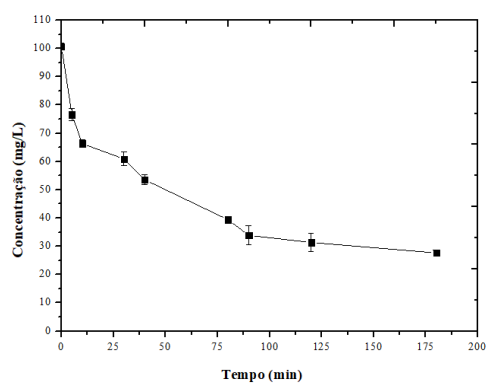
A2



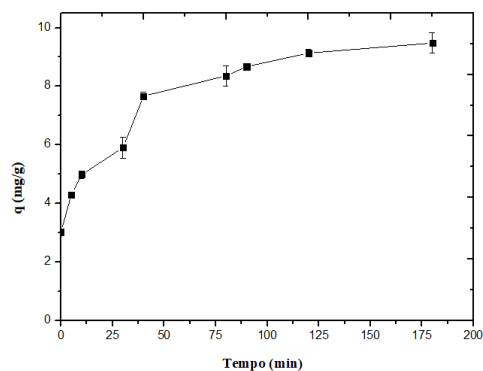
B1



B2



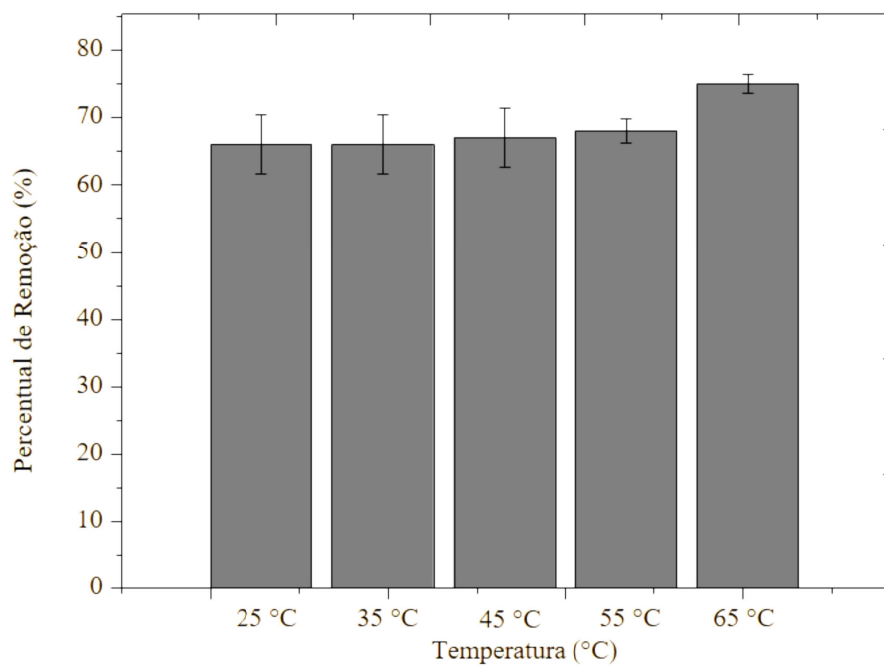
C1



C2

Também, para uma melhor visualização, traçou-se o perfil de remoção de corantes variando a temperatura e os dados estão apresentados na Figura 24, e observou-se que a porcentagem de remoção não variou na faixa de temperatura de 25 °C a 55 °C e ocorreu um leve aumento, de 9,3%, quando o processo ocorreu a 65 °C.

Figura 24 - Influência da temperatura na porcentagem de remoção do corante reativo azul turquesa, usando a Lig-NPM como adsorvente em proporção de 4,0 mg/mL; 8,0 mg/mL e 12 mg/mL.



O aumento da temperatura proporciona um aumento da energia cinética do sistema e consequentemente no movimento das moléculas envolvidas e na difusão intrapartícula conforme (JIMENEZ *et al.* 2004). Observa-se que para uma mesma concentração ocorreu o aumento da quantidade adsorvida em função do aumento da temperatura, que acelera a taxa de difusão das moléculas da superfície do corante para os sítios ativos do adsorvente, favorecendo, portanto, o processo de adsorção. Outro fator importante ocasionado pelo aumento da temperatura é a capacidade de desobstrução dos poros nas áreas internas do adsorvente, proporcionando assim uma maior eficiência ao processo estudado. No entanto, esse efeito não foi visualizado na faixa estudada, indicando que a 25 °C os resultados de adsorção já obtém um patamar de constância, sendo escolhida para a realização dos estudos de reuso e tratamento do efluente real.

Como não foi possível observar um perfil de máxima capacidade de adsorção, não foi possível concluir que a reação é endotérmica ou exotérmica.

5.4. Estudo das Isotermas de adsorção usando Lig-NPM como adsorvente

Quando as moléculas do corante em solução entram em contato com o adsorvente e o sistema descrito atinge o estado de equilíbrio, pode-se afirmar que existe uma igualdade nas velocidades das reações das moléculas ou íons adsorvidos na área superficial do adsorvente. Esse estado de equilíbrio no processo de adsorção pode ser expresso por um ou mais modelos isotérmicos. Os modelos isotérmicos tem por objetivo descrever as interações que ocorrem entre as interfaces do adsorvente/adsorvato, com isso busca-se entender os melhores mecanismos envolvidos no uso do adsorvente, assim como também determinar outros parâmetros com sua capacidade máxima de adsorção estabelecendo condições pré-determinadas.

