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

Francisco Edirlan de Sousa Freitas[(1)]
Mestre em Energia e Ambiente – Universidade Internacional da Lusofonia Afro-brasileira – UNILAB. Graduação em Química – Universidade Federal do Ceará – UFC com especialização em Engenharia Ambiental pelo Centro Universitário UniAteneu. Supervisor Técnico da Companhia de Água e Esgoto do Ceará – Cagece.
Maria Valderez Ponto Rocha[(2)]
Engenheira Química pela Universidade Federal do Ceará – UFC. Mestre em Engenharia Química – UFC. Doutora em Engenharia Química - Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN. Professora da Universidade Federal do Ceará – UFC. Pesquisadora do Grupo de Desenvolvimento de Processos Biotecnológicos – Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará – UFC.

Endereço[(1)]**:** CE 187, Nº 50 – Bairro Zé Humberto - Tianguá - Ceará - CEP: 62320-000 - Brasil - Tel: +55 (88) 99256-3736 - e-mail: edirlanfreitas@hotmail.com / edirlan.freitas@cagece.com.br .

RESUMO

O presente trabalho investigou o uso da lignina do bagaço de caju e dos compósitos de nanopartículas magnéticas de lignina, na remoção de corantes têxteis industriais utilizando o corante reativo azul turquesa como modelo. Os adsorventes foram caracterizados por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a energia espectroscopia dispersiva de raios X (EDS). A influência dos parâmetros pH, concentração de corante, quantidade de adsorvente, temperatura no processo de adsorção, foram analisados, como também o comportamento cinético e isotérmico. Os melhores resultados de adsorção foram obtidos utilizando nanopartículas magnéticas de lignina (LIG-NPM) como adsorvente. O pH 2,0 favoreceu o processo de adsorção e a quantidade de adsorvente que apresentou melhores resultados foi 8 mg/mL. Os dados cinéticos foram melhores representados pelo modelo de pseudo-segunda ordem, com melhor coeficiente de correlação linear, e as isotermas de adsorção que melhor representou os dados experimentais foi a Isoterma de Langmuir. Os resultados obtidos neste estudo de adsorção comparados com os resultados disponíveis na literatura demonstram que o compósito LIG-NPM apresenta-se como um potencial adsorvente de corantes reativos e seu efeito magnético característico facilita o processo de separação.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção; Lignina; Corantes têxteis

1. INTRODUÇÃO

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

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

A contaminação de águas naturais, seja em mananciais superficiais (lagos, rios e açudes) ou subterrâneos (aquíferos ou poços tubulares), traz diversos e variados riscos à sociedade que utilizam estes recursos hídricos, como também ao meio ambiente. Essa contaminação proporciona o surgimento de doenças de veiculação hídrica, diminuição da disponibilidade da oferta de água para suprir a demanda da população e o dano ao meio ambiente, que dependendo da agressão podem passar anos ou décadas para a sua total recuperação (PEIXOTO, 2020). Apesar de uma legislação bastante exigente e rígida no Brasil, a qual estabelece uma política nacional de meio ambiente, além do Conselho Nacional de Meio Ambiente, órgão responsável por adoção consultiva e deliberativa e órgãos executores de fiscalização, os quais ditam regras e

estabelecem diretrizes com o objetivo de preservar o meio ambiente, a legislação brasileira e o poder público encontram um grande desafio de fazer cumprir todas as exigências fixadas na lei, garantir o pleno funcionamento e aplicabilidade dela (MOREIRA*, et al.,* 2021).

Dentre os agentes poluidores apresenta-se o setor têxtil, o qual de acordo com Chagas (2020) esse setor consome 1,5 trilhão de litros de água por ano, sendo responsável por 20% da poluição de água industrial proveniente do tratamento e tingimento têxteis. Além desse impacto ambiental negativo gerado nos processos fabris, em relação à poluição da água, evidencia-se outros aspectos negativos, com resíduos gerados, produtos químicos tóxicos e também emissão de gases de efeito estufa. Esse setor é comumente conhecido por necessitarem de grandes volumes de água e quando as águas residuárias não são tratadas de forma correta e nem realizada a disposição final adequadamente, sérios problemas de contaminação ambiental podem ocorrer (SOUSA, 2021).

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

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

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

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

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

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

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

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

Neste contexto, este presente trabalho tem como objetivo principal avaliar o desempenho da lignina extraída do bagaço do caju *(Anarcadium occidentale L)* como adsorventes em processos de remoção de corantes sintéticos industriais.

2. OBJETIVOS

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

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

3. METODOLOGIA

3.1 Adsorbato

Neste estudo, o corante reativo turquesa Q-G 125, gentilmente cedido pela Texpal Química indústria (São Paulo, Brasil). Uma solução estoque de corante reativo azul turquesa Q-G 125 foi preparado na concentração inicial de 1000 mg/L. A partir da solução foram realizadas diluições simples para a preparação dos ensaios de cinética de adsorção.

3.2 Preparação dos adsorventes

A lignina (Lig) foi extraída do fruto do caju bagaço por ácido seguido de tratamento alcalino para conforme metodologia descrita por Serpa *et al*. Depois de obter a lignina, a lignina-magnética compósito de nanopartículas (Lig-NPMs) foi sintetizado seguindo a metodologia descrita por Serpa *et al*. Além disso, apenas Fe_3O_4 magnético foram sintetizadas nanopartículas, que foram chamadas NPMs, para fins de comparação durante o análises de caracterização, seguindo o mesmo metodologia, mas sem adição de lignina.

3.3 Caracterização dos adsorventes

Os adsorventes Lig e Lig-NPMs foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (SEM) juntamente com energia dispersiva espectroscopia (EDS). As amostras foram secas a 50 °C por 24 horas e depositado em fita de carbono, e metalizado com ouro usando Metalizator Quorum QT150ES. Nas análises, 10 Pa de pressão foi aplicado à câmara com um elétron incidente feixe de 20 kV. Os grupos funcionais presentes em os adsorventes foram identificados pela transformada de Fourier espectroscopia infravermelha

usando o Cary 630 equipamentos (Agilent Technologies, EUA). Os espectros de transmitância foram coletados no faixa de comprimento de onda de 650-4000 cm-1, com espectro resolução de 1 cm-1 e 32 varreduras.

3.4 Ensaios de Adsorção: Cinética

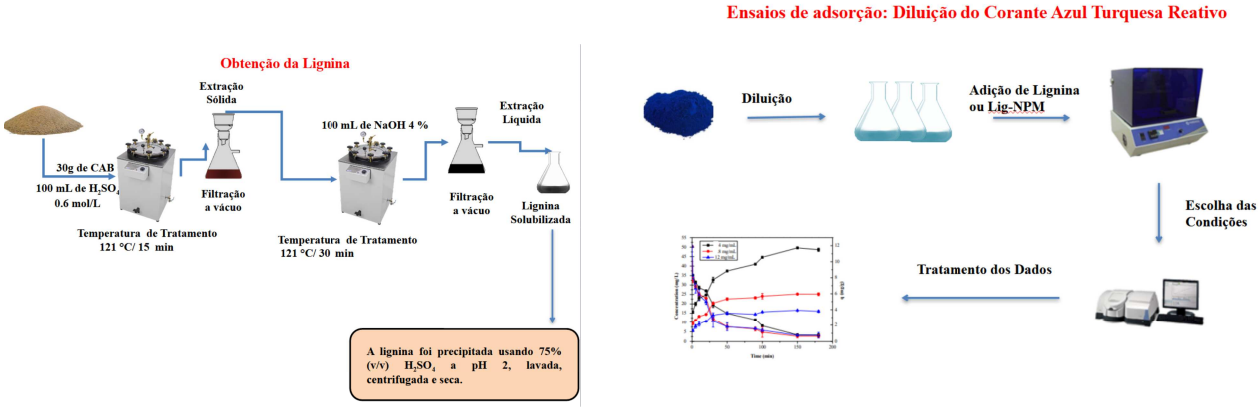
A cinética e as isotermas de adsorção foram realizadas em frascos Erlenmeyer de 250 Ml, contendo 50 mL de solução de corante azul turquesa em 25 °C e 150 RPM. Nos processos de adsorção, a influência da quantidade de adsorvente (4,0 mg/mL, 8,0 mg/mL ou 12 mg/mL), pH (2,0 e 7,0), inicial concentração de corantes (25 - 1000 mg/L) e temperatura (25 °C e 60 °C) foram investigadas. Nos ensaios cinéticos, em intervalos de tempo definidos, as alíquotas foram retiradas, centrifugadas e a concentração residual de corante foi determinada por Espectroscopia UV/VIS em comprimento de onda de 623 nm. Depois, a quantidade adsorvida e as porcentagens de remoção foi determinada. Posteriormente, os valores de pseudo-primeira ordem (Equação 1) e pseudo-segunda ordem (Equação 2) foram avaliados modelos cinéticos.

