



Universidade de Caxias do Sul

Pró-Reitoria de Pesquisa, Inovação e Desenvolvimento Tecnológico

Coordenadoria de Pesquisa e Pós-Graduação *Stricto Sensu*

Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais

ALEXANDRA CEMIN

**EXTRAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E UTILIZAÇÃO DA LIGNINA DE
Eucalyptus grandis NA REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO**

Caxias do Sul

2019

ALEXANDRA CEMIN

**EXTRAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E UTILIZAÇÃO DA LIGNINA DE
Eucalyptus grandis NA REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO**

**Tese de Doutorado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia e Ciência dos Materiais
para obtenção do Título de Doutora em
Engenharia e Ciência dos Materiais.**

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Giovanela

Caxias do Sul

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

C394e Cemin, Alexandra

Extração, caracterização e utilização da lignina de *Eucalyptus grandis*
na remoção do corante azul de metileno / Alexandra Cemin. – 2019.

110 f. : il. ; 30 cm

Tese (Doutorado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-
Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2019.

Orientação: Marcelo Giovanela.

1. Adsorção. 2. Lignina. 3. *Eucalyptus grandis*. 4. Azul de metileno. I.
Giovanela, Marcelo, orient. II. Título.

CDU 2. ed.: 544.723

ALEXANDRA CEMIN

**EXTRAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E UTILIZAÇÃO DA LIGNINA DE
Eucalyptus grandis NA REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais para obtenção do Título de Doutora em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Aprovada em ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Paulo Cesar de Jesus – FURB

Prof^a. Dr^a. Thalita Grando Rauen – UTFPR

Prof. Dr. Matheus Poletto – UCS

Prof^a. Dr^a. Eliena Jonko Birriel – UCS

Caxias do Sul

2019

Dedico essa tese a todos que acreditam que a educação pode transformar o mundo em um lugar melhor para se viver, em especial, a meus pais Ladir Antônio Cemin (in memoriam) e Leonice Carlesso Cemin, os quais demonstraram diariamente a força do amor e a simplicidade nas palavras proferidas em consonância com a disseminação de fazer o bem sempre, com cuidados aos seres humanos, aos animais e à natureza.

AGRADECIMENTOS

São tantos a agradecer! Citarei alguns que fortemente deixaram suas marcas registradas neste tempo que estive por aqui. Primeiramente, meu grande mestre **Prof. Dr. Marcelo Giovanela**, és um exemplo de professor a ser seguido. Obrigada pela atenção e cuidado, fostes um maravilhoso orientador, sua paciência e zelo em ensinar-me os procedimentos experimentais, em corrigir cada parágrafo escrito. Sem sua ajuda, jamais teria evoluído na proporção que o foi. Além disso, és um ser humano incrível, exigente e acima de tudo, direciona os teus aprendizes para aprofundar seus conhecimentos.

Luis Rafael Bonetto, sou sua fã, obrigada pela sua inestimável ajuda, pelo seu conhecimento e disponibilidade.

Jordana Bortoluz, meu anjo protetor, obrigada pelo carinho e aprendizagens construídas, pelas muitas experimentações no laboratório e pelas conversas de incentivo.

Matheus Poletto, obrigada por dar o *start* e me auxiliar com o processo de extração da lignina.

Margarida, és uma pessoa que muito contribuiu para que eu fosse em frente, obrigada pelo apoio e luz que irradia.

Aos meus queridos professores: **Prof. Dr. Cláudio Antonio Perottoni**, **Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa**, **Prof^a. Dr^a. Janete Eunice Zorzi**, **Prof. Dr. César Aguzzoli** e demais professores do PGMAT. Obrigada por tudo!

Prof^a. Dr^a. Janaina da Silva Crespo fostes uma coordenadora maravilhosa, obrigada pela sua dedicação e empenho em querer o melhor para os alunos do PGMAT.

Aos técnicos dos laboratórios pelo auxílio nas medições, a CAPES pela bolsa de estudos e à UCS por oferecer um curso com alto nível de qualidade. À banca dessa tese, que gentilmente se deslocou, leu e sugeriu melhorias, obrigada por dedicarem suas vidas para a ciência.

Aos Prof. **Dr. Régis Guégan** do Institut des Sciences de la Terre (ISTO, Orléans, França), **Prof. Dr. Valdemar Inocêncio Esteves**, da Universidade de Aveiro (Portugal) e ao **Prof. Dr. Laurent Grasset** da Université de Poitiers (França), pelas análises de caracterização da lignina, obrigada pela disponibilidade.

Aos meus amigos e colegas do **UNIFTEC** e do **SESI**, em especial à doçura da Luana, ao ler cuidadosamente este trabalho e enxergar nele toda leveza, beleza e aprendizagem que vivenciei ao fazer a pesquisa, obrigada pelo carinho, apoio e compreensão.

Gratidão aos meus alunos, os quais me inspiram diariamente, sejam eles da educação básica, da técnica, de EJA ou superior, são os motivadores para continuidade de meus estudos.

A minha grande família: meu pai, que incentivou a estudar desde pequenina, não tinha a menor noção do que é um doutorado, perguntou-me se seria médica ou advogada, tentei por diversas vezes lhe explicar o que era um doutorado, mas era muito longe da sua compreensão. A sua simplicidade oriunda do campo e seu jeito amável sempre estiveram ao meu lado, mesmo não estando mais neste plano espiritual, obrigada pela educação que me destes. Minha mãe – Leonice Carlesso Cemin e irmãos – Fabiana de Fátima Cemin, Fabrício Cemin, Cristiano Castilhos, Elias Cemin e Pedrinho, o meu cunhado – Vilson Brollo e cunhadas – Zety Rech, Narinha Rech Sabrina dos Passos e Fernanda Ramos e os meus sobrinhos – Henrique, Talita, Bruno, Leozinho, Dudu, Gaby e Valentina, obrigada de coração por todos os lindos momentos vivenciados e pelo incentivo. Querido Marcos, obrigada pela sua infinita simplicidade e amabilidade. Eu tenho a melhor família do mundo! A meu amor Fabricio Ramos, obrigada por compreender a minha ausência e aguentar as minhas chatices, seja aspirando a casa ou fazendo um gostoso chimarrão, entre tantas outras delicadezas, nas inúmeras vezes que eu estava tralhando na tese, obrigada pela parceria. Obrigada por reinventar-se diariamente e tornar-se um novo homem, onde o amor é o essencial e a família é o que existe de mais importante. Não poderia esquecer, o mais novo integrante da família, Algodão, obrigada pelas fofurices.

Antônia, a melhor sogrita do mundo, obrigada pelas inúmeras orações e cuidado com todos que a cercam. Sabrina Maciel, fostes muito importante na minha caminhada, obrigada pelo incentivo, carinho e seus “olhinhos” de águia, na percepção dos pequenos detalhes.

Agradeço imensamente a Deus por permitir que eu chegasse até aqui, cuidando da minha alma, fazendo prevalecer o foco, a força e a fé. Obrigada!

*“A maravilhosa disposição e harmonia do universo só pode ter tido origem segundo o plano de um **SER** que tudo sabe e tudo pode. Isso fica sendo a minha última e mais elevada descoberta.”*

Isaac Newton

RESUMO

Nas últimas décadas, os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos e frequentes, principalmente em função do desmedido crescimento populacional e do aumento da atividade industrial. O setor têxtil destaca-se nesse cenário por gerar grandes volumes de efluentes contendo corantes. Esses efluentes, quando descartados de forma inadequada no meio ambiente, são responsáveis pela contaminação de vários ecossistemas, principalmente dos sistemas aquáticos, os quais são indispensáveis à vida e à manutenção do equilíbrio no planeta. Em virtude do maior rigor da legislação e da crescente conscientização ambiental, o aprimoramento e o desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento de efluentes dessa natureza tem sido alvo de grande interesse pela comunidade científica. Nesse contexto, a adsorção tem se mostrado como uma técnica promissora para a remoção de cor, uma vez que apresenta custo relativamente baixo, além de possuir considerável eficiência. Considerando os aspectos mencionados, esse trabalho teve por objetivo avaliar a eficiência da lignina de *Eucalyptus grandis* na remoção do corante azul de metileno de soluções aquosas sintéticas. Inicialmente, realizou-se a coleta, o processamento da serragem de eucalipto e extração da lignina desse resíduo de madeira. Em seguida, a lignina isolada foi caracterizada por meio de várias técnicas, tais como análise elementar, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono-13 no estado sólido, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo e pirólise acoplada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas. A área superficial específica, o tamanho médio de poros, bem como o pH no ponto de carga zero foram igualmente determinados. A capacidade de adsorção da lignina de eucalipto foi posteriormente investigada em sistema de batelada, após a influência de parâmetros experimentais, como concentração inicial de corante, massa de lignina, pH do meio, velocidade de agitação do sistema e temperatura terem sido previamente otimizados. Em geral, as análises de caracterização evidenciaram a presença de vários grupos funcionais oxigenados, dentre eles hidroxilas fenólicas e metoxilas, e de anéis aromáticos na estrutura química da lignina, acompanhada de uma morfologia bastante heterogênea, além de uma área superficial relativamente baixa ($20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) em relação a outros materiais lignocelulósicos. Verificou-se ainda que o pH_{PCZ} necessário para neutralizar a superfície do material é igual a 3,15, e que essa característica influencia diretamente a capacidade de adsorção do material. No que se refere ao equilíbrio de adsorção, a isoterma de Langmuir foi a que melhor se ajustou aos resultados experimentais ($R^2 = 0,9540$), apresentando, respectivamente, uma constante isotérmica de Langmuir (k_L) é igual a $0,0228 \text{ L mg}^{-1}$ e uma capacidade máxima de adsorção (q_m) igual a $31,97 \text{ mg g}^{-1}$. Do ponto de vista termodinâmico, os resultados evidenciaram um processo espontâneo (com valores de $\Delta G^\circ_{\text{ads}} < 0$), físico e endotérmico ($\Delta H^\circ_{\text{ads}} = + 38,64 \text{ kJ mol}^{-1}$), e que ocorre com um aumento da aleatoriedade do sistema ($\Delta S^\circ_{\text{ads}} = + 141,26 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Em relação à cinética de adsorção, o modelo de pseudosegunda ordem foi o que melhor descreveu o processo. Por fim, a lignina de *Eucalyptus grandis* mostrou ser um bom adsorvente para a remoção do corante catiônico azul de metileno, podendo ser reutilizado, por no mínimo quatro vezes, sem perda significativa de sua capacidade adsorvente.

Palavras-chave: *Eucalyptus grandis*. Lignina. Azul de metileno. Adsorção. Isotermas. Cinética. Termodinâmica.

ABSTRACT

In the last decades, environmental problems have become increasingly critical and frequent mainly due to excessive population growth and increased industrial activity. The textile sector stands out in this scenario for generating large volumes of wastewater containing dyes. These wastewaters, when discarded in an inadequate way in the environment, are responsible for the contamination of several ecosystems, mostly of the aquatic systems, which are indispensable to the life and maintenance of the balance in the planet. Due to the greater rigor of legislation and increasing environmental awareness, the improvement and development of new technologies for this purpose has been the subject of great interest by the scientific community. In this context, adsorption has shown to be a very promising technique for the removal of color, since it has a relatively low cost, besides having considerable efficiency. Considering these aspects, the aim of this work was to evaluate the efficiency of the *Eucalyptus grandis* lignin in the removal of the methylene blue dye from synthetic aqueous solutions. Initially, the eucalyptus sawdust was collected, processed and subjected to the extraction of the lignin from this wood residue. Then, isolated lignin was characterized by several techniques, such as elemental analysis, Fourier transform infrared spectroscopy, solid-state carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy, thermogravimetric analysis, field emission scanning electron microscopy and pyrolysis coupled to gas chromatography/mass spectrometry. The specific surface area, the average pore size and the pH at the zero charge were also determined. The adsorption capacity of eucalyptus lignin was further investigated in a batch system, after the influence of experimental parameters, such as initial dye concentration, lignin mass, medium pH, stirring rate and temperature were previously evaluated. In general, the characterization analyzes showed the presence of several oxygenated functional groups, among them phenolic hydroxyls and methoxyls, and aromatic rings in the chemical structure of lignin, accompanied by a very heterogeneous morphology, as well as a relatively low surface area ($20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) compared to other lignocellulosic materials. It has further been found that the pH_{PCZ} required to neutralize the surface of the material is equal to 3.15, and that this characteristic directly influences the adsorption capacity of the material. Regarding the adsorption equilibrium, the data were well fitted with the Langmuir isotherm ($R^2 = 0.9540$) presenting, respectively, an isothermal constant of Langmuir (k_L) of 0.0228 L mg^{-1} and a maximum adsorption capacity (q_{max}) of 31.97 mg g^{-1} . From the thermodynamic point of view, the results evidenced a spontaneous (with values of $\Delta G^\circ_{\text{ads}} < 0$), physical and endothermic ($\Delta H^\circ_{\text{ads}} = + 38.64 \text{ kJ mol}^{-1}$) process, that occurs with an increase in the randomness of the system ($\Delta S^\circ_{\text{ads}} = + 141.26 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Concerning the adsorption kinetics, the pseudo-second-order model was the one that best described the process. Lastly, the lignin of *Eucalyptus grandis* showed to be a good adsorbent for the removal of the methylene blue cationic dye, which can be reused at least four times without significant loss of its adsorbent capacity.

Keywords: *Eucalyptus grandis*. Lignin. Methylene blue. Adsorption. Isotherms. Kinetics. Thermodynamics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Exemplos de corantes naturais extraídos de plantas e animais.....	15
Figura 2 - Fórmula estrutural do corante AM em sua forma tri-hidratada	20
Figura 3 - Processos de absorção e adsorção em um sólido adsorvente.....	23
Figura 4 - Classificação das isotermas de adsorção	26
Figura 5 - Classificação das isotermas de acordo com a IUPAC.....	27
Figura 6 - Etapas da cinética de adsorção	30
Figura 7 - Distribuição da área de plantios de eucalipto no Rio Grande do Sul	37
Figura 8 - Álcoois precursores das unidades guaiacila (G), siringila (S) e <i>p</i> -hidroxifenila (H).....	39
Figura 9 - Modelo estrutural proposto para a lignina de <i>Eucalyptus grandis</i>	39
Figura 10 - Etapas envolvidas no processo de extração da lignina de <i>Eucalyptus grandis</i>	46
Figura 11 - Espectro de FT-IR da lignina de <i>Eucalyptus grandis</i>	58
Figura 12 - Espectro de RMN ¹³ C no estado sólido da lignina de <i>Eucalyptus grandis</i>	60
Figura 13 - Curvas de TGA e DTG da lignina de <i>Eucalyptus grandis</i>	62
Figura 14 - Imagens de MEV- FEG da lignina de <i>Eucalyptus grandis</i>	63
Figura 15 - Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ pela lignina de <i>Eucalyptus grandis</i>	64
Figura 16 - Distribuição do tamanho de poros na lignina de <i>Eucalyptus grandis</i>	65
Figura 17 - Pirograma da lignina de <i>Eucalyptus grandis</i>	66
Figura 18 - Determinação do pH _{PCZ} da lignina de <i>Eucalyptus grandis</i>	72
Figura 19 - Adsorção do corante AM pela lignina de <i>Eucalyptus grandis</i> em função do tempo de contato	74
Figura 20 - Influência da quantidade mássica de lignina <i>Eucalyptus grandis</i> no processo de adsorção	75
Figura 21 - Influência da velocidade de agitação do meio no processo de adsorção	76
Figura 22 - Influência do pH do meio no processo de adsorção.....	77
Figura 23 - Estrutura química do corante AM em função do pH do meio	78
Figura 24 - Isotermas de Freundlich e Langmuir	79
Figura 25 - Modelos cinéticos de pseudoprimera e pseudossegunda ordem	83
Figura 26 - Gráfico de van't Hoff para a adsorção do AM pela lignina de <i>Eucalyptus grandis</i>	87
Figura 27 - Sugestões de possíveis interações entre a lignina de <i>Eucalyptus grandis</i> e o AM.....	89
Figura 28- Reutilização da lignina de <i>Eucalyptus grandis</i>	90
Figura 29 - Aspecto visual da lignina de <i>Eucalyptus grandis</i> : (a) antes e (b) após a primeira dessorção	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais propriedades do corante AM nas formas anidra e tri-hidratada	20
Tabela 2 - Toxicidade do AM e doses relacionadas	21
Tabela 3 - Fator de separação e tipos de isotermas.....	28
Tabela 4 - Classificação de sólidos porosos	35
Tabela 5 - Resultados da análise elementar para a lignina de <i>Eucalyptus grandis</i>	57
Tabela 6 - Principais bandas observadas no espectro de FT-IR da lignina de <i>Eucalyptus grandis</i>	59
Tabela 7 - Área superficial específica para diferentes amostras de lignina	65
Tabela 8 - Relação de alguns dos principais compostos identificados no pirograma da lignina de <i>Eucalyptus grandis</i>	67
Tabela 9 - Parâmetros estimados para as isotermas de Freundlich e Langmuir.....	80
Tabela 10 - Capacidades máximas de adsorção (q_m) do AM utilizando diferentes adsorventes.....	81
Tabela 11 - Parâmetros cinéticos para os modelos não lineares de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem	84
Tabela 12 - Parâmetros termodinâmicos para a adsorção do AM.....	86

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Produtores de corantes e pigmentos no Brasil	17
Quadro 2 - Classificação dos corantes em função do modo de aplicação	18
Quadro 3 - Vantagens e desvantagens das principais técnicas de remoção de corantes.....	22
Quadro 4 - Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química	24
Quadro 5 - Métodos de isolamento de ligninas e preparos resultantes	41

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

%R	Percentual de remoção
ABIQUIM	Associação Brasileira de Indústria Química
Abs	Absorvância
AM	Azul de metileno
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barret, Joyner e Halenda
C_0	Concentração inicial de corante
C_e	Concentração de corante no equilíbrio
C_s	Concentração de corante no adsorvente
C_t	Concentração de corante no instante t
DF	Graus de liberdade
DTG	Primeira derivada da curva termogravimétrica
F_{obj}	Função objetivo
FT-IR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
k_1	Constante cinética de pseudoprimeira ordem
k_2	Constante cinética de pseudossegunda ordem
k_c	Constante de equilíbrio
k_F	Constante de Freundlich
k_L	Constante isotérmica de Langmuir
MDIC	Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços
m	Massa de adsorvente
MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo
n	Constante exponencial de Freundlich

NP	Número de pontos experimentais
N_{pars}	Número de parâmetros
p	Número de graus de liberdade do modelo de regressão
pH _{PCZ}	pH no ponto de carga zero
q_e	Capacidade de adsorção no equilíbrio
q_m	Capacidade máxima de adsorção
q_t	Capacidade de adsorção no instante t
R	Constante universal dos gases
r	Raio da partícula
R ²	Coefficiente de determinação da regressão linear
R _L	Fator de separação relacionado ao modelo isotérmico de Langmuir
RMN ¹³ C	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono-13
T	Temperatura
t	Tempo
TAPPI	<i>Technical Association of the Pulp and Paper Industry</i>
TGA	Análise termogravimétrica
UV	Ultravioleta
V	Volume de solução
y_{mod}	Valores preditos pelo modelo
$y_{i \text{ exp}}$	Valores observados experimentalmente
$\overline{y_{i \text{ exp}}}$	Média experimental observada
$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$	Varição de energia livre de Gibbs de adsorção padrão
$\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$	Varição da entalpia de adsorção padrão
$\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$	Varição da entropia de adsorção padrão

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	OBJETIVOS	13
	2.1 Objetivo geral	13
	2.2 Objetivos específicos	13
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
	3.1 Corantes e seu contexto histórico	14
	3.2 Formas de tratamento de efluentes têxteis	21
	3.3 Adsorção.....	23
	3.3.1 Isotermas de adsorção	25
	3.3.1.1 Modelo de Langmuir	27
	3.3.1.2 Modelo de Freundlich	28
	3.3.2 Cinética de adsorção	29
	3.3.2.1 Modelo de pseudoprimeira ordem	31
	3.3.2.2 Modelo de pseudossegunda ordem	31
	3.4 Parâmetros termodinâmicos	32
	3.5 Materiais adsorventes.....	34
	3.6 Resíduos e subprodutos das indústrias de base florestal: uma opção sustentável para a remoção de corantes por adsorção.....	36
	3.6.1 Ligninas	38
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
	4.1 Reagentes e soluções.....	44
	4.2 Coleta da serragem de <i>Eucalyptus grandis</i>	44
	4.3 Extração da lignina de <i>Eucalyptus grandis</i>	44
	4.4 Caracterização da lignina de <i>Eucalyptus grandis</i>	46
	4.4.1 Análise elementar (CHNS).....	46

4.4.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)....	47
4.4.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono-13 (RMN ¹³ C)	
.....	47
4.4.4 Análise termogravimétrica (TGA).....	47
4.4.5 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG)	48
4.4.6 Área superficial específica e distribuição do tamanho de poros (BET).....	48
4.4.7 Pirólise acoplada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas	
(Pi/CG-MS).....	48
4.4.8 pH no ponto de carga zero (pH _{PCZ}).....	49
4.5 Ensaio de adsorção.....	50
4.5.1 Avaliação da influência dos parâmetros experimentais no processo de	
adsorção.....	51
4.6 Equilíbrio de adsorção.....	53
4.7 Cinética de adsorção.....	55
4.8 Determinação dos parâmetros termodinâmicos.....	55
4.9 Reutilização da lignina de <i>Eucalyptus grandis</i>	56
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
5.1 Caracterização da lignina de <i>Eucalyptus grandis</i>	57
5.1.1 Análise elementar (CHNS).....	57
5.1.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)....	58
5.1.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono-13 (RMN ¹³ C)	
.....	60
5.1.4 Análise termogravimétrica (TGA).....	61
5.1.5 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG)	62
5.1.6 Área superficial específica e distribuição do tamanho de poros (BET).....	63
5.1.7 Pirólise acoplada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas	

(Pi/CG-MS)	66
5.1.8 Ponto de carga zero (pH _{PCZ})	72
5.2 Avaliação dos parâmetros experimentais do processo de adsorção	73
5.2.1 Efeito do tempo de contato na remoção do corante AM	73
5.2.2 Efeito da quantidade mássica de lignina na remoção do corante AM.....	74
5.2.3 Efeito da velocidade de agitação do sistema na remoção do corante AM	76
5.2.4 Efeito do pH do meio na remoção do corante AM	77
5.3 Equilíbrio do processo de adsorção	79
5.4 Cinética do processo de adsorção	82
5.5 Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção	86
5.6 Mecanismo do processo de adsorção do corante AM pela lignina de <i>Eucalyptus grandis</i>	88
5.7 Reutilização da lignina de <i>Eucalyptus grandis</i>	89
6 CONCLUSÃO.....	92
REFERÊNCIAS	94

1 INTRODUÇÃO

A quantidade de poluentes gerados pelo homem tem crescido exponencialmente e de forma alarmante em todo mundo. Na tentativa de minimizar os impactos decorrentes do descarte inadequado dessas substâncias no meio ambiente e a busca por novas formas de tratamento têm aumentado consideravelmente nestas últimas duas décadas (SÁ, 2013). Embora se registrem progressos no setor das técnicas de controle de tais problemas para diversos campos da indústria de extração e de transformação, é preciso reconhecer que não existem métodos que propiciem um controle absoluto da poluição industrial. Por esta razão, o aprimoramento e o desenvolvimento de procedimentos para controlar esse tipo de poluição é de grande interesse e um desafio (MARCHENA et al., 2016).

A preocupação com o descarte dos efluentes têxteis, sem tratamento prévio nos ambientes aquáticos, foi um dos principais motivadores deste estudo, uma vez que tais efluentes podem levar rapidamente ao esgotamento do oxigênio dissolvido, tendo como consequência o desequilíbrio desses ecossistemas. Além disso, a presença de corantes em corpos hídricos impede a penetração da luz solar, alterando a atividade fotossintética do meio, o que resulta na deterioração da qualidade das águas e, conseqüentemente, em efeitos adversos sobre a fauna e flora locais (LALNUNHLIMI e KRISHNASWAMY, 2016). A maioria dessas substâncias, incluindo seus produtos de degradação, é tóxica, cancerígena ou mutagênica para humanos e outras formas de vida (SUTEU et al., 2008; ZAHARIA et al., 2009).

A conservação de todas as formas de vida depende da água, que é um dos recursos naturais mais importantes da Terra. De toda a água disponível no planeta, cerca de 97,6% está concentrada nos oceanos e, dos 2,4% restantes, apenas 0,01% estão disponíveis em lagos, riachos, córregos e rios para consumo, que são as principais fontes de água doce (MONTOLA, 2006).

De acordo com Kunz et al. (2002), o aumento da complexidade e as dificuldades associadas ao tratamento de efluentes têxteis têm levado diversos setores e pesquisadores à busca constante de novas metodologias para o processamento desses rejeitos. Sem dúvida, a contaminação de águas naturais tem sido um dos grandes problemas da sociedade moderna. A economia de água em processos produtivos vem ganhando especial atenção, devido ao valor agregado que tem sido atribuído a esse bem, através de princípios como consumidor e poluidor pagador incorporados em nossa legislação, com o intuito de reduzir os impactos ambientais.

Uma série de indústrias, especialmente as têxteis, utiliza corantes e pigmentos para colorir seus produtos. Estima-se que sejam produzidas anualmente, no mundo, entre 10^5 e 10^6 toneladas de corantes artificiais (GUPTA, 2006). Somente nos anos de 2016 e 2017, o Brasil exportou aproximadamente US\$ 7 milhões em corantes orgânicos sintéticos (MDIC, 2018).

Atualmente, as técnicas disponíveis para o tratamento de efluentes têxteis precisam ser melhoradas e, nesse contexto, há a necessidade de se encontrar e implementar metodologias alternativas que sejam eficientes e economicamente viáveis. Dentre as tecnologias disponíveis para a remediação desses efluentes destaca-se a adsorção, empregando resíduos e derivados provenientes de indústrias do setor moveleiro/madeireiro (BHATNAGAR e SILLANPÄÄ, 2010). Vários estudos têm demonstrado que a utilização desses materiais para a remoção de corantes apresenta-se como uma prática sustentável e promissora, devido à sua alta eficiência, além de contribuir diretamente para a minimização de resíduos sólidos (BATZIAS e SIDIRAS, 2007; EL-LATIF; IBRAHIM; EL-KADY, 2010; KHATTRI e SINGH, 2009; OFOMAJA, 2008; ZHANG et al., 2015; ZOU et al., 2013).

A serragem de eucalipto, e mais precisamente a lignina presente nesse material, é um exemplo desse tipo de resíduo, e que nem sempre é reaproveitada ou têm um destino ecologicamente correto (ARGUN et al., 2007; HILLIG; SCHNEIDER; PAVONI, 2009). Neste contexto, o presente trabalho teve por objetivo extrair a lignina de uma amostra de serragem de

Eucalyptus grandis e, posteriormente, caracterizar e avaliar o seu potencial como adsorvente na remoção do corante azul de metileno (AM).

A lignina foi extraída desse material, utilizando o método T222 om-93 proposto pela Associação Técnica da Indústria de Celulose e Papel (do inglês, *Technical Association of the Pulp and Paper Industry* – TAPPI), sendo posteriormente caracterizada por meio de várias técnicas instrumentais. O processo de adsorção envolvendo o AM, por sua vez, foi previamente otimizado com relação a vários parâmetros experimentais, visando à máxima remoção do corante de soluções aquosas sintéticas. Além disso, aspectos inerentes à cinética, ao equilíbrio, e à termodinâmica de adsorção foram igualmente avaliados.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a eficiência da lignina de *Eucalyptus grandis* na remoção do corante AM de soluções aquosas sintéticas por meio da técnica de adsorção.

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos do presente trabalho são:

- extrair a lignina de serragem de *Eucalyptus grandis*, utilizando o método T222 om-93 proposto pela TAPPI;
- caracterizar a lignina obtida por meio de múltiplas técnicas instrumentais de análise, a fim de obter informações acerca de sua estrutura e de sua morfologia, bem como realizar a determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ});
- avaliar a influência de parâmetros experimentais, tais como concentração inicial de corante, massa de lignina, pH do meio e velocidade de agitação do sistema, na remoção do corante AM pela amostra de lignina;
- verificar o modelo isotérmico que melhor se ajusta aos dados experimentais dos ensaios de adsorção;
- avaliar a cinética do processo de adsorção por meio dos modelos reacionais de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem;
- estimar os valores das principais constantes termodinâmicas ($\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$, $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ e $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$);
- avaliar a possibilidade de reutilização da serragem de *Eucalyptus grandis* em outros ciclos de remoção, após o primeiro ensaio de adsorção, por meio de ensaios de dessorção.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

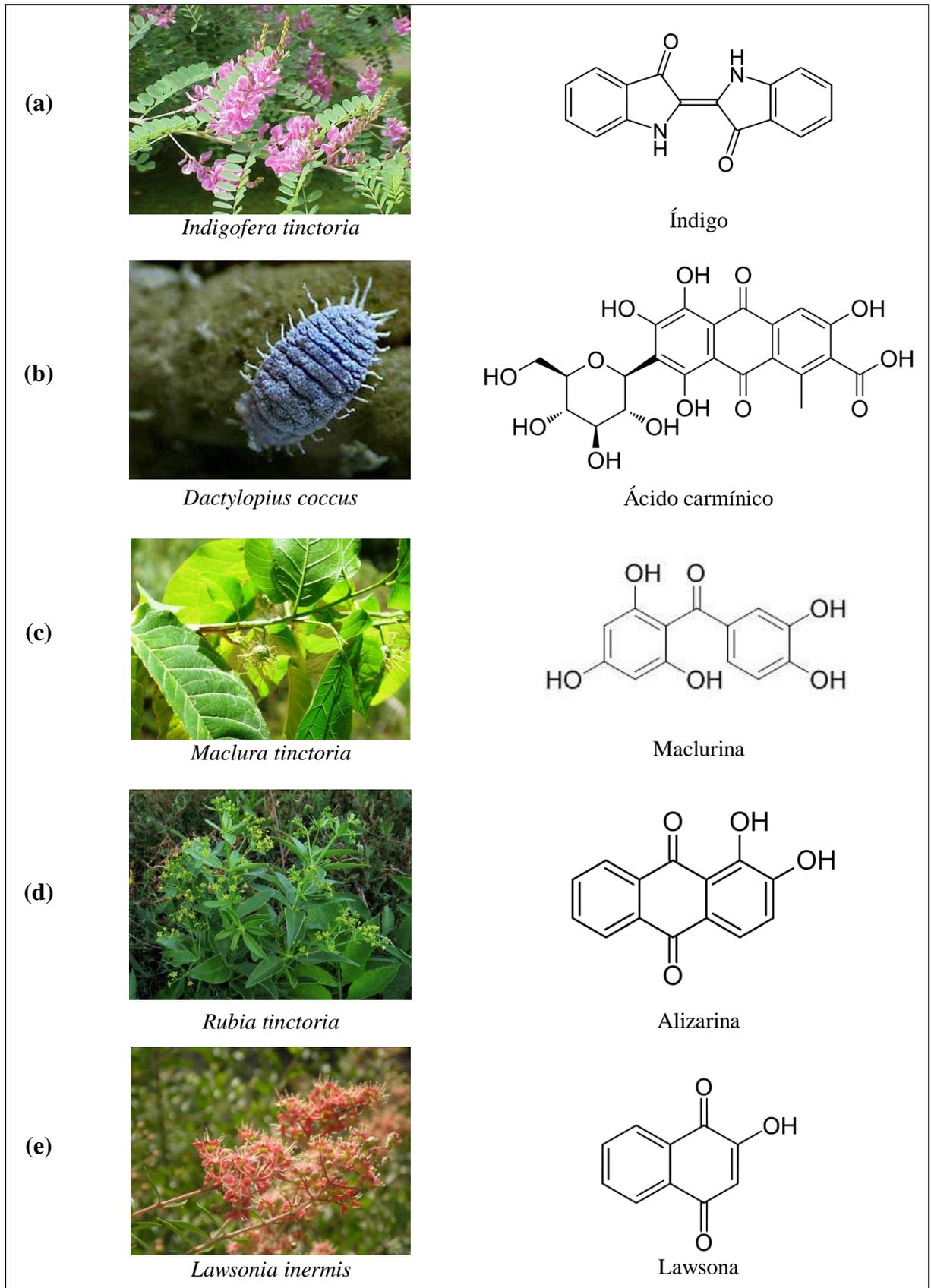
3.1 Corantes e seu contexto histórico

De acordo com Pereira e Alves (2012), os corantes são uma classe importante de compostos orgânicos empregados em várias indústrias, principalmente as têxteis. A extração e a preparação dessas substâncias remonta a cerca de 3.000 a. C. (LE COUTEUR e BURRESON, 2006).