A isoterma de adsorção do corante reativo azul turquesa foi obtida pelo gráfico da concentração de equilíbrio (C_e , mg/L) em função da quantidade adsorvida (mg/g) do corante nas temperaturas de 25 °C, 45 °C, 55 °C e 65 °C, com as concentrações iniciais de corante variando de 0,01 mg/L a 1000 mg/L, e a quantidade de adsorvente foi estabelecidas conforme melhor percentual de remoção do corante sendo essa a de 8 mg/mL. Dois modelos isotérmicos foram utilizados no presente estudo para avaliar os parâmetros de adsorção e os resultados estão apresentados na Figura 25 e Tabela 04

Figura 25 - Isotermas de adsorção do corante azul reativo no compósito Lig-NPM usando 8 mg/mL de adsorvente nas temperaturas: (A) 25 °C; (B) 45 °C; (C) 55 °C e (D) 65 °C. (—) Isoterma de Langmuir. (—) Isoterma de Freundlich.

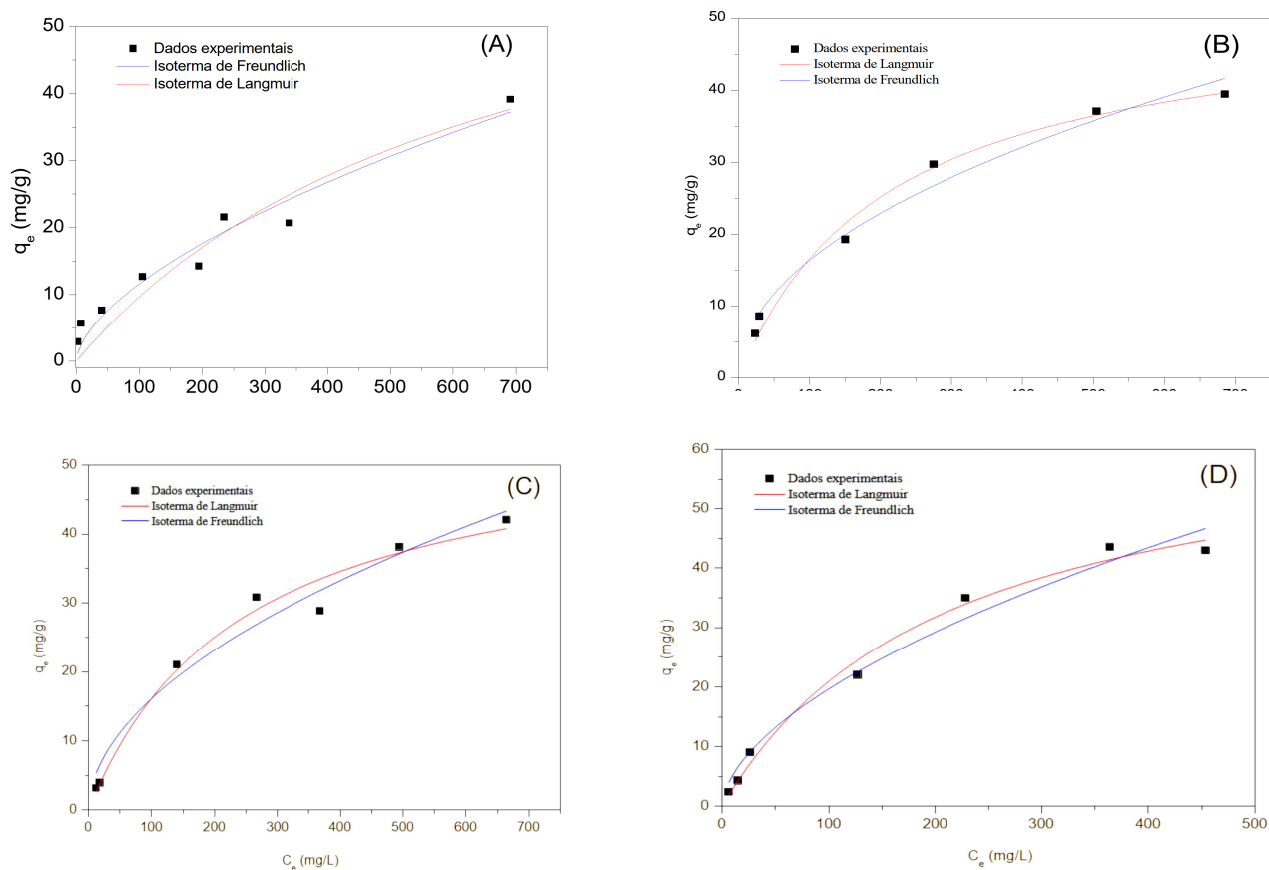


Tabela 04 - Dados das isotermas de Langmuir e Freundlich para a adsorção do corante azul reativo no compósito lignina-magnetita usando 8 mg/mL de adsorvente.