$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$ (1)

$q_t = (k_2 q_e^2 t) / (1 + k_2 t)$ (2)

sendo k_1 e k_2 são de pseudo-primeira ordem e constantes de pseudo-segunda ordem, respectivamente, qt (mg.g-1) é a quantidade adsorvida nos tempos t e q_e (mg.g-1) é a quantidade adsorvida no equilíbrio. No estudo para avaliar a isoterma de adsorção as soluções com o adsorvente foram mantidas sob agitação a 150 RPM até atingir o estado de equilíbrio, aproximadamente 220 minutos, e os modelos clássicos de Langmuir e Freundlich foram avaliados.

Figura 1 – Ensaios de obtenção e Adsorção da Lignina



Fonte: elaboração própria a partir de metodologias do laboratório de bioprocessos (2022)

3.5 Caracterização da Lignina e Lignina-NPMs

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

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

Nessa técnica analítica, a imagem é formada pela incidência de um feixe de elétrons sob a amostra em condições de vácuo. Para serem analisadas no MEV as amostras precisam obedecer alguns critérios analíticos, a fim de obter-se resultados satisfatórios nas análises, entre eles, devem ser previamente

metalizadas, esse processo consiste na precipitação a vácuo de uma película micrométrica de um material condutor (ouro ou carbono) sobre a superfície da amostra, possibilitando a condução da corrente elétrica (SOUSA, 2007), sendo as partículas avaliadas neste estudo recobertas com ouro.

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

3.6 Determinações das isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram realizadas em frascos Erlenmeyers de 125 mL, contendo 50 mL de solução de corante azul turquesa, numa faixa de concentração inicial de corante de 25 a 1000 mg/L, e o processo foi conduzido usando 8,0 mg/mL de adsorvente Lig-NPMs, a pH 2,0, avaliando as temperaturas de 25 a 65 °C. Os frascos foram mantidos sob agitação de 150 RPM até a concentração do corante atingir o estado de equilíbrio, aproximadamente 220 minutos. Então, a solução foi centrifugada e a concentração do corante determinada por Espectroscopia UV/VIS, conforme metodologia descrita anteriormente. Com a concentração de equilíbrio determinou-se a quantidade adsorvida por massa de adsorvente (q_e) e as isotermas de equilíbrio de adsorção (curvas relacionando a concentração do soluto na fase sólida q (mg/g) em função de concentração do soluto na fase líquida C_e (mg/L) foram construídas. Os descritas os modelos clássicos de Langmuir e de Freundlich, cujas os modelos estão apresentados nas equações, respectivamente, foram avaliados para verificar qual melhor se ajusta aos dados experimentais, utilizando como ferramenta o programa Origin versão 10.0.

3.7 Determinações da estabilidade operacional (Reciclo)

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

3.8 Avaliação utilizando um efluente industrial

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

4. RESULTADOS OBTIDOS

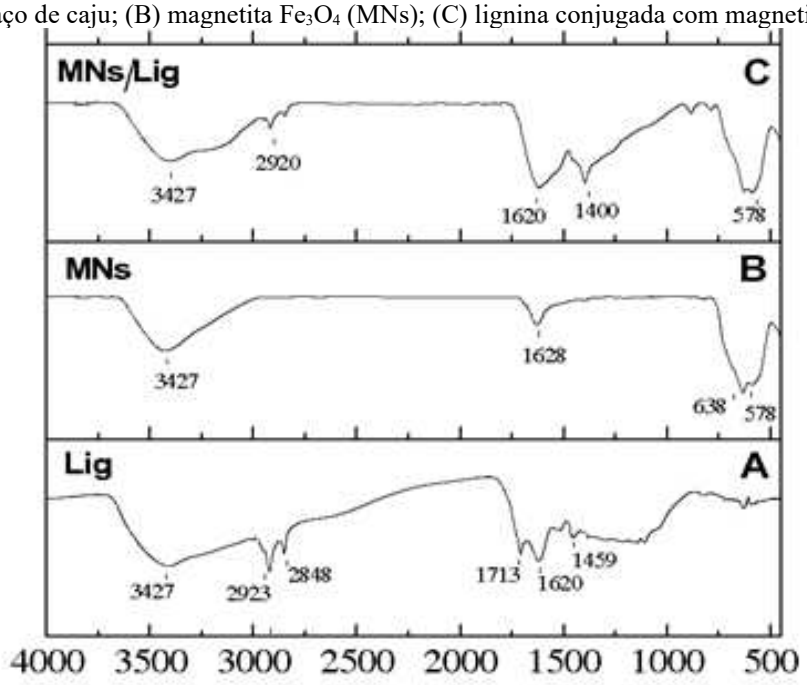
4.1 Caracterização da lignina e do compósito de lignina conjugada com nanopartículas magnéticas

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

4.2 Caracterização dos adsorventes por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A Figura 2 apresenta os espectros obtidos da lignina extraída do bagaço de caju, da magnetita e das nanopartículas lignina-magnetita (Lig-NPM) sintetizada. O espectro de FTIR da lignina obtida do BC apresentou bandas bem definidas em comprimentos de onda específicos. No espectro de FTIR da lignina, foram identificadas bandas típicas desta molécula, em 3430 cm^{-1}, representando alongamento de grupos OH, em 2962 cm^{-1} correspondendo ao alongamento CH de grupos metil ou metileno, 2854 cm^{-1} referente a vibração CH de grupos metil ou metileno, banda a 1737 cm^{-1} representando a ligação C=O, banda a 1550 cm^{-1} representando vibrações dos anéis aromáticos. Também, no espectro da lignina (Figs. 10A e 10C), bandas em 897, 1046 e 1080 cm^{-1}, características de ligações ou alongamentos presentes na celulose e na hemicelulose, não foram verificadas, indicando que a lignina extraída não apresentava carboidratos em sua estrutura. A presença de magnetita (Fe_3O_4) foi identificada por bandas em 638 cm^{-1} e 578 cm^{-1} (Figs. 2B e 2C), representando a deformação do Fe-O no compósito Lig-NPMs (Fig. 10C). O espectro obtido exibiu bandas de absorção típicas da lignina e semelhantes às obtidas por Li et al. (2015) e Serpa et al. (2021). Estes resultados reforçam a síntese nas nanopartículas lignina-magnetita (MNs/Lig). Os espectros obtidos neste estudo estão semelhantes aos reportados por Serpa et al. (2021).