Os processos de obtenção desses compostos envolviam a utilização de raízes, folhas ou cascas de plantas, e eram bem estabelecidos. Hieróglifos do antigo Egito, por exemplo, apresentam descrições a respeito da extração de corantes naturais e de suas aplicações (ZOLLINGER, 1991), enquanto os desenhos encontrados em cavernas da Altamira, na Espanha, demonstram que pigmentos inorgânicos foram usados em épocas pré-históricas. Isenmann (2014) cita também a coloração presente em tecidos descobertos em antigos sítios arqueológicos, bem como em obras da antiguidade clássica, como evidência da proximidade do homem antigo com os corantes.

A partir do século XIII, o emprego de corantes naturais teve ampla expansão na Europa, principalmente nas regiões de Gênova e Veneza (ISENMANN, 2014). Como principais exemplos, têm-se o **(a)** índigo, de coloração azulada, extraído da anileira (*Indigofera tinctoria*); **(b)** o ácido carmínico, um corante avermelhado, extraído da cochonilha (*Dactylopius coccus*); **(c)** a maclurina, de coloração amarelada, extraída da tatajuba (*Maclura tinctoria*); **(d)** a alizarina, um corante vermelho, extraída das raízes da garança (*Rubia tinctoria*), também conhecida como ruiva dos tintureiros ou rúbia; **(e)** a lawsona, extraída da hena (*Lwasonia inermis*) e cuja coloração vai do laranja ao castanho, entre outros (**Figura 1**).

Figura 1 - Exemplos de corantes naturais extraídos de plantas e animais



A indústria de corantes têxteis teve seu início na Europa, durante o século XVI, e o primeiro corante sintético produzido foi o ácido pícrico, em 1771, por Peter Woulfe. Esse corante foi utilizado na produção de munições, durante a Primeira Guerra Mundial. Em 1856, William Henry Perkin realizava uma série de estudos, visando uma solução para o surto de malária que atingiu severamente as colônias britânicas na Ásia. Na tentativa de encontrar uma rota sintética para a produção de quinina (um antimalárico), ele acabou sintetizando acidentalmente a mauveína, um corante de coloração púrpura-lavanda brilhante, que transformou radicalmente a indústria de corantes.

Apesar de o primeiro corante sintético ter sido descoberto na Inglaterra, foi na Alemanha que, de fato, a indústria têxtil acabou se consolidando. Dentre as principais razões para o crescimento acelerado desse setor destaca-se o afastamento dos fabricantes franceses e britânicos de corantes, como consequência de uma série interminável de disputas em torno de matérias-primas e de processos de tingimento, e principalmente o esforço realizado pela academia para aproximar as universidades alemãs das indústrias desse segmento. Ao contrário das práticas da maioria dos países, em que as pesquisas eram prerrogativas das universidades, os pesquisadores alemães trabalhavam em estreita relação com as empresas, o que foi decisivo para o sucesso da indústria daquele país.

A indústria química da Alemanha teve seu crescimento baseado em três companhias: a *Badische Anilinund Soda Fabrik* (BASF), a *Bayer and Company* e a *Hoechst*. Em 1881, essas empresas já eram responsáveis por metade da produção mundial de corantes (LE COUTEUR e BURRESON, 2006).

No Brasil, por outro lado, a produção de corantes apresenta uma estreita relação com a sua própria história. A começar pelo nome do país, uma vez que este é proveniente da madeira “Pau-Brasil”, fonte natural de brasilina, um corante avermelhado. Durante grande parte do século XIX, o Brasil também foi fonte principal do índigo natural. A produção industrial de

corantes no país foi introduzida logo após a Primeira Guerra Mundial, e no ano de 2000 já supria 60% de sua demanda interna (GUARATINI e ZANONI, 2000).

O **Quadro 1** apresenta a relação de empresas produtoras de corantes e pigmentos no Brasil, segundo a Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM, 2019). Com pequenas exceções, essas indústrias localizam-se essencialmente no eixo Rio-São Paulo e a maioria é dependente de produtos intermediários importados, tais como derivados de benzeno, naftaleno, tolueno, entre outros.

Quadro 1 - Produtores de corantes e pigmentos no Brasil

Empresa	Produto
A Chemical	Corantes ácidos, corantes básicos e corantes diretos
Bann Química	Corantes à tina
Basf	Pigmentos orgânicos, corantes básicos e agentes de branqueamento óptico
BrancoTex	Pigmentos orgânicos
Cabot	Negro de fumo
Clariant	Agentes de branqueamento óptico, corantes ácidos, corantes básicos, corantes à cuba, corantes diretos, corantes dispersos, corantes ao enxofre, corantes mordentes, corantes pré-metalizados, corantes reativos e pigmentos orgânicos
Columbian Chemicals	Negro de fumo
Dry Color	Pigmentos orgânicos
DuPont	Dióxido de titânio
DyStar	Corantes azoicos e agentes de branqueamento óptico
Lanxess	Pigmentos inorgânicos
Millennium/Cristal	Dióxido de titânio

Fonte: adaptado de ABIQUIM (2019)

3.1.1 Classificação dos corantes

De modo geral, a estrutura química da molécula de um corante pode ser dividida em duas partes fundamentais: o “esqueleto” principal, denominado cromóforo, e que atribui cor à

substância; e os grupos substituintes, denominados auxócromos, que são responsáveis pela fixação da molécula à fibra (KUNZ et al., 2002).

Atualmente existem centenas de corantes, os quais são classificados principalmente por sua natureza química, ou em termos de sua aplicação ao tipo de fibra (WAINWRIGHT, 2011; ISENMANN; 2014). Quanto à natureza química, os corantes podem ser subdivididos nas seguintes classes: azo (mono, di, tri e poliazos), nitrofenol, nitrosofenol, triarilmetano, antraquinônico, pirimidina, vinilssulfônico, triazina, entre outros. Em relação ao modo de aplicação, os corantes são divididos principalmente nas categorias apresentadas no **Quadro 2**.

Quadro 2 - Classificação dos corantes em função do modo de aplicação

Classificação	Descrição
Corantes ácidos	O termo “ácido” aqui não significa necessariamente que o corante seja um ácido, mas que esse tipo de corante deve ser aplicado em solução ácida. As fibras geralmente tingidas nessas condições são a lã e a seda, enquanto o algodão não absorve o corante de maneira satisfatória.
Corantes básicos	Esses corantes são aplicados em solução aquosa, geralmente com pH > 10,0. Tanto os corantes ácidos como básicos são fixados em cima da fibra, devido à interação iônica.
Corantes azo	Esses corantes são sintetizados por acoplamento azo, a partir de um sal de diazônio e um composto aromático, rico em elétrons. Esse acoplamento dá origem a um corante hidrofóbico, que deve então ser aplicado próximo das extremidades da fibra.
Corantes diretos	Esses corantes são aplicados em solução aquosa, na presença de sais com elevada concentração. As forças responsáveis pela fixação do corante à fibra são de natureza fraca; portanto, apresentam baixa resistência à lavagem.
Corantes à cuba	Esses corantes são insolúveis em água, mas podem ser transformados reversivelmente em uma forma solúvel, na qual são aplicados no tecido. Geralmente, essa transformação para a forma “leuco” é uma redução e acontece em solução básica; logo, são adequados para tingir fibras celulósicas. O tingimento é um processo bastante complexo; contudo, a resistência à lavagem é alta.

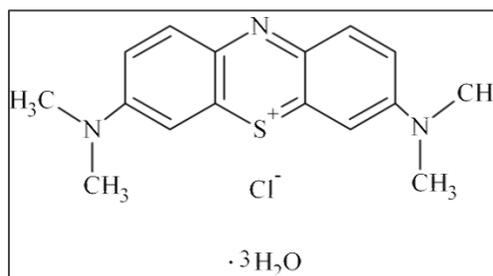
Corantes reativos	Essa família de corantes é a mais moderna, sendo ao mesmo tempo uma das mais resistentes à lavagem, pelo fato de estabelecer ligações covalentes fortes com a fibra. É a mais importante, atualmente, no contexto do tingimento do algodão.
Corantes dispersos	Esses corantes são altamente estáveis, sendo compostos por moléculas de elevada massa molar. São geralmente aplicados, a partir de uma suspensão aquosa.

Fonte: adaptado de ISENMANN (2014)

3.1.2 Azul de metileno (AM)

Um dos corantes mais utilizados pela indústria têxtil é o AM (cloreto de 3,7-bis-dimetilaminofenotiazin-5-a). Esse corante apresenta várias aplicações, sendo frequentemente empregado no tingimento de algodão e seda (ZHANG et al., 2011), como indicador redox, na detecção de detergentes aniônicos em águas, e na análise quantitativa de sulfetos (ISENMANN, 2014). Além disso, tem sido igualmente empregado na área médica para o reconhecimento de tecidos anormais, e em terapias fotodinâmicas (WAINWRIGHT, 2011).

O AM é classificado como uma fenotiazina, no que se refere ao seu grupo cromóforo, devido à presença de um anel contendo um átomo de nitrogênio e um de enxofre, além de dois anéis aromáticos, cada um ligado a um átomo de nitrogênio, o qual interage com dois grupos metila. Essa estrutura acaba lhe conferindo boa resistência a processos de biodegradação, assim como os demais compostos fenólicos substituídos (CHOWDHURY et al., 2009). Segundo sua forma de aplicação, é classificado como um corante básico, devido à presença de uma carga positiva deslocalizada (ZOLLINGER, 1991). O AM encontra-se disponível comercialmente em diversas formas, sendo a tri-hidratada a mais comum, de acordo com a **Figura 2**.

Figura 2 - Fórmula estrutural do corante AM em sua forma tri-hidratada

Fonte: SABNIS (2010)

A forma tri-hidratada confere ao AM menores efeitos de toxicidade, além de alterações em algumas de suas propriedades físicas, como pode ser observado na **Tabela 1**.

Tabela 1 - Principais propriedades do corante AM nas formas anidra e tri-hidratada

Propriedade	AM anidro	AM tri-hidratado
Fórmula molecular	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	$C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$
Massa molar	319,85 g mol ⁻¹	373,90 g mol ⁻¹
Máximo de absorção na região do visível	661 nm	663 nm
Solubilidade	solúvel em água, etanol, etano-1,2-diol e met-2-oxietanol	solúvel em água, etanol e em triclorometano
pK_a	2,6; 11,2	2,6; 11,2
Temperatura de fusão	100-110 °C	100-110 °C

Fonte: adaptado de SABNIS (2010)

No que se refere à toxicidade, o AM pode causar diversos efeitos prejudiciais à saúde dos animais e dos seres humanos (MICLESCU e WIKLUND, 2010), conforme pode ser observado na **Tabela 2**. Por isso, a presença do corante AM nos mananciais que abastecem as estações de distribuição de água deve ser rigorosamente evitada.

Tabela 2 - Toxicidade do AM e doses relacionadas

Estudos em animais	Dose tóxica (mg kg⁻¹)	Manifestação
Ratos	5 – 50 1.250 (LD50*)	Morte celular programada de neurônios
Camundongos	3.500	
Ovelhas	40	
Cães	10 – 20	Hipotensão, presença de sangue na urina, hipertensão pulmonar
Estudos em humanos	Dose (mg kg⁻¹)	Manifestação tóxica
	2 – 4	Anemia hemolítica, descamação da pele em crianças
	7	Náusea, vômitos, dores abdominais e no peito, febre, hemólise
	7,5	Febre elevada
	20	Hipotensão
	80	Cianose

Fonte: MICLESCU e WIKLUND (2010)
 *LD: do inglês *median lethal dose* (dose letal)

3.2. Formas de tratamento de efluentes têxteis

O desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento de efluentes contendo corantes tem sido alvo de grande interesse nos últimos anos, devido ao aumento da conscientização acerca da preservação ambiental, além da rigidez da legislação específica. Existem várias técnicas para o tratamento desses efluentes, cada uma apresentando vantagens e limitações. A escolha adequada do tratamento é dependente de vários fatores, como custo e eficiência, além de variáveis de processo, tais como temperatura, pressão, pH do sistema e presença de interferentes (GUARATINI e ZANONI, 2000).

O **Quadro 3** apresenta os principais processos utilizados para a remoção de corantes, com suas principais vantagens e desvantagens.

Quadro 3 - Vantagens e desvantagens das principais técnicas de remoção de corantes

Método	Vantagens	Desvantagens
<i>Tratamentos químicos</i>		
Processos oxidativos	Simplicidade de aplicação	Agente (H ₂ O ₂) precisa ser ativado de alguma forma
Reações de Fenton (H ₂ O ₂ + sais de Fe(II))	Possibilidade de decomposição rápida e eficiente	Geração de lodo
Destruição por ozonização	Ozônio pode ser aplicado na sua forma gasosa, não aumentando o volume de efluente ou de lodo	Pequeno tempo de meia-vida (20 min)
Destruição fotoquímica	Nenhum lodo é produzido e odores desagradáveis são bastante reduzidos	Formação de subprodutos
Destruição eletroquímica	Sem consumo de reagentes químicos e sem acúmulo de lodo	Elevadas taxas de fluxo causam um decréscimo direto na remoção de corante
Hipoclorito de sódio	Clivagem das ligações azo dos iniciadores e aceleradores	Formam aminas aromáticas
<i>Tratamentos microbiológicos</i>		
Descolorização por fungos <i>white-rot</i>	Fungos <i>white-rot</i> são capazes de degradar corantes através de enzimas	A produção de enzimas tem custo geralmente elevado
Sistemas de biorremediação anaeróbia	Permitem que corantes azo e outros corantes solúveis em água possam ser descolorizados	Produção de metano e de sulfito de hidrogênio
Adsorção por biomassa microbiológica viva ou morta	Alguns corantes possuem particular afinidade por realizar ligações com espécies microbiológicas	Não é efetivo com todos os corantes
Outras culturas microbiológicas (bactérias mistas)	Descolorização em 24-30 h	Sob condições aeróbicas, os corantes azo não são prontamente metabolizados
<i>Tratamentos físicos</i>		
Filtração por membranas	Remove todas as classes de corantes	Produção concentrada de lodo
Troca iônica	Regeneração, sem perdas de adsorvente	Não é efetivo para todos os corantes
Coagulação/floculação	Economicamente factível	Geração de grande quantidade de lodo
Irradiação	Oxidação efetiva em escala laboratorial	Requer grande quantidade de oxigênio dissolvido

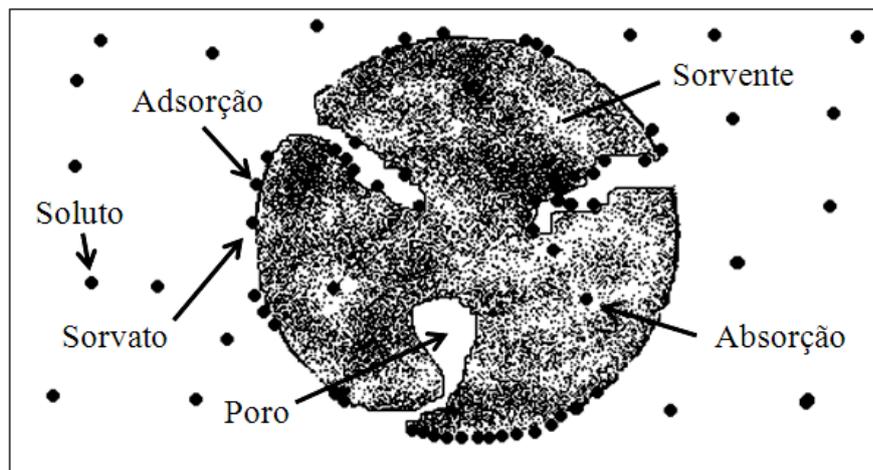
Fonte: adaptado de YAGUB (2014)

A adsorção tem sido um dos métodos mais utilizados para a remoção de corantes de soluções aquosas, principalmente pela simplicidade de operação e viabilidade técnica, e por esse motivo será discutida em maiores detalhes a seguir.

3.3 Adsorção

De acordo com Dabrowski (2001), a adsorção é um método de separação onde ocorre um fenômeno de superfície, caracterizado pelo aumento da concentração de um determinado componente na interface entre duas fases. A **Figura 3** ilustra como ocorre o processo de adsorção em um sólido poroso, como também a diferença em relação ao processo de absorção.

Figura 3 - Processos de absorção e adsorção em um sólido adsorvente



Fonte: adaptado de MONTANHER (2007)

Esse método vem sendo utilizado com sucesso na remoção de corantes da indústria têxtil, com notável emprego em processos de separação, purificação e recuperação de resíduos (NOROOZI e SORIAL, 2013). Dentre os processos físicos existentes para a remoção de corantes de efluentes têxteis, a adsorção é um dos que têm mais se destacado, devido aos baixos custos associados a elevadas taxas de remoção (DALLAGO et al., 2005). Uma vez que não se

trata de um método destrutivo, a adsorção possibilita a recuperação do corante sem perda da sua identidade química em alguns casos. Além disso, a técnica oferece boas perspectivas no tratamento de efluentes têxteis, sendo eficiente também na remoção de cor (GUARATINI e ZANONI, 2000).

De acordo com SUZUKI (1990), o processo de adsorção depende das interações físico-químicas entre o adsorvato e o adsorvente, principalmente no que se refere à estrutura dos mesmos, onde é levada em consideração a capacidade de alocação do primeiro no segundo. Com base nisso, a adsorção pode ser classificada em dois tipos principais: física e química. As principais diferenças entre os dois tipos de adsorção estão sumarizadas no **Quadro 4**.

Quadro 4 - Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química

Adsorção física	Adsorção química
Causada por forças de van der Waals	Causada por ligações covalentes
$\Delta H^{\circ}_{ads} < 40 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta H^{\circ}_{ads} > 80 \text{ kJ mol}^{-1}$
Fenômeno com baixo grau de especificidade	Fenômeno específico e seletivo, dependente da reatividade do par adsorvente-adsorvato
Formação de multicamadas abaixo da temperatura crítica	Ocorre somente a formação de monocamadas
Acontece somente abaixo da temperatura crítica	Acontece também em altas temperaturas
Lenta ou rápida	Instantânea
Adsorvente quase não é afetado, podendo até ser totalmente recuperado após a dessorção	Adsorvente altamente modificado na superfície, perdendo sua identidade original

Fonte: adaptado de BARROW (1982), CASTELLAN (1986) e ROUQUEROL (1999)

Além disso, o estudo do equilíbrio (através das isotermas), da cinética (taxa de remoção) e dos parâmetros termodinâmicos são igualmente importantes para se avaliar de que forma e como ocorre o processo de adsorção.

3.3.1 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção mostram a relação de equilíbrio entre a quantidade de soluto que é adsorvida no adsorvente e a pressão ou concentração de adsorvato que ainda existe no seio da solução (DABROWSKI, 2001). A importância está na compreensão de como ocorre essa interação, fornecendo também uma ideia da capacidade de adsorção deste último (SALLEH et al., 2011).

Em um sistema sólido-líquido, os dados necessários à construção das isotermas são obtidos através de medidas entre a quantidade de miligramas de material adsorvido por grama de adsorvente, e a concentração do adsorvato remanescente em solução após o equilíbrio ter sido atingido, em miligramas por litro (NOROOZI e SORIAL, 2013).

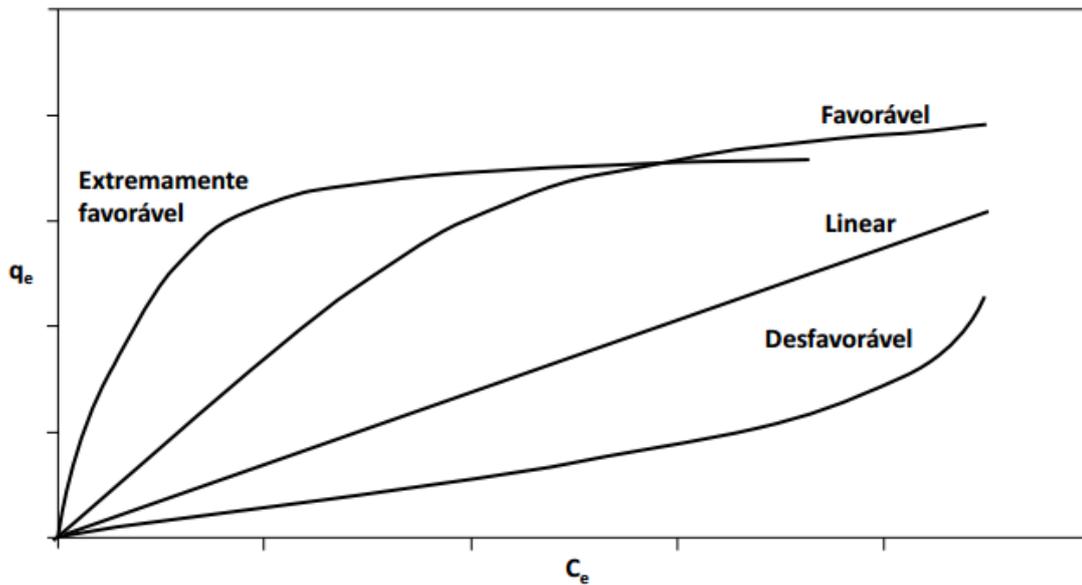
As isotermas são diagramas que mostram a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a pressão parcial ou concentração da fase líquida, em uma determinada temperatura (NASCIMENTO et al., 2014).

Segundo Wong et al. (2004), a classificação das isotermas é feita a bastante tempo. Brunauer et al., em 1938, propuseram uma classificação composta de quatro tipos principais, seguido de uma classificação mais abrangente, proposta por Giles et al., em 1960, contendo dezoito tipos. Mais tarde, Weber e Chakravorti (1974) propuseram modelos para adsorção em meio aquoso, conforme ilustra a **Figura 4**.

A análise das diversas formas de isotermas possibilita a obtenção de informações extremamente relevantes sobre o processo de adsorção. Através da isoterma linear é possível prever que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Já a isoterma favorável informa que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, e as isotermas irreversível e

desfavorável revelam, respectivamente, que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, e que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (MOREIRA, 2008).

Figura 4 - Classificação das isotermas de adsorção

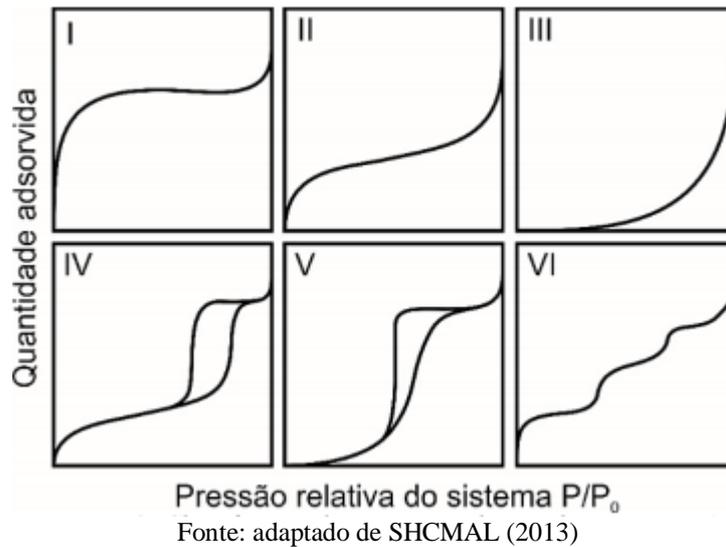


Fonte: adaptado de MOREIRA (2008)

A forma de uma isoterma não só fornece informações sobre a afinidade entre o par adsorvente-adsorvato, como também reflete seu possível modo de interação em nível molecular. Portanto, a correlação de dados de equilíbrio por meio de equações é essencial para o projeto e a operação de qualquer sistema que envolva o emprego da adsorção. Para que essa técnica seja utilizada de forma correta, é de suma importância que seja estabelecida a correlação mais apropriada às curvas de equilíbrio (WONG et al., 2004).

A classificação das isotermas, de acordo com a IUPAC, encontra-se na **Figura 5**.

Figura 5 - Classificação das isotermas de acordo com a IUPAC



No contexto da adsorção envolvendo corantes da indústria têxtil, RANGABHASHIYAM et al. (2013), assim como YAGUB et al. (2014), ressaltam que os modelos de interação mais comuns são avaliados com base nas isotermas de Langmuir e Freundlich. Por esse motivo, esses modelos serão descritos a seguir.

3.3.1.1 Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir baseia-se no princípio de que a adsorção ocorre na superfície do adsorvente, onde apenas sítios específicos irão interagir com o adsorvato, ocorrendo a formação de monocamadas (SUZUKI, 1990; PODKOSCIELNY e NIESZPOREK, 2011).

Além disso, esse modelo fundamenta-se no pressuposto de que a adsorção ocorre em um adsorvente estruturalmente homogêneo, onde todos os sítios de adsorção são idênticos e energeticamente equivalentes, podendo acomodar apenas um íon ou molécula em cada um deles. A expressão proposta por Langmuir é descrita pela **Equação (1)** (FOO e HAMEED, 2010):

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (1)$$

onde C_e representa a concentração de corante no equilíbrio (mg L^{-1}), q_e é a quantidade de adsorvato adsorvida por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), q_m é a capacidade máxima de adsorção teórica que corresponde a uma cobertura monocamada (mg g^{-1}), e k_L é a constante isotérmica de Langmuir (L mg^{-1}).

Com a finalidade de verificar se o processo de adsorção é favorável ou não, a constante adimensional R_L , também conhecida como fator de separação, pode ser determinada utilizando-se a **Equação (2)** (WEBER e CHAKRAVORTI, 1974):

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0} \quad (2)$$

onde k_L é a constante isotérmica de Langmuir (L mg^{-1}) e C_0 é a concentração inicial de adsorvato (mg L^{-1}). Nesse contexto, os valores obtidos para R_L indicam o favorecimento ou não do processo de adsorção, conforme mostra a **Tabela 3**.

Tabela 3 - Fator de separação e tipos de isotermas

Classificação	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: adaptado de FOO e HAMEED (2010)

3.3.1.2 Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich propõe que os sítios de ligação do adsorvente são ocupados exponencialmente, formando múltiplas camadas (SABER-SAMANDARI e HEYDARIPOUR, 2015). Isso indica também a heterogeneidade da superfície do material adsorvente, onde mais

de um sítio de ligação irá interagir com o adsorvato, ocupando esses sítios de ligação de forma decrescente. Além disso, esse modelo assume que o processo de adsorção seja ilimitado, ou seja, não prevê a saturação do adsorvente (SUZUKI, 1990). A equação do modelo de Freundlich encontra-se descrita na **Equação (3)** (FOO e HAMEED, 2010):

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

onde k_F ($\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$) e n são constantes que dependem da temperatura e estão relacionadas à capacidade e à intensidade de adsorção, respectivamente. A constante de Freundlich (k_F) está relacionada diretamente com a capacidade de adsorção, o que indica que quanto maior o seu valor, maior será a afinidade do adsorvato pelo adsorvente. O parâmetro empírico $1/n$, por sua vez, está relacionado com a intensidade de adsorção, o qual varia com a heterogeneidade do material. Quando os valores de $1/n$ encontram-se no intervalo de 0,1 a 1,0, o processo de adsorção é favorável (FOO e HAMEED, 2010).

3.3.2 Cinética de adsorção

De acordo com Gómez et al. (2007), a dinâmica de um processo adsorvativo pode ser estudada através de sua cinética, a qual descreve a taxa de soluto que é removido do sistema pelo adsorvente. Predizer a taxa de remoção do adsorvato pelo adsorvente é um fator crucial para o projeto de qualquer sistema que empregue a técnica de adsorção (PLAZINSKI et al., 2009).

