

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

RONALDO VIEIRA GALDINO JÚNIOR

**VALORIZAÇÃO DO BIOSORVENTE DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR PÓS-
ADSORÇÃO: DESSORÇÃO E POTENCIAL ENERGÉTICO**

FRANCISCO BELTRÃO

2021

RONALDO VIEIRA GALDINO JUNIOR

**VALORIZAÇÃO DO BIOSORVENTE DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR PÓS
ADSORÇÃO: DESSORÇÃO E POTENCIAL ENERGÉTICO**

**VALORIZATION OF POST-ADSORPTION SUGARCANE BAGASSE BIOSORBENT:
DESORPTION AND ENERGY POTENTIAL**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentada como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientadora: Fernanda Batista de Souza.

Coorientadora: Michele Di Domenico.

FRANCISCO BELTRÃO

2021



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Esta licença permite compartilhamento, remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

RONALDO VIEIRA GALDINO JUNIOR

**VALORIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR PÓS
ADSORÇÃO: DESSORÇÃO E POTENCIAL ENERGÉTICO**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

10 de dezembro de 2021.

Fernanda Batista de Souza

Doutorado

Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Francisco Beltrão

Michele Di Domenico

Doutorado

Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Francisco Beltrão

Priscila Conceição Ribeiro

Mestrado

Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Francisco Beltrão

“A folha de aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso”

FRANCISCO BELTRÃO

2021

Dedico este trabalho à minha família e amigos, que serviram de alicerce para que fosse possível alcançar esse tão almejado sonho.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente devo agradecer a Deus pela força, de suma importância em diversos momentos durante esta jornada.

Agradeço aos meus pais, Ronaldo Vieira Galdino e Maria Cristina dos Santos Galdino, por todo o apoio emocional e financeiro, sem vocês esta conquista não seria possível.

Agradeço ao meu melhor amigo Matheus Harwalis, o qual me apresentou a UTFPR, sendo uma das peças mais importantes na caminhada desta graduação.

Não poderia deixar de agradecer a Isaura Maria Tizziani, amiga que se tornou irmã. Agradeço imensamente a Deus por ter me dado a oportunidade de conhecer uma pessoa tão incrível e que sem que soubesse, agregou de diversas formas e momentos durante essa etapa da minha vida.

Aos meus amigos José Luís, Marcos Law, Hugo e Higo, Cristhian, Andry, Val, Isa, Duda, Luana, entre todos os outros que, em suas particularidades, marcaram presença durante esta jornada e que sem que soubessem, serviram de alicerce nos momentos mais difíceis.

Agradeço à professora doutora Fernanda Batista de Souza por todos os ensinamentos, sem dúvidas uma das melhores escolhas feitas durante a graduação, a de ter a oportunidade de ser orientado por uma profissional de máxima qualidade.

Agradeço também aos laboratórios parceiros, responsáveis pelas análises realizadas neste estudo, tais como a Central de Análises da UTFPR Campus Pato Branco, responsável pelas análises térmicas, e a Central Analítica Multi-usuários de Campo Mourão, além da Fundação Araucária.

À minha madrinha Lucia Aparecida dos Santos Tavares, por todo o apoio emocional e por me fazer entender que, o que mais importa, é que estejamos de bem com nós mesmos.

Aos meus primos Guilherme dos Santos Tavares, Victor dos Santos e Verônica Castilho dos Santos, os quais, por mais que de tão longe, foram responsáveis por me fazer acreditar que tudo é possível, e que a desistência não era uma opção. Obrigado por me amarem da maneira mais sincera e genuína possível, espero um dia poder compensar tudo que já fizeram por mim.

À minha madrinha de consagração, Rô, peça fundamental na minha vida, agradeço por toda a confiança a mim depositada, todo companheirismo e amor, te amo incondicionalmente e obrigado por tudo que você fez e faz por mim.

A felicidade só é real quando é compartilhada
(Henry Thoreau).

RESUMO

Visando a valorização dos resíduos agroindustriais e com o objetivo de agregar valor a este subproduto da indústria, foi estudado a utilização do bagaço da cana-de-açúcar quimicamente tratado no processo de adsorção de um efluente sintético contaminado com corante Neolan Preto WA. O primeiro processo realizado foi a adsorção, a qual apresentou resultados satisfatórios, com $q_{e,adsorção}$ de $6,32 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ e porcentagem de remoção de 94,8% do corante. Em seguida foi realizado o estudo da cinética de dessorção do corante, buscando conhecer sua eficiência e porcentagem de remoção do corante agora contido na superfície do bagaço. Para este foram realizados dois ensaios com temperaturas diferentes, de 25°C e de 50°C. Para o procedimento realizado sob temperatura de 25°C, obteve-se um percentual de dessorção de 6,12% e um $q_{e,dessorção}$ de $0,32 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$. Já para a outra temperatura testada, os resultados obtidos foram de 3,64% de eficiência de remoção e $q_{e,dessorção}$ de $0,19 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$. Os dados obtidos após o processo de dessorção foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem utilizando o *software* SciDavis©. O modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais dos processos realizados em ambas as temperaturas mencionadas, apresentando coeficientes de correlação de 0,962 e 0,971, constante cinética de 0,060 e 0,277 e $q_{e,dessorção}$ de 0,329 e 0,211 para as temperaturas de 25 e 50°C, respectivamente. Para o estudo da estrutura da biomassa utilizada e os grupos funcionais nela presente, após o processo de adsorção, foram realizadas análises de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), onde através dos picos de transmitância, pôde-se identificar possíveis mudanças na estrutura do biossorvente após os ensaios de adsorção e dessorção. Para tanto, as análises de FTIR do mesmo biossorvente, porém *in natura*, foram utilizadas como base de comparação. Para o estudo do potencial energético do bagaço, foram realizadas as análises de composição imediata e combustão em analisador termogravimétrico. O cálculo do poder calorífico superior (PCS) também foi realizado, utilizando correlações encontradas na literatura. Da análise imediata, foram encontrados os percentuais de material volátil, cinzas e carbono fixo presentes, sendo esses valores de 83,18%, 1,72% e 15,10%, respectivamente. Os valores de PCS encontrados foram de $13,3 \text{ (MJ.kg}^{-1}\text{)}$ para a correlação de Demirbas (1997), de 14,81 para a de Cordero *et al.* (2001) e de 15,78 para a correlação de Jiménez;González (1991). Utilizando o *software Universal Analysis*©, foram encontradas as temperaturas características da combustão para a amostra de bagaço *in natura* e a pós-adsorção. Para a amostra *in natura*, obteve-se uma temperatura de ignição (T_{ig}) de 260,38°C, temperatura de pico (T_p) de 314,98°C e temperatura de *burnout* de 505,20°C. A amostra pós-dessorção apresentou resultados de 298°C para T_{ig} , T_p de 338°C e T_b de 520,32°C. Comparando os resultados para as amostras testadas, conclui-se que a que melhor apresentou resultados nas análises testadas, foi a amostra *in natura*.