TEMP.	ISOTERMA DE LANGMUIR				ISOTERMA DE FREUNDLICH			
	PARÂMETROS		AJUSTE		PARÂMETROS		AJUSTE	
	$q_{\max}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	χ^2	N	K_F (g/mg)	R^2	χ^2
25 °C	72,829 ± 15,162	0,0015 ± 0,0008	0,9487	12,5619	1,658 ± 0,214	0,722 ± 0,332	0,9436	7,6312
45 °C	51,912 ± 3,811	0,0047 ± 0,0007	0,9852	3,0273	2,067 ± 0,207	1,769 ± 0,514	0,9761	4,8670
55 °C	55,957 ± 6,400	0,0040 ± 0,0012	0,9766	5,6041	1,909 ± 0,251	1,441 ± 0,594	0,9654	8,3177
65 °C	66,004 ± 6,405	0,0046 ± 0,0011	0,9886	3,6901	1,745 ± 0,194	1,404 ± 0,507	0,9758	7,8258

Fonte: Autor (2022)

Os valores de R^2 para o modelo de isoterma de Langmuir e Freundlich para adsorção do corante reativo azul turquesa no adsorvente Lig-NPMs em diferentes temperaturas foram encontrados na faixa de 0,9487-0,9889 e 0,9436-0,9758, respectivamente, indicando que a adsorção de corante reativo azul turquesa em Lig-NPMs pode ser melhor explicado pelo modelo de isoterma de Langmuir, e, também este modelo apresentou o menor valor de qui-quadrado (χ^2).

O modelo de Langmuir prevê que o corante estudado pode ser adsorvido na forma de uma monocamada na superfície do adsorvente Lig-NPMs. Por outro lado, de acordo com o modelo de isoterma de Freundlich, o corante pode ser adsorvido na forma de multicamadas e adsorção heterogênea nos Lig-NPMs. Então, a adsorção do corante reativo azul turquesa é governada principalmente pelo processo de adsorção química e segue a montagem de monocamada do corante na superfície do compósito Lig-NPMs.

Com base na análise dos resultados, pode ter ocorrido uma combinação de mecanismos de adsorção do corante reativo azul turquesa na superfície do compósito Lig-NPMs, envolvendo troca iônica ou ligações covalentes, como, por exemplo, ligações entre o grupo amino do corante e o grupo carboxílico da lignina; interação eletrostática que é favorecida em pH ácido e pontes de hidrogênio entre hidroxila e grupos amino protonados.

Para uma adsorção favorável, o valor de n (constante de Freundlich) deve

apresentar valores entre 1 e 10, quanto menor o valor de $1/n$, outra constante a ser analisada, mais fortes são as ocorrências entre o adsorvato e o adsorvente. No presente estudo, pode-se afirmar que a adsorção é favorável em todas as temperaturas avaliadas, com base nos valores de “n” apresentados na Tabela 2.

Apesar da diferença na porcentagem de remoção, a capacidade de adsorção máxima calculada ($q_{\text{máx}}$) a 25 °C e 65 °C foram $72,829 \pm 15,162$ mg/g e $66,004 \pm 6,405$ mg/g, respectivamente, não havendo diferença significativa, portanto, não há justificativa o gasto de energia para realizar o processo a 65 °C. Além disso, não foi verificado um perfil de capacidade máxima de adsorção e não foi possível concluir se a reação foi endotérmica ou exotérmica.

Então, a 25 °C já foram obtidos bons resultados de adsorção, não havendo diferença significativa com temperaturas mais altas, sendo escolhido para a realização dos estudos de reuso e tratamento do efluente real.

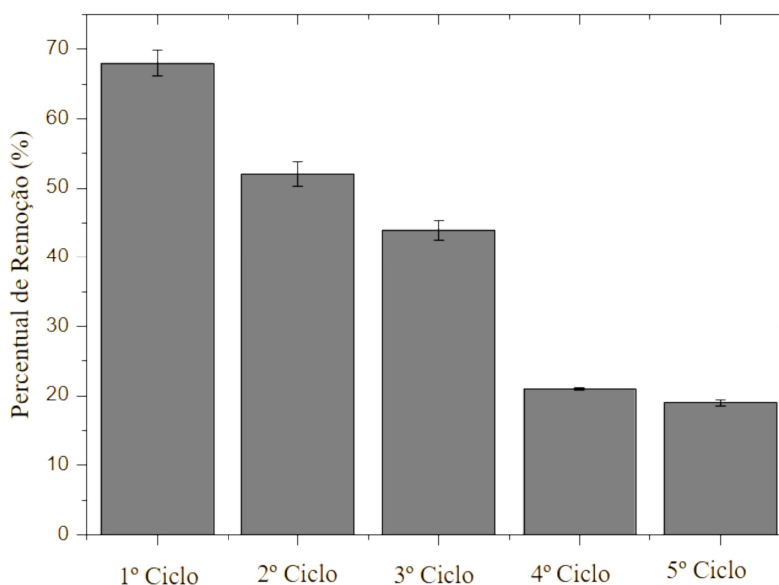
5.5. Avaliação do reuso do adsorvente Lig-NPMs

A partir dos parâmetros previamente estabelecidos iniciou-se uma sequência de ensaios visando avaliar a eficiência do adsorvente na remoção do corante azul turquesa em função dos ciclos de utilização do mesmo. A Figura 26 mostra a eficiência máxima atingida no primeiro ciclo, com porcentagem de remoção de 68% do corante reativo azul turquesa, usando a proporção de adsorvente de 8,0 mg/mL de Lig-NPM, dado reportado quando atingiu-se o estado de equilíbrio. O importante de enfatizar é que entre um ciclo e outro, o adsorvente é regenerado e é separado por ação magnética, não sendo realizado um processo de separação por centrifugação ou filtração, por exemplo, diminuindo os custos com energia e diminuindo o tempo de processo.