Os principais modelos utilizados no contexto da adsorção são os modelos reacionais, baseados na lei da velocidade para reações químicas. Eles consideram o processo de adsorção como um todo, sem levar em consideração todas as suas etapas (QIU et al., 2009). Esses também são os modelos mais simples, uma vez que seus parâmetros podem ser facilmente

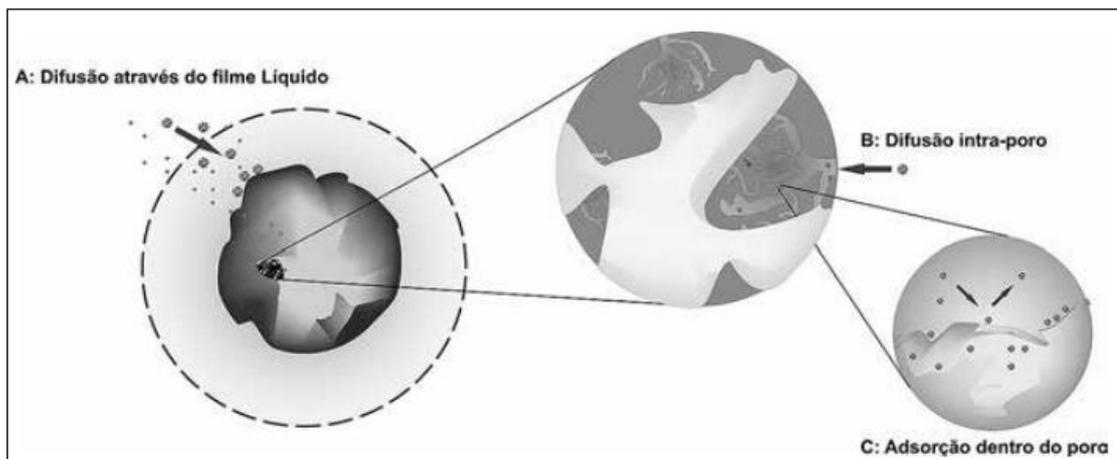
obtidos por meio de regressões lineares ou não lineares (RUSSO et al., 2015).

Em princípio, a cinética de adsorção pode ser conduzida por diferentes processos:

- a) transferência de massa externa – a qual corresponde à transferência de moléculas da fase fluida para a superfície externa da partícula adsorvente, por intermédio de um fluido que envolve a partícula;
- b) difusão nos poros – a qual é ocasionada pela difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros; e
- c) difusão na superfície – a qual corresponde à difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície dos poros.

Essas etapas descritas acima podem ser observadas na **Figura 6**.

Figura 6 - Etapas da cinética de adsorção



Fonte: NASCIMENTO et al. (2014)

A velocidade de adsorção pode ser afetada pela temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorvato, agitação, tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros (NASCIMENTO et al., 2014).

A seguir serão descritas as principais características dos modelos reacionais que geralmente são utilizados para avaliar a taxa de remoção de corantes por biossorventes (FUNGARO e BRUNO, 2009).

3.3.2.1 Modelo de pseudoprimeira ordem

No final do século XIX, Lagergren desenvolveu uma equação empírica que descrevia o processo cinético de adsorção em um sistema sólido-líquido. Utilizando os ácidos oxálico e malônico, juntamente com carvão vegetal, essa equação, denominada equação de Lagergren, ou equação de pseudoprimeira ordem, foi um dos primeiros modelos apresentados na literatura para descrever a cinética de processos de adsorção (PLAZINSKI et al., 2009).

Esse modelo apresenta bom ajuste aos processos em que são utilizadas soluções muito diluídas, quando a equação de Henry pode representar a isoterma de adsorção no equilíbrio. O modelo cinético de pseudoprimeira ordem, em sua forma diferencial, pode ser representado pela **Equação (4)**:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4)$$

onde q_e e q_t são as quantidades de adsorvato retidas por grama do adsorvente no equilíbrio e no tempo t (em mg g⁻¹), respectivamente; e k_1 é a constante cinética de pseudoprimeira ordem (em min⁻¹).

A **Equação (4)** pode ser expressa na forma integral, de acordo com a **Equação (5)**:

$$q_t = q_e[1 - e^{-(k_1 t)}] \quad (5)$$

3.3.2.2 Modelo de pseudossegunda ordem

De acordo com Ho e McKay (1999), os modelos de pseudossegunda ordem, diferentemente do modelo cinético proposto por Lagergren, são usualmente associados a

processos onde mais de uma etapa controla a cinética total do processo de adsorção. Os mesmos autores propuseram em seus trabalhos a forma diferencial para esse modelo, que está representada na **Equação (6)**:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (6)$$

onde k_2 é a constante cinética de pseudossegunda ordem (em $\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$) (PLAZINSKI et al., 2009).

A **Equação (6)** também pode ser expressa na forma integral, de acordo com a **Equação (7)**:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (7)$$

De acordo com Ramesh et al. (2005), além das informações obtidas através do estudo do equilíbrio, os parâmetros termodinâmicos fornecem informações essenciais para o entendimento do processo de adsorção. Uma breve explanação sobre esses parâmetros será descrita a seguir.

3.4 Parâmetros termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos são utilizados principalmente para prever a espontaneidade (variação de energia livre de Gibbs de adsorção padrão, ΔG°_{ads}), se o processo é endo ou exotérmico (sinal da variação da entalpia de adsorção padrão, ΔH°_{ads}), a natureza da interação entre o adsorvente e o adsorvato na condição de equilíbrio (magnitude do valor para

ΔH°_{ads}), e também o grau de desordem do sistema após a adsorção (variação da entropia de adsorção padrão, ΔS°_{ads}) (ANASTOPOULOS e KYZAS, 2014).

A variação de energia livre de Gibbs pode ser estimada de acordo com a **Equação (8)**:

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -R T \ln k_c \quad (8)$$

onde R (em J mol⁻¹ K⁻¹) é a constante dos gases ideais, T (em K) é a temperatura absoluta e k_c é a constante de equilíbrio, que representa a razão entre a concentração do soluto que foi adsorvido e a concentração do soluto remanescente em solução (ZHENG et al., 2014). Essa constante pode ser estimada, utilizando-se a **Equação (9)**:

$$k_c = \frac{(C_o - C_e)}{C_e} \quad (9)$$

onde C_o (em mg L⁻¹) e C_e (em mg L⁻¹) representam, respectivamente, a concentração inicial e concentração de adsorvato na solução na condição de equilíbrio.

As variações de entalpia e de entropia do processo de adsorção podem ser estimadas, respectivamente, a partir dos coeficientes angular e linear da reta de $\ln k_c$ em função de $1/T$ proveniente da equação de van't Hoff, expressa pela **Equação (10)** (ZHENG et al., 2014):

$$\ln k_c = \frac{-\Delta H^{\circ}_{ads}}{R T} + \frac{\Delta S^{\circ}_{ads}}{R} \quad (10)$$

Segundo Fujiwara et al. (2007), valores negativos para ΔG°_{ads} indicam que o processo de adsorção é espontâneo e termodinamicamente favorável, sendo que quanto mais negativo for esse valor, maior deverá ser a afinidade do adsorvente pelo adsorvato.

Quando o resultado de ΔH°_{ads} é positivo, o processo de adsorção é de natureza

endotérmica, ocorrendo absorção de energia, enquanto valores negativos para esse parâmetro caracterizam um processo exotérmico, com liberação de energia (RAMESH et al., 2005; FUJIWARA et al., 2007). Além disso, a magnitude de ΔH°_{ads} indica o tipo de adsorção que ocorre no processo: energias baixas (da ordem de 5,0 a 40,0 kJ mol⁻¹) são características de adsorção física, enquanto que energias mais elevadas (da ordem de 80,0 a 800,0 kJ mol⁻¹) sugerem adsorção química (BARROW, 1982; CASTELLAN, 1986; ROUQUEROL et al., 1999).

No que se refere à ΔS°_{ads} , quando seu resultado é maior do que zero, o mesmo representa um aumento na aleatoriedade do sistema durante o processo de adsorção. Por outro lado, valores negativos de ΔS°_{ads} sugerem uma redução dessa aleatoriedade na interface sólido/solução, devido às interações existentes entre adsorvente e adsorvato (FUJIWARA et al., 2007).

3.5 Materiais adsorventes

De acordo com Crini e Badot (2008), um material adsorvente necessita possuir as seguintes características: baixo custo, disponibilidade, alta seletividade, alta capacidade de adsorção e eficiência na remoção de diversas substâncias. Até o presente momento, não existe um único adsorvente capaz de satisfazer todos estes requisitos. Todavia, Rouquerol et al. (1999), bem como Smith et al. (2007), ressaltam que uma das principais propriedades para que um sólido possa ser útil como adsorvente, além da afinidade pelo adsorvato, é possuir uma considerável área superficial específica, que pode assumir valores de até 1.500 m² g⁻¹. Isso só pode ser alcançado por meio de materiais que apresentem poros tão pequenos como uma fração de nanômetro. A classificação dos sólidos porosos em função dessa propriedade encontra-se resumida na **Tabela 4**.

Tabela 4 - Classificação de sólidos porosos

Classificação	Diâmetro interno do poro
Macroporoso	$> 50 \text{ nm}$
Mesoporoso	$2 \text{ nm} \leq d_{ip} \leq 50 \text{ nm}$
Microporoso	$< 2 \text{ nm}$

Fonte: adaptado de ROUQUEROL (1999)

Nota: d_{ip} é o diâmetro interno do poro

A complexidade das superfícies sólidas e a incapacidade de caracterizar exatamente as suas interações com as moléculas adsorvidas limitam o entendimento do processo de adsorção. Apesar disso, é possível criar modelos matemáticos que descrevem, de forma aceitável, o processo a partir dos dados conhecidos (SMITH et al., 2007).

Com o intuito de aperfeiçoar os modelos existentes, é de fundamental importância que sejam realizados cada vez mais estudos sobre a caracterização dessas superfícies para que se possa compreender melhor os fenômenos físico-químicos que ali ocorrem. Nesse contexto, algumas técnicas de caracterização de materiais, como ressonância magnética nuclear de carbono-13 (RMN ^{13}C), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e análise superficial pela isoterma de BET, vêm ao encontro dessa necessidade, pois são capazes de fornecer informações importantes sobre a estrutura e a morfologia do sólido a ser empregado.

O adsorvente que apresenta maior capacidade de retenção conhecido até então é o carvão ativado; entretanto, sua ampla utilização acaba se tornando limitada por algumas razões (WEBER e SMITH, 1986; YAGUB et al., 2014), entre elas:

- a) elevado custo do material, principalmente quando empregado na forma granular e para uso em colunas recheadas;
- b) necessita de regeneração térmica ou mesmo substituição por carvão virgem quando saturado;

c) sofre muitas perdas durante o processo de recuperação do adsorvente.

Devido a essas e outras restrições, torna-se necessário investigar adsorventes alternativos, como aqueles provenientes, por exemplo, de resíduos ou subprodutos da indústria de base florestal.

3.6 Resíduos e subprodutos das indústrias de base florestal: uma opção sustentável para a remoção de corantes por adsorção

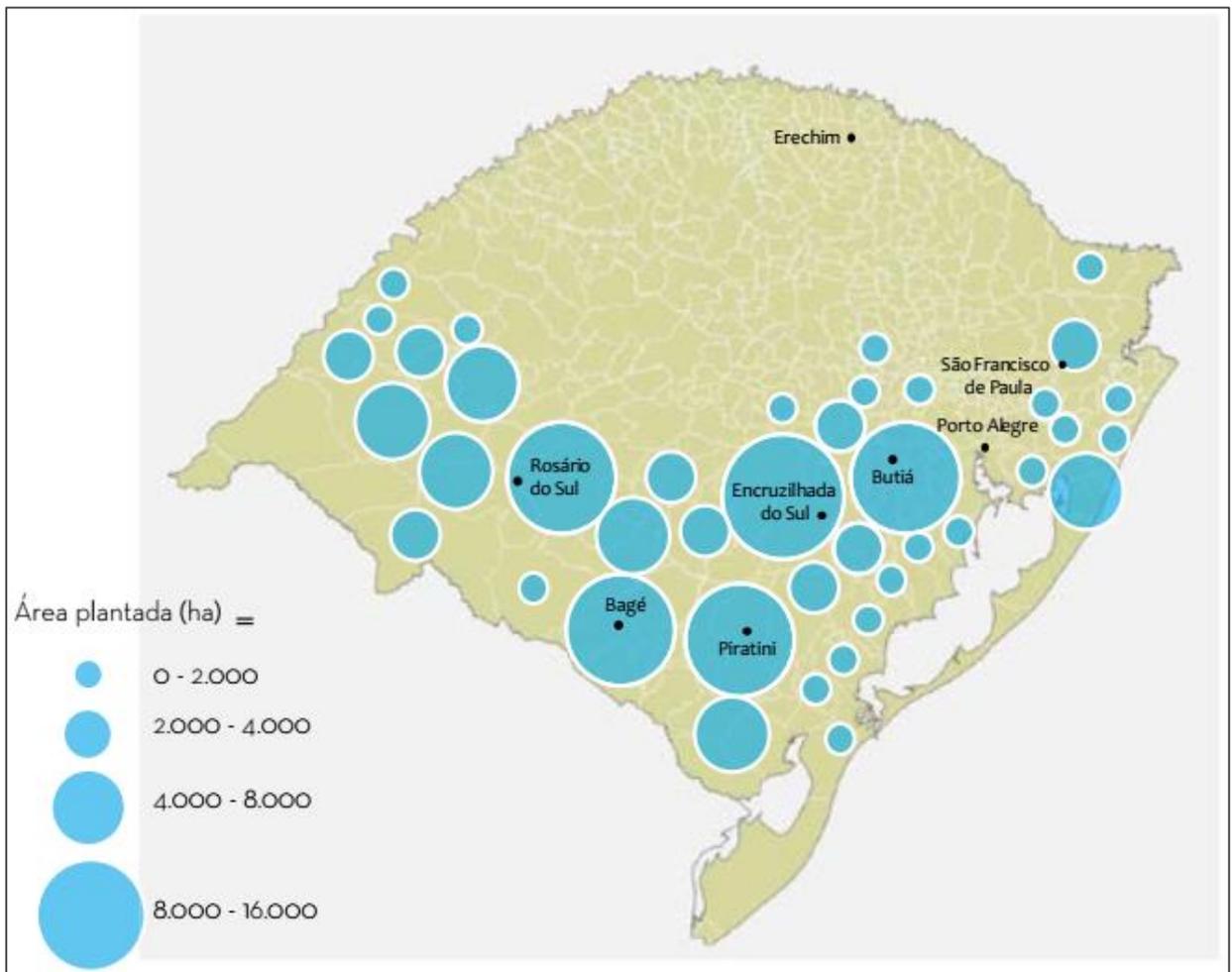
O principal motivo associado à utilização de resíduos e subprodutos das indústrias de base florestal para a remoção de poluentes reside no fato de que esses materiais possuem, em sua estrutura, uma ampla variedade de grupos funcionais que podem atuar como sítios de adsorção (BATZIAS e SIDIRAS, 2007; SALAZAR et al., 2017). Além disso, pelo fato desses materiais serem relativamente abundantes, de baixo custo e capazes de remover muitos tipos de corantes, sua aplicação em processos envolvendo a remediação de efluentes tem se apresentado como uma alternativa bastante promissora (BATZIAS e SIDIRAS, 2007; BHATNAGAR e SILLANPÄÄ, 2010).

Dentre os principais resíduos e subprodutos desse setor no Rio Grande do Sul destacam-se, respectivamente, aqueles compostos por serragem, maravalha e cavacos, além de ligninas. Esses materiais geralmente são provenientes de três gêneros florestais: a acácia, o eucalipto e o pinus. Da área total plantada no país, o Rio Grande do Sul responde por 8%, com destaque para o gênero acácia em que o Estado detém praticamente 100% dos plantios, seguido pelos de pinus e eucalipto, com 17% e 8%, respectivamente (AGEFLOR, 2017). A distribuição da área plantada com eucalipto está representada na **Figura 7**, onde se observa uma predominância de plantios desse gênero florestal nas regiões do extremo sul e próximas ao litoral.

No que se refere à destinação dos resíduos gerados pelas indústrias moveleiras do polo de Bento Gonçalves, a maior parte da serragem e dos retalhos é enviada para a queima em

olarias. Além disso, a serragem também tem sido cedida para os aviários locais e caldeiras para geração de energia. A maravalha, por sua vez, costuma ser utilizada principalmente na agricultura, como adubo, mas também tem sido igualmente cedida às olarias (MAFFESSIONI e MENEGUZZI, 2012).

Figura 7 - Distribuição da área de plantios de eucalipto no Rio Grande do Sul



Fonte: adaptado de CONSUFOR - AGEFLOR (2017)

Levando-se em consideração a baixa incidência de publicações na literatura envolvendo a utilização de subprodutos advindos do beneficiamento do eucalipto na remoção de corantes, e que a quantidade de materiais dessa natureza gerada no Estado do Rio Grande do Sul é relativamente abundante, optou-se por utilizar a serragem de *Eucalyptus grandis* como material

de partida para a extração da lignina que foi utilizada nessa tese para a remoção do AM de soluções aquosas sintéticas por adsorção.

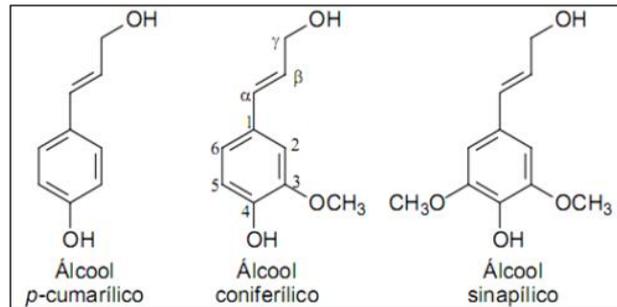
3.6.1 Ligninas

A lignina está presente em diversos vegetais e desempenha um importante papel no transporte de água, nutrientes e metabólitos, sendo responsável pela resistência mecânica das plantas, além de proteger os tecidos contra o ataque de micro-organismos. É um dos principais subprodutos da indústria de celulose, e a segunda substância mais abundante na natureza, podendo ser extraída da serragem, o qual é um resíduo da indústria madeireira/moveleira. Em ambos os segmentos, a maior parte desse resíduo é queimado para produção de energia térmica.

Esse biopolímero natural e altamente complexo é formado por unidades aromáticas de fenilpropano (C₉) e representa cerca de 20-35% da biomassa vegetal (LEWIS e YAMAMOTO, 1990). É constituído geralmente de carbono (53-65%), hidrogênio (6-9%) e oxigênio (26-36%), não apresentando em sua forma natural enxofre, fósforo, nitrogênio ou outros elementos (BARTON LI, 1998; AYOUB et al., 2014).

Em geral, a lignina é classificada de acordo com a quantidade relativa dos monômeros guaiacila (G), siringila (S) e *p*-hidroxifenila (H), derivados dos álcoois coniferílico, sinapílico e *p*-cumarílico, respectivamente na **Figura 8**. Na madeira de eucalipto, por exemplo, a lignina é geralmente constituída por unidades siringila e guaiacila (lignina S-G), enquanto em coníferas as unidades guaiacila e *p*-hidroxifenila (lignina G-H) são as que predominam (BARBOSA et al., 2008).

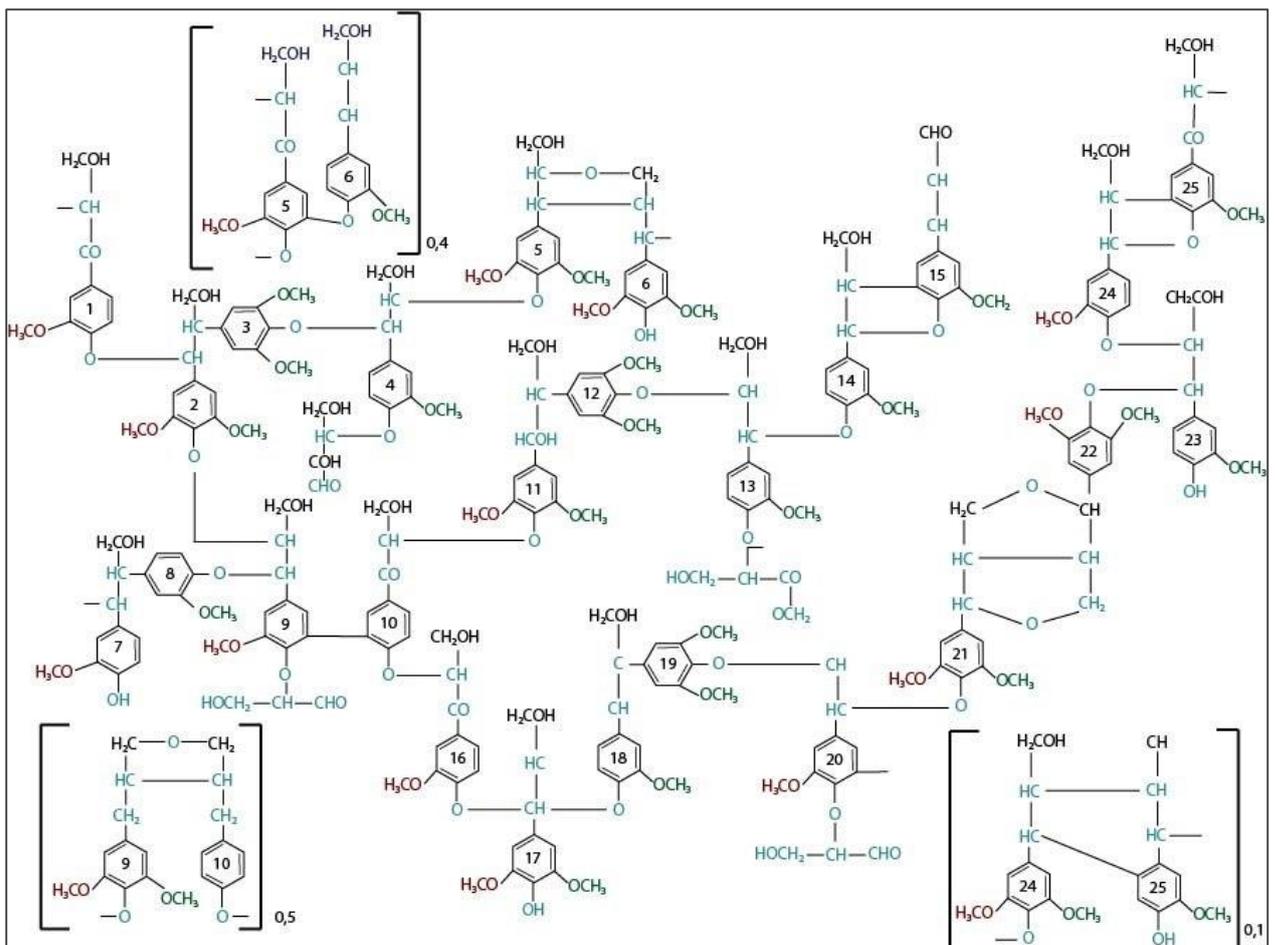
Figura 8 - Álcoois precursores das unidades guaiacila (G), siringila (S) e *p*-hidroxifenila (H)



Fonte: BARBOSA (2008)

A **Figura 9** apresenta o modelo estrutural da lignina de madeira de *Eucalyptus grandis* proposto por PILÓ-VELOSO et al. (1993).

Figura 9 - Modelo estrutural proposto para a lignina de *Eucalyptus grandis*



Fonte: adaptado de PILÓ-VELOSO (1993)

De acordo com esses autores, essa lignina contém cerca de 60,6% de carbono, 6,0% de hidrogênio e 33,4% de oxigênio em sua composição. Além das unidades aromáticas de fenilpropano, a lignina apresenta vários grupos funcionais oxigenados, tais como hidroxilas, carbonilas e metoxilas.

Embora existam diferentes métodos para se obter ligninas, o isolamento pode ser dificultado, principalmente devido a algumas reações de condensação e oxidação que normalmente ocorrem durante o processo (PILÓ-VELOSO et al., 1993). Devido a essas reações, pode-se afirmar que todas as ligninas sofrem algum tipo de modificação ao serem isoladas, o que acaba afetando suas propriedades físico-químicas finais (PASQUINI et al., 2005).

Atualmente, não existe um método bem estabelecido que consiga isolar a lignina em sua forma nativa (CHAKAR e RAGAUSKAS, 2004). Entretanto, o mais utilizado e que resulta em poucas modificações é o isolamento, que permite que a lignina seja obtida como resíduo, como derivado ou como extrativo (SALIBA et al., 2001).

O método Klason (THEANDER e WESTERLUND, 1986) pode ser utilizado para obtenção da lignina pelo isolamento como resíduo, utilizando uma hidrólise ácida, onde os polissacarídeos são removidos e a lignina é liberada como um resíduo. No isolamento como derivado são liberados produtos solúveis durante o tratamento com determinados reagentes, e estes produtos são separados ao final da reação. Já no processo como extrativo são utilizados solventes orgânicos, como dioxano e água ou acetona e água, para obtenção da lignina. Independentemente do método utilizado na extração da lignina, sempre acontece uma degradação progressiva da estrutura polimérica a fragmentos de menor massa molar.

Os principais métodos existentes na literatura para o isolamento da lignina estão listados no **Quadro 5**. Antes de a lignina ser isolada, os extrativos devem ser removidos da amostra a fim de evitar reações de condensação com o próprio material durante o processo.

Quadro 5 - Métodos de isolamento de ligninas e preparos resultantes

CONCEITO	TRATAMENTO	PREPARO
Lignina como resíduo		
Hidrólise ácida dos polissacarídeos	H ₂ SO ₄	Lignina Klason
	H ₂ SO ₄ /HBr	Lignina Runkel
	HCl	Lignina Willstatter
	HCl/ H ₂ SO ₄	Lignina Halse
	HF	Lignina de ácido fluorídrico
	CF ₃ CCOOH	Lignina trifluoroacético
Oxidação dos polissacarídeos	Na ₃ H ₂ IO ₆	Lignina periodato
Hidrólise/dissolução dos polissacarídeos	NaOH/ H ₂ SO ₄ /Cu(NH ₃) ₄ (OH) ₂	Lignina cuoxam
		Lignina cuproxam
		Lignina cupramoniacal
Lignina por dissolução		
Nenhuma reação entre a lignina e o solvente	Extração por álcool	Lignina Brauns (lignina nativa)
	Moagem em moinho vibratório – extração em dioxano/H ₂ O	Lignina Bjorkman/Lignina de madeira moída (MWL)
	Moagem em moinho de bolas – extração – dissolução em H ₂ O – NaSCNC ₆ H ₅ CH ₂ OH - DMF	Lignina de madeira moída em moinho de bolas (BMWL)
	Tratamento por fungos de podridão marrom	Lignina liberada enzimaticamente (ELL)
	Moagem, tratamento enzimático – extração em solvente	Lignina de enzimas celulolíticas (CEL)
Lignina Organossolv		
Reação entre a lignina e o solvente	Álcool/HCl	Lignina alcoólica
	Dioxano/HCl	Lignina de acidólise/dioxano
	CH ₃ COOH/MgCl ₂	Lignina de ácido acético
	HSCH ₂ COOH/HCl	Lignina de ácido tioglicólico
	Fenol/HCl	Lignina fenólica
	Hidrogenação suave	Lignina de hidrogenólise
	Hidrogenação hidroprótica	Lignina hidroprótica
Derivados de reagentes inorgânicos		
Geralmente processos de polpação	Sulfito/bissulfito	Lignossulfonados
	NaOH	Lignina alcalina
	Na ₂ S/NaSH	Tiolignina
	NaOH/Na ₂ S	Lignina Kraft/sulfato

Fonte: adaptado de QUINELATO (2016)

A adsorção utilizando carvão ativado é uma técnica bastante conhecida para a remoção de contaminantes. Entretanto, o alto custo desse adsorvente acaba por restringir muitas vezes a sua utilização. Além disso, o carvão ativado não pode ser regenerado facilmente. Desta forma, alternativas mais baratas e eficazes devem ser priorizadas (HSU, 2009). Para Dallago, Smaniotto e Oliveira (2005), os processos adsorptivos têm se mostrado bastante satisfatórios no tratamento de efluentes contendo corantes, devido aos baixos custos associados e às elevadas taxas de remoção. Uma vez que não se trata de um método destrutivo, a adsorção possibilita a recuperação do adsorvato, sem perda da sua identidade química em alguns casos (DALLAGO et al., 2005).

Em geral, para que um adsorvente possa ser caracterizado como “de baixo custo”, é necessário que seja abundante e de fácil obtenção, necessitando de pouco ou nenhum pré-tratamento para ser utilizado. Materiais naturais ou determinados resíduos de operação industrial ou agrícola são considerados fontes de adsorventes dessa natureza, pois são localmente e facilmente disponíveis em grandes quantidades. Portanto, eles são baratos e têm pouco valor agregado (MOHAN e PITTMAN Jr., 2007).

Diversos trabalhos, visando à aplicação de ligninas na remoção de poluentes, têm sido publicados na literatura. Dentre estes, os estudos envolvendo íons metálicos são os mais comuns. Guo et al. (2008), por exemplo, evidenciaram a alta capacidade de sorção de lignina obtida de licor negro da indústria do papel para a remoção de Pb(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II) e Ni(II). Sciban et al. (2011), em outro trabalho, comprovaram a eficiência da lignina Kraft na remoção de Cr(VI), Cd(II), Cu(II) e Zn(II). Rong et al. (2013) prepararam um compósito, reagindo a lignina advinda do lodo da indústria de papel com acrilamida, para testá-lo como auxiliar do sulfato de alumínio na floculação no tratamento de uma amostra simulada de água suja. Klapiszewski et al. (2013) testaram uma combinação entre lignina Kraft e sílica, objetivando obter um material com propriedades mistas dos dois precursores para aplicação

como adsorvente para a remoção de Ni(II) e Cd(II).

A lignina tem sido igualmente testada como adsorvente para a remoção de corantes de efluentes têxteis, uma vez que esses resíduos são gerados em grandes quantidades pelas indústrias para o tingimento de tecidos. A proporção de artigos publicados, em relação àqueles envolvendo a remoção de íons metálicos é, entretanto, muito menor. Silva (2014), por exemplo, utilizou lignina oriunda de bagaço de cana-de-açúcar modificada, utilizando ácido monocloroacético, e complexada com Fe(III), e relataram que o adsorvente produzido apresentou capacidade de adsorção para a remoção do corante vermelho brilhante 2BE.

Feng et al. (2015) modificaram quimicamente uma lignina com ácido acético para investigar o mecanismo de adsorção do AM, e que concluíram que a capacidade de adsorção do material diminui com o aumento do pH inicial do meio e com a diminuição da massa de adsorvente utilizada. Li et al. (2016), em outro estudo, sintetizaram microesferas magnéticas, a partir da esterificação de lignina organosolv com anidrido maleico, na remoção de rodamina B. Os resultados evidenciaram que o material obtido apresenta alta capacidade de adsorção, podendo ser utilizado em aplicações que envolvam o tratamento de efluentes.

Albadarin et al. (2017) investigaram a utilização de pellets extrudados de lignina e quitosana, com distribuição de tamanho controlada, na remoção de AM e encontraram uma capacidade máxima de adsorção (q_m) de 36,25 mg g⁻¹. Os autores concluíram que esse material à base de lignina apresenta grande potencial para a remoção de corantes catiônicos de rios e lagos. Xingang Li et al. (2018), em outro estudo, prepararam uma lignina aminada com nanopartículas de Fe₃O₄ e evidenciaram uma alta capacidade de adsorção na remoção do AM em relação à mesma lignina, sem magnetita.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes e soluções

O corante AM ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$, *Color Index 52015*) foi adquirido da Vetec Química Fina. Os reagentes químicos utilizados foram de grau analítico e foram utilizados sem prévia purificação.