Palavras-chave: bagaço de cana-de-açúcar; adsorção; dessorção; combustão.

ABSTRACT

Aiming at the valorization of agro-industrial residues and with the objective of adding value to this industry by-product, the use of chemically treated sugarcane bagasse in the adsorption process of a synthetic effluent contaminated with dye Neolan Black WA was studied. The first process performed was adsorption, which showed satisfactory results, with $q_{e,adsorption}$ of $6.32 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ and percentage of 94.8% of dye removal. Then, the study of the dye's desorption kinetics was carried out, seeking to know its efficiency and percentage of dye removal now contained on the bagasse surface. For this, two tests were carried out with different temperatures, of 25C and 50C. For the procedure performed under a temperature of 25C, a desorption percentage of 6.12% and a $q_{e,desorption}$ of $0.32 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ were obtained. On the other hand, for the other temperature tested, the obtained results were 3.64% of removal efficiency and $q_{e,desorption}$ of $0.19 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$. Data obtained after the desorption process were fitted to the pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models using the SciDavis© software. The pseudo-second order model was the one with the best fit to the experimental data of the processes performed in both mentioned temperatures, showing correlation coefficients of 0.962 and 0.971, kinetic constants of 0.060 and 0.277 and $q_{e,desorption}$ of 0.329 and 0.211 for temperatures of 25 and 50C, respectively. To study the structure of the biomass used and the functional groups present in it, after the adsorption process, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analyzes were performed, where, through the transmittance peaks, it was possible to identify possible changes on the biosorbent structure after the adsorption and desorption tests. For this, the FTIR analysis of the same biosorbent, but raw, were used. To study the energy potential of the bagasse, the proximate analysis and combustion in a thermogravimetric analyzer were performed. The calculation of the high heating value (SCV) was also performed, using correlations found in the literature. From the proximate analysis, the percentages of volatile matter, ash and fixed carbon were found, being these values 83.18%, 1.72% and 15.10%, respectively. The HHV values found were $13.3 \text{ (MJ.kg}^{-1}\text{)}$ for the correlation of Demirbas (1997), 14.81 for Cordero *et al.* (2001) and 15.78 for the correlation of Jiménez and González (1991). Using the Universal Analysis© software, the characteristic combustion temperatures were found for the raw and post-adsorption bagasse samples. For the raw sample, an ignition temperature (T_{ig}) of 260.38C, a peak temperature (T_p) of 314.98C and a burnout temperature (T_b) of 505.20C were obtained. The post-desorption sample presented results of 298C for T_{ig} , T_p of 338C and T_b of 520.32C. Comparing the results for the tested samples, it is concluded that the best sample for both the tested analyses, was the raw sample.

Keywords: sugarcane bagasse; adsorption; desorption; combustion.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Composição química do bagaço da cana-de-açúcar (MORAES ROCHA et al., 2015).	17
Figura 2 - Processo de formação do resíduo da adsorção (REDDY et al., 2017)	19
Figura 3 - Modelos cinéticos para os dados experimentais em 25°C.....	33
Figura 4 - Modelos cinéticos para os dados experimentais em 50°C.....	34
Figura 5 - Análise FTIR para a amostra pós dessorção à 25°C	36
Figura 6 - Análise FTIR para a amostra pós dessorção à 50°C	36
Figura 7 - Análise FTIR do bagaço da cana-de-açúcar <i>in natura</i>	37
Figura 8 - Análise TGA para o bagaço <i>in natura</i> para 10°C.min ⁻¹	39
Figura 9 - Análise TGA para o bagaço pós adsorção para 10°C.min ⁻¹	40
Figura 10 - Fórmula estrutural do corante Neolan Preto WA	42
Figura 11 - Temperaturas características da combustão para a amostra <i>in natura</i> ..	43
Figura 12 - Temperaturas características da combustão para a amostra pós adsorção.....	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Correlações da literatura para o cálculo do PCS	23
Tabela 2 - Análise imediata para o bagaço <i>in natura</i>	30
Tabela 3 - Concentrações da solução pós-dessorção para as temperaturas de 25 e 50°C	32
Tabela 4 - Valores de q_e , dessorção e D(%) para as temperaturas de 25°C e 50°C.	33
Tabela 5 - Parâmetros ajustados aos modelos cinéticos à 25°C	34
Tabela 6 - Parâmetros ajustados aos modelos cinéticos à 50°C	35
Tabela 7 - Atribuições aos picos da análise FTIR para 25°C e 50°C	37
Tabela 8 - Resultados do cálculo de CPS para o bagaço <i>in natura</i>	38

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Objetivos	14
1.1.1	Objetivos gerais	14
1.1.2	Objetivos específicos	14
2	DESENVOLVIMENTO	15
2.1	Fundamentação teórica	15
2.1.1	Resíduos agroindustriais	15
2.1.2	Bagaço da cana-de-açúcar	16
2.1.3	Valorização dos resíduos da adsorção	18
2.1.4	Dessorção	19
2.1.5	Potencial energético	21
2.2	Materiais e métodos	24
2.2.1	Preparação do biossorvente	24
2.2.2	Tratamento químico	24
2.2.3	Preparação do efluente sintético	25
2.2.4	Curva de calibração	25
2.2.5	Adsorção	25
2.2.6	Cinética de dessorção	26
2.3	Caracterização do biossorvente carregado	26
2.3.1	Análise imediata do bagaço <i>in natura</i>	27
2.3.2	Teor de umidade	27
2.3.3	Teor de material volátil	28
2.3.4	Teor de cinzas	28
2.3.5	Teor de carbono fixo	29
2.4	Resultados e discussões	29
2.4.1	Curva de calibração	29
2.4.2	Teor de umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo.	30
2.4.3	Adsorção	31
2.4.4	Cinética de dessorção	32
2.4.5	Análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	35
2.4.6	Potencial energético	38

2.4.7	Análises termogravimetria (TGA)	39
3	CONCLUSÃO	46
	REFERÊNCIAS	48

1 INTRODUÇÃO

O crescimento da produção nos setores industriais é responsável por gerar muitos materiais de alto risco para o meio ambiente, pois estes muitas vezes são descartados de forma incorreta através de efluentes contaminados. Visto isso, se faz necessária à busca de alternativas para tratar esses efluentes contaminados, para que possam ser descartados de forma a obedecer às exigências legislativas (VERLICCHI; ZAMBELLO, 2014; WU *et al.*, 2015).