Figura 2 – Espectros de FTIR das amostras: (A) lignina obtida do pré-tratamento ácido/alcalino (Lig) do bagaço de caju; (B) magnetita Fe_3O_4 (MNs); (C) lignina conjugada com magnetita (MNs/Lig).



Fonte: Central Analítica da Universidade Federal do Ceará, 2022.

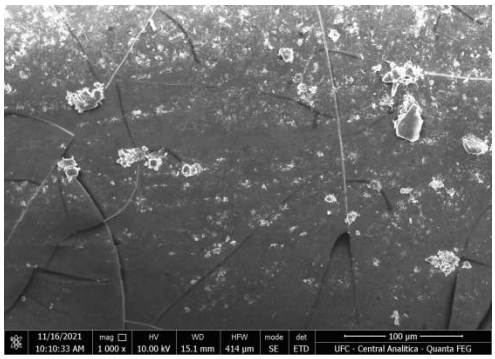
4.3 Caracterização do adsorvente por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

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

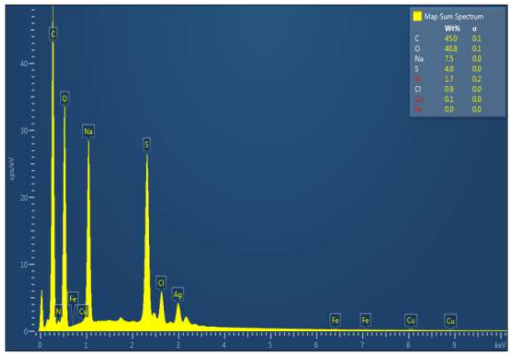
De forma geral, observou-se que a lignina e o compósito Lig-NPMs apresentaram diferentes características em sua morfologia ao longo da sua superfície, mostrando diversas fissuras com espessuras e formatos variados, apresentando-se uma superfície bastante heterogênea (Figuras 3-A1 e 3-B1) .

Na Figura 3-B1 representa a lignina-NPM, observou-se a presença de áreas superficiais mais rugosas, ou seja, mais poros e espaços disponíveis, favorecendo uma maior eficiência nos processos de adsorção do corante azul turquesa, já na Figura 3-A1 observou-se em sua área ao longo das estruturas menos porosas, mostrando-se menos eficiente, conforme resultados encontrados nos processos de adsorção.

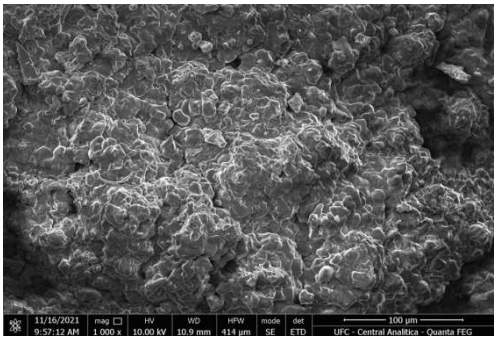
Figura 3 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (figuras com índice 1) e espectrograma de dispersão de energia EDS (figuras com índice 2) das amostras: (A1 e A2) lignina obtida do pré-tratamento ácido/alcalino (Lig) do bagaço de caju; (B1 e B2) compósito de lignina conjugada com nanopartículas magnéticas sintetizas (Lig-NPMs).



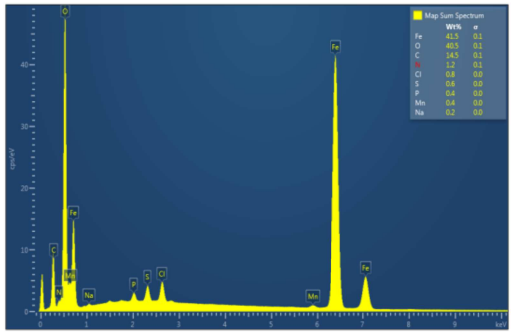
A1



A2



B1



B2

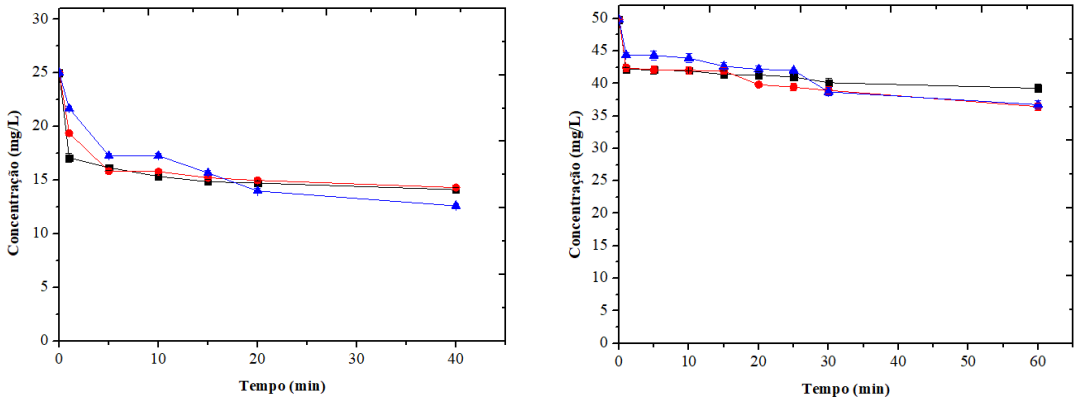
Fonte: Central Analítica da Universidade Federal do Ceará, 2022.

Na superfície da lignina não foi identificado o ferro (Fig. 3-B2). Entretanto, a superfície da amostra Lig-NPMs (Fig. 3-A2) é rica em ferro com homogeneidade, indicando a eficácia da síntese deste compósito.

4.4 Estudo da Carga do adsorvente – Lignina

Com o objetivo de estudar o desempenho da lignina extraída do bagaço de caju, diferentes ensaios foram realizados para avaliar o seu possível uso como adsorvente no tratamento de efluentes contendo o corante reativo azul turquesa. O perfil da concentração ao longo do tempo, capacidade de adsorção e o percentual de remoção do corante foram avaliados para tal fim. As Figuras 4A e 4B apresentam o perfil de concentração do corante nos ensaios da variação da concentração inicial do corante usando diferentes massas de adsorvente.

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

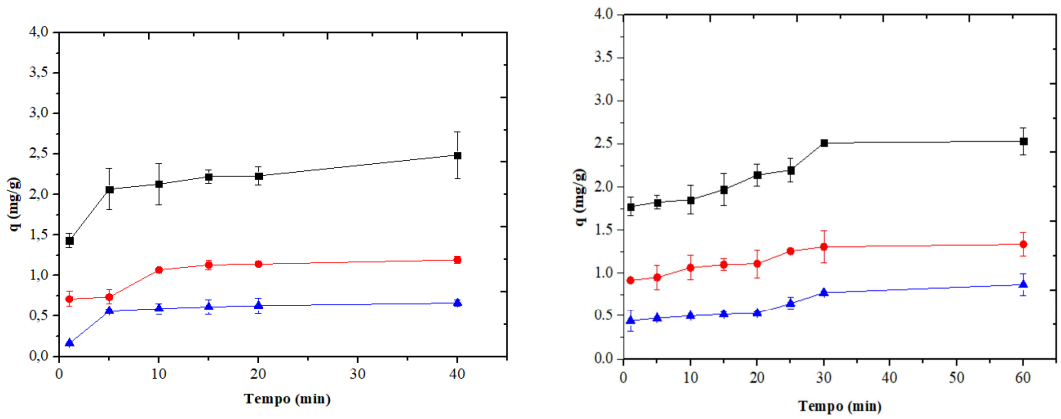


Fonte: elaboração própria (2022).