Todas as soluções aquosas, incluindo as de KNO_3 , KOH , HNO_3 , HCl e $NaOH$, foram preparadas com água deionizada, obtida a partir de um sistema Direct-Q 3 UV da Millipore.

4.2 Coleta da serragem de *Eucalyptus grandis*

As amostras de serragem de *Eucalyptus grandis* foram coletadas na Madeireira Peretto Materiais de Construção, situada no município de Caxias do Sul (RS), e são provenientes do corte de toras de madeira sem qualquer tipo de tratamento prévio.

4.3 Extração da lignina de *Eucalyptus grandis*

A lignina desse trabalho (denominada genericamente de lignina Klason) foi extraída do resíduo da serragem de *Eucalyptus grandis*, utilizando-se o método T222 om-93 proposto pela Associação Técnica da Indústria de Celulose e Papel (do inglês, *Technical Association of the Pulp and Paper Industry – TAPPI*) (MARABEZI, 2009).

Esse método consiste basicamente na hidrólise e na solubilização total ou parcial dos polissacarídeos (celulose e polioses) presentes nos tecidos vegetais, originando a lignina como um resíduo que é determinado gravimetricamente. A eliminação desses polissacarídeos é

geralmente realizada sob aquecimento com ácidos minerais, como o ácido sulfúrico. O procedimento utilizado na extração da lignina desse trabalho está descrito a seguir.

A serragem de eucalipto foi inicialmente peneirada em uma peneira Tyler/Mesh-35 USS/ASTM-40 com abertura de 425 mm/um. O material obtido (cerca de 280 g) foi acondicionado em frascos de polipropileno e em dessecador, à temperatura ambiente, até o momento da extração da lignina.

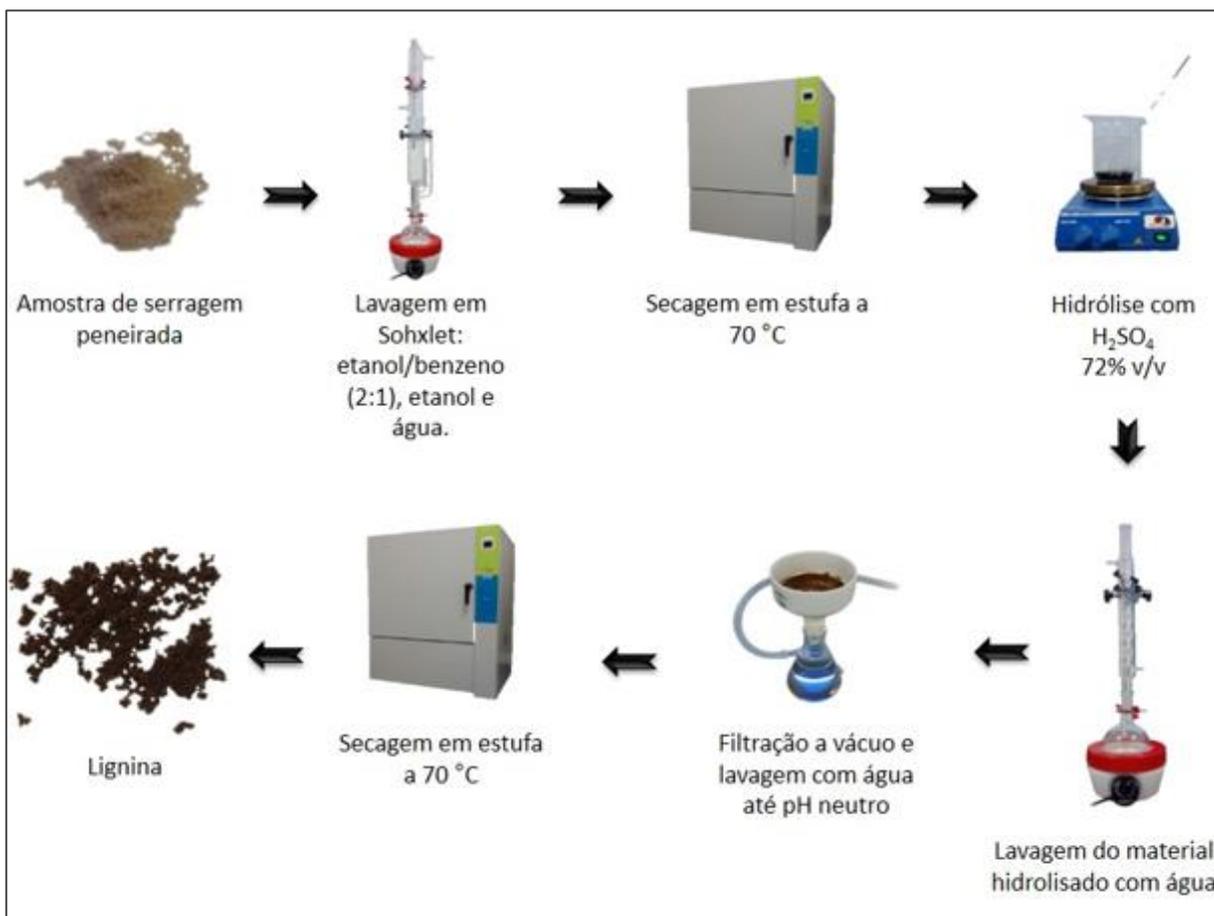
Inicialmente, a serragem peneirada foi submetida a três lavagens consecutivas, com o objetivo de remover os principais extrativos da madeira, sendo a primeira realizada com uma mistura de etanol/benzeno (2:1 v/v), a segunda com etanol, e a última com água destilada para eliminar traços dos outros dois solventes.

Para tanto, a amostra foi previamente acondicionada em um cartucho de celulose e, em seguida, colocada em um *Soxhlet* munido de um condensador. Essas lavagens foram realizadas a quente, com o auxílio de uma manta de aquecimento. Para evitar a perda dos solventes por evaporação, o sistema foi conectado a um banho de água termostaticado a 15 °C, que manteve o sistema refrigerado durante todo o processo. O tempo de extração para cada solvente foi de 4 h, e começou a ser contado após o primeiro ciclo de extração.

Ao término dessas três lavagens, o material (cerca de 1,0 g de serragem sem extrativos) foi transferido para outro balão contendo uma solução aquosa de ácido sulfúrico (72% v/v), onde permaneceu sob refluxo por mais 4 h. Em seguida, realizou-se a lavagem da lignina com água destilada, utilizando-se filtração a vácuo, até que o pH do filtrado estivesse próximo da neutralidade. Por fim, a lignina foi seca em estufa a 70 °C durante 4 h.

O fluxograma da **Figura 10** ilustra todo o procedimento realizado, desde o peneiramento da serragem até a secagem da lignina.

Figura 10 - Etapas envolvidas no processo de extração da lignina de *Eucalyptus grandis*



4.4 Caracterização da lignina de *Eucalyptus grandis*

4.4.1 Análise elementar (CHNS)

A determinação dos percentuais em massa de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre na lignina de *Eucalyptus grandis* foi realizada em um analisador elementar TRUSPEC 630-200-200 na Universidade de Aveiro (Portugal). O percentual em massa de oxigênio foi obtido por diferença [%O = 100% - (%C + %H + %N + %S)].

4.4.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Os principais grupos funcionais presentes na estrutura da lignina de *Eucalyptus grandis* foram identificados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). O espectro foi registrado em um espectrofotômetro NICOLET iS10, localizado no Laboratório de Polímeros (LPOL) da UCS, com uma resolução nominal de $4,0 \text{ cm}^{-1}$ e dentro da faixa espectral compreendida entre 4000 e 400 cm^{-1} . A pastilha utilizada na análise foi preparada na proporção de $5,0 \text{ mg}$ de amostra para $95,0 \text{ mg}$ de KBr (grau espectroscópico).

4.4.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono-13 (RMN ^{13}C)

O espectro de RMN ^{13}C no estado sólido da lignina de *Eucalyptus grandis* foi obtido em um espectrômetro BRUCKER AVANCE III 400 MHz, na Universidade de Aveiro (Portugal), operando com um campo magnético da ordem de $9,4 \text{ T}$. A amostra ($\sim 100 \text{ mg}$) foi inicialmente empacotada em um rotor de $4,0 \text{ mm}$ de diâmetro. O espectro foi registrado, utilizando-se a técnica de polarização cruzada, com um tempo de contato de $2.000 \mu\text{s}$ e rotação no ângulo mágico de $12,0 \text{ kHz}$. O tempo entre dois pulsos consecutivos foi $5,0 \text{ s}$ e o de aquisição de $15,0 \text{ ms}$.

4.4.4 Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica da lignina de *Eucalyptus grandis* foi avaliada em um analisador termogravimétrico SHIMADZU TGA-50 no Laboratório de Polímeros da UCS. A amostra ($\sim 10 \text{ mg}$) foi analisada sob atmosfera inerte de N_2 com fluxo de 50 mL min^{-1} , utilizando-se um porta-amostra de platina aquecido de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a $900 \text{ }^\circ\text{C}$, com uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

4.4.5 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG)

A morfologia da lignina de *Eucalyptus grandis* foi avaliada por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG). A amostra, antes de ser analisada, foi previamente recoberta com uma fina camada de ouro, durante 3 min. As imagens foram obtidas em um microscópio eletrônico TESCAN MIRA3, operando com um feixe de elétrons de 20 kV, localizado no Laboratório Central de Microscopia da UCS.

4.4.6 Área superficial específica e distribuição do tamanho de poros (BET)

A determinação da área superficial específica, assim como a distribuição do tamanho de poros da lignina de *Eucalyptus grandis*, foi realizada através do método de Barret, Joyner e Halenda (BJH) em um analisador de área superficial NOVA da QUANTACHROME INSTRUMENTS, no *Institut des Sciences de la Terre* (ISTO, Orléans, França). Para tanto, cerca de 150 mg de amostra permaneceram a 150 °C sob vácuo ($\sim 1,0 \times 10^{-3}$ mbar) por 24 h para a remoção de umidade e demais compostos voláteis que eventualmente poderiam estar adsorvidos na superfície do material adsorvente.

Os dados foram obtidos através das isotermas de adsorção e de dessorção de N₂ pela amostra, a 77 K, utilizando-se pressões de vapor relativas (P/P₀) de 0,0116 a 0,0984. A área média ocupada por uma molécula de N₂ para formar uma monocamada completa foi assumida como sendo igual a 16,2 Å².

4.4.7 Pirólise acoplada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas (Pi/CG-MS)

A pirólise da lignina de *Eucalyptus grandis* foi realizada com o auxílio de um pirolisador FRONTIER LAB, acoplado a um cromatógrafo gasoso com analisador de massas quadrupolar

da SHIMADZU QP 2010 ULTRA, na Université de Poitiers (França).

A amostra (~ 5,0 mg) foi previamente tratada com 10,0 μL de uma solução de hidróxido de tetrametilamônio (TMAH) e metanol (50:50 v/v) em um recipiente de aço inoxidável, sendo em seguida pirolisada a 350 °C durante 1 min. A introdução dos produtos da pirólise (pirolisatos), em um injetor a 250 °C, foi conduzida por um amostrador automático AS-1020ES com uma vazão contínua e constante de gás hélio de 1,0 mL min^{-1} . A separação cromatográfica foi realizada em uma coluna capilar SLB-5MS da Supelco (30,0 m \times 0,25 mm) e o processo de ionização ocorreu por impacto de elétrons a 70 eV.

Os componentes majoritários da lignina pirolisada foram identificados com base no tempo de retenção (t_R), tomando por base a biblioteca de dados do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (do inglês, *National Institute of Standards and Technology* – NIST), sem a utilização de padrões internos.

4.4.8 pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ})

A determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foi realizada pelo método de equilíbrio em sistema de batelada, adaptado de SMÍČIKLAS et al. (2000). Para tanto, aproximadamente 0,1 g da lignina de *Eucalyptus grandis* foram transferidos para Erlenmeyers com capacidade de 100 mL, contendo 50 mL de solução de KNO_3 0,1 mol L^{-1} . Os valores de pH foram ajustados no intervalo entre 2,0 e 11,0 por meio da adição de soluções de KOH ou de HNO_3 0,10 mol L^{-1} .

As suspensões permaneceram sob agitação constante a uma velocidade de 150 rpm em uma mesa orbital de 22 provas por 480 min, à temperatura controlada de 25 °C. As amostras foram filtradas ao término desse procedimento e os valores de pH inicial e final foram medidos em um pHmetro DIGIMED DM-20.

O pH_{PCZ} foi determinado a partir da média aritmética dos pontos centrais (DEOLIN et al., 2013). O ensaio do pH_{PCZ} foi realizado no laboratório do Núcleo de Pesquisas em Geoquímica (NupGeo) da UCS.

4.5 Ensaio de adsorção

Nos ensaios de adsorção, a lignina e a solução de corante foram colocadas em Erlenmeyers e submetidos à agitação mecânica na mesma mesa orbital utilizada na determinação do pH_{PCZ} . Ao término dos experimentos, todas as amostras passaram por uma filtração simples, a fim de separar a lignina da solução de AM.

As concentrações finais de AM das amostras obtidas foram determinadas por espectroscopia de absorção molecular na região do visível, em um espectrofotômetro Thermo Scientific EVOLUTION 60, através de uma curva de calibração ($R^2 = 0,9998$) construída no intervalo de concentração de 1,0 a 5,0 $mg L^{-1}$, descrita pela **Equação (11)**:

$$Abs = 0,2094 \cdot C_{AM} + 0,0376 \quad (11)$$

onde C_{AM} é a concentração das soluções de AM (em $mol L^{-1}$) e Abs é a absorvância obtida na leitura da amostra. O comprimento de onda de máxima absorção ($\lambda_{m\acute{a}x}$) utilizado nas leituras foi de 664 nm.

No presente trabalho, a avaliação da influência dos parâmetros experimentais no processo de adsorção foi verificada por meio de duas variáveis de resposta: a capacidade de adsorção do corante AM pela lignina de *Eucalyptus grandis* (q_t , $mg g^{-1}$) e o percentual de remoção do corante AM ($\%R$, %), após determinado tempo de processo.

Essas variáveis foram calculadas por meio das **Equações (12)** e **(13)**, respectivamente (FOO e HAMEED, 2010):

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \cdot V \quad (12)$$

$$\%R = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100 \quad (13)$$

onde q_t é a quantidade de AM retida por grama do adsorvente no tempo (em mg g^{-1}); C_0 e C_t são as concentrações iniciais e no tempo t do AM (em mg L^{-1}), respectivamente; V é o volume de solução de corante (em L), e m é a massa de lignina (em g).

4.5.1 Avaliação da influência dos parâmetros experimentais no processo de adsorção

A etapa de otimização das variáveis do processo no experimento de adsorção teve por objetivo avaliar as melhores condições para se efetuar a remoção do corante AM pela lignina de *Eucalyptus grandis*. Sendo assim, foram investigados os seguintes efeitos: tempo de contato, quantidade mássica de adsorvente, velocidade de agitação do sistema e pH do meio.

4.5.1.1 Efeito do tempo de contato

O tempo de contato foi escolhido após a realização de um ensaio preliminar a 25 °C, utilizando uma solução de AM de concentração igual a 100 mg L^{-1} , com pH = 5,6 (pH natural dessa solução de corante), 100 mg de lignina, velocidade de agitação de 150 rpm, nos intervalos de tempo de 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 120, 180, 240, 360, 480 e 600 min.

4.5.1.2 Quantidade mássica de adsorvente

No que se refere à avaliação da influência da massa de adsorvente no processo de adsorção, os testes também foram realizados a 25 °C, utilizando-se as massas de 0,050; 0,075; 0,100; 0,125; 0,150; 0,175; 0,200; 0,225; 0,250 e 0,300 g de lignina de eucalipto. Foi utilizada uma solução aquosa de AM na concentração de 100 mg L⁻¹, utilizando uma velocidade de agitação de 150 rpm, em pH = 5,6 e durante 8 h.

4.5.1.3 Velocidade de agitação do sistema

Para a otimização da velocidade de agitação do sistema no processo de adsorção foi utilizada a massa de lignina de eucalipto previamente otimizada, em um volume de 50 mL de solução aquosa de AM na concentração de 100 mg L⁻¹. Os testes foram realizados em uma faixa de agitação compreendida entre 90 rpm e 250 rpm, em intervalos de 30 rpm, em pH = 5,6, durante 8 h e a 25 °C.

4.5.1.4 pH do meio

Para a otimização do pH do meio, os testes foram realizados na faixa de valores entre 2,0 e 11,0, em intervalos de unidade, ajustados com a adição de soluções de HCl ou NaOH. Nesse ensaio, a concentração da solução aquosa de AM também foi de 100 mg L⁻¹, utilizando a velocidade de agitação e a massa de adsorvente previamente otimizadas, durante 8 h e a 25 °C.

4.6 Equilíbrio de adsorção

O equilíbrio de adsorção foi avaliado, utilizando-se os valores ótimos obtidos nos ensaios preliminares e, variando-se a concentração inicial de corante no intervalo de 50 a 150 mg L⁻¹, em intervalos de 25 mg L⁻¹. As isotermas foram construídas a partir da análise da relação entre a capacidade de adsorção no equilíbrio e a concentração final de AM, também no equilíbrio, a 25 °C e no tempo de contato de 8 h. Os dados experimentais obtidos foram ajustados aos modelos isotérmicos de Langmuir (1916) e de Freundlich (1906), ambos em sua forma não linear.

Os parâmetros dos modelos isotérmicos foram estimados, utilizando-se a ferramenta *Solver* do Microsoft Excel para a minimização da função objetivo (F_{obj}). Para tanto, foi utilizado o erro quadrático médio como F_{obj} , apresentado na **Equação (14)**. Essa função representa a diferença entre os valores experimentais e aqueles calculados pelo modelo. Isso significa que quanto menor for o seu valor, mais preciso é o modelo e, portanto, uma melhor descrição do comportamento dos dados experimentais é obtida. Desse modo, durante a estimação de parâmetros, busca-se a minimização da F_{obj} com o intuito de encontrar valores ótimos para os mesmos.

$$F_{obj} = \frac{1}{NP} \sum_{i=1}^{NP} (q_i^{exp.} - q_i^{calc.})^2 \quad (14)$$

Na equação acima, NP é o número de pontos experimentais, e $q_i^{exp.}$ e $q_i^{calc.}$ representam, respectivamente, as capacidades de adsorção experimental e calculada pelo modelo (mg g⁻¹). Além disso, uma comparação estatística entre os modelos foi realizada, utilizando o teste de *Fisher* (F). Neste teste, realiza-se o cálculo da variância de cada um dos modelos a ser comparado (σ_i^2 e σ_j^2), utilizando o valor da F_{obj} obtido na estimação de parâmetros e seus

respectivos graus de liberdade (DF). Os graus de liberdade representam a diferença entre o número de pontos experimentais e o número de parâmetros (N_{pars}) do modelo. O valor de F é então obtido, realizando-se a razão entre as variâncias dos modelos a serem comparados, de acordo com a **Equação (15)**:

$$F = \frac{\sigma_i^2}{\sigma_j^2} = \frac{\frac{F_{obj,i}}{DF_i}}{\frac{F_{obj,j}}{DF_j}} = \frac{\frac{F_{obj,i}}{NP_i - N_{pars,i}}}{\frac{F_{obj,i}}{NP_j - N_{pars,j}}} \quad (15)$$

Esse teste mostra se existe uma diferença estatística entre modelos, quando é considerado uma confiança de 95% e $(NP - N_{pars})$ graus de liberdade. Se o valor de F estiver dentro dos limites máximo e mínimo da distribuição F de Fisher ($F_{máx}$ e $F_{mín}$), a hipótese de igualdade estatística entre os modelos não pode ser descartada. Em outras palavras, nessa condição, os dois modelos comparados são ditos estatisticamente idênticos (DA ROS et al., 2017). Para a realização desse teste, utilizou-se igualmente o *software* Microsoft Excel.

Para a escolha do modelo que melhor se ajustou ao conjunto de dados experimentais, levaram-se em consideração os valores do coeficiente de determinação (R^2), definido na **Equação (16)**:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_{i\ mod} - y_{i\ exp})^2}{\sum_{i=1}^n (y_{i\ exp} - \overline{y_{i\ exp}})^2} \quad (16)$$

onde $y_{i\ exp}$ são os valores observados experimentalmente, e $\overline{y_{i\ exp}}$ é a média experimental observada dos n dados experimentais (MONTGOMERY, 2001).

Os resultados, apresentados como figuras nessa tese, foram gerados com o auxílio do *software* OriginPro 8.5.1 SR1 OriginLab Corporation (2010).

4.7 Cinética de adsorção

O estudo da cinética de adsorção foi realizado a 25 °C, utilizando-se igualmente os valores ótimos obtidos para massa de adsorvente, velocidade de agitação e pH do meio nos ensaios preliminares. Os valores de concentração inicial de AM variaram de 50 a 150 mg L⁻¹, em intervalos de 25 mg L⁻¹. Nesse ensaio, as soluções de AM foram analisadas em diferentes intervalos de tempo, sendo eles 5, 20, 60, 120, 180, 360 e 480 min. Os dados experimentais obtidos nesta etapa do trabalho foram avaliados pelos modelos cinéticos de pseudoprimeira (LAGERGREN, 1898) e pseudossegrunda ordem (BLANCHARD et al., 1984), ambos em sua forma não linear. Os parâmetros relacionados a estes modelos foram encontrados e analisados de forma similar aos do equilíbrio de adsorção.

4.8 Determinação dos parâmetros termodinâmicos

A determinação dos parâmetros termodinâmicos foi realizada nas mesmas condições experimentais utilizadas para a avaliação do equilíbrio e da cinética do processo de adsorção, à exceção do fator C_0 , onde foi empregado apenas o valor de 100 mg L⁻¹. Fez-se uso desse valor, pois concentrações mais altas exigem altos fatores de diluição para a determinação da concentração final da solução de AM por espectrofotometria na região do visível, aumentando as chances de ocorrerem erros significativos na leitura.

Além disso, a curva de q_t em função do tempo utilizando uma concentração de AM igual a 100 mg L⁻¹ apresentou uma melhor correlação dos dados experimentais no estudo cinético, mostrando-se, portanto, a mais adequada para analisar o processo em questão. Outro aspecto importante para a escolha desse valor é o fato de que essa é uma concentração intermediária quando se trata de rejeitos de efluentes reais da indústria têxtil, visto que as concentrações de

AM geralmente variam em torno de 10 a 200 mg L⁻¹, dependendo do tipo de fibra e corante utilizados (ALIDADI, 2018; HAMEED, 2008).

Os valores de ΔG°_{ads} e k_C foram determinados por meio da aplicação direta das **Equações (8) e (9)**, enquanto ΔH°_{ads} e ΔS°_{ads} foram obtidos a partir dos coeficientes angular e linear, respectivamente, por meio do método de regressão linear aplicado à equação de van't Hoff (**Equação 10**).

4.9 Reutilização da lignina de *Eucalyptus grandis*

De acordo com Cao et al. (2014), a investigação da possibilidade de regeneração do adsorvente é crucial para aplicações práticas. Para a avaliação da reutilização da lignina de *Eucalyptus grandis*, após a adsorção do AM, foram realizados quatro ciclos de dessorção/adsorção. Cada ciclo contou com um ensaio de adsorção, seguido de lavagem com água Milli-Q (dessorção), uma vez que materiais provenientes de resíduos de fontes vegetais não podem ser recuperados por métodos que envolvem calor excessivo. A utilização de soluções ácidas ou básicas, assim como de solventes puros, tais como metanol, etanol e acetona, foi evitada nessa etapa final do trabalho objetivando um processo que fosse ambientalmente mais correto (minimização de resíduos e utilização de um solvente atóxico).

Ao término do primeiro ensaio de adsorção, o conteúdo do Erlenmeyer foi filtrado e lavado com cinco porções de 100 mL de água Milli-Q. Em seguida, a lignina retida no papel filtro foi seca em estufa, a 70 °C e por 12 h. A adsorção, com o material regenerado, foi realizada por mais quatro vezes, verificando-se os percentuais de remoção em relação ao percentual obtido na primeira vez. Todos esses ensaios foram realizados em duplicata, tomando por base os parâmetros experimentais previamente otimizados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da lignina de *Eucalyptus grandis*

5.1.1 Análise elementar (CHNS)

Os resultados da análise elementar para a amostra de lignina de *Eucalyptus grandis* encontram-se na **Tabela 5**.

Tabela 5 - Resultados da análise elementar para a lignina de *Eucalyptus grandis*

Elemento	Percentual em massa (%)
C	57,66
H	5,09
N	0,11
S	0,32
O*	36,82

*Obtido por diferença [%O = 100% – (%C + %H + %N + %S)].

Como pode ser observado, os elementos carbono e oxigênio estão presentes em maior proporção mássica no material, o que pode ser indicativo da presença de diversos grupos funcionais oxigenados na estrutura da lignina.

Os valores aqui relatados são bastante parecidos com aqueles encontrados para amostras de ligninas de diferentes países da África do Sul e de outras ligninas, como a de *Pinus* (NARON et al., 2017). Os percentuais observados também estão próximos aos encontrados por outros autores para o gênero *Eucalyptus* (BRITO et al., 1977; TRUGILHO et al., 2007).

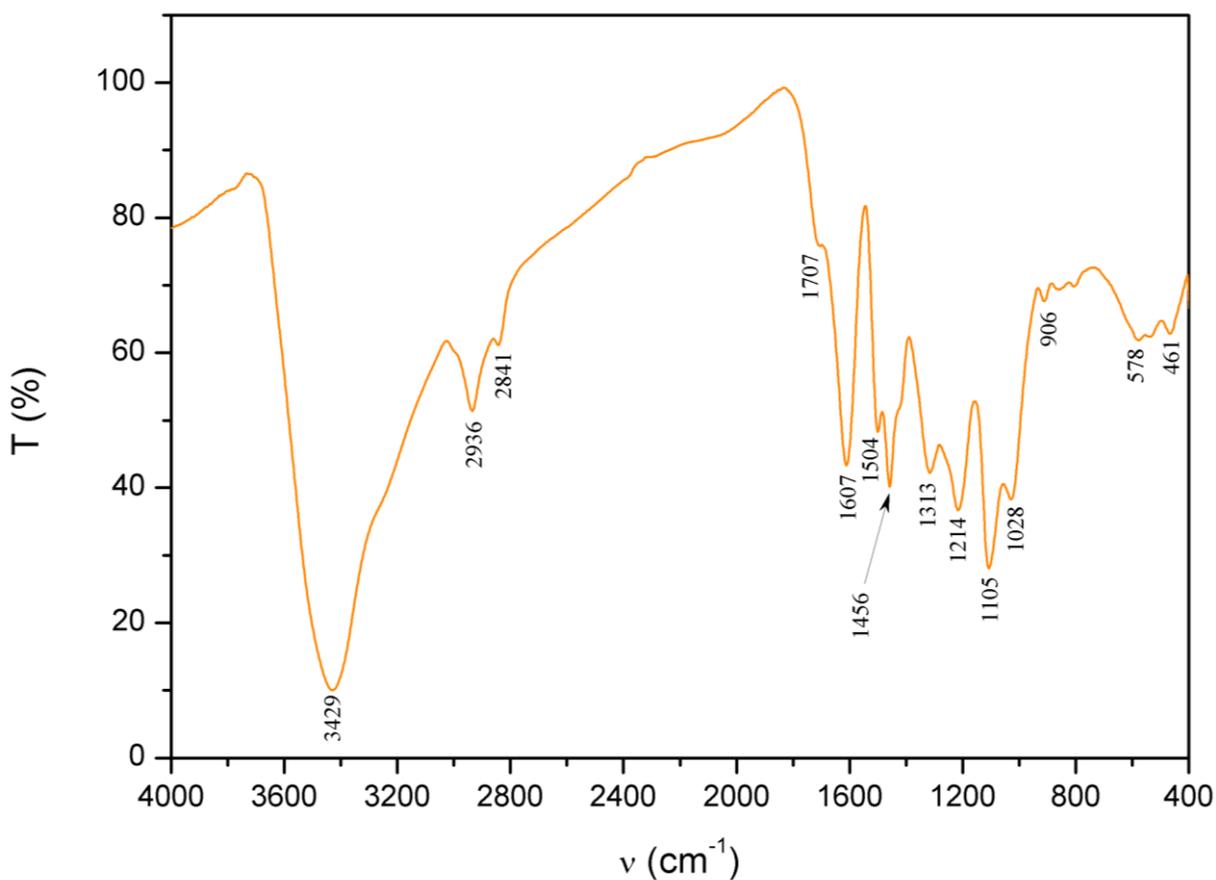
A presença de enxofre, que é incomum na maioria das ligninas, parece ter uma correlação direta com o ácido sulfúrico utilizado na extração, e que provavelmente não foi

completamente removido na etapa da lavagem com água, antes da secagem. Essa hipótese é corroborada pela análise de Pi/CG-MS (apresentada e discutida na Seção 5.1.7) que não detectou nenhum composto à base de enxofre na amostra de lignina.

5.1.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A **Figura 11** apresenta o espectro de FT-IR da lignina de *Eucalyptus grandis*.

Figura 11 - Espectro de FT-IR da lignina de *Eucalyptus grandis*



As possíveis atribuições associadas a cada uma das bandas desse espectro encontram-se resumidas na **Tabela 6**.