Várias são as técnicas para tratar esses efluentes contaminados, contudo, a mais difundida entre elas é a adsorção. Conforme Harikishore *et al.* (2017), a adsorção consiste no processo de transferência de fase utilizado para remover substâncias (adsorbatos) de uma fase fluida, utilizando materiais adsorventes. Dentre os adsorventes mais utilizados, o carvão ativado ganha destaque por sua grande capacidade adsorptiva e por ser economicamente viável.

Ultimamente, têm-se estudado o comportamento de diversos materiais para serem utilizados como possíveis adsorventes. Uma alternativa que vem ganhando uma maior atenção no cenário de tratamento de efluentes inclui os materiais conhecidos como biossorventes. O baixo custo, a alta capacidade de adsorção, a fácil manipulação e a disposição desses materiais, são algumas das características que tornam esses resíduos agroindustriais uma opção promissora aos adsorventes convencionais (TRAN *et al.*, 2015)

O Brasil ocupa o primeiro lugar no *ranking* mundial de produção de cana-de-açúcar, seguido pela Índia, China e Bangladesh (FERREIRA *et al.*, 2015). O subproduto das indústrias que utilizam a cana-de-açúcar como matéria prima, é o bagaço da cana-de-açúcar. Quando utilizado como biossorvente, o bagaço da cana-de-açúcar mostrou-se muito eficaz na remoção de diversos adsorbatos, como por exemplo, metais pesados (RAMOS *et al.*, 2015, 2016), corantes (FERREIRA *et al.*, 2015), entre outros. Essa eficiência é justificada pela presença de grupos funcionais responsáveis por fazer a ligação entre o adsorbato e a superfície do biossorvente (ABDELHAFEZ; LI, 2016).

Ao passo que tratar os efluentes resolve um problema, cria-se outro ao obter um biossorvente contendo substâncias tóxicas ao meio ambiente. Nesse caso, é preciso pensar em alternativas para um descarte seguro e legal para esse

bioissorvente saturado. De acordo com estudos realizados por Akanni *et al.*, (2019), o bagaço da cana-de-açúcar mostrou-se muito eficaz como adsorvente para remoção de íons Fe^{2+} , com eficiência de 95,11%. Em seguida, após passar por um processo de dessorção, os resultados mostraram-se muito satisfatórios, tanto na reneeração do bioissorvente, quanto na recuperação do adsorbato removido. Conclui-se então, que a dessorção pode ser considerada uma alternativa promissora para valorizar ainda mais esse resíduo agroindustrial.

Considera-se ainda a possibilidade de utilizar o processo de pirólise do bioissorvente saturado para geração de energia. Bridgwater (2012), em suas pesquisas, mostrou que o calor produzido com a pirólise da biomassa, poderia ser utilizado no aquecimento de outras áreas de produção, contribuindo assim para a viabilidade econômica desse processo. Além disso, o *biochar* produzido após o processo de pirólise também vem sendo muito estudado, podendo ser utilizado como catalisador (WAQAS *et al.*, 2018) na remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos de meios fluidos (GAN *et al.*, 2018).

Portanto, após conhecidas algumas das alternativas de uso dos bioissorventes, este trabalho teve como objetivo, estudar duas opções de recuperação/valorização do bioissorvente saturado com corante Neolan Preto WA pós processo de adsorção, sendo elas: a dessorção e a conversão térmica.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivos gerais

Valorização do bagaço da cana-de-açúcar após processo de adsorção do corante Neolan Preto WA por meio da aplicação de ciclos de adsorção/dessorção e estudo potencial energético do resíduo.

1.1.2 Objetivos específicos

- Investigar a valorização do bioissorvente de bagaço de cana-de-açúcar carregado com corante, por meio de ciclos de adsorção/dessorção;

- Investigar a valorização do bioissorvente de bagaço de cana-de-açúcar carregado com corante por meio de termogravimetria;
- Caracterizar o bioissorvente de bagaço de cana-de-açúcar carregado com corante, por meio de análises de espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise imediata.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Fundamentação teórica

2.1.1 Resíduos agroindustriais

Devido ao grande avanço do agronegócio brasileiro, as quantidades de insumos consumidos pelos setores agropecuários e agroindustriais intensificaram. Concomitantemente ao aumento do consumo dos insumos necessários para a produção desses setores, tornou-se inevitável o aumento substancial na geração de resíduos.

A produção excessiva de resíduos provenientes de diversos setores industriais tornou-se um grande problema a ser resolvido, pois, tratando especificamente dos setores agroindustriais, esses são responsáveis pela geração de uma enorme quantidade de resíduos sólidos e líquidos. Por se tratar de resíduos agroindustriais, estes são passíveis de poluir o ambiente onde forem dispostos, sendo assim necessário um tratamento adequado para uma disposição final que cumpra com todas as legislações vigentes. (NÓBILE, *et al.*, 2017).

De acordo com MORAES (2012), toda lesão causada a qualquer bem que componha o meio ambiente, alterando de forma significativa seu equilíbrio, é considerada dano ambiental. Ainda tratando sobre danos ambientais, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) na sua resolução 001 de 23 de janeiro de 1986, considerou como impacto ambiental qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas. (SILVEIRA, 2017).

Todos os setores responsáveis pela geração de resíduos industriais, incluindo o setor agroindustrial, devem atuar conforme a Política Nacional de Resíduos Sólidos, onde nela, a Lei Federal n.º12.305/2010, que em seu Art. 9.º preconiza:

Na gestão e gerenciamento de resíduos sólidos, deve ser observada a seguinte ordem de prioridade: não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento dos resíduos sólidos e disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos.

Questões ambientais e econômicas começaram a ser levantadas e impulsionaram o estudo sobre as possibilidades de valorização e reutilização desses resíduos agroindustriais. Antes considerados inservíveis e descartáveis, agora se estuda a possibilidade de agregar valor a esses subprodutos – muitas vezes chamados de resíduos – das indústrias.

A possibilidade de reutilizar e agregar valor a esse material apresenta diversas vantagens como um aumento da eficiência dos setores agroindustriais, redução nos impactos ambientais causados, bem como o aumento de vida útil dos aterros onde antes eram descartados, ou seja, a cadeia logística será favorecida.