No 2º ciclo do processo, observou-se uma diminuição da eficiência do adsorvente, isso deve-se a menor disponibilidade de sítios para o processo eficiente de adsorção. Nos próximos ciclos também foi observado esse mesmo fenômeno, apesar do último ciclo não ter sido suficiente para saturar a capacidade de adsorção, observou-se uma estabilização, com valores de porcentagem de remoção próximo a 20% (Figura 26). Então, escolheu-se três ciclos para ser utilizado o adsorvente Lig-NPM, pois ele manteve aproximadamente 77,9% de sua capacidade inicial. Salienta-se que Lig-NPM não passou por nenhum processo de regeneração ou lavagem entre um ciclo e outro. Esse fato pode ser explicado devido ocorrer mais uma quimissorção durante a adsorção

de moléculas de corante, pela característica dos grupos funcionais do adsorvente e do corante, havendo menos grupos funcionais disponíveis para os próximos reusos.

Figura 26 - Percentual de remoção do corante reativo azul turquesa por vários ciclos usando Lig-NPM como adsorvente na proporção de 8,0 mg/mL.



Jarrah *et al.* (2017) relataram a reutilização de carbono ativado, fabricado a partir de óleo combustível residual, na adsorção do corante rodamina 6G observaram que o carbono ativado manteve 66% da sua capacidade de adsorção após 2 ciclos. Porém, o adsorvente avaliado por estes autores passou por um processo de lavagem e regeneração para remoção do corante adsorvido.

Khalil *et al.* (2022) avaliaram a síntese do adsorvente nanocompósito baseado em estrutura metal-orgânica (MOF) com cobalto Co-MOF em nanotubos de carbono funcionalizados (CNTs), nomeado de Co-MOF@CNT. Durante a avaliação do reuso desse adsorvente (Co-MOF@CNT), os autores lavaram repetidamente o adsorvente com dimetilformamida e água destilada e posteriormente secaram-o a 90 °C em estufa. O adsorvente seco foi empregado para ciclos de adsorção em batelada dos corantes catiônico e aniônico, azul de metileno e laranja de metila, e o adsorvente manteve sua eficiência em 78% e 43% para os corantes azul de metileno e laranja de metila, respectivamente, por quatro ciclos. Então, comparados os resultados da literatura com

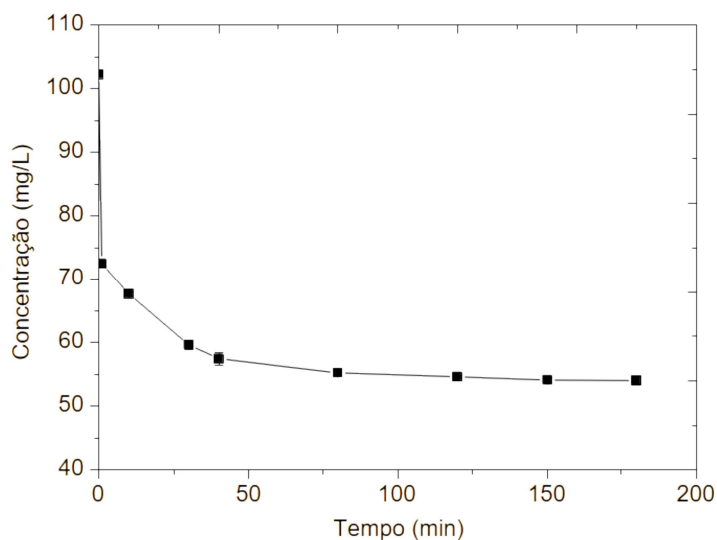
os resultados obtidos usando Lig-NPM, indica que este adsorvente exibe uma boa capacidade de adsorção, bem como boa reutilização, indicando seu potencial para uso prático como adsorvente de corantes.

5.6. Simulação com um efluente têxtil

Uma simulação com efluente de corante têxtil industrial foi realizada para investigar a eficiência do adsorvente Lig-NPM na remoção de corante de efluentes reais. O efluente bruto foi coletado na entrada de uma Estação de Tratamento de Esgoto da Companhia de Água e Esgoto do Ceará - CAGECE. O efluente tinha um pH 10 e antes do processo de adsorção este parâmetro foi ajustado o pH para 2,0 e a concentração de corante em aproximadamente 100 mg/L para uma melhor comparação com os resultados obtidos com o efluente sintético.

A Figura 27 mostra o perfil da concentração de corante presente no efluente ao longo do processo adsorptivo e verifica-se uma diminuição e com aproximadamente 85 min a concentração atinge o equilíbrio, obtendo uma remoção de 47%. Esta eficiência foi menor comparado aos resultados obtidos com efluentes sintéticos, mas ainda é satisfatório, pois o efluente contém uma carga alta de matéria orgânica (6.700 ± 12 mg/L de demanda química de oxigênio) e outras substâncias interferentes. Então, estes resultados demonstram a possibilidade da utilização da Lig-NPM como um adsorvente para o tratamento de efluentes contaminados com corantes.

Figura 27 - Percentual de remoção de corantes presente com um efluente real usando a Lig-NPM como adsorvente em proporção de 8,0 mg/mL em temperatura de 25 °C.