Tabela 6 - Principais bandas observadas no espectro de FT-IR da lignina de *Eucalyptus grandis*

Número de onda (cm ⁻¹)	Possíveis atribuições*
3429	Estiramento O-H
2936 e 2841	Estiramentos assimétrico e simétrico de C-H alifático
1707	Estiramento C=O de ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos
1607 e 1504	Vibração do anel aromático
1456	Deformações assimétricas de C-H alifático
1313	Deformação axial de C-O de unidades siringila e/ou guaiacila
1214	Estiramento C-O aromático
1028	Deformações C-H no plano em unidades guaiacila, e C-O em álcoois secundários e éteres alifáticos
906, 578 e 461	Deformações de C-H alifático e aromático fora do plano

*Fonte: SALIBA (2001)

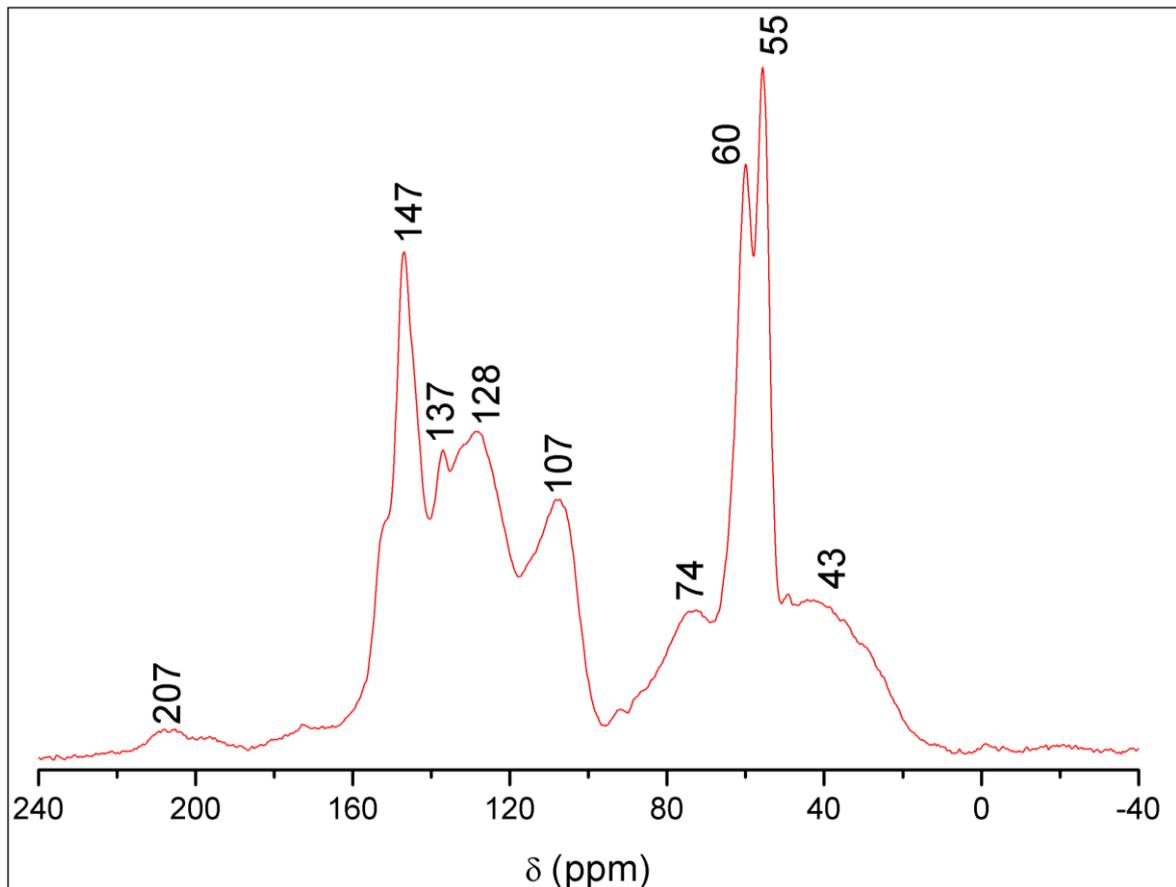
As deformações axiais (ou estiramentos) e angulares observadas no espectro de FT-IR da **Figura 11** são, em sua maioria, similares àquelas reportadas por PILÓ-VELOSO et al. (1993), MORAIS et al. (1994) e SALIBA et al. (2001). Na literatura também foram observados espectros semelhantes ao da lignina desse trabalho, tais como o de lignina de bagaço de cana-de-açúcar modificada e de lignina de *Shorea robusta* (LIN e ZHAO, 2016; SINGH; YADAV; SEN, 2012). Ainda que as ligninas sejam oriundas de fontes distintas, os grupos funcionais presentes na estrutura química desses materiais são similares entre si.

A presença de vários grupos funcionais oxigenados é igualmente corroborada pelos resultados da análise elementar, onde foi observado um alto percentual em massa para o elemento oxigênio.

5.1.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono-13 (RMN ^{13}C)

O espectro de RMN ^{13}C no estado sólido da amostra de lignina de *Eucalyptus grandis* encontra-se na **Figura 12**.

Figura 12 - Espectro de RMN ^{13}C no estado sólido da lignina de *Eucalyptus grandis*



De um modo geral, e de maneira análoga ao que foi discutido na análise de FT-IR, o espectro da **Figura 12** se assemelha em muito aos observados por outros autores (PILÓ-VELOSO et al., 1993; SALIBA, 2001), apresentando três regiões distintas: uma primeira delimitada entre 220 e 160 ppm, relativa a átomos de carbono de grupos carbonila; uma segunda compreendida entre 160 e 100 ppm, relativa a átomos de carbono aromáticos; e uma terceira região, que se estende de 100 a 20 ppm, relativa a átomos de carbono alifáticos.

Uma análise mais detalhada desse espectro permite ainda evidenciar algumas características bastante interessantes. Observando a região relativa aos carbonos alifáticos (100 a 20 ppm), percebe-se a presença de um sinal de baixa intensidade em 43 ppm relativo a carbonos do tipo CH₂ e possivelmente CH₃ de cadeias alifáticas saturadas. Na região de 55 ppm aparece um pico bastante intenso, característico do grupo metoxila (OCH₃) de anéis aromáticos em unidades guaiacila e siringila (GORDOBIL et al., 2016). Ainda nessa região (de 60 a 95 ppm) aparecem picos relativos a carbonos α , β e γ alifáticos, referentes às ligações β -O-4, α -O-4, β - β e β -5 na estrutura das ligninas (EL-HAGE et al., 2010; HUANG et al., 2011; WANG et al., 2015).

No que se refere à segunda região são observados picos em 107, 128, 137 e 147 ppm, característicos de unidades guaiacila. Por fim, o espectro apresenta um pico muito discreto em 207 ppm, evidenciando uma baixa incidência de átomos de carbono carbonílicos na estrutura da lignina de *Eucalyptus grandis*. Fukushima e Hatfield (2003) observaram comportamento similar em amostras de lignina de *Pinus elliottii*, característicos de unidades siringila e guaiacila, bem como de grupamentos metoxila, só que em menor quantidade.

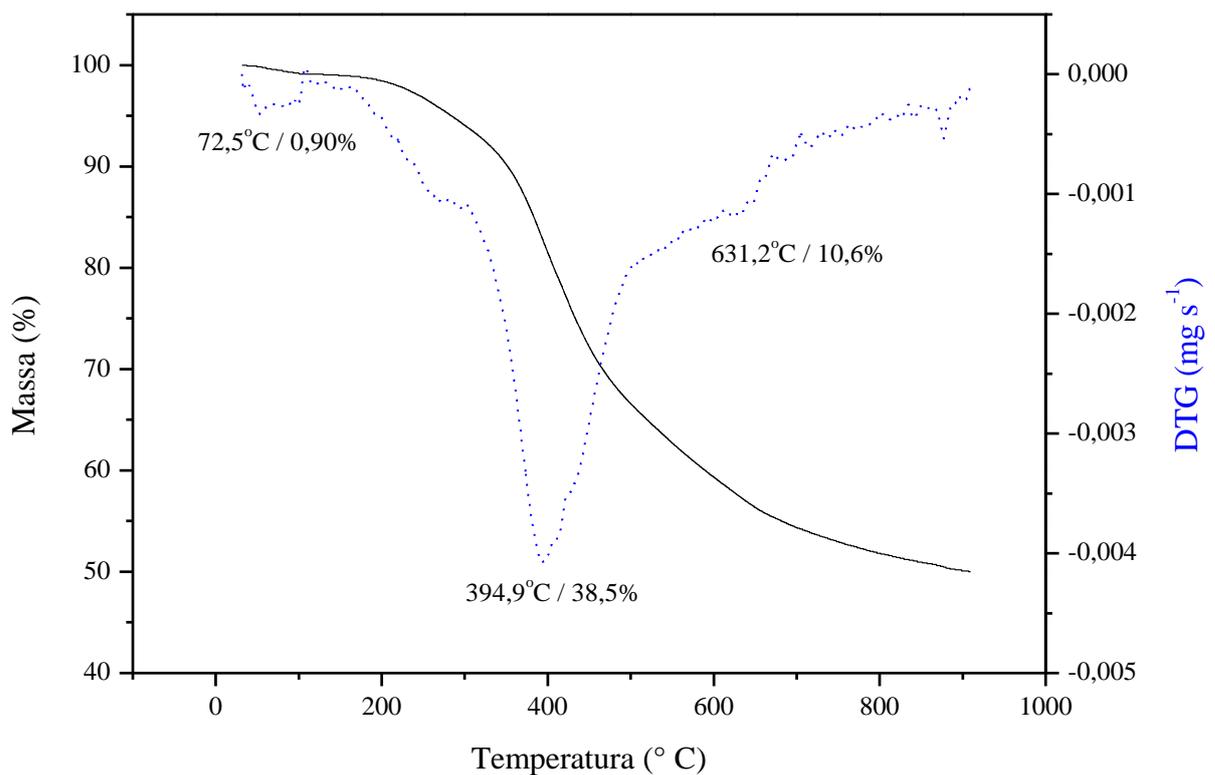
5.1.4 Análise termogravimétrica (TGA)

A **Figura 13** apresenta as curvas de TGA e DTG (primeira derivada da curva de TGA) da amostra de lignina de *Eucalyptus grandis*.

De modo geral, podem ser observados três principais eventos de perda de massa. O primeiro estágio de decomposição ocorre por volta de 70 °C, e corresponde à perda de umidade pela amostra que não foi completamente removida durante a etapa de secagem da lignina, realizada ao término do procedimento de extração. O segundo, onde ocorre a maior taxa de perda mássica (38,5%), foi observado em 395 °C e, de acordo com Beall e Eickner (1970),

refere-se à degradação das cadeias laterais alifáticas da estrutura da lignina. Resultados semelhantes foram observados por outros autores, como Pereira et al. (2013), que avaliaram a decomposição térmica de amostras de lignina extraídas de clones de *Eucalyptus* spp. em Minas Gerais. Por fim, o terceiro e último evento ocorre de forma gradual, com um máximo em torno de 630 °C, sendo atribuído à depleção de estruturas aromáticas presente no esqueleto da estrutura da lignina. Os resultados reportados por Mathew et al. (2016) assemelham-se aos encontrados para a lignina de *Eucalyptus grandis* desse trabalho.

Figura 13 - Curvas de TGA e DTG da lignina de *Eucalyptus grandis*

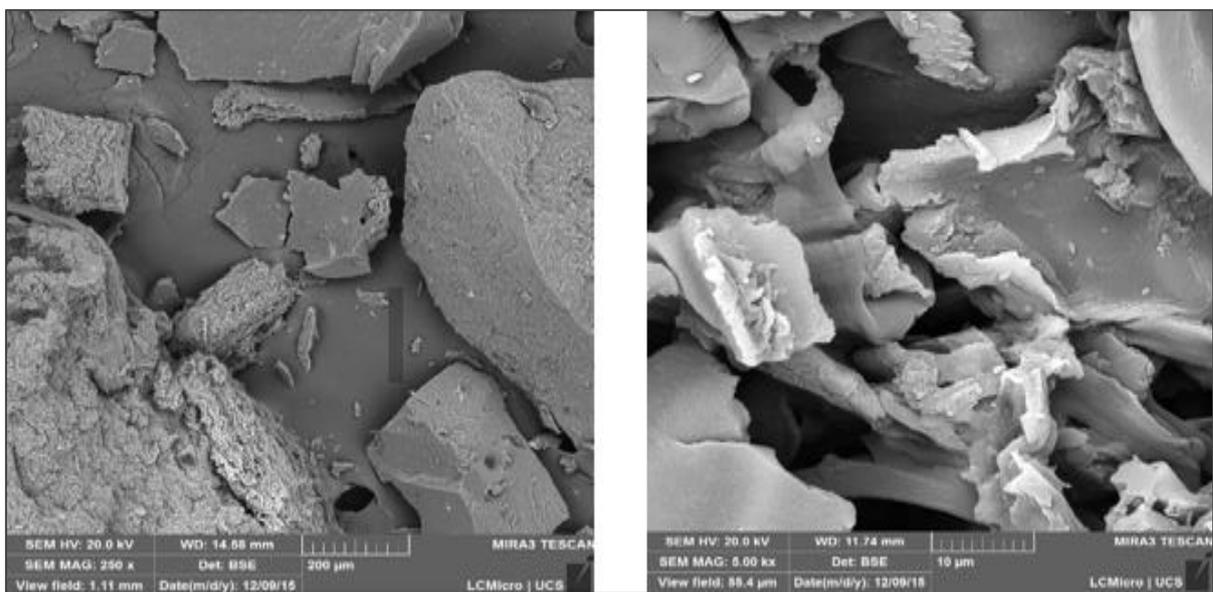


5.1.5 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG)

As imagens de MEV-FEG da lignina de *Eucalyptus grandis* encontram-se na **Figura 14**. Como pode ser observado, a superfície do material é bastante irregular, apresentando desníveis e ondulações consistentes com o comportamento de tecidos vegetais

desidratados por processos de secagem (AGUSTÍ et al., 2001; FERNANDEZ et al., 2014). Além disso, as partículas que constituem a amostra são muito heterogêneas, tanto em forma como em tamanho, além de apresentar alta rugosidade. Essas características são, provavelmente, resultantes da ação mecânica de moagem da amostra depois da extração, conforme explica PICCIN (2013).

Figura 14 - Imagens de MEV- FEG da lignina de *Eucalyptus grandis*



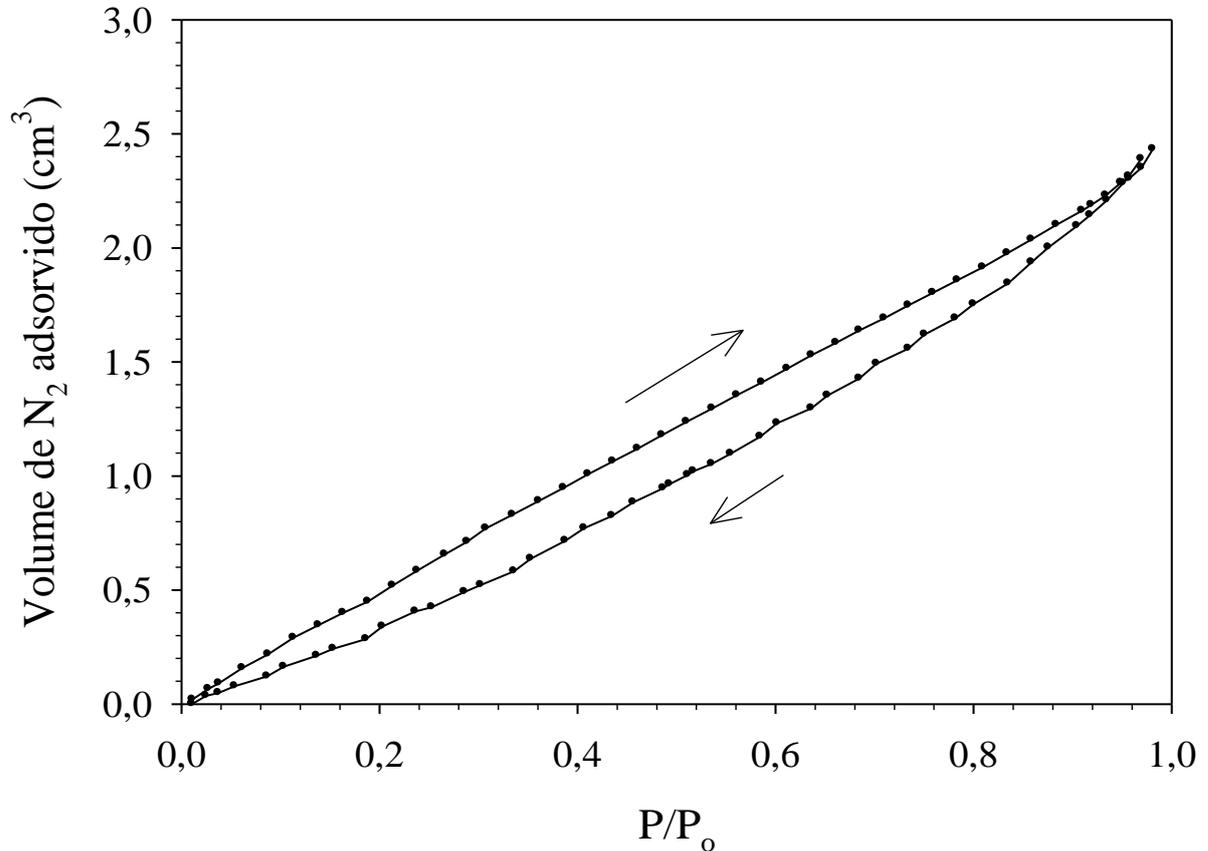
(aumentos de 250 vezes à esquerda, e de 5.000 vezes à direita)

5.1.6 Área superficial específica e distribuição do tamanho de poros (BET)

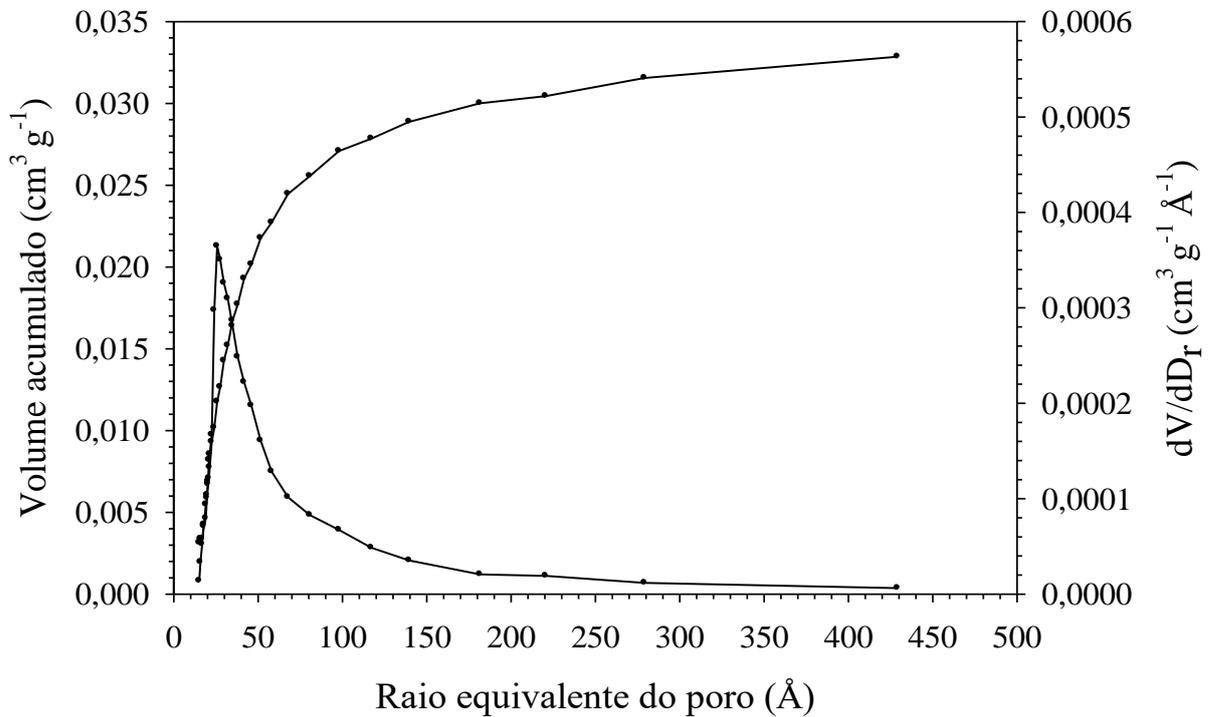
As isotermas de adsorção e de dessorção de N_2 pela amostra de lignina de *Eucalyptus grandis* são apresentadas na **Figura 15**. O comportamento observado nas isotermas é semelhante à classificada como tipo V, segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC (SING et al., 1985), sugerindo a ocorrência de adsorção em materiais mesoporosos por meio de interações fracas. Destaca-se ainda a existência de um *loop* de histerese, o que indica a possível existência de estados metaestáveis de fluido no interior dos

poros, de poros interconectados, ou ainda de poros sem estrutura definida (NAUMOV, 2009).

Figura 15 - Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 pela lignina de *Eucalyptus grandis*



A presença de poros foi verificada pelo método de BJH que é usualmente aplicado à determinação do raio e do volume dos poros em materiais mesoporosos. A distribuição do tamanho dos poros da amostra de lignina é apresentada na **Figura 16**. Em linhas gerais, a amostra de lignina apresenta um perfil de distribuição de poros irregular, o que é justificado pelo *loop* de histerese (“espaço” que separa as duas isotermas) observado na **Figura 15**. Constata-se ainda que o material é mesoporoso em sua maior parte, apresentando um valor máximo em aproximadamente 25 \AA , o que evidencia mais uma vez a heterogeneidade do material, já observada anteriormente na análise de MEV-FEG (**Figura 14**).

Figura 16 - Distribuição do tamanho de poros na lignina de *Eucalyptus grandis*

A área superficial específica obtida por meio da isoterma de dessorção e pelo método de BJH foi de aproximadamente $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Esse valor é relativamente pequeno se comparado àquele de fibras de carbono ativadas, obtidas a partir de lignina (CHAND et al., 2014), e relativamente maior em relação à lignina de palha (KLAPISZEWSKI et al., 2013), como pode ser observado na **Tabela 7**.

Tabela 7 - Área superficial específica para diferentes amostras de lignina

Resíduo	Área específica ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Referência
Lignina de palha	0,1	KLAPISZEWSKI et al. (2013)
Lignina de <i>Eucalyptus grandis</i>	20	Essa tese
Fibras de carbono ativadas, obtidas a partir de lignina	3100	CHAND et al. (2014)

Os baixos valores encontrados para área superficial, volume e raio de poros são provavelmente decorrentes dos procedimentos de preparação da amostra, principalmente do método e das condições de secagem (SANTANA et al., 2012).

5.1.7 Pirólise acoplada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas (Pi/CG-MS)

O pirograma da amostra de lignina de *Eucalyptus grandis*, obtido por Pi/CG, encontra-se na **Figura 17**, enquanto a **Tabela 8** apresenta a relação de alguns dos principais compostos identificados por MS.

Figura 17 - Pirograma da lignina de *Eucalyptus grandis*

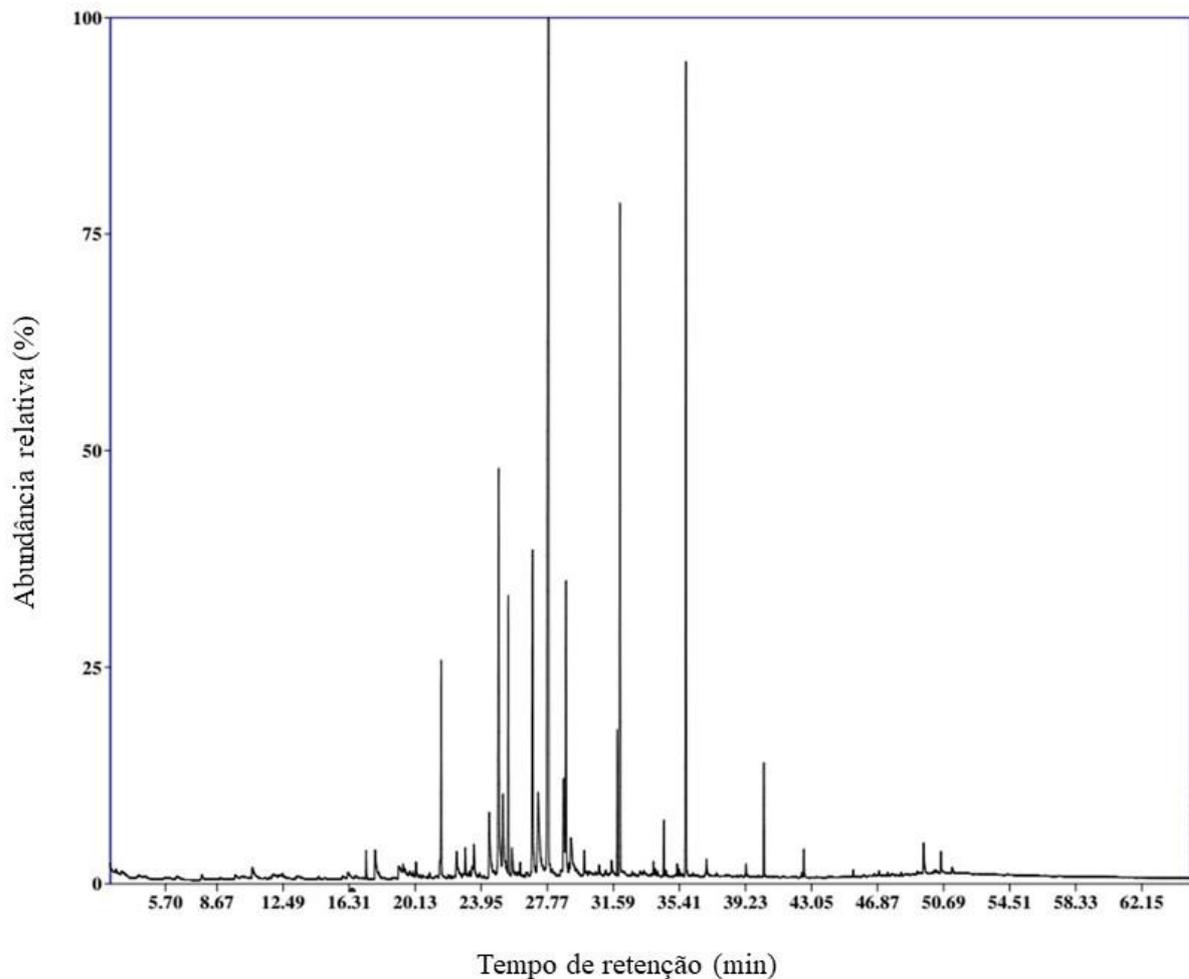
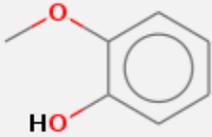
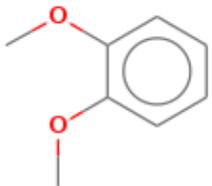
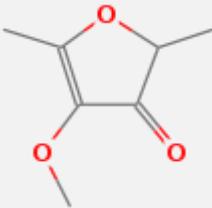
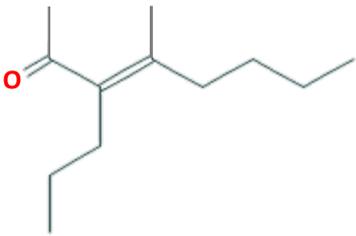
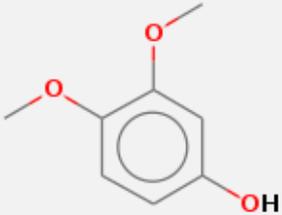
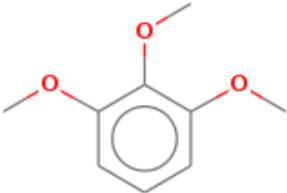
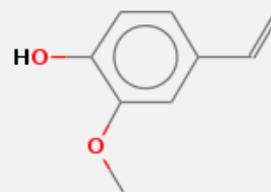


Tabela 8 - Relação de alguns dos principais compostos identificados no pirograma da lignina de *Eucalyptus grandis*

Composto	t _R (min)	Estrutura química
2-metóxiifenol	11,867	
1,2-dimetóxiбенzeno	13,279	
4-metóxi-2,5-dimetil-3-hidroxi-furano	15,345	
3-metil-2-propil-hepten-2-al	15,946	
3,4-dimetóxiifenol	17,296	
1,2,3-trimetóxiбенzeno	17,819	

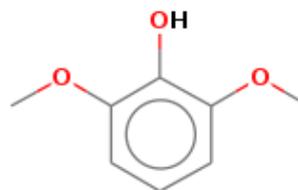
2-metóxi-4-vinilfenol

17,942



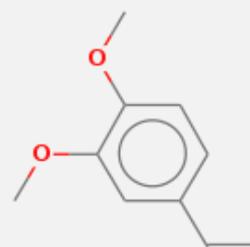
2,6-dimetóxiifenol

19,200



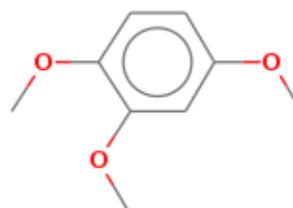
4-etenil-1,2-dimetóxiibenzeno

19,252



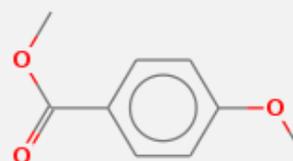
1,2,4-trimetóxiibenzeno

19,484



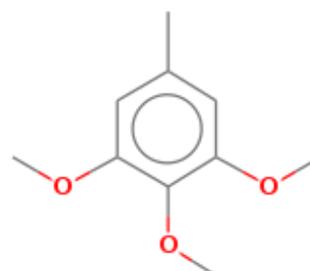
4-metóxiibenzoato de metila

19,619



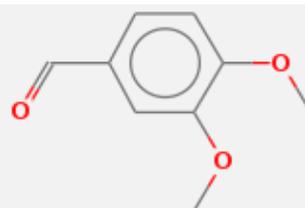
1,2,3-trimetóxi-5-metilbenzeno

20,182



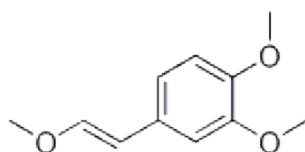
3,4-dimetóxiibenzaldeído

22,517



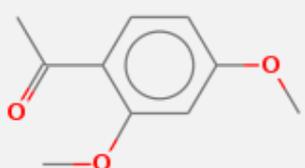
1,2-dimetóxi-4-(2-metóxietenil)benzeno

23,025



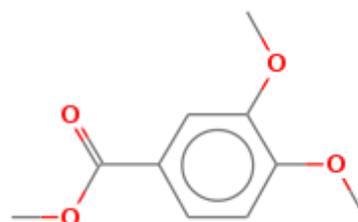
2,4-dimetóxiacetofenona

24,422



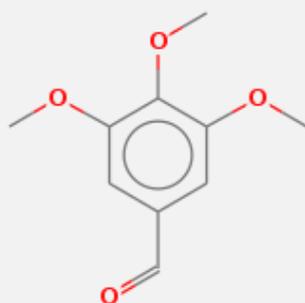
3,4-dimetóxi benzoato de metila

24,958



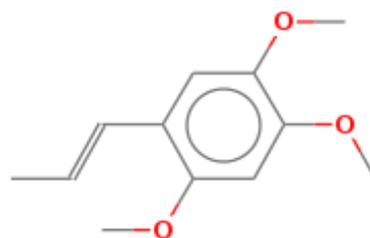
3,4,5-trimetóxi benzaldeído

25,213



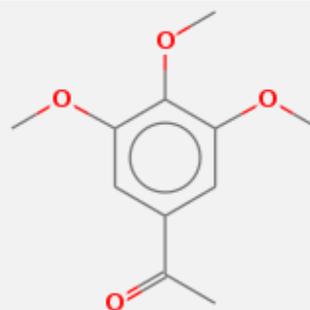
1,2,4-trimetóxi-5-propenilbenzeno

26,209



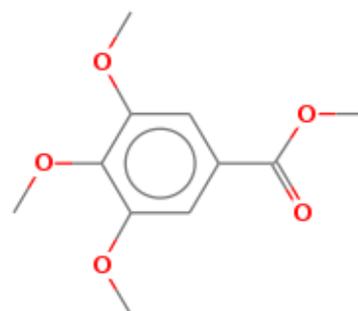
3,4,5-trimetóxiacetofenona

26,930



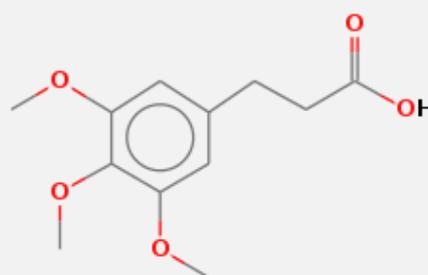
3,4,5-trimetóxiibenzoato de metila

27,842



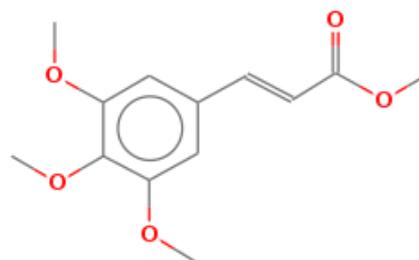
Ácido 3-(3,4,5-trimetóxiifenil)propiónico