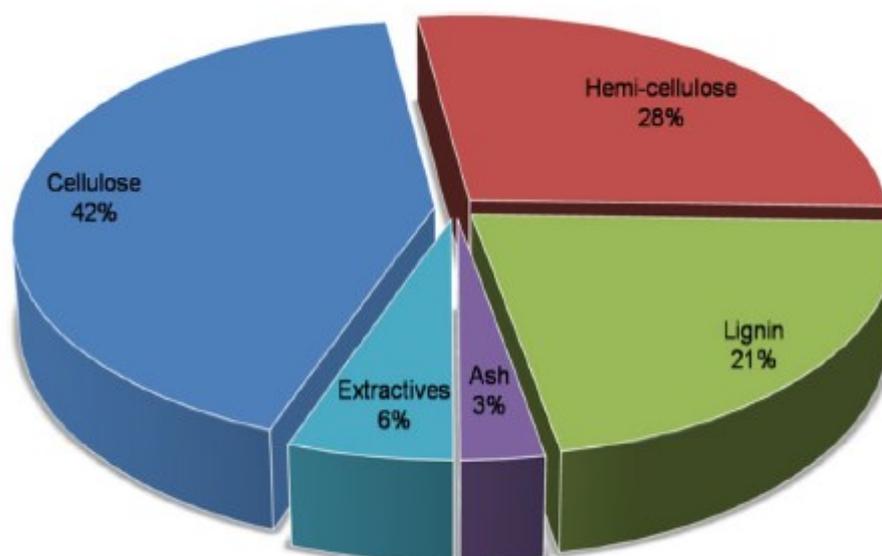
2.1.2 Uso do bagaço da cana-de-açúcar na adsorção

De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), o Brasil produziu 667 mil toneladas de cana-de-açúcar na safra de 2019/2020, tomando o primeiro lugar no *ranking* de produção mundial. O subproduto mais comum das indústrias que utilizam a cana como matéria prima, como na produção de etanol, por exemplo, é o bagaço da cana-de-açúcar. Por possuir um número exorbitante de produção dessa matéria prima, o Brasil também se destaca mundialmente pela quantidade de geração deste bagaço.

Volesky (2007) definiu biossorção como sendo a propriedade que alguns tipos de biomassa têm de ligar e concentrar moléculas e íons específicos de uma solução aquosa. Esse processo, assim como a adsorção, é utilizado para a remoção de algum material de interesse (adsorbato) presente na solução aquosa utilizando um adsorvente. Tendo isso em mente, alguns pesquisadores começaram a estudar a possibilidade de utilizar o bagaço da cana-de-açúcar como um possível biossorvente no tratamento de efluentes diversos.

De acordo com a Figura 1, pode-se observar que o bagaço da cana-de-açúcar é composto de diversos componentes que podem vir a ser úteis em processos como a biossorção. Entre esses componentes, destacam-se a celulose, a hemicelulose, a lignina, as cinzas e uma pequena quantidade de extrativos.

Figura 1 - Composição química do bagaço da cana-de-açúcar.



Fonte: Moraes Rocha (2015)

Por se tratar de um resíduo agroindustrial lignocelulósico, esse material possui em sua extremidade diversos e variados grupos funcionais, que são responsáveis pela força de atração com os íons poluentes. Dentre os grupos funcionais presentes na estrutura morfológica do bagaço da cana-de-açúcar, salienta-se a presença da hidroxila, ácido carboxílico, $-NH_2$, $-CONH_2$, $-SH_2$ e $-OCH_3$ (REZENDE *et al.*, 2011).

Concomitante à presença de grupos funcionais, a organização morfológica do bagaço da cana também desempenha papel importante na sua atividade como biossorvente. De acordo com estudos realizados por Karnitz; Gurgel; Gil, (2010), a estrutura do bagaço da cana-de-açúcar é inteiramente irregular e possui diferentes níveis de porosidade, contribuindo assim sua eficiência na taxa de remoção de íons poluentes.

Após conhecida a capacidade de adsorção do bagaço de cana-de-açúcar, este começou a ser utilizado no tratamento de diversos tipos de efluentes contaminados

com os mais variados tipos de poluentes, sendo eles: metais pesados, corantes, compostos orgânicos, entre outros (DIRIBA; HUSSEN; RAO, 2014).

Uma das formas de se quantificar a eficiência da adsorção utilizando o bagaço da cana-de-açúcar como bioissorvente é através da quantificação de adsorbato adsorvido pela quantidade de bioissorvente utilizado. Além disso, é possível realizar o cálculo da eficiência de remoção, a fim de se averiguar se o bagaço em estudo apresenta bons resultados na remoção do adsorbato presente no efluente utilizado. Para tais estudos, neste trabalho foram utilizadas as Equações (1) e (2) (AHAMMAD *et al.*, 2021).

$$q_{e,adsorção} = \frac{(C_{inicial} - C_{final}) * V}{M} \quad (1)$$

$$A(\%) = \frac{(C_{inicial} - C_{final})}{C_{inicial}} * 100 \quad (2)$$

Onde $q_{e,adsorção}$ representa a quantidade de adsorbato adsorvido por quantidade de bioissorvente utilizado (mg.g^{-1}), $C_{inicial}$ e C_{final} como sendo as concentrações iniciais e finais da solução durante o processo de adsorção, V o volume de solução (L), m a massa de bioissorvente utilizada (g) e $A(\%)$ a eficiência da adsorção.

Depois de utilizado como bioissorvente, o bagaço da cana-de-açúcar está contaminado com o material poluente removido do efluente tratado. O seu descarte agora é ainda mais delicado, visto que sua estrutura está saturada com materiais poluentes. Com o intuito de reaproveitar e agregar ainda mais valor a esse resíduo agroindustrial sentiu-se a necessidade de estudar alternativas de valorização para esse, agora, conhecido por resíduo da adsorção.

2.1.3 Valorização dos resíduos da adsorção

O termo “resíduo da adsorção” é utilizado para descrever o adsorbente sólido concentrado com os íons ou moléculas de adsorbato retirados de um fluido através do processo de adsorção, como se pode observar na Figura 2.

Figura 2 - Processo de formação do resíduo da adsorção



Fonte: Reddy *et al.*, 2017.

Alguns métodos de valorização dos resíduos da adsorção vêm sendo estudados recentemente, buscando reutilizar ao máximo esse material. Entre as alternativas de reaproveitamento do resíduo da adsorção estão àquelas estudadas neste trabalho: ciclos de adsorção e dessorção e o seu potencial energético.

2.1.4 Dessorção

O processo em que é realizada a regeneração do bioissorvente é chamado de dessorção. Todo o material antes retido na estrutura do bioissorvente, é então recuperado. Assim como o adsorbato recuperado pode ser reintroduzido em outros processos industriais, o bioissorvente regenerado também pode ser reutilizado em outros processos de bioissorção (KOŁODYŃSKA; KRUKOWSKA; THOMAS, 2017).