6. CONCLUSÃO

Os estudos demonstram que o processo de adsorção do corante sintético têxtil industrial reativo azul turquesa, utilizando o compósito sintetizado usando a lignina extraída do bagaço de caju (*Anarcadium occidentale* L) e com nanopartículas magnéticas (Lig-NPM), como adsorvente, apresenta resultado satisfatório, com porcentagem de remoção de 95% nas melhores condições usando uma concentração inicial de corante de 100 mg/L. O processo de adsorção foi influenciado pelo pH da solução do meio, concentração inicial do adsorvato, quantidade de adsorvente e temperatura. As melhores condições encontradas para o processo foram utilizando o compósito de lignina (Lig-NPM) com concentração de 8,0 mg/mL em pH 2,0 e 25 °C. Também, este adsorvente pode ser reutilizado por até três ciclos sem nenhum processo de regeneração e facilmente separado do meio por ação magnética.

Analisando os dados experimentais dos modelos cinéticos citados, sugerem que o mecanismo cinético majoritário é o de pseudo-segunda ordem indicando que o processo adsorptivo não sofre a maior resistência na camada limite. Também, foram aplicados dois modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich, sendo este primeiro, o modelo que apresentou a melhor correlação para o processo de adsorção estudado.

O compósito de lignina (Lig-NMPs) também demonstrou-se eficiente na remoção de corantes de efluentes reais, obtendo uma diminuição da cor de 47%.

Então, os resultados obtidos nesse estudo de adsorção, comparados com aos resultados disponíveis na literatura, demonstram o potencial uso do compósito Lig-NPMs como adsorvente, com boa remoção de corante. Somando-se a esse fato, tem-se do mesmo ser obtido de um resíduo da agroindústria do caju por um processo sustentável e esse adsorvente possui características que facilitam sua separação do meio diminuindo os custos com o processo de adsorção.

7. REFERÊNCIAS

- AKSU, Z.; GÖNEN, F. Binary biosorption of phenol and chromium(VI) onto immobilized activated sludge in a packed bed: Prediction of kinetic parameters and breakthrough curves. **Separation and Purification Technology**, v. 49, p. 205-216, maio 2006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1383586605003163>. Acesso em: 04. abr. 2022.
- ALVES, A. C. M. **Avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado**. 2007. 6 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2007. Disponível em: <http://repositorio.ufal.br/handle/riufal/415> . Acesso em: 15. ago. 2022.
- ASNIN, L. D.; FEDOROV, A. A.; CHEKRYSHKIR, Y. S. Thermodynamics quantities of adsorption described by Freundlich isotherm. **Russian Chemical Bulletin**, v. 49, p. 178-180, 2000. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/239225207_Thermodynamic_quantities_of_a_adsorption_described_by_Freundlich_isotherm . Acesso em: 16. jun. 2022.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA – Abiquim - Relatório de desempenho de desempenho da indústria química no Brasil, 2020 – Anual.
- ATKINS, P. W. **Físico-Química**. 6.ed. Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos, 1999. 255p.
- BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L.; BARROS, M. T. L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. **Introdução à Engenharia Ambiental**. 2.ed. Editora Prentice Hall, São Paulo, 2005. 195p.
- BRASIL, Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente. **CONAMA, Resolução nº 357/2011**. Disponível em: <https://www.gov.br/mma/pt-br> Acesso em: 11. nov.2020.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Fundação Nacional de Saúde. **Manual de Saneamento**. Ministério da Saúde. Fundação Nacional de Saúde. – 4. ed. – Brasília. Funasa, 2015. 642 p.
- BRITO, G.E.S. Síntese de Caracterização de Nanopartículas Magnéticas Deferrita de Manganês Dopads com Eu³⁺. 17o CBECIMat – **CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS**. Paraná. **Anais**. Paraná: 17o CBECIMat. 2006. P. 23-29. Disponível em: <https://www.metallum.com.br/22cbecimat/revista.pdf> . Acesso: 16. ago. 2022.
- BROWN, Theodore; LEMAY, H. Eugene; BURSTEN, Bruce E. **Química: a ciência central**. 9 ed. São Paulo: Prentice-Hall. 2005. 157p.
- CASTRO, Douglas A.; MILHOMEM, Mateus P. S.; PEREIRA, Douglas H.; LEAL, Paulo V. B. Gurupi isotherms plot (gip): uma ferramenta com interface gráfica intuitiva e gratuita como alternativa para o cálculo de parâmetros de isoterma de adsorção. **Química Nova**, v. 44, n. 8, 1028-1035, 2021. Disponível em:

<https://www.scielo.br/j/qn/a/c3tydGYy9skcsjqGHh58v3t/> . Acesso em : 29. jun. 2022.

CAVALCANTI, M. H. S.; ALVES, L. B.; DUARTE, A.; MENDES, A. A.; SILVA, J. M. S. F.; SILVEIRA, N. J. F.; ESCOTE, M. T.; VIRTUOSO, L. S. Immobilization of *Thermomyces lanuginosus* lipase via ionic adsorption on superparamagnetic iron oxide nanoparticles: facile synthesis and improved catalytic performance. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 431, p. 134128, 2022. Disponível em : <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894721057016?via%3Dihub>. Acesso em: 08. set. 2022.

CHAGAS, Morgane de Aguiar. **Tratamento de Efluente Têxtil por Processos Físico-Químico e Biológico**. 2009. 73f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal de Pernambuco. Recife. 2009. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/5020>. Acesso em 20. dez. 2021.

CHICATTO, J. A.; GONÇALVE, M. J. G.; VAZ, D. A.; TAVARES, L. B. B.; Treatment of the textile wastewater through fungi: a sustainable alternative. **Sustentabilidade em Debate**, Brasília, v. 9, n.1, p. 198-213, 2018. Disponível em: <https://periodicos.unb.br/index.php/sust/article/view/16709> . Acesso em: 16. nov. 2021.