28,717



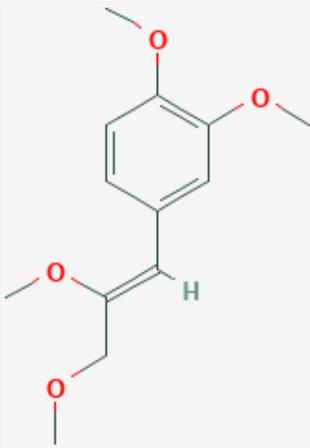
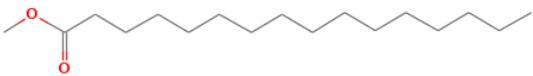
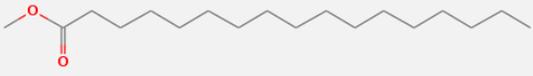
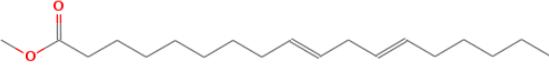
3-(3,4,5-trimetóxiifenil)propen-2-oato de metila

29,820



1,2-dimetóxi-4-(2,3-dimetóxi-1-propenil)benzeno

31,394

		
Hexadecanoato de metila	31,976	
Heptadecanoato de metila	33,910	
9,12-octadecadienoato de metila	35,285	
Octadecanoato de metila	35,796	

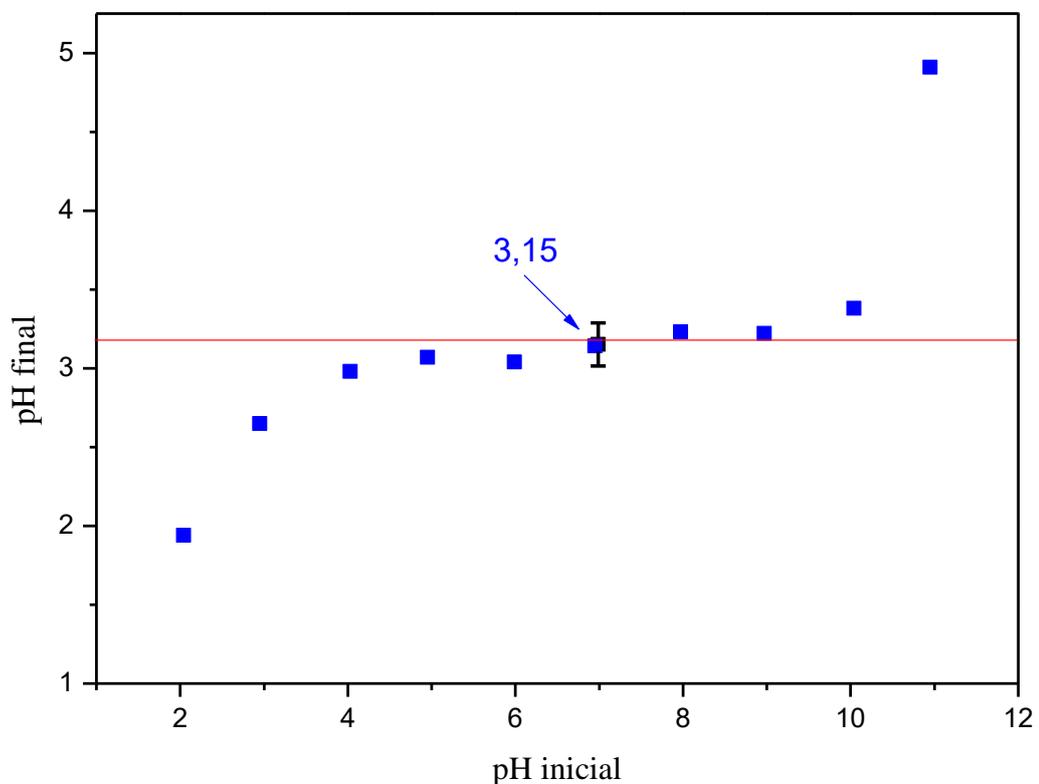
Esses compostos (derivados fenólicos e ésteres de cadeia carbônica longa) são encontrados frequentemente em pirolisatos de materiais lignocelulósicos, como celulosas, hemicelulosas e ligninas, uma vez que fazem parte do “esqueleto” macromolecular desses biopolímeros (CONCIN et al., 1997; LOPES, 2006; LIMA et al., 2015; LIU et al., 2016).

Além disso, conforme já foi mencionado anteriormente, nenhum composto contendo enxofre foi identificado no pirograma da amostra de lignina, o que reforça ainda mais a ideia de que esse elemento (quantificado na análise elementar) seja realmente proveniente do ácido sulfúrico que não foi completamente eliminado ao término da etapa de extração.

5.1.8 Ponto de carga zero (pH_{PCZ})

Os resultados referentes à determinação do pH_{PCZ} da amostra de lignina são apresentados na **Figura 18**.

Figura 18 - Determinação do pH_{PCZ} da lignina de *Eucalyptus grandis*



O pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) é extremamente importante quando se deseja investigar o desempenho de um material adsorvente, em meio aquoso. Segundo VAN RAIJ (1973), o pH_{PCZ} é o valor de pH onde existe a igualdade entre as cargas positivas e negativas na superfície de um material, e de posse dessa informação é possível descrever as propriedades decorrentes da dupla camada elétrica na interface de um material, sob diversas condições de pH.

Quando o pH do meio é menor do que o pH_{PCZ} , o material adsorvente encontra-se

carregado positivamente, o que favorece a adsorção de adsorvatos com densidade de carga negativa, como os corantes aniônicos. Na situação em que o pH do meio é maior do que o pH_{PCZ} , o adsorvente encontra-se carregado negativamente, favorecendo a adsorção de adsorvatos com cargas líquidas positivas, como é o caso do AM e dos demais corantes catiônicos (MALL et al., 2006).

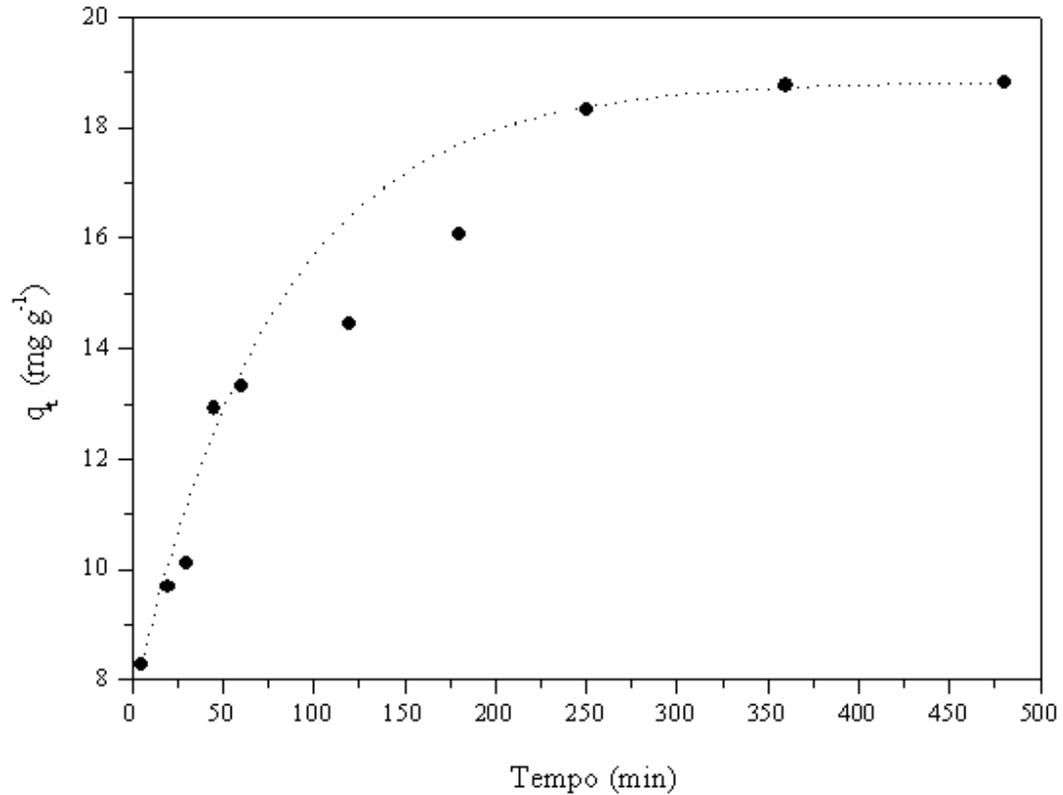
De acordo com a **Figura 18**, o valor do pH_{PCZ} da amostra de lignina de *Eucalyptus grandis* é igual a 3,15, o que permite inferir que o processo de adsorção desse corante pela lignina deva ser favorecido em meios com $pH > 3,15$.

5.2 Avaliação dos parâmetros experimentais do processo de adsorção

5.2.1 Efeito do tempo de contato na remoção do corante AM

Os resultados preliminares relativos à adsorção do corante AM pela amostra de lignina em função do tempo de contato encontram-se sumarizados na **Figura 19**.

Figura 19 - Adsorção do corante AM pela lignina de *Eucalyptus grandis* em função do tempo de contato

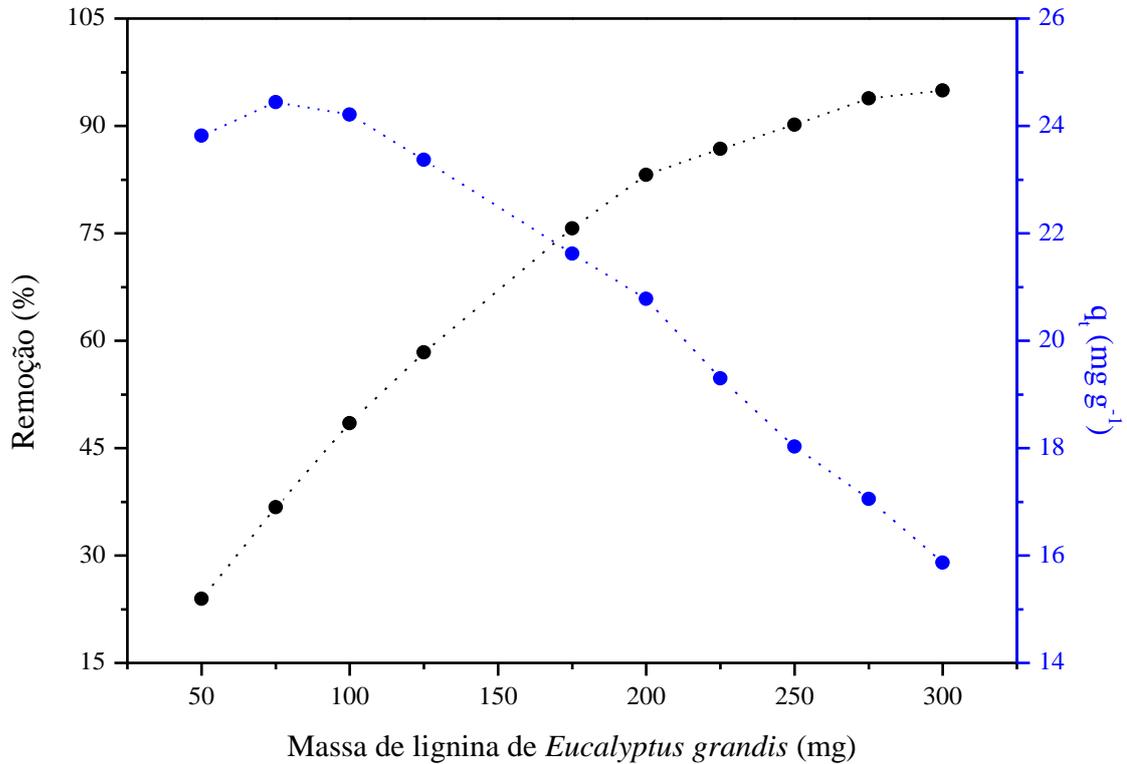


Como pode ser observado, os valores de q_t sofrem uma grande variação nos primeiros 250 min do ensaio. A partir desse ponto, os valores divergem em menos de 1% do valor final obtido após 8 h ($q_t = 18,1 \text{ mg g}^{-1}$), evidenciando que o equilíbrio foi atingido. Por esse motivo, o tempo de contato selecionado para a avaliação da influência dos parâmetros experimentais no processo de adsorção foi fixado em 8 h.

5.2.2 Efeito da quantidade mássica de lignina na remoção do corante AM

Os resultados relativos à influência da quantidade mássica de lignina no processo de adsorção do corante AM são apresentados na **Figura 20**.

Figura 20 - Influência da quantidade mássica de lignina *Eucalyptus grandis* no processo de adsorção



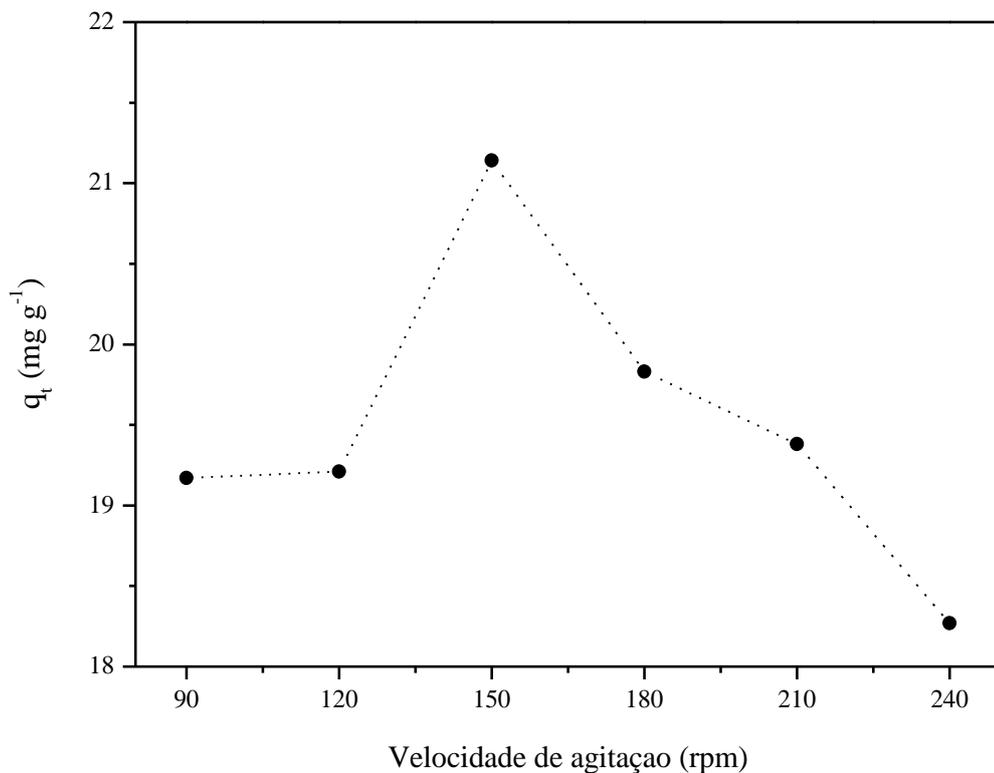
Como pode ser observado, os resultados mostram que o %R apresenta comportamento crescente, à medida que a quantidade mássica de lignina aumenta. Por outro lado, os valores de q_t apresentam comportamento contrário ao %R. Isso significa que quantidades maiores de adsorvente promovem uma maior remoção de corante, mas também ocasionam uma queda no rendimento, com menores quantidades de AM adsorvida por grama de lignina.

A escolha da massa de lignina para a realização dos demais ensaios de adsorção levou em consideração as quantidades mássicas de adsorvente, cujos percentuais de remoção foram superiores a pelo menos 80%. Nesse sentido, optou-se por utilizar uma massa de 225 mg, uma vez que massas maiores implicariam em uma maior geração de resíduos. Além disso, os ganhos em termos de %R não são muito expressivos, pois seria necessário aumentar em aproximadamente 11% a quantidade de lignina para se obter percentuais de remoção com um ganho em torno de 4%.

5.2.3 Efeito da velocidade de agitação do sistema na remoção do corante AM

Os resultados referentes à influência da velocidade de agitação do sistema no processo de adsorção do corante AM pela lignina são apresentados na **Figura 21**.

Figura 21 - Influência da velocidade de agitação do meio no processo de adsorção

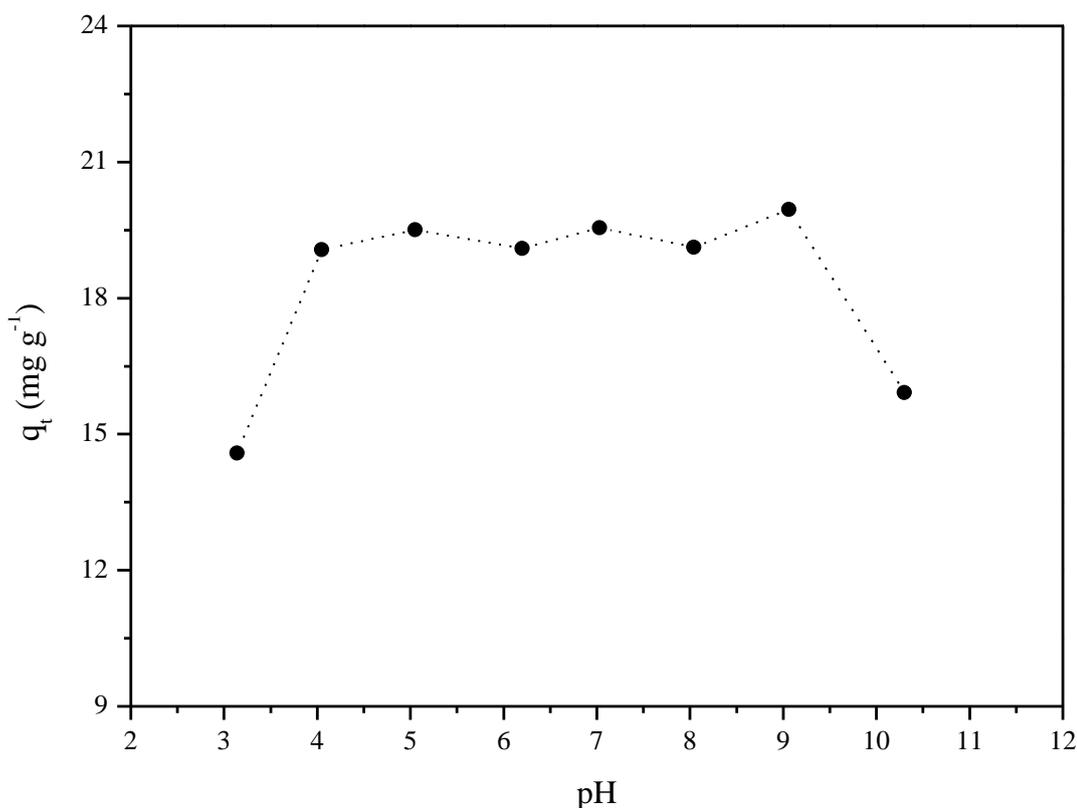


Como pode ser observado, o valor de q_t é máximo quando a velocidade de agitação do sistema é igual a 150 rpm. Para valores superiores a 150 rpm, os valores de q_t tendem a diminuir ligeiramente, indicando que o aumento da velocidade de agitação nessa faixa é desfavorável à interação adsorvente-adsorvato, uma vez que a alta taxa de turbulência do meio promove o arraste das moléculas de AM pelo fluido antes que elas possam interagir com a lignina (SUZUKI, 1990). Portanto, optou-se por manter a velocidade de agitação em 150 rpm para a realização dos demais ensaios de adsorção.

5.2.4 Efeito do pH do meio na remoção do corante AM

A **Figura 22** apresenta os resultados relativos ao ensaio preliminar de adsorção do corante AM em função do pH do meio.

Figura 22 - Influência do pH do meio no processo de adsorção



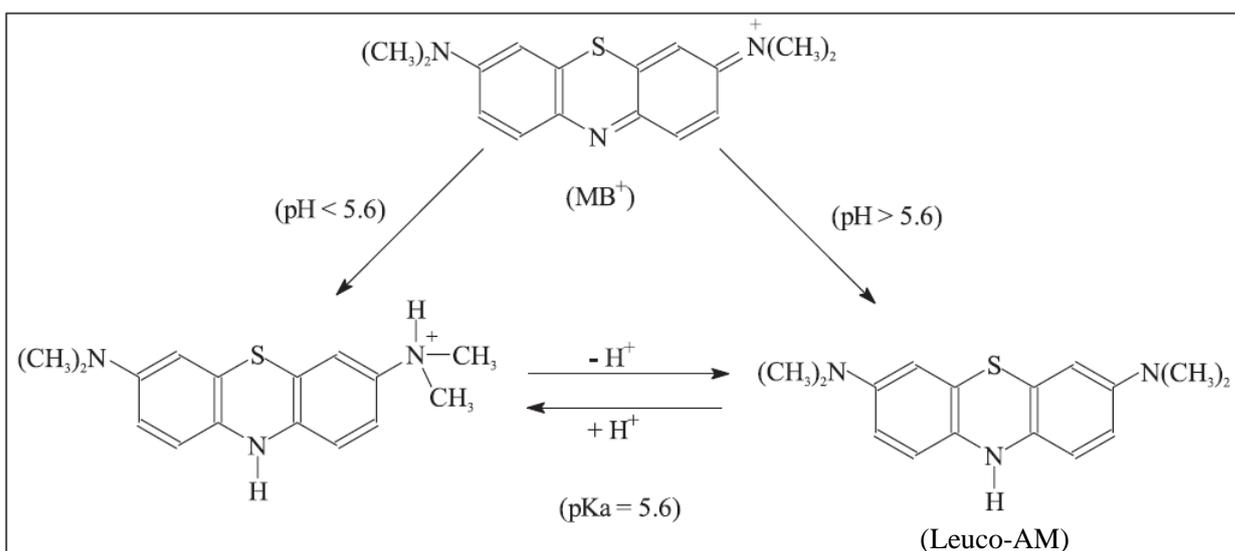
Esse gráfico mostra que os valores de q_t atingem valores mínimos em condições de pH muito ácidas ($\text{pH} < 4,0$) ou muito alcalinas ($\text{pH} > 9,0$). Nessas duas situações, provavelmente deva ocorrer uma baixa interação entre o corante AM e a lignina, devido ao excesso de íons H_3O^+ e OH^- presentes no meio e à competição entre essas espécies.

Esse comportamento pode ser justificado pelo valor do pH_{PCZ} da lignina que é igual a 3,15. Em valores de $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$, a lignina encontra-se carregada positivamente, ou seja, com a mesma carga líquida do corante, resultando na repulsão eletrostática entre ambos. Em valores

de $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$, por outro lado, a lignina encontra-se carregada negativamente, o que deveria a princípio favorecer a interação com o adsorvato, implicando em um aumento nos valores de q_t , uma vez que o AM que é um corante catiônico. Entretanto, o que se percebe é que a partir de $\text{pH} = 5,0$ os valores de q_t permanecem praticamente constantes (com um valor médio de $q_t = 19,5 \text{ mg g}^{-1}$) até $\text{pH} = 9,0$.

Na realidade, o corante AM em $\text{pH} > 5,6$ origina a forma leuco-AM (**Figura 23**). Nessa condição, em particular, não há mais nenhuma carga deslocalizada sobre a estrutura do corante e as interações eletrostáticas entre o adsorvente (que está carregada negativamente) e o adsorvato acabam sendo desfavorecidas. Portanto, nessa região de valores de pH , o mecanismo da interação entre o adsorvente e o adsorvato passa provavelmente a ser mediado por interações π que ocorrem entre o sistema aromático do corante e as porções aromáticas presentes na estrutura química da lignina.

Figura 23 - Estrutura química do corante AM em função do pH do meio



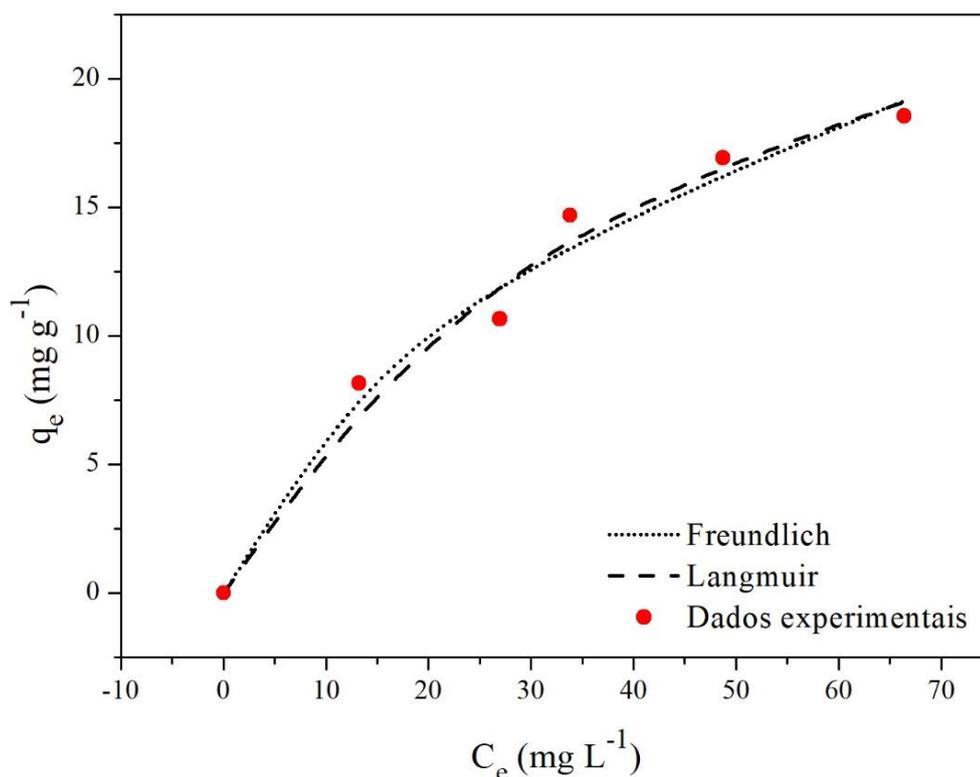
Com base nessas observações, as melhores condições para a realização dos ensaios de adsorção em função do pH do meio situam-se na faixa entre 5,0 e 8,0, pois é onde ocorrem os melhores ganhos em termos de q_t . Nesse contexto, optou-se por adotar o valor de $\text{pH} = 5,6$ para

a realização dos demais ensaios de adsorção, uma vez que a diferença em termos de percentual de remoção é menor do que 3% em relação ao resultado obtido em pH = 9,0.

5.3 Equilíbrio do processo de adsorção

A **Figura 24** apresenta o ajuste dos dados experimentais aos modelos não lineares de Langmuir e Freundlich. Esses resultados indicam que a adsorção entre o corante AM e a lignina de *Eucalyptus grandis* é favorável, o que é corroborado pela classificação proposta por Weber e Chakravorti (1974).

Figura 24 - Isotermas de Freundlich e Langmuir



Condições experimentais: pH = 5,6; m = 225 mg; v = 150 rpm; t = 8 h; T = 25 °C

A **Tabela 9** sumariza os resultados dos parâmetros estimados, a partir dos dois modelos testados.

Tabela 9 - Parâmetros estimados para as isotermas de Freundlich e Langmuir

	Parâmetros	Valor obtido
Freundlich	k_F (mg g ⁻¹ (L mg ⁻¹) ^{1/n})	2,12
	$1/n$	0,524
	R ²	0,9475
	F_{obj}	0,7847
Langmuir	k_L (L mg ⁻¹)	0,0223
	R_L	0,473 - 0,230
	q_m (mg g ⁻¹)	31,97
	R ²	0,9540
	F_{obj}	0,7616
Teste F	F , sendo $F_{min} = 0,0648$ e $F_{máx} = 15,4392$	1,0303

Como pode ser constatado, os resultados obtidos para o teste de *Fisher* mostram que o valor de F encontra-se dentro dos intervalos de F_{min} e $F_{máx}$. Isso indica que os modelos isotérmicos testados podem ser considerados idênticos (tendo em vista um intervalo de confiança de 95%), ou seja, ambos os modelos podem descrever o processo de adsorção. Esse comportamento foi igualmente observado por outros autores que também avaliaram o processo de adsorção do AM por outros materiais lignocelulósicos, como resíduos de palha de milho e da bainha de palmito (HONORATO et al., 2015), e lignina de palha de arroz (ZHANG et al., 2016).

Em contrapartida, quando os valores obtidos para as F_{obj} são analisados, percebe-se que o erro associado aos dados experimentais é relativamente menor para o modelo de Langmuir. Além disso, o valor de R² também evidencia que há uma melhor correlação dos dados para esse modelo.