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

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

Figura 5 – Quantidade adsorvida do corante azul turquesa por massa de lignina nos processos usando diferentes concentrações iniciais de corante e de adsorvente. (A) 25 mg/L; (B) 50 mg/L. Proporção de adsorventes: (■) 4,0 mg/mL; (●) 8,0 mg/mL; (▲) 12 mg/L.



Fonte: elaboração própria (2022).

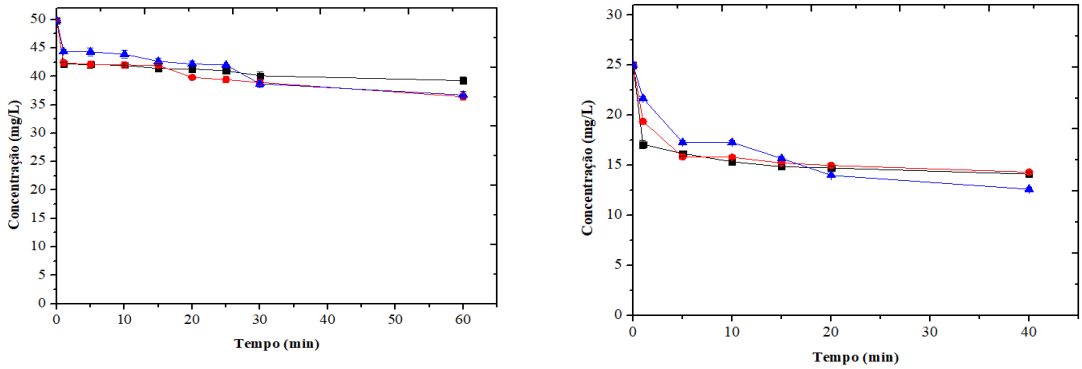
A baixa capacidade de adsorção da lignina nas condições avaliadas pode também ser verificada pelas percentagens de remoção de corante apresentados nas Figuras 5A e 5B, nas concentrações iniciais de corante

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

4.5 Influência do pH no processo de adsorção usando lignina como adsorvente

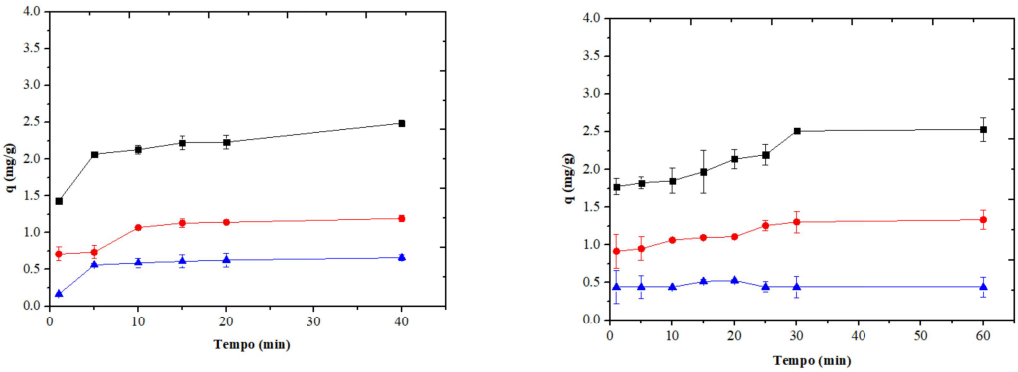
O pH afeta a adsorção na medida em que determina o grau de distribuição das espécies químicas, através das mudanças nas cargas superficiais, tanto do adsorvente quando do adsorvato, fazendo com que assim as interações provocadas no sistema interfiram no processo (PURKAIT, NANDI, 2009). Então, realizou-se os ensaios de adsorção com o pH da solução ajustado para 2,0 e os resultados estão apresentados nas Figuras 6 e 7. Analisando o perfil de concentração, observa-se uma maior diminuição da concentração de corante na solução com a diminuição do pH , porém os resultados ainda não são satisfatórios.

Figura 6 – Cinética de adsorção do corante reativo azul turquesa, com concentrações iniciais diferentes de corante e pH da solução inicial de 2,0, usando a lignina como adsorvente no processo conduzido a 25 °C. (A) 25 mg/L; (B) 50 mg/L. Proporções de adsorvente: (■) 4,0 mg/mL; (●) 8,0 mg/mL; (▲) 12 mg/mL.



Fonte: elaboração própria (2022).

Figura 7 - Quantidade adsorvida do corante azul turquesa por massa de lignina nos processos usando diferentes concentrações iniciais de corante e de adsorvente. (A) 25 mg/L; (B) 50 mg/L. Proporção de adsorventes: (■) 4,0 mg/mL; (●) 8,0 mg/mL; (▲) 12 mg/L



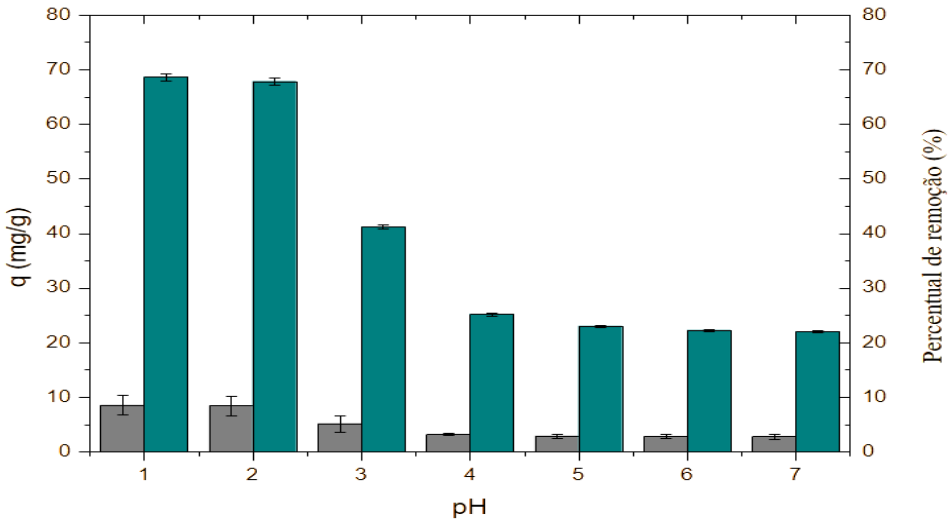
4.6 Estudo da adsorção do corante azul turquesa usando o compósito-lignina nanopartículas magnéticas (Lig-NPM) como adsorvente.

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

4.7 Estudo da influência do pH no processo de adsorção

O pH do meio de adsorção pode afetar muito a carga superficial do adsorvente e a ionização do adsorbato (Aichour et al., 2022).. Então, a influência do pH da solução (1 a 7 do corante azul turquesa GQ no processo de adsorção usando Lig-NPMs foi também avaliado e os dados de remoção, usando uma concentração inicial de corante de 100 mg/L, são apresentados na Figura 8 a porcentagem de remoção desse corante aumenta na medida que o pH da solução diminui para pH 2,0, atingindo uma remoção máxima de 68%, então diminui com o aumento do pH. Esse fato pode ser explicado pela competição entre a carga superficial do adsorvente e da solução química como dois fatores importantes, corante azul turquesa GQ é um corante aniônico, em pH > pHpz, a superfície adsorvente é carregada por grupos funcionais negativos, causando troca de ânions entre moléculas de corante e íons hidroxila da solução. A competição entre corantes aniônicos e hidroxilas livre da solução básica reduz a adsorção de corante. O comportamento do adsorvente Lig-NPMs é semelhante com comportamento observado nos ensaios usando Lig como adsorvente. Esses resultados também foram confirmados com outros dados relatados para o processo de adsorção de corante azul turquesa GQ por Silva e colaboradores (2015) e Schimmel (2008), que avaliaram o bagaço de caju e o carbono ativado como adsorventes, respectivamente.