CHUBAR, N.; CARVALHO, J. R.; NEIVA, M. J. Cork biomass as biosorbent for Cu(II), Zn (II) and Ni(II). **Colloids and surfaces Biointerfaces**, v. 230, p. 57-65, 2004.19. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2003.09.014> . Acesso em 10. jan. 2022.

CINTHIA, S. F. X.; VIEIRA, F.F.; ALVES, M. P.; SOUSA, J.T. Sousa. Use of sugarcane bagasse in the adsorption of textile dyes in aqueous solutions. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 7, e59110716974, 2021. Disponível em: <https://ojs.brazilianjournals.com.br/ojs/index.php/BRJD/article/view/5165> . Acesso em: 15. jun. 2022.

CHICATTO, J. A.; GONÇALVE, M. J. G.; VAZ, D. A.; TAVARES, L. B. B.; Treatment of the textile wastewater through fungi: a sustainable alternative. **Sustentabilidade em Debate**, Brasília, v. 9, n.1, p. 198-213, 2018. Disponível em: <https://periodicos.unb.br/index.php/sust/article/view/16709> . Acesso em: 16. nov. 2021.

CORREIA, J. A. C.; GONÇALVES, L. R. B.; ROCHA, M. V. P. Alkaline Hydrogen Peroxide Pretreatment of Cashew Apple Bagasse for Ethanol Production: Study of Parameters. **Bioresour Technol**, v 139. p. 249-256, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852413005452?via%3Dihub> Acesso em: 05. jun. 2022.

CORREIA, J. A. C.; SOUSA S.; JOUCIANE.; GONÇALVES.; BARROS, L. R.; PONTE, M. V. Different design configurations of simultaneous saccharification and fermentation to enhance ethanol production from cashew apple bagasse pretreated with alkaline hydrogen peroxide applying the biorefinery concept. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 12, p. 2767-2780, 2022. Disponível em <https://link.springer.com/article/10.1007/s13399-020-00796-w>. Acesso em: 09. ago. 2022.

Di BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. 2. ed. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005. 198p.

Douglas A. Castroa; Mateus P. S. Milhomema, Douglas H. Pereira, Paulo V. B. Lealb. GURUPI ISOTHERMS PLOT (GIP): UMA FERRAMENTA COM INTERFACE GRÁFICA INTUITIVA E GRATUITA COMO ALTERNATIVA PARA O CÁLCULO DE PARÂMETROS DE ISOTERMA DE ADSORÇÃO. **Química Nova**, Vol. 44, n. 8, 1028-1035, 2021. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/c3tydGYy9skcsjqGHh58v3t/>. Acesso em : 29. jun. 2022.

DUARTE, M. A. C. **Tratamento de água para consumo humano de reservatório eutrofizado através de pré e interoxidação, adsorção em carvão ativado e dupla filtração**. 2011. 318f. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento), Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, 2011. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-05052011-085250/pt-br.php>. Acesso em 30. jun. 2022.

ANTUNES, E. C. E. da S.; BARROS NETO, E. L.; FERREIRA, R. L. S.; MEDEIROS, M. F. D. de.; PEREIRA, J. E. S. Dye Removal Using Pineapple Pell as Natural Adsorbent. **HOLOS**, ano 34, v.. 03, p. 81 -98, 2018. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/327870904>. Acesso em 01. jul. 2022.

FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 616-645, 15 mar. 2009. Disponível em <https://www.sciencedirect.com/science/article/>. Acesso em 05. jul. 2022.

FERREIRA, R. D. C. **Aplicação de Argila Maranhense como Adsorvente para Corante Têxtil Violeta Cristal e Azul Turquesa em Sistema Aquoso**. 2014. 62f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Maranhão, Pós-Graduação em Química, 2014.

Disponível em: <https://tede.ufma.br/jspui/handle/tede/985> . Acesso em 06. jun. 2022.
FIGUEIREDO, R. S. **Estudo da adsorção de manganês em batelada e coluna de leito fixo utilizando zeólita sintética**. 2014. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Rede Temática em Engenharia de Materiais, Ouro Preto, MG, 2014. Disponível em: <https://www.repositorio.ufop.br/handle/123456789/4082> . Acesso em 08. jun. 2022.

GIMERSON, W. S. B. 250 blue dye photodegradation and H₂ Photocatalytic production using TiO₂ Nano supported on Zeolite ZSM-5. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 9, p. 67238-67248, set. 2020. Disponível em <https://ojs.brazilianjournals.com.br/ojs>. Acesso em 10. ago. 2022.

SILVA, N. C. G.; MACEDO, A. C.; PINHEIRO, D. T. P.; ROCHA, M. V. P. Phenol Biodegradation by Candida tropicalis ATCC 750 Immobilized on Cashew Apple Bagasse. **Journal of environmental Chemical Engineering**, v. 7, p. 01 - 09, 2019. Disponível em <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S221334371930199X>. Acesso em 15.

jun. 2022.

HASSEMER, M. E. N.; CAROL, L. A.; LAPOLLI, F. R. Processo UV/H₂O₂ como Pós-tratamento para Remoção de Cor e Polimento Final em Efluentes Têxteis. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 900-904, 2012. Disponível em <https://www.scielo.br/j/qn/a/F46kLS7sp8GzYJYmSjw3sFS/?lang=pt> . Acesso em 20.jun. 2022.