Desta forma, nesse trabalho, considerou-se Langmuir como o melhor modelo para descrever o processo de adsorção do corante AM pela lignina de *Eucalyptus grandis*. Outros autores como Zou et al. (2013) e Zhang et al. (2016), que utilizaram a serragem de pinho modificada com ácido cítrico e a lignina obtida da palha de arroz para remover AM, também verificaram que esse foi o modelo que melhor descreveu o processo adsorptivo. Os valores de R^2 encontrados por esses dois autores foram iguais a 0,9620 e 0,9990, respectivamente.

Comparando-se o valor de q_m da lignina desse trabalho, com o de outros materiais que foram igualmente utilizados para remover o AM de soluções sintéticas, pode-se inferir que ela apresentou uma capacidade máxima de adsorção relativamente baixa, em relação ao carvão ativado obtido a partir de sacarose comercial; semelhante ou muito próxima a de ligninas obtidas de outros precursores; porém, relativamente maior que a de turfa e serragem oriunda da indústria de celulose, como pode ser observado na **Tabela 10**.

Tabela 10 - Capacidades máximas de adsorção (q_m) do AM utilizando diferentes adsorventes

Adsorvente	q_m (mg g ⁻¹)	Referência
Carvão ativado obtido a partir de sacarose comercial	704,2	Bedin et al. (2016)
Lignina da casca de arroz	40,02	Zhang et al. (2016)
Lignina modificada obtida a partir do bagaço de cana-de-açúcar	34,20	Consolin et al. (2007)
Lignina de <i>Eucalyptus grandis</i>	31,97	Este estudo (2019)
Turfa	16,29	Suteu et al. (2007)
Serragem oriunda da indústria de celulose	7,22	Suteu et al. (2008)

Embora o valor de q_m da lignina de *Eucalyptus grandis* seja significativamente menor do que aquele observado para o carvão ativado obtido a partir de sacarose comercial, é importante destacar que o adsorvente utilizado nesse estudo não requer o uso de altas

temperaturas durante seu processamento, tampouco de etapas de ativação, tornando-o um material com um custo operacional relativamente menor.

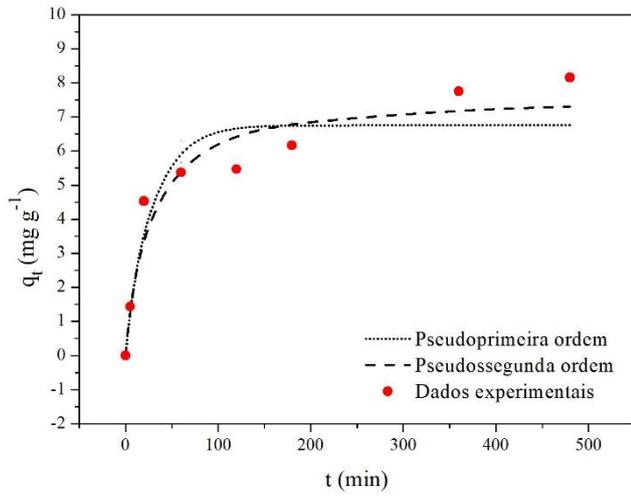
No que se refere à constante k_L , o valor aqui reportado é relativamente menor do que aquele observado por ZHANG et al. (2016), que avaliaram a adsorção do corante AM por uma amostra de lignina proveniente de palha de arroz na remoção de AM, mas próximo àquele encontrado por ZOU et al. (2013) ($0,0750 \text{ L mg}^{-1}$), que analisaram a remoção do AM pela serragem de pinho modificada com ácido cítrico. Os valores para o parâmetro R_L , por sua vez, são iguais a 0,473 (na menor concentração de AM) e 0,230 (na maior concentração de AM) e encontram-se dentro da faixa $0 < R_L < 1$, o que confirma mais uma vez que o processo de adsorção do corante AM pela lignina de *Eucalyptus grandis* é favorável (FOO e HAMEED, 2010).

Por fim, o conjunto de parâmetros estimados para o equilíbrio indica que a adsorção ocorre preferencialmente na superfície da lignina, ou seja, os sítios ativos irão interagir com as moléculas de corante, propiciando a formação de monocamadas (PODKOSCIELNY e NIESZPOREK, 2011).

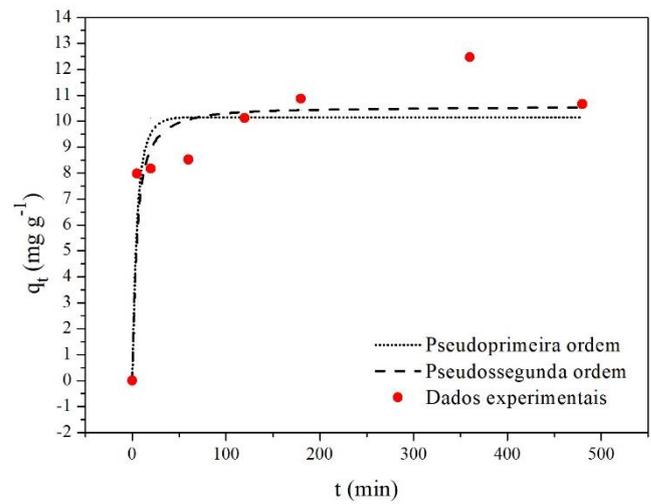
5.4 Cinética do processo de adsorção

A **Figura 25** apresenta o ajuste dos dados experimentais aos modelos não lineares de pseudoprimeira e pseudossegunda, enquanto os parâmetros estimados a partir do tratamento matemático dessas curvas encontram-se sumarizados na **Tabela 11**.

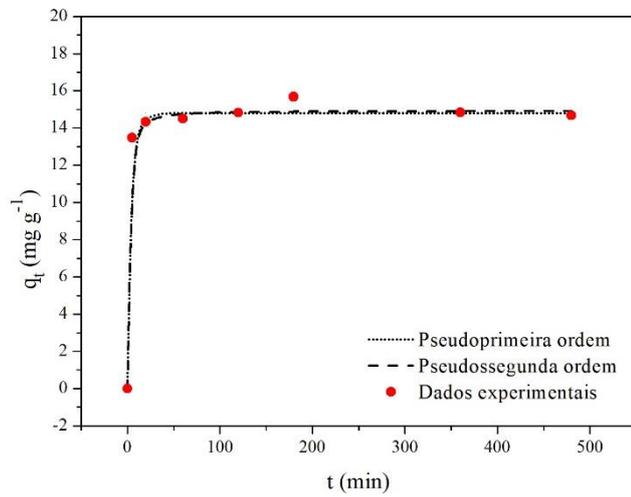
Figura 25 - Modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem



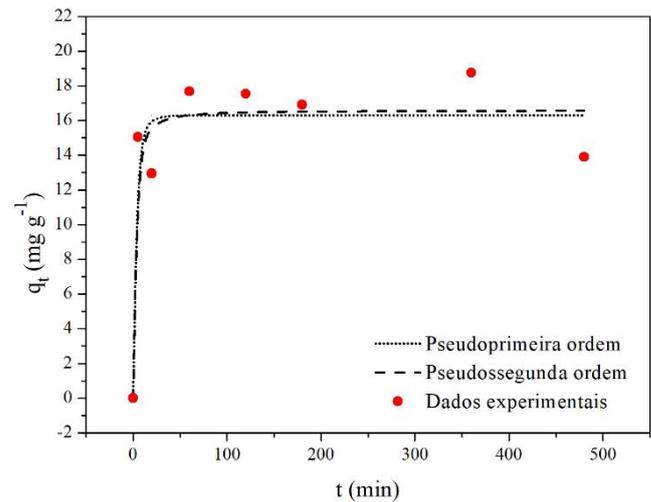
(a)



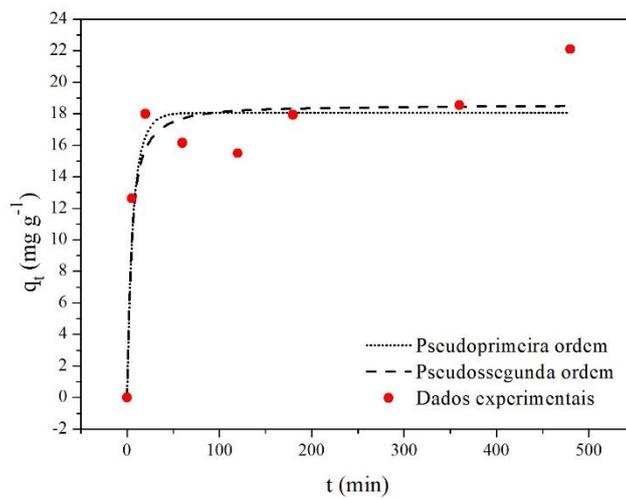
(b)



(c)



(d)



(e)

(a) 50 mg L^{-1} ; (b) 75 mg L^{-1} ; (c) 100 mg L^{-1} ; (d) 125 mg L^{-1} ; (e) 150 mg L^{-1}

Condições experimentais: $\text{pH} = 5,6$; $m = 225 \text{ mg}$; $v = 150 \text{ rpm}$; $t = 8 \text{ h}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Tabela 11 - Parâmetros cinéticos para os modelos não lineares de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem

Parâmetros	Concentrações de AM (mg L ⁻¹)				
	50	75	100	125	150
<i>Pseudoprimeira ordem</i>					
$q_t (exp)$ (mg g ⁻¹)	8,15	12,47	15,68	18,75	22,10
$q_t (cal)$ (mg g ⁻¹)	6,76	10,15	14,81	16,29	18,05
$k_1 \times 10^{-3}$ (min ⁻¹)	0,0451	0,3011	0,4816	0,51352	0,2408
R^2	0,8947	0,8749	0,9942	0,8950	0,9141
F_{obj}	0,7528	1,5817	0,1368	3,3505	3,3547
<i>Pseudossegunda ordem</i>					
$q_t (exp)$ (mg g ⁻¹)	8,15	12,47	15,68	18,75	22,10
$q_t (cal)$ (mg g ⁻¹)	7,62	10,58	14,94	16,59	18,58
$k_2 \times 10^{-3}$ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,0064	0,0404	0,1177	0,0766	0,02344
R^2	0,9433	0,9094	0,9957	0,9041	0,9183
F_{obj}	0,4048	1,1461	0,1023	3,0592	3,1915
<i>Teste de Fisher</i>					
F^*	1,8597	1,3802	1,3370	1,0952	1,0511

* $F_{min} = 0,1718$ e $F_{max} = 5,8198$

Como pode ser observado na **Tabela 11**, os resultados do teste *Fisher* evidenciaram, em uma primeira análise, que os modelos cinéticos avaliados são estatisticamente idênticos dentro do intervalo de concentrações de AM, quando se utiliza um nível de confiança de 95%. Entretanto, para todos os casos, o modelo de pseudossegunda ordem foi o que apresentou a

melhor correlação (R^2) com os dados experimentais. Da mesma forma, os resultados encontrados para a F_{obj} no modelo de pseudossegunda ordem evidenciam que os erros associados aos dados experimentais são menores em relação aos do modelo de pseudoprimeira ordem. Sendo assim, o modelo de pseudossegunda ordem foi considerado como sendo o mais adequado para avaliar a taxa de remoção do corante AM pela amostra de lignina.

Segundo Yagub (2014), os estudos que envolvem a adsorção de corantes por materiais lignocelulósicos mostram que os melhores ajustes são, em sua grande maioria, obtidos com o modelo de pseudossegunda ordem. Nesse contexto, podem ser citados os trabalhos publicados por Zhang et al. (2016) e Ponnusami et al. (2008) que avaliaram, respectivamente, a adsorção do AM pela lignina da casca de arroz e pela folha de goiaba, bem como o estudo realizado por Suteu et al. (2010), onde foram avaliados os parâmetros cinéticos da adsorção do corante reativo brilliant-red HE-3B por uma amostra de lignina industrial.

No que diz respeito à constante cinética do modelo de pseudossegunda ordem (k_2), pode-se observar que o valor mais elevado para esse parâmetro foi observado para a concentração de 100 mg L^{-1} , evidenciando que nessa condição experimental o processo atinge o equilíbrio de maneira mais rápida, quando comparada às demais concentrações de AM.

Em geral, o que se observa na literatura é uma alta dependência do valor de k_2 em relação à concentração inicial de corante disponível no meio, sendo que maiores taxas de remoção (maiores velocidades) estão frequentemente associadas a uma menor concentração e, vice-versa. Entretanto, Plazinski et al. (2009) afirmam que, embora seja comumente constatado esse comportamento, nem sempre haverá uma dependência direta entre esse parâmetro e as condições experimentais do processo. Doğan et al. (2004), por exemplo, avaliaram o processo de remoção do corante AM por perlita, e observaram comportamento similar ao relatado por esse trabalho. A adsorção desse corante foi realizada em batelada, utilizando-se soluções com concentrações que variaram entre 50 e 80 mg L^{-1} , sendo que o maior valor de

k_2 (0,0861 g mg⁻¹ min⁻¹) foi observado para a solução de 65 mg L⁻¹.

5.5 Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção

Os resultados referentes aos parâmetros termodinâmicos para a adsorção de AM pela lignina de *Eucalyptus grandis* são apresentados na **Tabela 12**, enquanto a **Figura 26** apresenta o gráfico da equação de van't Hoff.

Tabela 12 - Parâmetros termodinâmicos para a adsorção do AM

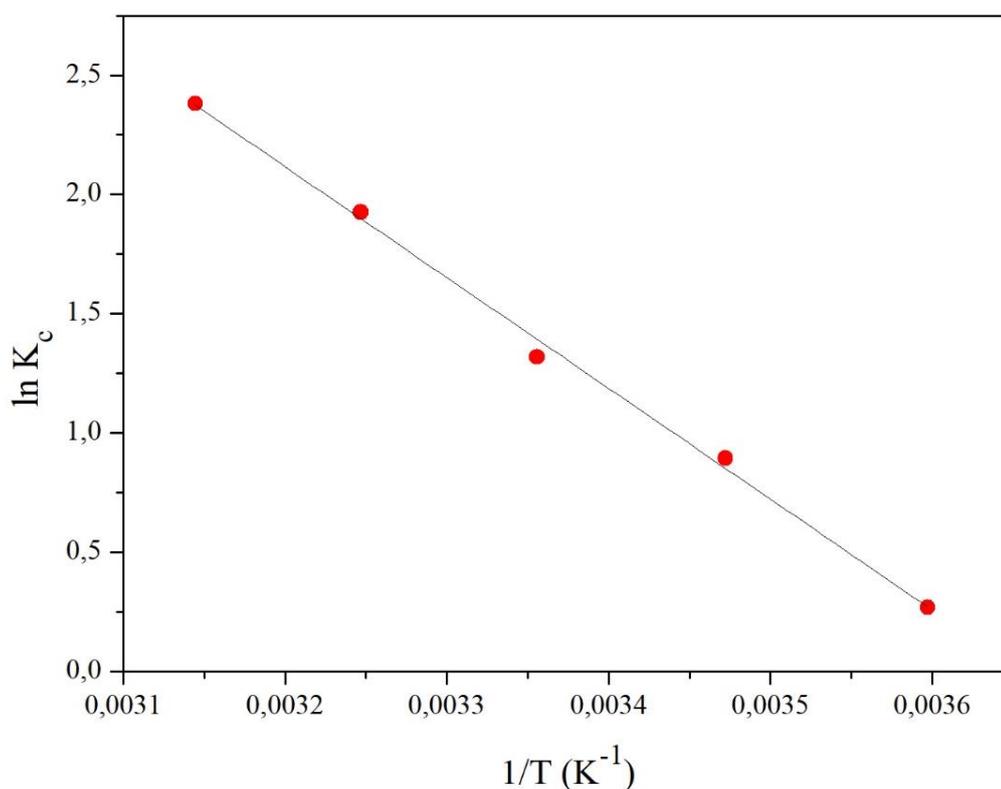
T(K)	k_c	ΔG°_{ads} (kJ mol ⁻¹)	ΔH°_{ads} (kJ mol ⁻¹)	ΔS°_{ads} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	R ²
278	1,31	-0,620			
288	2,44	-2,14			
298	3,74	-3,27	38,64	141,3	0,9971
308	6,86	-4,93			
318	10,82	-6,30			

De acordo com os resultados da **Tabela 12**, observa-se que ocorre uma diminuição do valor de ΔG°_{ads} à medida que a temperatura aumenta, o que indica que há um aumento da espontaneidade do processo. Esse comportamento é característico de processos endotérmicos, onde o aumento de temperatura favorece o processo. Resultados semelhantes foram encontrados por Akkaya e Güzel (2014) e Zou et al. (2013) que avaliaram a remoção do AM por cascas de pepino e pela serragem de *Pinus tabulaeformis*, respectivamente.

No que se refere ao valor de ΔH°_{ads} , verifica-se primeiramente que o mesmo é maior do que zero, comprovando que o processo de adsorção é endotérmico, o que é corroborado pelos demais resultados obtidos e já discutidos no presente trabalho. Quanto a sua magnitude, observa-se que a mesma se encontra dentro da faixa prevista para adsorção física, evidenciando

que as interações decorrentes entre o corante AM e a lignina de *Eucalyptus grandis* são dessa natureza. Kumar e Barakat (2013) e Akkaya e Güzel (2014) também encontraram valores semelhantes para esse parâmetro. Os valores encontrados nessa tese aproximaram-se daqueles observados para a adsorção de basic red 46 com serragem de *Pinus brutia* (DENIZ et al., 2011), com AM e serragem de *Pinus tabulaeformis* (ZOU et al., 2013), e AM e serragem de *Pinus durangensis* (SALAZAR-RABAGO et al., 2017).

Figura 26 - Gráfico de van't Hoff para a adsorção do AM pela lignina de *Eucalyptus grandis*



É importante ressaltar que quando a regressão dos dados experimentais do equilíbrio obedece ao modelo de Langmuir, geralmente existe a ocorrência de adsorção química; contudo, Dabrowski (2001) explica que o modelo de Langmuir pode também descrever a adsorção física de forma satisfatória. Além disso, o mesmo comportamento (modelo de Langmuir e adsorção física) foi relatado Silva (2014), que avaliou a cinética de remoção de corantes de soluções

aquosas por ligninas modificadas, obtidas a partir de bagaço de cana-de-açúcar.

O valor positivo encontrado para ΔS°_{ads} indica que ocorre um aumento da aleatoriedade do sistema, ou seja, um aumento da desordem na interface sólido-solução durante a adsorção. Além disso, Al-Ghouti et al. (2005) explicam que o aumento no valor desse parâmetro termodinâmico pode também ser decorrente do ganho de pelo menos um grau de liberdade das moléculas de AM, após elas serem adsorvidas. Deniz et al. 2011 e Zou et al. 2013 também encontraram valores de ΔS°_{ads} semelhantes ao desse trabalho.

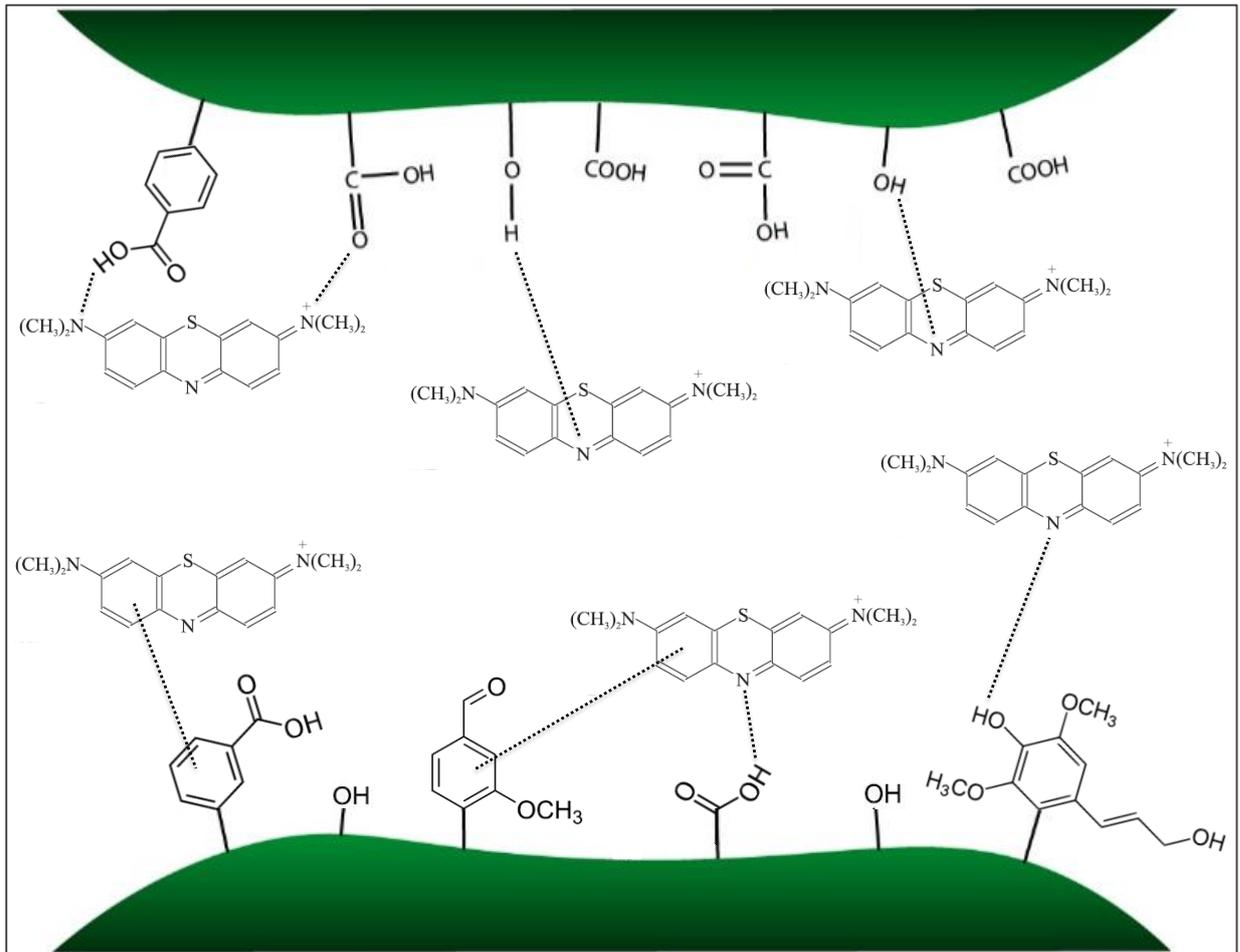
5.6 Mecanismo do processo de adsorção do corante AM pela lignina de *Eucalyptus grandis*

Com base no conjunto de todos os resultados que foram apresentados nesse trabalho, pode-se inferir que o processo de adsorção do AM pela lignina de *Eucalyptus grandis* é mediado por meio de interações eletrostáticas, uma vez que todos os ensaios de adsorção foram conduzidos em $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$. Nessa condição, conforme foi discutido na Seção 5.1.8, o adsorvente possui uma densidade de carga negativa, o que acaba favorecendo tais interações com as moléculas de corante que se encontram carregadas positivamente. Observações semelhantes foram igualmente reportadas por outros autores, como Han et al. (2007), Ponnusami et al. (2008) e Oliveira et al. (2008), que avaliaram a adsorção do AM por resíduos agroindustriais, como folhas de palmeiras, e ligninas provenientes de cascas de café, respectivamente.

Além disso, outras interações podem igualmente ter contribuído para esse processo como um todo. As análises de espectroscopia de FT-IR e RMN ^{13}C , apresentadas e discutidas nas Seções 5.1.2 e 5.1.3, evidenciaram a presença de diversos grupos funcionais oxigenados característicos que podem interagir com as moléculas de AM por meio de ligações de hidrogênio. Por fim, a incidência de anéis aromáticos, tanto na estrutura química da lignina como do

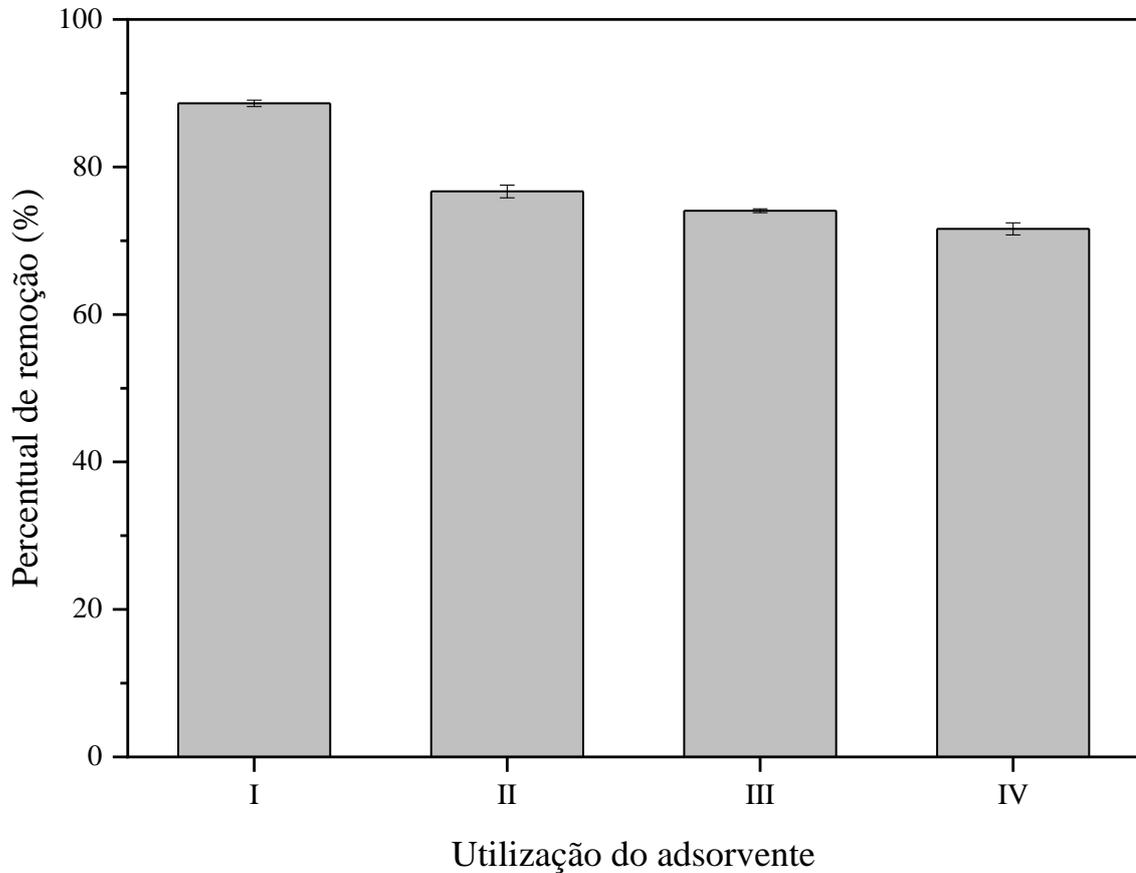
corante, também pode favorecer as chamadas “interações π ”, contribuindo para o processo (ALI et al., 2012; YANEVA e GEORGIEVA, 2019). A **Figura 27** ilustra esquematicamente essas possíveis interações.

Figura 27 - Sugestões de possíveis interações entre a lignina de *Eucalyptus grandis* e o AM



5.7 Reutilização da lignina de *Eucalyptus grandis*

Após a remoção do AM pela lignina de *Eucalyptus grandis*, realizou-se a dessorção do corante com água Milli-Q com o intuito de verificar a possibilidade de reaproveitamento do adsorvente em outros ciclos de remoção. A **Figura 28** sumariza esses resultados.

Figura 28- Reutilização da lignina de *Eucalyptus grandis*

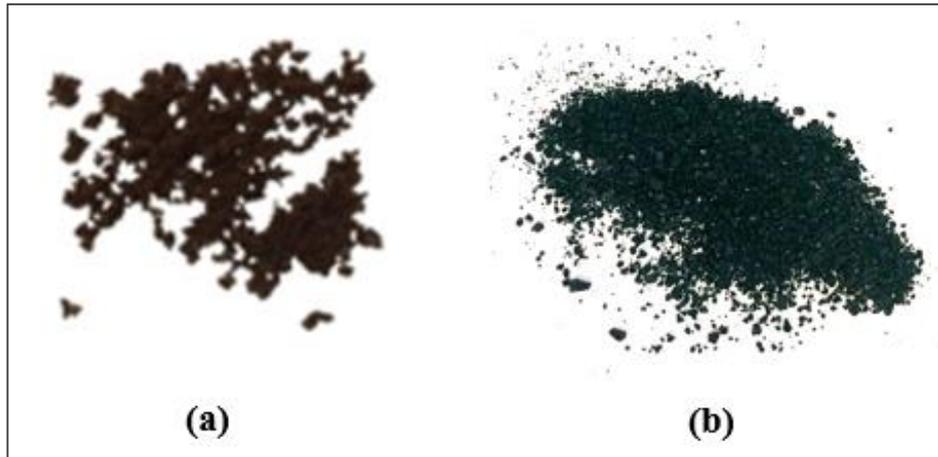
Condições experimentais: $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $m = 225 \text{ mg}$; $v = 150 \text{ rpm}$; $t = 8 \text{ h}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Como pode ser observado, os valores encontrados para o percentual de remoção diminuem à medida que o adsorvente vai sendo reutilizado, com um decréscimo maior da primeira para a segunda utilização (~13,5%), seguido de uma queda menor na etapa seguinte (~2,9%) e valores ainda menores até a sua quarta utilização (~2,8%). A diferença entre a primeira e a quarta utilização é de aproximadamente 19%, o que indica que lignina de *Eucalyptus grandis* pode ser regenerada ao menos quatro vezes para a remoção do AM, sem que haja uma perda significativa de eficiência.

Esses resultados revelam que mesmo após os dois estágios de dessorção, ainda existem moléculas de AM que se mantêm ligadas a lignina, devido ao que alguns autores chamam de “adsorção irreversível” (VIMONSES et al., 2009; GÓMEZ-PASTORA et al., 2014). Isso pode

ser evidenciado na **Figura 29** que mostra a lignina com uma coloração esverdeada após o término do primeiro processo de dessorção, bastante diferente de sua forma bruta (antes do primeiro ensaio de adsorção).

Figura 29 - Aspecto visual da lignina de *Eucalyptus grandis*: (a) antes e (b) após a primeira dessorção



6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi possível verificar que o método Klason mostrou-se adequado para a extração da lignina de *Eucalyptus grandis* da amostra de serragem, uma vez que mediante as análises de caracterização foi possível constatar que o material obtido possui características similares às reportadas pela literatura.

Em geral, as análises de caracterização evidenciaram a presença de vários grupos funcionais, dentre eles hidroxilas fenólicas e metoxilas, na estrutura química do adsorvente, acompanhada de heterogeneidade na sua superfície e com morfologia que reflete os efeitos das etapas de processamento desse material. No que diz respeito ao pH_{PCZ} , verificou-se que o pH necessário para neutralizar a superfície do material é igual a 3,15, e que essa característica influencia na capacidade de adsorção da amostra.