Para que seja possível a realização da dessorção, é necessário tratar o bioissorvente saturado com agentes de dessorção, que podem variar de acordo com o adsorbato e o bioissorvente. Alguns aspectos devem ser seguidos para que a dessorção seja realizada da maneira mais eficiente possível:

- O pH do agente de dessorção deve diferenciar entre duas a quatro unidades do pH ótimo para a bioissorção. Dessa forma, o equilíbrio elementar será deslocado para direita;
- A concentração do agente de dessorção deve ser relativamente alta, pois assim, garante-se uma alta eficiência de dessorção;
- Ainda, por questões econômicas, o processo deve ser conduzido em temperatura ambiente (BĂDESCU *et al.*, 2018).

As vantagens de se utilizar esse tipo de processo englobam tanto a reutilização do bioissorvente em outros processos de bioissorção, quanto a fácil recuperação do adsorbato removido. Além disso, o custo de operação também é baixo, o que viabiliza ainda mais o processo. Contudo, de acordo com Cechinel *et al.*, (2018), a eficiência na taxa de remoção do bioissorvente diminui de acordo com a quantidade de ciclos realizados, sendo menos viável economicamente após mais de cinco ou seis ciclos.

A diminuição da eficiência do bioissorvente após alguns ciclos de bioissorção/dessorção pode ser explicada por alguns fatores. O primeiro deles é os danos irreversíveis causado na estrutura do bioissorvente, tais como a lixiviação, a quebra de ligações dos grupos funcionais, a baixa resistência mecânica das biomassas, entre outras. O segundo teoriza que alguns grupos funcionais continuam ocupados, mesmo após a ação do agente de dessorção, impedindo assim a ligação do bioissorvente com o adsorbato em ciclos futuros (TRAN; CHAO, 2018).

Dentre os parâmetros possíveis de se calcular durante um estudo da cinética de dessorção de um determinado bioissorvente, destacam-se a quantidade de corante dessorvido ($q_{e,dessorção}$) e a eficiência de dessorção ($D(\%)$). Para o presente estudo, foi utilizado como referência para os cálculos, o estudo realizado por (AHAMMAD *et al.*, 2021), e as equações utilizadas estão representadas pelas Equações (3) e (4), respectivamente:

$$q_{e,dessorção} = \frac{C_{final} * V}{M} \quad (3)$$

$$D(\%) = \left(\frac{q_{e,dessorção}}{q_{e,adsorção}} \right) * 100 \quad (4)$$

Onde, $q_{e,dessorção}$ representa a quantidade de corante dessorvido pela quantidade de bioissorvente (mg.g^{-1}) utilizado, C_{final} como sendo a concentração de corante presente na solução pós término da dessorção (mg.L^{-1}), V representando o volume do eluente (L), m a massa de bioissorvente (g) e $D(\%)$ a eficiência da dessorção.

Os dados obtidos da cinética de dessorção neste trabalho foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, como mostram as Equações (5) e (6):

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (5)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (6)$$

Onde, k_1 e k_2 representam as constantes cinéticas dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens, respectivamente, q_e a quantidade dessorvida da fase sólida no equilíbrio (mg.g^{-1}) e q_t a quantidade de corante dessorvida no tempo.

2.1.5 Potencial energético

Simultâneo às mudanças climáticas, o esgotamento das reservas de combustíveis fósseis é de extrema importância e preocupação para a humanidade. Tal preocupação levou a um aumento na procura por fontes alternativas de energia, bem como a redução da emissão de gases do efeito estufa para a atmosfera, como o CO_2 . Segundo Demirbas; Balat, (2007), a larga produção mundial de biomassa por ano pode vir a ser uma fonte alternativa de energia de grande potencial, podendo assim suprir as demandas de energia global.

Para que seja possível a extração da energia contida na biomassa, esta poderá passar por um processo termoquímico conhecido por pirólise. Condições de temperatura, tempo e quantidade de oxigênio precisam ser controladas durante o processo da pirólise. Os subprodutos obtidos da pirólise são o sólido carbonáceo conhecido por *biochar*, um líquido condensável conhecido por bio-óleo (alcatrão) e um gás não condensável (biogás). A pirólise da biomassa pode ser considerada uma tecnologia de poligeração muito eficiente, visto que os três subprodutos possuem valor agregado (SONG; GUO, 2012).

O líquido condensável obtido como subproduto da pirólise da biomassa, conhecido por bio-óleo, é o resultado de rápidas e simultâneas reações de despolimerização e fragmentação dos três principais componentes da biomassa:

celulose, hemicelulose e lignina. A composição da biomassa escolhida como matéria prima influencia diretamente na composição do *bio-óleo* formado (WANG *et al.*, 2017). De acordo com Brigdwater (2012), o *bio-oil* pode ser utilizado na substituição de combustíveis fósseis em caldeiras, fornos e até mesmo em motores na geração de calor e energia.

A mistura de gases não condensáveis gerados como subproduto, é majoritariamente formada por dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano e hidrocarbonetos. Da mesma forma que o subproduto líquido, a fração gasosa formada pode ser utilizada na geração de energia e calor em turbinas de combustão e motores. Contudo, destaca-se o uso desses gases no fornecimento de calor no processo de pirólise e na secagem da biomassa escolhida como matéria prima (BECIDAN; SKREIBERG; HUSTAD, 2007).

Conforme Sun *et al.*, (2014), as condições de temperatura, taxa de aquecimento, matéria-prima, teor de umidade entre outros, são aspectos que afetam diretamente o rendimento final, bem como na composição dos subprodutos e consequentemente nas propriedades energéticas destes.

No âmbito do estudo do potencial energético das biomassas, se faz possível a realização do estudo do poder calorífico da biomassa, isto é, a quantidade máxima de energia liberada durante a sua combustão completa. Em outros termos, o poder calorífico quantifica o conteúdo energético total presente na biomassa. O estudo do poder calorífico possui uma considerada relevância quando se pretende propor que biomassas de diversos tipos possam substituir os combustíveis convencionais, visto sua ampla disponibilidade e seu baixo custo.