HASSEMER, M. E. N.; SENS, M. L. Tratamento do efluente de uma indústria têxtil. Processo físico-químico com ozônio e coagulação/floculação. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 7, n. 24, p 243 – 247. 2002. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/222240174> . Acesso em 22. jun. 2022.

INGLEZAKIS, V. J.; FYRILLAS, M. M.; PARK, J. Variable diffusivity homogeneous surface diffusion model and analysis of merits and fallacies of simplified adsorption kinetics equations. **Journal of hazardous materials**, v. 367, n. 5, p. 224-245, 2018. Disponível em :<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/> . Acesso em 24. jun. 2022.

JARRAH, N. Competitive adsorption isotherms of rhodium 6G and methylene blue on activated carbon prepared from residual fuel oil. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 4319–4326, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343717303901?via%3Dihub> . Acesso em 02. ago. 2022.

JORGE, F. A. S. **Estudo de adsorção do gossipol existente em óleo de semente de algodão**. 2006. 72f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Centro de Tecnologia, , 2006. Disponível em: <https://ppgcta.ufc.br/wp-content/uploads/2018/08/fernandojorge.pdf>. Acesso em: 05. ago. 2022.

KHALIL, M. A. Q.; SHABNAM, K.; SAMPATH, C.; HATEM, A.M. SALEH, I. M.; MOHD, Z. Y. K.; MANEA, M. S. Sustainable fabrication of Co-MOF@CNT nanocomposite for efficient adsorption and removal of organic dyes and selective sensing of Cr(VI) in the aqueous phase. **Materials Chemistry and Physics**, v. 291, p. 126748, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126748>. Acesso em 30. nov. 2022.

LADE, H. *et al.* A low-cost wheat bran medium for biodegradation of the benzidinebased carcinogenic dye trypan blue using microbial consortium. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 12, p. 3480-3505, 2015. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1660-4601/12/4/3480> . Acesso em: 21. ago. 2022.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, set. 1918. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/ja02242a004>. Acesso em: 09. set. 2022.

LIMA JÚNIOR, R. N.; ABREU, F. O. M. S. Produtos Naturais Utilizados como

Coagulantes e Floculantes para Tratamento de Águas: Uma Revisão sobre benefícios e potencialidades. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 3, p. 709-735, 2018. Disponível em: <https://rvq.sbq.org.br/>. Acesso em 10. set. 2022.

LI, Qian; YUE, Qin-Yan; SU, Yuan GAO, Bao-Yu; SUN, Hong-Jian. Equilibrium, thermodynamics and process design to minimize adsorbent amount for the adsorption of acid dyes onto cationic polymer-loaded bentonite. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, p. 489-497, 2010. Disponível em <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.01.033>. Acesso em 12. set. 2022.

MA Y-ZHI.; ZHENG D-FENG.; MO Z-YE.; DONG R-JING.; QIU X-QING. Magnetic lignin-based carbon nanoparticles and the adsorption for removal of methyloange. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 559, p. 226 – 234, 2018. Disponível em : <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0927775718311518?via%3Dihub> . Acesso em 15. set. 2022.

MACHADO, L. L. **Utilização de compósito de carvão/ Fe₂O₃ e pirita como catalisadores da peroxidação de efluentes têxteis**. 2007. 168f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007. Disponível em: https://bdtd.ibict.br/vufind/Record/UFSC_8da31a58a23759f3ba20f86b39e59a24. Acesso em 17. set. 2022.

MASHKOOR, F.; NASAR, A. Preparation characterization and adsorption studies of the chemically modified Luffa aegyptica peel as a potential adsorbent for the removal of malachite green from aqueous solution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 274, n. 327, p. 315, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167732218333087?via%3Dihub> . Acesso em 19. set. 2022.

MOREIRA, K. S.; JUNQUEIRA JÚNIOR, J. A. .; SOUSA, P. E.; MOREIRA, H.S.; BALIZA, D. P. The evolution of environmental legislation in the Brazilian historical context. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 2, e14010212087, p. 01 – 21. 2021. Disponível em: <https://rsdjournal.org/index.php/rsd/article/view/12087/11068>. Acesso em: 24. set. 2022.

MOREIRA, S. A. Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo. 2008. 133 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental)-Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008. Disponível em: <https://repositorio.ufc.br/handle/riufc/17229>. Acesso em: 04. set. 2022.

NASCIMENTO, R.F, LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2. ed. - Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020. 89p.

NASCIMENTO, R. F. **Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicações em matrizes ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2017. 71p.

NATALIA, B. A. S. **Adsorção de Fármacos a partir do Resíduo da Casca da Acácia-Negra (Acácia mearsii De Wild), moído, tratado e transformado em carvão ativado**. 2022. 106f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Pampa, 2022. Disponível em:

https://repositorio.unipampa.edu.br/bitstream/riu/7291/1/Dissertacao_Final.pdf . Acesso em: 05. out. 2022.

NAZIR, U. D. M.; SHAHWAZ, A. S. K.; MOHAMMAD, Y. K.; FARHAT, V.; SHASHANK, S. Simpler is better: A heterometallic (Mn-Na) metal organic framework (MOF) with a rare myc topology synthesized from bench chemicals for selective adsorption and separation of organic dyes. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 146, 2022, 110046. Disponível: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.110046> . Acesso em: 15. dez. 2022.