Figura 8 - Capacidade de adsorção e Percentual de remoção do corante reativo azul turquesa, utilizando diversas faixas de pH.



Fonte: elaboração própria (2022).

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

de corante azul turquesa em 25 mg/L, 50 mg/L e 100 mg/L, com o processo de adsorção conduzido a 25 ºC e diferentes concentrações de, estão apresentados nas Figuras 9 , 10 e 11 respectivamente.

Figura 9 - (A) Cinética de adsorção e (B) Capacidade de adsorção do corante reativo azul turquesa, com concentração inicial de 25 mg/L, no processo a 25 °C e pH 2,0, usando Lig-NPM como adsorvente em várias proporções de adsorvente. Proporções de adsorvente: (■) 4,0 mg/mL; (●) 8,0 mg/mL; (▲) 12 mg/mL.

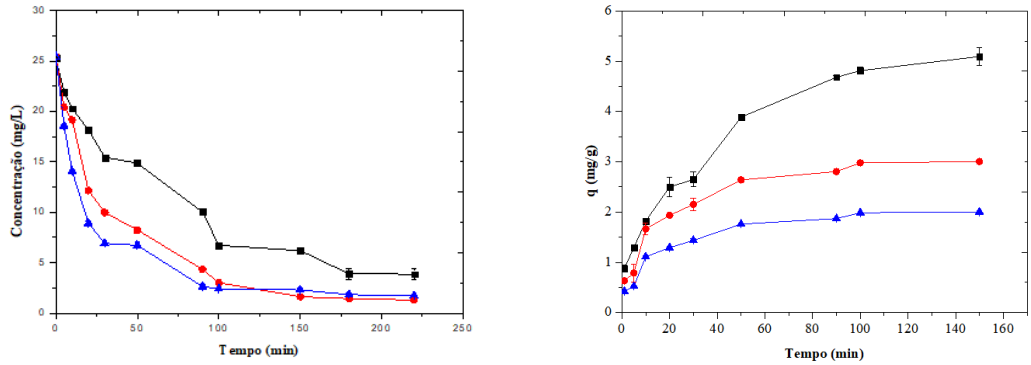


Figura 10 - (A) Cinética de adsorção e B) Capacidade de adsorção do corante azul turquesa, com concentração inicial de 50 mg/L, no processo a 25 °C e pH 2,0, usando Lig-NPM como adsorvente em várias proporções de adsorvente. Proporções de adsorvente: (■) 4,0 mg/mL; (●) 8,0 mg/mL; (▲) 12 mg/mL

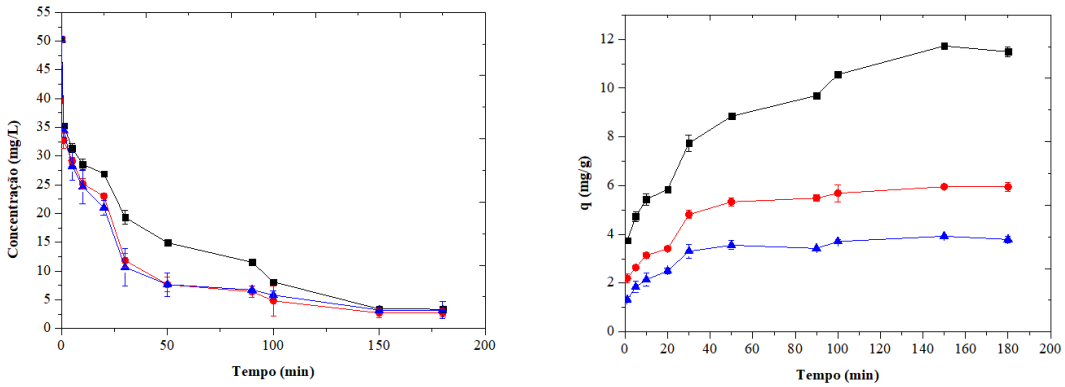
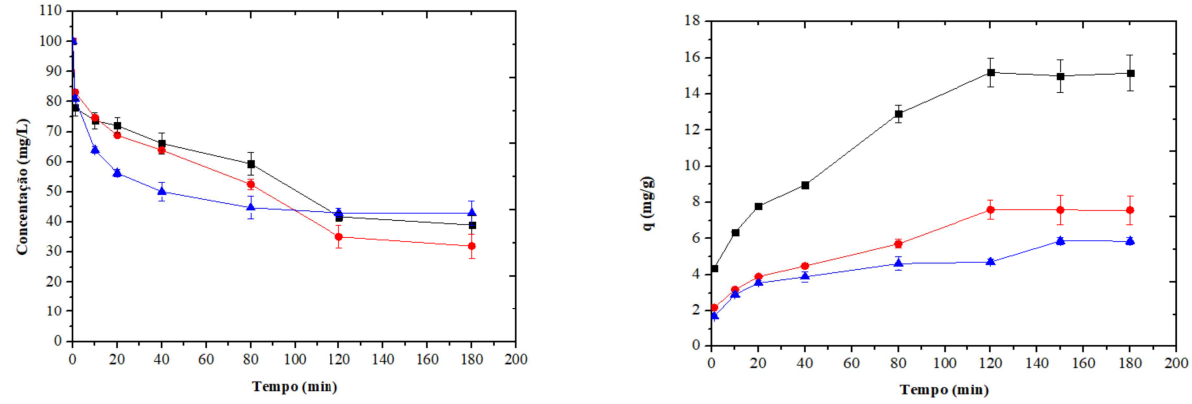


Figura 11 - (A) Cinética de adsorção e (B) Capacidade de adsorção do corante reativo azul turquesa, com concentração inicial de 100 mg/L, no processo a 25 °C e pH 2,0, usando Lig-NPM como adsorvente em várias proporções de adsorvente. Proporções de adsorvente: (■) 4,0 mg/mL; (●) 8,0 mg/mL; (▲) 12 mg/mL



As cinéticas de adsorção demonstram que o tempo de equilíbrio nestas condições de estudo é de aproximadamente 120 minutos. Ao observar as Figuras 09, 10 e 11, nota-se uma remoção mais eficiente e rápida nas fases iniciais do processo e ao longo do tempo ela vai diminuindo até o estado de equilíbrio. Essa rápida adsorção nos minutos iniciais deve-se à disponibilidade dos sítios ativos existentes na superfície do compósito Lig-NPMs, e com a ocupação gradativa desses, o processo começa a tornar-se constante.

Também, comparando com os resultados obtidos usando a Lig como adsorvente, observa-se uma maior eficiência do adsorvente Lig-NPMs. Para realizar um estudo mais aprofundado e detalhado da cinética de adsorção na perspectiva do adsorvatos e adsorvente, verificou-se qual o modelo cinético, de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem, se ajusta melhor aos dados experimentais, sendo estes modelos descritos nas Equações 01 e 02, respectivamente, e os parâmetros cinéticos estão apresentados na Tabela 01.

Analisando os dados experimentais dos modelos cinéticos citados (Tabela 01), sugerem que o mecanismo cinético majoritário é o de pseudo-segunda ordem com melhores coeficientes de correlação linear ($R^2 > 0,90$) comparado com os coeficientes obtidos para o modelo de pseudo-primeira ordem, em todas as condições avaliadas. Esse resultado sugere que a resistência na camada limite foi o passo determinante da taxa de adsorção (EL MAGUANA *et al.,* 2020) do corante reativo azul turquesa QG em Lig-NPMs.