Dessa forma, autores como Demirbas (2016), Cordero *et al* (2001), Jimènez;Gonzàles (1991), entre outros, desenvolveram correlações, através de análises imediatas, capazes de calcular o chamado poder calorífico superior (CPS), o qual corresponde à totalidade energética durante a queima da biomassa na presença de ar. Estão dispostos na Tabela 1 as correlações mencionadas, as quais foram utilizadas neste trabalho:

Tabela 1 - Correlações da literatura para o cálculo do PCS		
Referências	Equações [MJ.kg⁻¹]	
(DEMIRBAS, 2016)	$PCS = 0,312 * CF + 0,1534 * MV$	(7)
(CORDERO <i>et al.</i> , 2001)	$PCS = 0,3543 * CF + 0,1708 * MV$	(8)
(JIMÉNEZ; GONZÁLEZ, 1991)	$PCS = -10,81408 + 0,3133 * (CF + MV)$	(9)

Fonte: Autoria própria (2021)

Além da análise do poder calorífico da biomassa, pode-se também analisar o comportamento da degradação térmica dessa biomassa em ambientes oxidantes e inertes, através de análises termogravimétricas (TGA). A partir dessas análises, é possível gerar curvas de termogravimetria (TG) as quais fornecem a variação mássica da amostra em estudo, quando essas são submetidas à ambientes controlados, bem como taxas de aquecimento controladas (RIBEIRO, 2017).

Nas curvas de termogravimetria obtidas em atmosfera oxidante, destacam-se três regiões de perda de massa. A primeira delas geralmente representa a perda de massa referente à umidade presente na amostra, enquanto a segunda, comumente chamada de pirólise oxidativa, é responsável pela volatilização dos compostos presentes na estrutura da amostra e pela liberação de gases, ocorrendo nesta etapa, a decomposição da celulose e da hemicelulose da biomassa. A terceira região de perda de massa é referente à combustão total da amostra, onde os gases condensáveis são liberados a partir do sólido carbonoso (LOPES, 2016).

Além do comportamento da perda de massa, as curvas de TG também podem oferecer outros parâmetros térmicos importantes da amostra estudada, como por exemplo, as temperaturas de ignição (T_{ig}), de pico (T_p) e de *Burnout*. A primeira delas corresponde à temperatura mínima necessária para que se inicie, de forma espontânea, a queima da biomassa. Já a temperatura de pico, representa a temperatura onde há uma máxima taxa de perda de massa durante o processo. Por fim, a temperatura de *Burnout* representa a temperatura onde há a combustão completa da biomassa (RIBEIRO, 2017). Processos de combustão são sempre estudados com base nestas temperaturas características.

2.2 Materiais e métodos

2.2.1 Preparação do bioissorvente

Para a realização desta pesquisa, foi utilizado o bagaço da cana-de-açúcar coletado em um estabelecimento comercial que extrai o caldo da cana para a produção e venda da garapa na cidade de Francisco Beltrão/PR.

Inicialmente, o material foi lavado com água corrente e posteriormente com água destilada, buscando assim remover as impurezas mais grosseiras. Após a lavagem, o bagaço foi levado para uma estufa de secagem a 70°C por 48 h, a fim de se obter massa constante. Após seco por completo, o material passou por um processo de moagem e posteriormente peneirado, utilizando peneiras padrões da série de Taylor de acordo com a granulometria, que para este experimento variou entre 0,595 e 0,354 mm.

2.2.2 Tratamento químico

Antes de dar início ao processo de adsorção, o bioissorvente em estudo foi submetido a um tratamento químico, com o intuito de modificar sua superfície e favorecer o seu potencial adsorativo. De acordo com Rangabhashiyam *et al.* (2013), o ácido sulfúrico age na abertura dos poros dispostos na superfície da biomassa lignocelulósica, aumentando assim sua área superficial bem como sua capacidade de adsorção. Além disso, o fato de abrir os poros também é interessante para a conversão térmica, visto que vai aumentar a área de contato com o gás reagente, contribuindo para aumentar a velocidade de reação.

Dessa forma, 25 g do bioissorvente previamente seco, triturado e peneirado, foram adicionados a um reator de vidro encamisado juntamente com 1,0 L de uma solução de ácido sulfúrico 0,5 mol.L⁻¹. Com o auxílio de um agitador mecânico, essa mistura foi colocada sob agitação de 200 rpm por 3 h. Após agitado pelo tempo determinado, o material tratado passou por diversas etapas de filtragem a vácuo e lavagem com água destilada, até que fosse atingido pH 7 da água residual da lavagem. De modo a finalizar o processo de tratamento, o bagaço foi seco em estufa de secagem a 70°C por 48 h, até a secagem completa da amostra.

2.2.3 Preparação do efluente sintético

Para a preparação do efluente sintético utilizado nesta pesquisa, foi pesado 0,1 g do corante Neolan Preto WA, o qual foi posteriormente dissolvido de 0,5 L de água destilada, obtendo assim uma concentração inicial de 200 mg.L⁻¹.

2.2.4 Curva de calibração

A construção da curva de calibração se deu a partir da diluição do efluente sintético em 9 concentrações distintas (entre 2 mg.L⁻¹ e 40 mg.L⁻¹) dispostas em balões volumétricos de 100 mL, com pH previamente ajustado para 2, sendo este o pH que mais favorece a adsorção do corante segundo De Leon (2015). Após preparadas as diluições, foram retiradas alíquotas de cada concentração e levadas ao espectrofotômetro UV-VIS, no comprimento de onda de 599 nm, onde foram medidas suas respectivas absorbâncias. Após medidas as absorbâncias, os dados foram plotados para gerar o gráfico de concentração x absorbância.

2.2.5 Adsorção

Para o ensaio de adsorção, foram pesados 15 g do material adsorvente previamente tratado, sendo este adicionado à um reator de vidro encamisado juntamente com 0,5 L da solução de corante, com pH previamente ajustado para 2, com concentração de 200 mg/L. Essa mistura foi então colocada sob agitação de 200 rpm por 10 h, tempo de equilíbrio de adsorção determinado de acordo com estudos realizados por De Leon (2015).

Após transcorrido o tempo de agitação pré-determinado, a mistura foi filtrada com o auxílio de uma bomba a vácuo, e então pôde ser coletada uma alíquota da solução final, a qual foi encaminhada ao espectrofotômetro UV-VIS, a fim de se obter a absorbância final da solução pós-adsorção. Com a absorbância encontrada, realizou-se então os cálculos de concentração, de acordo com a equação da reta obtida através da curva de calibração, bem como o da quantidade de corante adsorvida, por quantidade de adsorvente utilizando a Equação (2).

2.2.6 Cinética de dessorção

A fim de se comparar os resultados finais de dessorção, os ensaios foram realizados em duas temperaturas distintas, sendo essas 25°C e 50°C. Dessa forma, foram pesados 1,5 g de bioissorvente pós-adsorção e adicionados em 10 Erlenmeyers juntamente com 50 mL de água destilada.