NGAH, W. S. W.; HANAFIAH, M. A. K. M. Biosorption of copper ions from dilute aqueous solutions on base treated rubber (Hevea brasiliensis) leaves powder: kinetics, isotherm, and biosorption mechanisms. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, n. 10, p. 1168-1176, 2008. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62205-6](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62205-6) . Acesso em: 10. out. 2022.

ORZECOWSKI, J.; RAMPINELLI, J.; SILVEIRA, M.; BONATT, M. F. A. Avaliação do Potencial de Descoloração e de Detoxificação de Corantes Têxteis por Lcase de Pleurotus Sajor-Caju. **Evidência Interdisciplinar**, Joaçaba v. 18, n. 1, p. 59-80, jun. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.18593/eba.v18i1.16443> . Acesso em 12. out. 2022.

ROCHA, M. V. P.; RODRIGUES, T. H. S.; MELO, V. M. M.; GONÇALVES, L. R. B.; MACEDO, G. R. Cashew apple bagasse as a source of sugars for ethanol production by Kluyveromyces marxianus CE025. **Journal Industrial Microbiology Biotechnology**, v. 38, p. 1099-1107, 2011. Disponível em <https://doi.org/10.1007/s10295-010-0889-0> . Acesso em 15. out. 2022.

SENA, D. N. **Estudo da capacidade de adsorção de metais pesados, Fe, Cu e Zn, por microparticulas de quitosana na presença de histidina**. 2017. 72 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Centro de Tecnologia, – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufc.br/handle/riufc/29101> . Acesso em: 18. out. 2022.

SERPA, J. F. ; SILVA, J. S. ; REIS, C. L. B.; MICOLI, L. ; SILVA, L. M. A. E., CANUTO, K. M. ; MACEDO, A. C, ROCHA, M. V. P. Extraction and characterization of lignins from cashew apple bagasse obtained by different treatments. **Biomass & Bioenergy**, v. 141, p. 105728, 2020. Disponível em: <https://www.proceedings.blucher.com.br/article-details> . Acesso em: 20. out. 2022.

SERPA, J.; MATIAS, G. A. B.; FECHINE, P. B. A.; COSTA, V. M.; FREIRE, R. M.; DENARDIN, J. C.; GONÇALVES, L. R. B.; MACEDO, A. C.; ROCHA, M. V. P. New Nanocomposite Made of Cashew Apple Bagasse Lignin and for Immobilizing of Lipase B From Candida Antarctica Aiming at Esterification. **Journay of chemical Tecnology and Biotechnology**, v. 96, p. 2472-2487, 2021. Disponível em:

<https://doi.org/10.1002/jctb.6770> . Acesso em: 22. out. 2022.

SANTHI, T. A.; ASHLY, L. P. A.; MANONMANI, S. A comparative study of microwave and chemically treated *Acacia nilotica* leaf as an eco friendly adsorbent for the removal of rhodamine B dye from aqueous solution. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 7, p. 494 - 503, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.11.008>. Acesso em: 01. nov. 2022.

TONETTI, A.L.; FILHO, B. CORAUCCI; NICOLAU, C. E.; BARBOSA, M.; TONON, D. Tratamento de esgoto e produção de água de reúso com emprego de filtro de areia. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.17, n.3. p. 287-294, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1413-41522012000300005> . Acesso em 05. nov. 2022.

TOSHIKI, S. K.; KANISHKA, H. S.; MASANORI, H.; MASAMICHI, Y. Facile synthesis of carbon nanotubes and cellulose nanofiber incorporated graphene aerogels for selective organic dye adsorption. **Applied Surface Science**, v. 60, p. 2 – 28, 2022. Disponível em : <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154098>. Acesso em: 07. nov. 2022.

VALCARENGHI, G. R. **Adsorção de azul de metileno de solução aquosa com utilização de pó de serragem de MDF e madeirite**. 2013. 48 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia de Produção Civil) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2013. Disponível em: <https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/8414> . Acesso em 11. nov. 2022.

VÁSQUEZ, T G P. **Avaliação da remoção de Cd e Ze de Solução aquosa por biossorção e bioflotação com *Rhodococcus opacus***. 2005. 108f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais e Metalurgia) - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica. Rio de Janeiro , 2005. Disponível em <https://www.oasisbr.ibict.br/vufind/Record/> . Acesso em 15. nov. 2022.

XIAOXIA, Y.; YUN, L.; HUITING, L.; YICHONG, C.; MINGHUA, L. Lignin-Based Magnetic Nanoparticle Adsorbent for Diclofenac Sodium Removal: Adsorption Behavior and Mechanisms. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 29, p. 3401 – 3411, 2021. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10924-021-02127-0> . Acesso em 17. nov. 2022.

YINLIANG, L.; MIAO, W.; WANG, B.; YUYING, W.; MINGGUO, M.; XUEMING, Z. Synthesis of Magnetic Lignin-Based Hollow Microspheres: A Highly Adsorptive and Reusable Adsorbent Derived from Renewable Resources. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, p. 5523 – 5532, 2016. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acssuschemeng.6b01244> . Acesso em 18. nov. 2022.

JUNG, Y. J.; KIM, J.; KANG, T.; KYUWOOK, I. .; KI, J. K.; BONGSOO, K.; JOON, W. P. Pattern formation through selective chemical transformation of self-assembled benzaldehyde monolayer by soft X-ray irradiation”. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 282, p. 241 – 247, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.120> . Acesso em 20. nov. 2022.