Tabela 1 – Parâmetros cinéticos de adsorção do corante reativo azul turquesa usando Lig-NPM com adsorvente a 25 °C e pH 2,0 – Autor 2022.

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

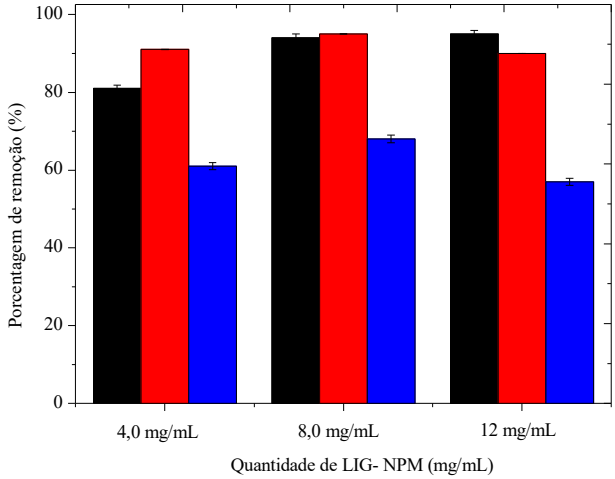
Fonte: elaboração própria (2022).

As constantes de velocidades (k_2) foram 0,001044 g mg $^{-1}$ min $^{-1}$, 0,00036 g mg^{-1} min $^{-1}$, 0,00258 g mg^{-1} min $^{-1}$, para as concentrações iniciais de 25 mg/L, 0,00155 g mg^{-1} min $^{-1}$, 0,002045 g mg^{-1} min $^{-1}$, 0,00148 g mg^{-1} min $^{-1}$ para concentração de 50 mg/L e 8,157x10-5 g mg^{-1} min $^{-1}$ 0,00011 g mg^{-1} min $^{-1}$, 0,00015 g mg^{-1} min $^{-1}$ para concentração de 100 mg/L, quando variou-se a proporção de adsorvente de 4 mg/mL, 8 mg/mL e 12 mg/mL, respectivamente.

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

Analisando a influência da carga de adsorvente, observa-se que os melhores resultados, de forma geral (considerando todas as concentrações iniciais de corantes avaliadas), foram obtidos usando 8 mg/L de Lig-NPMs, porém, analisando a capacidade de adsorção por quantidade de adsorvente, os melhores resultados foram obtidos usando 4 mg/mL de Lig-NPMs. A Figura 12 apresenta o percentual de remoção (%) do corante azul turquesa nas diferentes condições avaliadas, sendo os resultados apresentados no tempo que alcançou-se o equilíbrio.

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



Fonte: elaboração própria (2022).

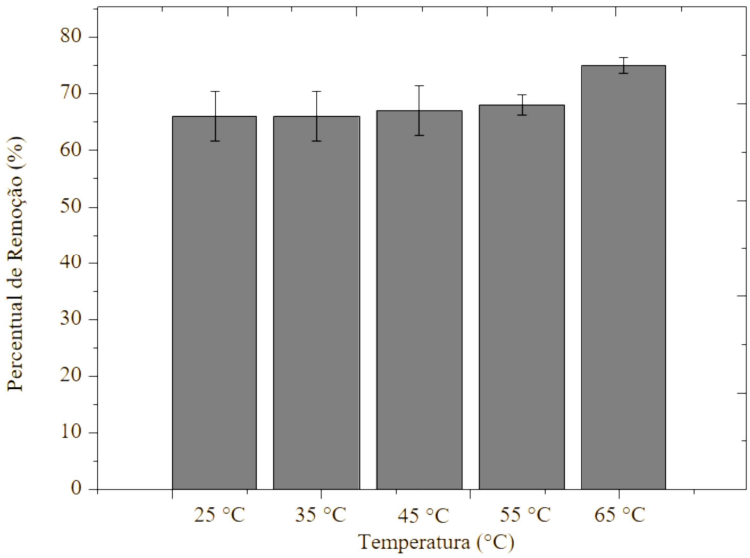
O efeito da concentração inicial do corante azul turquesa reativo nas concentrações de 25 mg/L, 50 mg/L e 100 mg/L em sua capacidade de adsorção da Lig-NPMs foi investigado em condições de equilíbrio. A Figura 12 mostra o comportamento do percentual de remoção utilizando o adsorvente em condições pré-estabelecida, como pH 2,0 e temperatura de 25 ºC, o perfil do gráfico mostra que houve um aumento na remoção da concentração do corante à medida que aumentou a carga do adsorvente, fato observado na concentração de 25 mg/L do corante, para as demais concentrações, houve uma estabilização na remoção corante, tendo seu melhor desempenho para a concentração de 8,0 mg/L de adsorvente. Pode-se propor que existe uma gradiente de massa entre a solução e o adsorvente, favorecendo o processo de adsorção e remoção do corante, ocorrendo portanto uma transferência de moléculas do corante para a área superficial da partícula. Fica evidente que o aumento da eficiência de remoção não está ligado diretamente ou linearmente ao aumento da concentração do adsorvente, podendo ter variações ao longo dos ensaios e consequentemente no percentual de remoção, portanto pode-se atribuir esse comportamento ao aumento ou diminuição das áreas superficiais do adsorvente, como também a atuação das interações dos grupos funcionais presentes na partícula.

Barcellos *et al* (2009) utilizando cinzas de casca de arroz como adsorvente no tratamento de soluções de corantes reativos, obtiveram uma eficiência máxima do adsorvente de 96% em um tempo de 96 h. Apesar da eficiência deste experimento ter sido inferior comparada à apresentada pelos autores acima citados, verifica-se que o tempo necessário para o equilíbrio de adsorção neste experimento foi muito menor. Então, como os melhores resultados foram obtidos usando uma quantidade de Lig-NPMs em 8,0 mg/mL, esta quantidade foi selecionada estatisticamente para continuidade nos estudos propostos.

4.8 Estudo das Isotermas de adsorção usando Lig-NPM como adsorvente

A temperatura e outro parâmetro físico-químico importante que influência a capacidade de adsorção de adsorventes (Silva et al., 2015; Khalil et al., 2022). O processo endotérmico esta envolvido quando a extensão da adsorção aumenta com aumento de temperatura, enquanto o processo exotérmico aponta para a capacidade de adsorção diminui com o aumento da temperatura. Na Figura 13 observa-se que o aumento da temperatura não reduz de forma significativa a concentração da solução do corante azul turquesa durante e no final do processo de adsorção. Ao aumentar a temperatura de 25 °C para 45 °C , a adsorção do corante reativo azul turquesa não aumentou significativamente, apenas observa-se um aumento significante quando aumenta-se a temperatura para 65 °C, que provavelmente aumentou a mobilidade das substâncias, portanto, o fluxo de corante ao adsorvente LIG-NPM. Estudos realizados por Silva et al. (2015), mostraram resultados mais satisfatórios em temperaturas maiores, utilizando com bagaço de caju como material adsorvedor, os quais reportaram altos níveis de remoção (superiores a 90%) a temperatura de 60 °C.

Figura 13 - Influência da temperatura na porcentagem de remoção do corante reativo azul turquesa, usando a Lig-NPM como adsorvente em proporção de 4,0 mg/mL; 8,0 mg/mL e 12 mg/mL.



Fonte: elaboração própria (2022).