Por se tratar de uma cinética de dessorção, as amostras permaneceram sob agitação de 200 rpm por tempos pré-determinados, sendo estes: 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 7,0; 21,5; 24 h. Após decorridos os tempos citados, as amostras foram transferidas para tubos Falcon, centrifugadas e filtradas. Após filtradas, foram retiradas alíquotas de cada amostra, e tiveram sua absorvância medida no espectrofotômetro UV-VIS em comprimento de onda de 599 nm.

A finalidade de medir as absorvâncias em diversos tempos, foi a de analisar a quantidade de corante dessorvido por tempo, sendo possível, posteriormente, ajustar os dados obtidos com os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, representados pelas Equações (5) e (6), respectivamente, seguindo a metodologia de Ahammad *et al.* (2021).

2.3 Caracterização do bioissorvente carregado

Como o objetivo deste trabalho é o de oferecer formas de valorização e reaproveitamento dos resíduos da adsorção, as amostras pós-dessorção passaram por uma análise de Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) utilizando pastilhas de KBr de 32 acumulações, na faixa de 4000 a 500 cm^{-1} , na Central de Análises da UTFPR, campus Campo Mourão, para que fosse possível comparar com dados da literatura a respeito da estrutura do bagaço *in natura*. Além disso, também foi possível identificar os possíveis danos causados aos grupos funcionais presentes na superfície do bioissorvente pós dessorção, podendo julgar se estes danos interferiram de forma negativa na capacidade adsorptiva do bagaço e avaliar a possibilidade de reutiliza-lo em novos ciclos de adsorção e dessorção.

No ponto de vista térmico, as amostras foram submetidas à combustão, através de análise termogravimétrica (TGA), com atmosfera de ar sintético, fluxo de

gás de 100 mL.min⁻¹, taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ e intervalo de temperatura até 950°C, a fim de se estudar o potencial energético do bagaço pós-adsorção.

Como forma de comparação com os dados obtidos nas análises, foi realizado também uma análise imediata do bagaço *in natura*, podendo enunciar a quantidade de carbono fixo, cinzas e voláteis presentes na biomassa.

2.3.1 Análise imediata do bagaço *in natura*

2.3.2 Teor de umidade

Para os testes de análise imediata, foram seguidos os procedimentos dados pelas normas padrões CEN/TS (2004; 2005).

Anteriormente ao início da análise de teor de umidade do bagaço, os cadinhos utilizados foram calcinados em forno a 115°C durante 2 h, a fim de evitar a presença de matéria orgânica ou quaisquer outras substâncias capazes de alterar os resultados da análise. Todas os testes de análise imediata foram realizados em triplicata, com o objetivo de validar os dados.

Após calcinados, os cadinhos foram levados para o dessecador, até que atingissem temperatura ambiente. Em seguida, os três cadinhos tiveram suas massas aferidas e posteriormente foram adicionados 1,0 g da amostra do bagaço de cana *in natura* em cada, anotando também a massa obtida após a adição da amostra.

Em seguida, os cadinhos foram levados a estufa a 105°C por 2 h, sendo em seguida retirados da estufa, encaminhados ao dessecador, e, após atingirem temperatura ambiente, tiveram suas massas aferidas. O processo se repetiu por mais três vezes, até que a massa constante fosse obtida. Após finalizado o processo, o teor de umidade foi obtido através da Equação (10):

$$U(\%) = \frac{m_2 - (m_3 - m_1)}{m_2} \times 100 \quad (10)$$

Onde m_1 representa a massa do cadinho vazio (g), m_2 a massa da amostra úmida (g), m_3 a massa do cadinho vazio somado a amostra seca (g) e $U(\%)$ a porcentagem de umidade presente na amostra.

2.3.3 Teor de material volátil

Para o teor de material volátil, as cápsulas, juntamente com suas tampas, foram calcinadas em forno mufla a 900°C por 1 h. Após aquecidas, as cápsulas e tampas também foram encaminhadas ao dessecador, para esfriarem até temperatura ambiente, e em seguida tiveram suas massas aferidas.

Após resfriadas, foram adicionados 1,0 g da amostra seca nas cápsulas, as quais foram encaminhadas ao forno mufla por 7 min a 900°C. O procedimento de resfriamento foi conduzido da mesma forma do início do processo, e após resfriadas, foram realizados os cálculos de material volátil de acordo com a Equação (11):

$$MV(\%) = \left(\frac{m_5 - m_6}{m_5 - m_4} \right) \times 100 \quad (11)$$

Onde m_4 representa a massa do cadinho vazio + a tampa (g), m_5 a massa do cadinho vazio + a tampa + a amostra antes do aquecimento (g), m_6 a massa do cadinho vazio + a tampa + a massa da amostra depois do aquecimento (g) e $MV(\%)$ a porcentagem de material volátil presente na amostra.

2.3.4 Teor de cinzas

Para a realização dos testes de teor de cinzas, os cadinhos também passaram por um processo de calcinação em forno mufla, porém agora por 1 h a 550°C. Em seguida, foram resfriados em dessecador e posteriormente tiveram suas massas aferidas.

Seguindo o processo de obtenção do teor de cinzas, foram adicionados 1,0 g de amostra já seca aos três cadinhos, obedecendo a triplicata, os quais foram encaminhados novamente ao forno mufla sendo aquecidos até 550°C, mantendo esta temperatura por 4 h.

Após decorridas as horas pré-determinadas, os cadinhos foram retirados da mufla e resfriados, podendo ter suas massas aferidas. O cálculo do teor de cinzas foi realizado de acordo com a Equação (12):

$$CZ(\%) = \left(\frac{m_9 - m_7}{m_8 - m_7} \right) \times 100 \quad (12)$$

m_7 representa a massa do cadinho vazio (g), m_8 a massa do cadinho + a massa da amostra antes da queima (g), m_9 a massa do cadinho + a massa das cinzas (g) e CZ(%) a porcentagem de cinzas contida na amostra.