No que se refere à etapa de otimização das variáveis do processo de adsorção, verificou-se que todas elas exercem alguma influência na remoção do corante AM pela amostra de lignina. Os valores obtidos nessa etapa (tempo de contato = 8 h, massa de adsorvente = 225 mg), velocidade de agitação do sistema = 150 rpm e pH do meio = 5,6) mostraram ser os mais adequados para acompanhar o processo como um todo, evidenciando percentuais de remoção em torno de 90%. Esses resultados demonstram a relevância de aprofundar e investir em outros estudos que avaliem a possibilidade de aplicação de ligninas na remoção de outros tipos de corantes.

No que se refere ao equilíbrio de adsorção, o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, indicando que a interação entre o AM e a lignina do *Eucalyptus grandis* é favorável e ocorre com formação de monocamadas. Os valores encontrados para a constante isotérmica de Langmuir (k_L) e capacidade máxima de adsorção (q_{max}) foram iguais a 0,0228 L mg^{-1} e 31,974 mg g^{-1} , respectivamente.

Em relação à cinética, o modelo de pseudossegunda ordem foi o que melhor representou os dados experimentais obtidos. Os valores encontrados para a constante cinética (k_2) variaram entre 0,0064 e 0,1177 g mg⁻¹ min⁻¹, o que mostra que o processo é lento e, portanto, o equilíbrio não é atingido rapidamente nas condições experimentais estudadas.

Os parâmetros termodinâmicos revelaram que o processo é espontâneo ($\Delta G^{\circ}_{ads} < 0$) e que existe afinidade entre adsorvente e adsorvato. Além disso, o valor de ΔS°_{ads} (+ 141,26 J mol⁻¹ K⁻¹) mostrou que ocorre aumento da aleatoriedade do sistema, enquanto o valor de ΔH°_{ads} (+ 38,64 kJ mol⁻¹) revelou que a adsorção é endotérmica e física.

Por fim, a utilização de resíduos da indústria moveleira e mais especificamente de ligninas provenientes desses materiais, apresenta-se como uma alternativa viável, contribuindo para a minimização dos impactos decorrentes do seu descarte inadequado no meio ambiente.

REFERÊNCIAS

ABIQUIM. Associação Brasileira da Indústria Química. Corantes. Disponível em:

<<http://www.abiquim.org.br/>>. Acesso em: 10 Abr. 2018.

AGEFLOR. Associação Gaúcha de Empresas Florestais. Disponível em:

<<http://www.ageflor.com.br/>>. Acesso em: 26 Mai. 2019.

AGUSTÍ, M.; ALMELA, V.; JUAN, M.; ALFEREZ, F.; TADEO, F. R.; ZACARÍAS, L.

Histological and physiological characterization of rind breakdown of ‘navelate’ sweet Orange. **Annals of Botany**, v. 88, n. 3, p. 415-422, 2001.

AKKAYA, G.; GÜZEL, F. Application of some domestic wastes as new low-cost biosorbents

for removal of methylene blue: kinetic and equilibrium studies. **Chemical Engineering Communications**, v. 201, n. 4, p. 557-578, 2014.

ALBADARIN, A. B.; COLLINS, M. N.; NAUSHAD, M. ; SHIRAZIAN, S.; WALKER, G.,

C. M. Activated lignin-chitosan extruded blends for efficient adsorption of methylene blue. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 264-272, 2017.

AL-GHOUTI, M.; KHRAISHEH, M. A. M.; AHMAD, M. N. M.; ALLEN, S.

Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: A kinetic study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, n. 1, p. 6-13, 2005.

ALIDADI, H.; DOLATABI, M.; DAVOUD, M.; ASKARI, F. B.; ASKARI, F. B.;

BEHNAM, F. J.; HOSSEINZADEH, A. Enhanced removal of tetracycline using modified sawdust: Optimization, isotherm, kinetics, and regeneration studies. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 117, p. 51-60, 2018.

ANASTOPOULOS, I.; KYZAS, G. Z. Agricultural peels for dye adsorption: A review of

recent literature. **Journal of Molecular Liquids**, v. 200, p. 381-389, 2014.

Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology, n. 41, p. 455-496, 1990.

ARGUN, M. E.; DURSUN, S.; OZDEMIR, C.; KARATAS, M. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, n. 1, p. 77-85, 2007.

AYOUB, A.; VENDITTI, R. A.; JAMEEL, H.; CHANG, H.-M. Effect of irradiation on the composition and thermal properties of softwood kraft lignin and styrene grafted lignin. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, 2014.

BARBOSA, L. C. A.; MALTHA, C. R. A.; SILVA, LOPES, V. Determinação da relação siringila/guaiacila da lignina em madeiras de eucalipto por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (PI-CG/EM). **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2035-2041, 2008.

BARTON LI, F. E.: Chemistry of lignocellulose: Methods of analysis and consequences of structure. **Animal Feed Science and Technology**, v. 21, p. 279-286, 1988.

BATZIAS, F. A.; SIDIRAS, D. K. Simulation of dye adsorption by beech sawdust as affected by pH. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, n. 3, p. 668-679, 2007.

BEALL, F. C.; EICKNER, H. W. **Thermal Degradation of Wood Components**. A review of the literature. *U.S.D.A. Forest Service Research Paper*. v. 130, 1970.

BEDIN, K. C.; MARTINS, A. C.; CAZETTA, A. L.; PEZOTI, O.; ALMEIDA, V. C. KOH activated carbon prepared from sucrose spherical carbon: Adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for Methylene Blue removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 286, p. 476-484, 2016.

BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment-A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, n. 2-3, p. 277-296, 2010.

- BLANCHARD, G.; MAUNAYE, M.; MARTIN, G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. **Water Research**, v. 18, p. 1501-1507, 1984.
- BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G. Correlações entre características físicas e químicas da madeira a produção de carvão: densidade e teor de lignina da madeira de eucalipto. **Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais**, v. 14, p. 9-20, 1977.
- CAO, C.; XIAO, L.; CHEN, C.; SHI, X.; CAO, Q.; GAO, L. In situ preparation of magnetic Fe₃O₄/chitosan nanoparticles via a novel reduction–precipitation method and their application in adsorption of reactive azo dye. **Powder Technology**, v. 260, p. 90-97, 2014.
- CASTELLAN, G. **Fundamentos de Físico-Química**. Rio de Janeiro: LTC, 1986.
- CHAKAR, F.; RAGAUSKAS, A. review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. **Industrial Crops and Products**, v. 20, p. 131-141, 2004.
- CHAND, P.; SHIL, A. K.; SHARMA, M.; PAKADE, Y. B. Improved adsorption of cadmium ions from aqueous solution using chemically modified apple pomace: Mechanism, kinetics, and thermodynamics. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 90, p. 8-16, 2014.
- CHOWDHURY, A. N.; AZAM, M. S.; AKTARUZZAMAN, M.; RAHIM, A. Oxidative and antibacterial activity of Mn₃O₄. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, n. 2-3, p. 1229-1235, 2009.
- CONSOLIN, N. F.; VENANCIO, E. C.; BARRIQUELLO, M. F.; HECHENLEITNER, A.A.W.; PINEDA, E.A.G. Adsorção de azul de metileno em lignina modificada obtida do bagaço de cana-de-açúcar. **Eclética Química**, v. 32, n. 4, p. 63-70, 2007.
- CRINI, G.; BADOT, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science** v. 33, n. 4, p. 399-447, 2008.

- DA ROS, S.; SCHWAAB, M.; PINTO, J.C. **Parameter Estimation and Statistical Methods**. Elsevier Inc., 2017.
- DABROWSKI A. Adsorption — from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1-3, p.135-224, 2001.
- DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 433-437, 2005.
- DENIZ, F.; KARAMAN, S.; SAYGIDEGER, S. D. Biosorption of a model basic dye onto *Pinus brutia*: Evaluating of equilibrium, kinetic and thermodynamic data. **Desalination**, v. 270, n. 1-3, p. 199-205, 2011.
- DEOLIN, M. H. S.; FAGNANI, H. M. C.; ARROYO, P. A.; BARROS, M. A. S. D. Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes. In: **Encontro Internacional de Produção Científica Cesumar**, Maringá, 2013.
- DOĞAN, M.; ALKAN, M.; TÜRKYILMAZ, A.; ÖZDEMİR, Y. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 109, n. 1-3, p. 141-148, 2004.
- EL-HAGE, R.; BROSSE, N.; SANNIGRAHI, P.; RAGAUSKAS, A. Effects of process severity on the chemical structure of *Miscanthus* ethanol organosolv lignin. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 6, p. 997-1003, 2010.
- EL-LATIF, M. M. A.; IBRAHIM, A. M.; EL-KADY, M. F. Adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of methylene blue from aqueous solutions using biopolymer oak sawdust composite. **Journal of American Science**, v. 6, n. 6, p. 267-283, 2010.
- FENG, Q.; CHENG, H.; CHEN, F.; ZHOU, X.; WANG, P.; XIE, Y. Investigation of cationic dye adsorption from water onto acetic acid lignin. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 36, p. 173-181, 2015.

- FERNANDEZ, M. E.; NUNELL, G. V.; BONELLI, P. R.; CUKIERMAN, A. L. Activated carbon developed from orange peels: Batch and dynamic competitive adsorption of basic dyes. **Industrial Crops and Products**, v. 62, p. 437-445, 2014.
- FOO, K.Y.; HAMEED, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2-10, 2010.
- FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385-471, 1906.
- FUJIWARA, K.; RAMESH, A.; MAKI, T.; HASEGAWA, H.; UEDA, K. Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto l-lysine modified 129 crosslinked chitosan resin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, n. 1-2, p. 39-50, 2007.
- FUKUSHIMA, R. S.; HATFIELD, R. D. Espectros de duas formas de lignina obtidos por ressonância magnética nuclear. **Pesquisas Agropecuárias Brasileiras**, v. 38, n. 4, p. 505-511, 2003.
- FUNGARO, D. A.; BRUNO, M. Remoção de azul de metileno de solução aquosa usando zeólitas sintetizadas com amostras de cinzas de carvão diferentes. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 955-959, 2009.
- GÓMEZ, V.; LARRECHI, M. M.; CALLAO, M. P. Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon. **Chemosphere**, v. 69, n. 7, p. 1151-1158, 2007.
- GÓMEZ-PASTORA, J.; BRINGAS, E.; ORTIZ, I. Recent progress and future challenges on the use of high performance magnetic nano-adsorbents in environmental applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 256, p. 187-204, 2014.

GORDOBIL, O.; MORIANA, R.; ZHANG, L.; LABIDI, J.; SEVASTYANOVA, O.

Assesment of technical lignins for uses in biofuels and biomaterials: Structure-related properties, proximate analysis and chemical modification. **Industrial Crops and Products**, v. 83, p. 155-165, 2016.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 1, p. 71-78, 2000.

GUO, Z.; LIU, J.; LIU, F. Selective adsorption of p-CNB and o-CNB in silica-coating HZSM-5 zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 213, p. 8-13, 2015.

GUPTA, V. K.; MITTAL, A.; KRISHNAN, L.; MITTAL, J. Adsorption treatment and recovery of the hazardous dye, brilliant blue FCF, over bottom ash and de-oiled soya. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 293, p. 16-26, 2006.

HAN, R.; ZOU, W.; YU, W.; CHENG, S.; WANG, Y.; SHI, J. Biosorption of methylene blue from aqueous solution by fallen phoenix tree's leaves. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, n. 1, p. 156-162, 2007.

HILLING, E.; SCHNEIDER, V. E.; PAVONI, E. T. Geração de resíduos de madeira e derivados da indústria moveleira em função das variáveis de produção. **Produção**, v. 19, n. 2, p. 292-303, 2009.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999.

HONORATO, A. C.; MACHADO, J. M.; CELANTE, G.; BORGES, W. G. P.; DRAGUNSKI, D. C.; CAETANO, C. Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. Campina Grande, 2015.

- HSU, T. C. Experimental assessment of adsorption of Cu^{2+} and Ni^{2+} from aqueous solution by oyster shell powder. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1-3, p. 995-1000, 2009.
- HUANG, F.; SINGH, P. M.; RAGAUSKAS, A. J. Characterization of milled wood lignin (MWL) in loblolly pine stem wood, residue, and bark. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 24, p. 12910-12916, 2011.
- ISENMANN, A. F. **Corantes**. 2. ed. Timóteo: CEFET, 2014. 345 p.
- KHATTRI, S. D.; SINGH, M. K. Removal of malachite green from dye wastewater using neem sawdust by adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, p. 1089-1094, 2009.
- KLAPISZEWSKI, Ł.; WYSOKOWSKI, M.; MAJCHRZAK, I. Preparation and characterization of multifunctional chitin/lignin materials. **Journal of Nanomaterials**, 2013.
- KUMAR, R.; BARAKAT, M. A. Decolourization of hazardous brilliant green from aqueous solution using binary oxidized cactus fruit peel. **Chemical Engineering Journal**, v. 226, p. 377- 383, 2013.
- KUNZ, A.; ZAMORA, P. P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.
- LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **K Sven Vetensk Handl**, v. 24, p. 1-39, 1898.
- LALNUNHLIMI, S.; KRISHNASWAMY, V. Decolorization of azo dyes (Direct Blue 151 and Direct Red 31) by moderately alkaliphilic bacterial consortium. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 47, p. 39-46, 2016.
- LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. **Journal of American Chemical Society**, v. 38, p. 2221-2295, 1916.

- LE COUTEUR, P.; BURRESON, J. **Os Botões de Napoleão: as 17 moléculas que mudaram a história.** Rio de Janeiro: Zahar, 2006, 343p.
- LEWIS, N. G.; YAMAMOTO, E.: Lignin: occurrence, biogenesis and biodegradation. **Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology**, n. 41, p. 455-496, 1990.
- LI, Y.; WU, M.; WANG, B.; WU, Y.; MA, M.; ZHANG, X. Synthesis of magnetic lignin-based hollow microspheres: A highly adsorptive and reusable adsorbent derived from renewable resources. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 4, p. 5523-5532, 2016.
- LI, Z.; GE, Y. Extraction of lignin from sugar cane bagasse and its modification into a high performance dispersant for pesticide formulations. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 10, p.1866-1871, 2011.
- LIMA, C.F.; BARBOSA, L.C.A.; SILVA, N.N.M.; COLODETTE, J.L.; SILVERIO, F.O. *In situ* determination of the syringyl/guaiacyl ratio of residual lignin in pre-bleached eucalypt kraft pulps by analytical pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 112, p. 164-172, 2015.
- LIN, J.; ZHAO, G. Preparation and characterization of high surface area activated carbon fibers from lignin. **Polymers**, v. 8, n. 369, 2016.
- LIU, C.; DENG, Y.; WU, S.; MOU, H.; LIANG, J.; LEI, M. Study on the pyrolysis mechanism of three guaiacyl-type lignin monomeric model compounds. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 118, p. 123-129, 2016.
- MAFFESSIONI, D.; MENEGUZZI, A. Diagnóstico da gestão dos resíduos de madeira e de chapas nas indústrias do Polo Moveleiro de Bento Gonçalves. In: **3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente**, Bento Gonçalves, 2012.

- MALL, I. D., SRIVASTAVA, D. C., AGARWAL, N. K. Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash-kinetic study and equilibrium isotherm analyses. **Dyes and Pigments**, v. 69, p. 210-223, 2006.
- MARABEZI, K. Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e holocelulose em amostras de bagaço e palha de cana-de-açúcar. (Dissertação de Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, **Universidade de São Paulo**, São Carlos, 2009.
- MARCHENA, C. L.; LERICI, L.; RENZINI, S.; PIERELLA, L.; PIZZIO, L. Synthesis and characterization of a novel tungstosilicic acid immobilized on zeolites catalyst for the photodegradation of methyl orange. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 188, p. 23-30, 2016.
- MATHEW, M.; DESMOND, R. D.; CAXTON, M. Removal of methylene blue from aqueous solutions using biochar prepared from Eichhornia crassipes (Water Hyacinth)-molasses composite: Kinetic and equilibrium studies. **African Journal of Pure and Applied Chemistry**, v. 10, n. 6, p. 63-72, 2016.
- MDIC. Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços. Disponível em: <<http://www.mdic.gov.br>>. Acesso em: 02 Dez. 2018.
- MICLESCU, A.; WIKLUND, L. Methylene blue, an old drug with new indications? **Jurnalul Român de Anestezie Terapie Intensivă**, v. 17, p. 35-41, 2010.
- MOHAN, D. PITTMAN JR., C.U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents – A critical review. **Journal of Hazardous Material**, v. 142, n. 1-2, p. 1-53, 2007.
- MONTANHER, S. F.; OLIVEIRA E. A.; ROLLEMBERG, M. C. Utilization of agro-residues in the metal ions removal from aqueous solution. *Hazardous Materials and Wastewater: Treatment, Removal and Analysis*, **Nova Science Publishers**, p. 51-78, 2007.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 5.ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 2001. xii, 684p.

MONTOIA, P. Água, o “Ouro” Azul do Nosso Século. 2006. Disponível em:

<http://didaktos.ua.pt/recursos/didaktos_4828.pdf>. Acesso em: 23 Abr. 2018.

MORAIS, S. A. L. Contribuição ao estudo químico e espectroscópico da lignina de madeira moída do *Eucalyptus grandis*: Isolamento, quantificação e análise estrutural. (Tese de Doutorado em Química) – Instituto de Ciências Exatas - **Universidade Federal de Minas Gerais**, Belo Horizonte, 1992.

MORAIS, S. A. L., NASCIMENTO, E. A., PILÓ-VELOSO, D. Determinação do grau de condensação e do número de grupos metoxila por unidade monomérica de ligninas do *E. grandis* por espectroscopia FTIR. **Química Nova**, v. 17, p. 5-8, 1994.

MOREIRA, S. de A. Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo. (Dissertação de Mestrado em Saneamento Ambiental) - Pós- graduação em Engenharia Civil - **Universidade Federal do Ceará**, Fortaleza, 2008.

MOVERGS. Relatório Setorial 2015. Disponível em:

<http://www.movergs.com.br/img/arquivos/movergs/dados-movergs_147.pdf>

Acesso em: 31 Jan. 2018.

NARON, D. R.; COLLARD, F. X.; TYHODA, L.; GÖRGENS, J. F. Characterisation of lignins from different sources by appropriate analytical methods: Introducing thermogravimetric analysis-thermal desorption-gas chromatography–mass spectroscopy. **Industrial Crops and Products**, v. 101, p. 61-74, 2017.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.

- NAUMOV, S. Hysteresis Phenomena in Mesoporous Materials. 2009. Dissertação (Doctor of Natural Sciences) **Universitat Leipzig**, Leipzig, 2009.
- NOROOZI, B.; SORIAL, G. A. Applicable models for multi-component adsorption of dyes: A review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, n. 3, p. 419-429, 2013.
- OFOMAJA, A. E. Kinetic study and sorption mechanism of methylene blue and methyl violet onto mansonia (*Mansonia altissima*) wood sawdust. **Chemical Engineering Journal**, v. 143, n. 1-3, p. 85-95, 2008.
- OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S.; ALVES, T. M.; ROCHA, S. D. F. Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, n. 3, p. 507-512, 2008.
- ORIGINPRO 8.5.1 SR1b161. **OriginLab Corporation**, 2010.
- PASQUINI, D.; PIMENTA, M. T. B.; FERREIRA, L. H.; CURVELO, A. A.S. Extraction of lignin from sugar cane bagasse and *Pinus taeda* wood chips using ethanol-water mixtures and carbon dioxide at high pressures. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 36, p. 31-39, 2005.
- PEREIRA, B. L. C.; CARNEIRO, A. C. O.; CARVALHO, A. M. L.; TRUGILHO, P. F.; MELO, I.C.N.A.; OLIVEIRA, A. C. Estudo da degradação térmica da madeira de *Eucalyptus* através de termogravimetria e calorimetria. **Revista Árvore**, v. 37, n. 3, p. 567-576, 2013.
- PEREIRA, L.; ALVES, M. Dyes-Environmental Impact and Remediation. In: MALIK, A. e GROHMANN, E. (Ed.). **Environmental Protection Strategies for Sustainable Development**. New York: Springer, v. 1, cap. 4, p.111-162, 2012.
- PICCIN, J. S. Resíduo sólido da indústria coureira como adsorvente alternativo de corantes. (Tese de Doutorado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química - **Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, Porto Alegre, 2013.

- PILÓ-VELOSO, D.; NASCIMENTO, E. A.; MORAIS, S. A. L. Isolamento e análise estrutural de ligninas. **Química Nova**, São Paulo, v. 16, p. 435-448, 1993.
- PLAZINSKI, W.; RUDZINSKI, W.; PLAZINSKA, A. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 152, n. 1-2, p. 2-13, 2009.
- PODKOSCIELNY, P.; NIESZPOREK, K. Adsorption of phenols from aqueous solutions: Equilibria, calorimetry and kinetics of adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 354, p. 282-291, 2011.
- PONNUSAMI, V.; VIKRAM, S.; SRIVASTAVA, S. N. Guava (*Psidium guajava*) leaf powder: Novel adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 1, p. 276-286, 2008.
- QIU, H.; LV, L.; PAN, B.-C.; ZHANG, Q.-J.; ZHANG, W.-M.; ZHANG, Q.-X. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University Science A**, v. 10, n. 5, p. 716-724, 2009.
- QUINELATO, C. Métodos de extração da lignina do bagaço da cana-de-açúcar do noroeste do estado de São Paulo. (Dissertação de Mestrado) – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas - **Universidade Estadual Paulista**, São Paulo, 2016.
- RAMESH, A.; LEE, D. J.; WONG, J. W. C. Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 291, n. 2, p. 588-592, 2005.
- RANGABHASHIYAM, S.; ANU, N.; SELVARAJU, N. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 1, n. 4, p. 629-641, 2013.

RONG, H.; GAO, B.; ZHAO, Y.; SUN, S.; YANG, Z.; WANG, Y.; YUE, Q.; LI, Q.

Advanced lignin-acrylamide water treatment agent by pulp and paper industrial sludge: Synthesis, properties and application. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, n. 12, p. 2367-2377, 2013.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by Powders and Porous**

Solids: Principles, Methodology and Applications. Marseille: Academic Press, 1999. 467p.

RUSSO, V.; TESSER, R.; TRIFUOGGI, M.; GIUGNI, M.; DI SERIO, M. A dynamic

intraparticle model for fluid–solid adsorption kinetics. **Computers & Chemical Engineering**, v. 74, p. 66-74, 2015.

SÁ, F. P. Adsorção e fotodegradação de corantes, amarelo crepúsculo e azul brilhante, para tratamento de efluentes de indústrias alimentícias. (Tese de Doutorado) – Instituto de Química - **Universidade Federal de Goiás**, Goiás, 2013.

SABER-SAMANDARI, S.; HEYDARIPOUR, J. Onion membrane: An efficient adsorbent

for decoloring of wastewater. **Journal of Environmental Health Science & Engineering**, v. 13, p. 16, 2015.

SABNIS, R W. **Handbook of Biological Dyes and Stains**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2010. 521p.

SALAZAR, R. J.J.; RAMOS, L. R.; RIVERA, U. J.; PEREZ, O. R.; CERINO, C. F.J.

Biosorption mechanism of Methylene Blue from aqueous solution onto white pine (Pinus Durangensis) sawdust: Effect of operating conditions, **Sustainable Environment Research**, v. 27, p. 32-40, 2017.

SALIBA, E. O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L.; PILO-VELOSO,

D. Ligninas: métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, v. 31, n. 5, p. 917-928, 2001.

- SALLEH, M. A. M.; MAHMOUD, D. K.; KARIM, W. A. W. A.; IDRIS. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, v. 280, n. 1- 3, p. 1-13, 2011.
- SANTANA, M. F. S.; KATEKAWA, M. E.; TANNOUS, K.; LIMA, A. K. V. O.; GASPARETTO, C.A. Área superficial e porosidade da fibra alimentar do albedo de laranja. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 14, n. 3, p. 261-273, 2012.
- SCHMAL, M. **Cinética e Reatores: Aplicação na Engenharia Química, teoria e exercícios**. 2. ed. Rio de Janeiro: Synergia, 2013.
- SCIBAN, M.B.; KLAŠNJA, M.T.; ANTOV, M.G. Study of the biosorption of different heavy metal ions onto Kraft lignin. **Ecological Engineering**, v. 37, n. 2, p. 2092-2095, 2011.
- SILVA, L. G. Produção e caracterização de complexos de carboximetil lignina-metais a partir de lignina de bagaço de cana-de-açúcar e sua aplicação em estudos cinéticos de remoção de corantes de soluções aquosas. (Tese de doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Química – **Universidade Federal de Uberlândia**, Uberlândia, 2014.
- SILVA, V. L. Caracterização de ligninas de *Eucalytus spp.* pela técnica de pirólise associada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas. (Dissertação de Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Agroquímica - **Universidade Federal de Viçosa**, Viçosa, 2006.
- SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure & Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

- SINGH, A.; YADAV, K.; SEN, A. K. Sal (*Shorea robusta*) leaves lignin epoxidation and its use in epoxy based coatings. **American Journal of Polymer Science**, v. 2, n. 1, p. 14-18, 2012.
- SMIČIKLAS, I. D.; MILONJIĆ, S. K.; PFENDT, P.; RAIČEVIĆ, S. The point of zero charge and sorption of cadmium (II) and strontium (II) ions on synthetic hydroxyapatite. **Separation and Purification Technology**, v. 18, n. 3, p. 185-194, 2000.
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 626p.
- SUTEU, D. BILBA, D. RUSU, G. MACOVEANU, M. **Annales of Oradea University**, v. 14, p. 26-31, Romania, 2007.
- SUTEU, D.; BILBA, D. C.; ZAHARIA, C.; POPESCU, A. **Scientific Study & Research**, v. 3, p. 293-302. Romania, 2008.
- SUTEU, D.; MALUTAN, T.; BILBA, D. Removal of reactive dye Brilliant Red HE-3B from aqueous solutions by industrial lignin: Equilibrium and kinetics modeling. **Desalination**, v. 255, p. 84-90, 2010.
- SUTEU, D.; ZAHARIA, C.; BILBA, D.; MURESAN, A.; MURESAN, R.; POPESCU, A. Decolorization wastewaters from the textile industry – physical methods, chemical methods. **Industria Textila**, v. 60, p. 254-263, 2009.
- SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**. Tokyo: Kodansha, 1990. 295 p.
- THEANDER, O.; WESTERLUND, E. Studies on dietary fiber. Improved procedures for analysis of dietary fiber. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 34, p. 330-336, 1986.
- TRUGILHO, P. F.; BIANCHI, M. L.; ROSADO, S. C. S.; LIMA, J. T. Qualidade da madeira de clones de espécies e híbridos naturais de *Eucalyptus*. **Scientia Forestalis**, n. 73, p. 55-62, 2007.

- VIMONSES, V.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Enhancing removal efficiency of anionic dye by combination and calcination of clay materials and calcium hydroxide. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1-3, p. 941-947, 2009.
- WAINWRIGHT, M. Dyes for the medical industry. In: CLARK, M (Ed.). **Handbook of Textile and Industrial Dyeing: Applications of dyes**. Philadelphia: Woodhead Publishing, v. 2, p. 204-230, 2011.
- WANG, S.; RU, B.; LIN, H.; SUN, W.; LUO, Z. Pyrolysis behaviors of four lignin polymers isolated from the same pine wood. **Bioresource Technology**, v. 182, p. 120-127, 2015.
- WEBER, T. W.; CHAKRAVORTI, R. K. Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. **AIChE Journal**, v. 20, n. 2, p. 228-238, 1974.
- WEBER, W. J.; SMITH, E. H. Activated Carbon Adsorption: The State of the Art. In: L. PAWLOWSKI, G. A. e LACY, W. J. (Ed.). **Studies in Environmental Science**: Elsevier, v. 29, p.455-492, 1986.
- WIKIPÉDIA. Desenvolvido pela Wikimedia Foundation. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/>>. Acesso em: 15 Mai. 2019.
- WONG, Y. C.; SZETO, Y. S.; CHEUNG, W. H.; MCKAY, G. Adsorption of acid dyes on chitosan—equilibrium isotherm analyses. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 6, p. 695-704, 2004.
- XINGANG, L.; YOUYI, S.; HONG, H. One-step fabrication of dual responsive lignin coated Fe_3O_4 nanoparticles for efficient removal of cationic and anionic dyes. **Nanomaterials**, v. 8, p.162-178, 2018.
- YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172-184, 2014.

- YANEVA, Z. L.; GEORGIEVA, N. V. Insights into congo red adsorption on agro-industrial materials - spectral, equilibrium, kinetic, thermodynamic, dynamic and desorption studies. A review. **International Review of Chemical Engineering**, v. 4, n. 2, p. 127-146, 2019.
- ZAHARIA, C.; SUTEU, D.; MURESAN, A.; MURESAN, R.; POPESCU, A. Textile wastewater treatment by homogenous oxidation with hydrogen peroxide. **Environmental Engineering and Management Journal**, v. 8, p. 1359-1369, 2009.
- ZHANG, C.-L.; QIAO, G.-L.; ZHAO, F.; WANG, Y. Thermodynamic and kinetic parameters of ciprofloxacin adsorption onto modified coal fly ash from aqueous solution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 163, n. 1, p. 53-56, 2011.
- ZHANG, R.; YANBO, G.; XIAOCHEN, L. Competitive adsorption of methylene blue and Cu^{2+} onto citric acid modified pine sawdust. **CLEAN - Soil, Air, Water**, v. 43, n. 1, p. 96-103, 2015.
- ZHANG, S.; WANG, Z.; ZHANG, Y.; PAN, H.; TAO, L. Adsorption of methylene blue on organosolv lignin from rice straw. **Procedia Environmental Sciences**, v. 31, p. 3-11, 2016.
- ZHENG, S.; DUAN, S.; TANG, R.; LI, L.; LIU, C.; SUN, D. Magnetically separable $\text{Ni}_0.6\text{Fe}_2.4\text{O}_4$ nanoparticles as an effective adsorbent for dye removal: Synthesis and study on the kinetic and thermodynamic behaviors for dye adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 258, p. 218- 228, 2014.
- ZOLLINGER, H. **Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments**. 2.ed. rev. Weinheim: VCH, 1991. 496p.
- ZOU, W.; BAI, H.; GAO, S.; LI, K. Characterization of modified sawdust, kinetic and equilibrium study about methylene blue adsorption in batch mode. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 30, n. 1, p. 111-122, 2013.