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

4.9 Estudo das Isotermas de adsorção usando Lig-NPM como adsorvente

Quando as moléculas do corante em solução entram em contato com o adsorvente e o sistema descrito atinge o estado de equilíbrio, pode-se afirmar que existe uma igualdade nas velocidades das reações das moléculas ou íons adsorvidos na área superficial do adsorvente. Esse estado de equilíbrio no processo de adsorção pode ser expresso por um ou mais modelos isotérmicos. Os modelos isotérmicos tem por objetivo descrever as interações que ocorrem entres as interfaces do adsorvente/adsorvato, com isso busca-se entender os melhores mecanismos envolvidos no uso do adsorvente, assim como também determinar outros parâmetros com sua capacidade máxima de adsorção estabelecendo condições pré-determinadas. A isoterma de adsorção do corante reativo azul turquesa foi obtida pelo gráfico da concentração de equilíbrio (Ce, mg/L) em função da quantidade adsorvida (mg/g) do corante nas temperaturas de 25 ºC, 45 ºC, 55 ºC e 65 ºC, com as concentrações iniciais de corante variando de 0,01 mg/L a 1000 mg/L, e a quantidade de adsorvente foi estabelecidas conforme melhor percentual de remoção do corante sendo essa a de 8 mg/mL. Dois modelos isotérmicos foram utilizados no presente estudo para avaliar os parâmetros de adsorção e os resultados estão apresentados na Figura 14 e Tabela 2

Figura 14 - Isotermas de adsorção do corante azul reativo no compósito Lig-NPM usando 8 mg/mL de adsorvente nas temperaturas: (A) 25 °C; (B) 45 °C; (C) 55 °C e (D) 65 °C. (—) Isoterma de Langmuir. (—) Isoterma de Freundlich – Autor 2022.

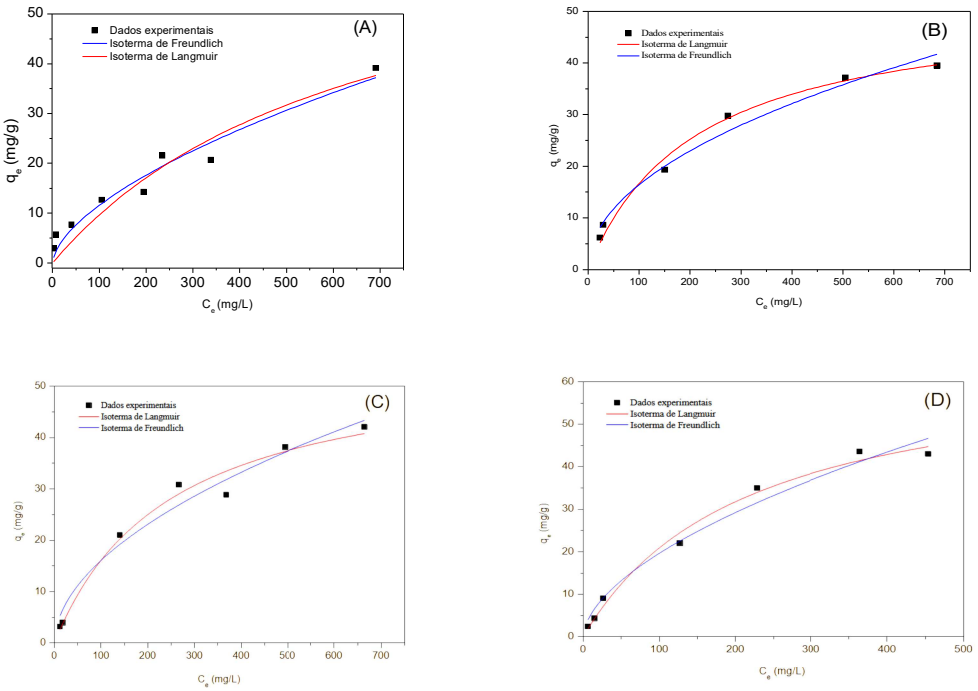


Tabela 02 - Dados das isotermas de Langmuir e Freundlich para a adsorção do corante azul reativo no compósito lignina-magnetita usando 8 mg/mL de adsorvente – Autor 2022.

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

Fonte: elaboração própria (2022).

Os valores de R^2 para o modelo de isoterma de Langmuir e Freundlich para adsorção do corante reativo azul turquesa no adsorvente Lig-NPMs em diferentes temperaturas foram encontrados na faixa de 0,9487-0,9889 e 0,9436-0,9758, respectivamente, indicando que a adsorção de corante reativo azul turquesa em Lig-NPMs pode ser melhor explicado pelo modelo de isoterma de Langmuir, e, também este modelo apresentou o menor valor de qui-quadrado (χ2).

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

Com base na análise dos resultados, pode ter ocorrido uma combinação de mecanismos de adsorção do corante reativo azul turquesa na superfície do compósito Lig-NMPs, envolvendo troca iônica ou ligações covalentes, como, por exemplo, ligações entre o grupo amino do corante e o grupo carboxílico da lignina; interação eletrostática que é favorecida em pH ácido e pontes de hidrogênio entre hidroxila e grupos amino protonados. Para uma adsorção favorável, o valor de n (constante de Freundlich) deve apresentar valores entre 1 e 10, quanto menor o valor de 1/n, outra constante a ser analisada, mais fortes são as ocorrências entre o adsorvato e o adsorvente. No presente estudo, pode-se afirmar que a adsorção é favorável em todas as temperaturas avaliadas, com base nos valores de "n" apresentados na Tabela 2.

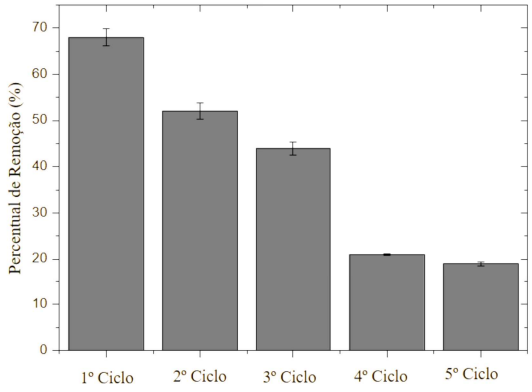
Apesar da diferença na porcentagem de remoção, a capacidade de adsorção máxima calculada (qmáx) a 25 °C e 65 °C foram 72,829 ± 15,162 mg/g e 66,004 ± 6,405 mg/g, respectivamente, não havendo diferença significativa, portanto, não há não justifica o gasto de energia para realizar o processo a 65 °C. Além disso, não foi verificado um perfil de capacidade máxima de adsorção e não foi possível concluir se a reação foi endotérmica ou exotérmica. Então, a 25 °C já foram obtidos bons resultados de adsorção, não havendo diferença significativa com temperaturas mais altas, sendo escolhido para a realização dos estudos de reúso e tratamento do efluente real.

4.10 Avaliação do reúso do adsorvente Lig-NPMs

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

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

Figura 15 - Percentual de remoção do corante reativo azul turquesa por vários ciclos usando Lig-NPM como adsorvente na proporção de 8,0 mg/mL..



Fonte: elaboração própria (2022).

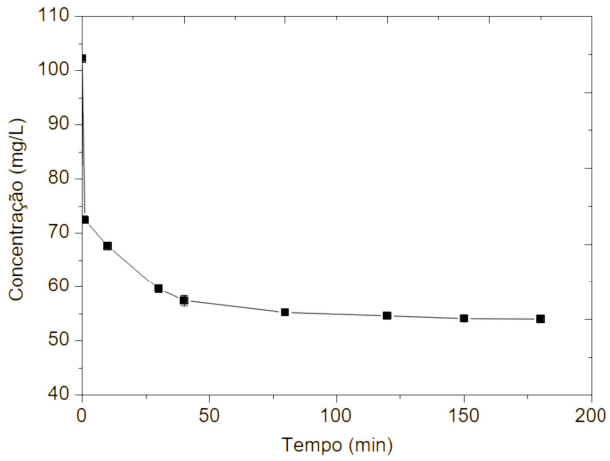
Jarrah *et al.* (2017) relataram a reutilização de carbono ativado, fabricado a partir de óleo combustível residual, na adsorção do corante rodamina 6G observaram que o carbono ativado manteve 66% da sua capacidade de adsorção após 2 ciclos. Porém, o adsorvente avaliado por estes autores passou por um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

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

4.11 Simulação com um efluente têxtil

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

Figura 16 - Percentual de remoção de corantes presente com um efluente real usando a Lig-NPM como adsorvente em proporção de 8,0 mg/mL em temperatura de 25 ºC..



Fonte: elaboração própria (2022).

A Figura 16 mostra o perfil da concentração de corante presente no efluente ao longo do processo adsortivo e verifica-se uma diminuição e com aproximadamente 85 min a concentração atinge o equilíbrio, obtendo uma remoção de 47%. Esta eficiência foi menor comparado aos resultados obtidos com efluentes sintéticos, mas

ainda é satisfatório, pois o efluente contém uma carga alta de matéria orgânica (6.700 ± 12 mg/L de demanda química de oxigênio) e outras substâncias interferentes. Então, estes resultados demonstram a possibilidade da utilização da Lig-NPM como um adsorvente para o tratamento de efluentes contaminados com corantes

5. CONCLUSÃO

Os estudos demonstram que o processo de adsorção do corante sintético têxtil industrial reativo azul turquesa, utilizando o compósito sintetizado usado a lignina extraída do bagaço de caju (*Anarcadium occidentale* L) e com nanopartículas magnéticas (Lig-NPM), como adsorvente, apresenta resultado satisfatório, com porcentagem de remoção de 95% nas melhores condições usando uma concentração inicial de corante de 100 mg/L. O processo de adsorção foi influenciado pelo pH da solução do meio, concentração inicial do adsorvato, quantidade de adsorvente e temperatura. As melhores condições encontradas para o processo foram utilizando o compósito de lignina (Lig-NPM) com concentração de 8,0 mg/mL em pH 2,0 e 25 °C. Também, este adsorvente pode ser reutilizado por até três ciclos sem nenhum processo de regeneração e facilmente separado do meio por ação magnética. Analisando os dados experimentais dos modelos cinéticos citados, sugerem que o mecanismo cinético majoritário é o de pseudo-segunda ordem indicando que o processo adsortivo não sofre a maior resistência na camada limite. Também, foram aplicados dois modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich, sendo este primeiro, o modelo que apresentou a melhor correlação para o processo de adsorção estudado. O compósito de lignina (Lig-NMPs) também demonstrou-se eficiente na remoção de corantes de efluentes reais, obtendo uma diminuição da cor de 47%.Então, os resultados obtidos nesse estudo de adsorção, comparados com aos resultados disponíveis na literatura, demonstram o potencial uso do compósito Lig-NPMs como adsorvente, com boa remoção de corante. Somando-se a esse fato, tem-se do mesmo ser obtido de um resíduo da agroindústria do caju por um processo sustentável e esse adsorvente possui características que facilitam sua separação do meio diminuindo os custos com o processo de adsorção.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKSU, Z.; GÖNEN, F. Binary biosorption of phenol and chromium(VI) onto immobilized activated sludge in a packed bed: Prediction of kinetic parameters and breakthrough curves. Separation and Purification Technology, v. 49, p. 205-216, maio 2006. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1383586605003163. Acesso em: 04. abr. 2022.

ASNIN, L. D.; FEDOROV, A. A.; CHEKRYSHKIR, Y. S. Thermodynamics quantities of adsorption described by Freundlich isotherm. Russian Chemical Bulletin, v. 49, p. 178-180, 2000. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/239225207_Thermodynamic_quantities_of_adsorption_described_by_Freundlich_isotherm . Acesso em: 16. jun. 2022.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA – Abiquim - Relatório de desempenho de desempenho da indústria química no Brasil, 2020 – Anual.

ATKINS, P. W. Físico-Química. 6.ed. Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos, 1999. 255p.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L.; BARROS, M. T. L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. Introdução à Engenharia Ambiental. 2.ed. Editora Prentice Hall, São Paulo, 2005. 195p.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente. CONAMA, Resolução nº 357/2011. Disponível em: https://www.gov.br/mma/pt-br Acesso em: 11. nov.2020.

BRASIL. Ministério da Saúde. Fundação Nacional de Saúde. Manual de Saneamento. Ministério da Saúde. Fundação Nacional de Saúde. – 4. ed. – Brasília. Funasa, 2015. 642 p.

BRITO, G.E.S. Síntese de Caracterização de Nanopartículas Magnéticas Deferrita de Mangenês Dopads com $Eu^{3.}$ 17º CBECIMat – CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS. Paraná. Anais. Paraná: 17º CBECIMat. 2006. P. 23-29. Disponível em: https://www.metallum.com.br/22cbecimat/revista.pdf . Acesso: 16. ago. 2022.

BROWN, Theodore; LEMAY, H. Eugene; BURSTEN, Bruce E. Química: a ciência central. 9 ed. São Paulo: Prentice-Hall. 2005. 157

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

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

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

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

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

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

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

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

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

FERREIRA, R. D. C. Aplicação de Argila Maranhense como Adsorvente para Corante Têxtil Violeta Cristal e Azul Turquesa em Sistema Aquoso. 2014. 62f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Maranhão, Pós-Graduação em Química, 2014. Disponível em: https://tedebc.ufma.br/jspui/handle/tede/985 . Acesso em 06. jun. 2022.

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

GIMERSON, W. S. B. 250 blue dye photodegradation and H_2 Photocatalytic production using TiO_2 Nano supported on Zeolite ZSM-5. Brazilian Journal of Development, v. 6, n. 9, p. 67238-67248, set. 2020. Disponível em https://ojs.brazilianjournals.com.br/ojs. Acesso em 10. ago. 2022.

SILVA, N. C. G.; MACEDO, A. C.; PINHEIRO, D. T. P.; ROCHA, M. V. P. Phenol Biodegradation by Candida tropicalis ATCC 750 Immobilized on Cashew Apple Bagasse. Journal of environmental Chemical Engineering, v.

7, p. 01 - 09, 2019. Disponível em https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S221334371930199X. Acesso em 15. jun. 2022.

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

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

SERPA, J.; MATIAS, G. A. B.; FECHINE, P. B. A.; COSTA, V. M.; FREIRE, R. M.; DENARDIN, J. C.; GONÇALVES, L. R. B.; MACEDO, A. C.; ROCHA, M. V. P. New Nanocomposite Made of Cashew Apple Bagasse Lignin and for Immobilizing of Lipase B From Candida Antarctica Aiming at Esterification. Journay of chemical Tecnology and Biotechnology, v. 96, p. 2472-2487, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1002/jctb.6770 . Acesso em: 22. out. 2022.

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

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

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

JIMENEZ, S. J.; BOSCO, S.M. D.; CARVALHO, W. A. Heavy metals removal from wastewater by the natural zeolite scolecite - temperature and pH influence in single-metal solutions. Química Nova, v. 27, nº 5, p. 734 – 738, 2004. Disponível em: https://www.scielo.br/j/qn/a/q7D44xCSLSgHN8d3D7ZrrQP/?format=pdf&lang=pt. Acesso em 30. nov. 2022.