2.3.5 Teor de carbono fixo

A determinação da porcentagem de carbono fixo (CF(%)) foi obtida através da diferença entre a soma dos teores de material volátil e cinzas, diminuídos de 100(%), considerando sempre base seca, como mostra a Equação (13):

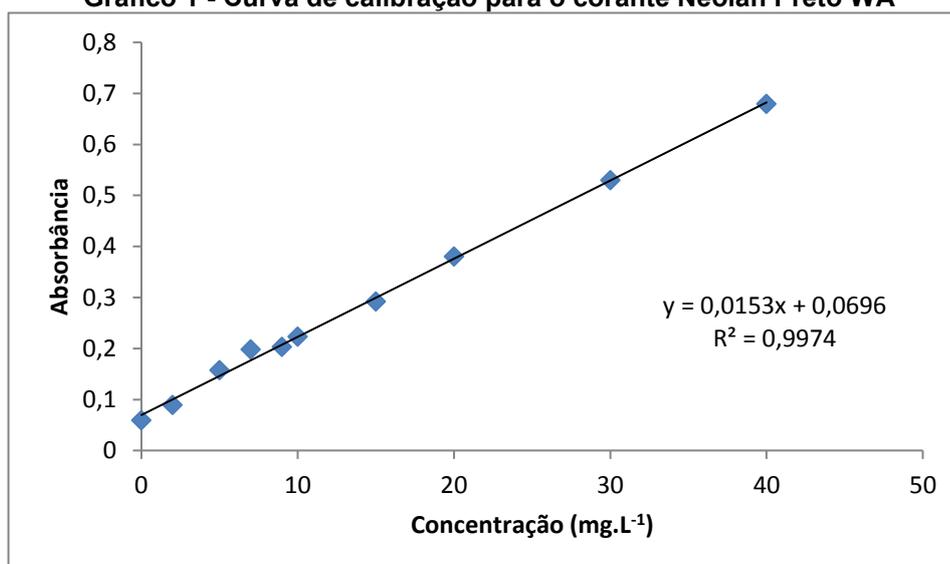
$$CF(\%) = 100 - (MV(\%) + CZ(\%)) \quad (13)$$

2.4 Resultados e discussões

2.4.1 Curva de calibração

A curva de calibração foi realizada visando encontrar a equação da reta, a qual posteriormente foi utilizada para calcular a concentração final da solução após o processo de adsorção e dessorção, podendo assim quantificar a quantidade de corante adsorvido e dessorvido, em relação a concentração inicial. O comportamento gráfico da curva de calibração para o corante Neolan Preto WA está representado pelo Figura (1):

Gráfico 1 - Curva de calibração para o corante Neolan Preto WA



Fonte: Autoria própria (2021)

A equação da reta ajustada para os parâmetros dos eixos, está representada pela Equação (14):

$$\text{Absorbância} = 0,0153 * \text{Concentração} + 0,0696 \quad (14)$$

2.4.2 Teor de umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo.

Os resultados das médias das triplicatas dos parâmetros da análise imediata obtidos para o bagaço da cana-de-açúcar *in natura* estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 2 - Análise imediata para o bagaço *in natura*

Análise	Resultado (%)
Teor de umidade	13,33
Teor de material volátil	83,18
Teor de cinzas	1,72
Teor de carbono fixo	15,10

Autoria própria (2021)

O teor de umidade é responsável por quantificar a quantidade de água presente no bagaço. Neste trabalho, o bagaço foi previamente seco, triturado e peneirado, e, por isso, o teor de umidade foi baixo. Logo, o teor de 13,33% era esperado, sendo este menor do que o usual para esse tipo de biomassa.

O alto teor de material volátil encontrado para o bagaço de cana-de-açúcar é explicado pois esta é composta basicamente por carbono, oxigênio e nitrogênio, os quais volatilizam facilmente. Santos (2013), e Garcia-Pérez *et al* (2001), em seus estudos, encontraram valores de material volátil para o bagaço da cana-de-açúcar de 81,80%, e 82,10% respectivamente, valores similares ao encontrado nesta análise imediata, dado confiabilidade ao valor encontrado.

Além disso, esse alto teor de material volátil indica que essa biomassa apresenta grande quantidade de compostos passíveis de volatilizar, sendo este, diretamente proporcional a capacidade desse material em entrar em ignição e gaseificar, característica essa responsável por dar a esta biomassa, a possibilidade de ser utilizada na geração de energia em processos industriais.

O teor de cinzas obtido, de 1,72%, também se encontra de acordo com dados encontrados na literatura, como por exemplo, Vieira (2012) em seu estudo com o bagaço da cana-de-açúcar, obteve um teor de cinzas de 0,94%, enquanto Garcia-Pérez *et al* (2001) obteve um teor de 1,60%. Ainda segundo o autor, e pensando na possibilidade de geração de energia utilizando esta biomassa, o baixo teor de cinzas indica que esta biomassa apresenta boas condições para processos de combustão.

Além disso, avaliando a possibilidade de aplicação em escala industrial, o baixo teor de cinzas indica baixa geração de resíduo após a queima da biomassa, pois este resíduo também precisa de um tratamento adequado, de acordo com as substâncias que este tivera contato durante o processo em que foi utilizado, e um descarte apropriado.

De acordo com Vieira (2012), o teor de carbono fixo representa a quantidade de massa restante após a volatilização dos compostos num processo de pirólise, excluindo as cinzas, além de representar a resistência dos materiais à queima. Dessa forma, o teor de carbono fixo encontrado neste estudo, 15,10%, representa uma outra característica favorável para a possível utilização desta biomassa como combustível na geração de energia, além de apresentar a possibilidade de utilização do *biochar* obtido através do processo de pirólise desta biomassa.

2.4.3 Adsorção

Ao final do processo de adsorção, o valor da absorvância da solução final medido foi de 0,160. Utilizando a Equação (14), obtida a partir da curva de calibração, foi possível calcular a concentração final da solução.

O valor da concentração final da solução foi de 10,39 mg.L⁻¹, representando uma redução de 94,8% da concentração inicial, porcentagem essa calculada de acordo com a Equação (2), sendo este resultado bastante satisfatório e que comprova a eficiência desta biomassa como bioissorvente na remoção do corante testado.

A quantidade de corante adsorvido por grama de bioissorvente ($q_{e,adsorção}$), foi calculado de acordo com a Equação (6), sendo então encontrado um valor de 6,32 mg.g⁻¹, valor condizente com o obtido por De Leon (2015), que encontrou para o bagaço da cana-de-açúcar, utilizando o mesmo corante utilizado neste estudo, um valor de $q_{e,adsorção}$ de 6,379 mg.g⁻¹.

2.4.4 Cinética de dessorção

Os valores de tempo e concentração obtidos na cinética de dessorção para as temperaturas de 25°C e 50°C estão dispostos na Tabela 2:

Tabela 3 - Concentrações da solução pós-dessorção para as temperaturas de 25 e 50°C

t (min)	Concentração (mg.L ⁻¹)	
	25°C	50°C
0	0	0
30	4,244	4,179
60	5,878	4,898
90	5,682	5,159
120	6,336	5,290
180	7,251	6,009
240	9,211	6,336
300	7,970	5,747
420	9,277	6,466
1290	9,538	6,597
1440	9,538	5,682

Fonte: Autoria própria (2021)

Observa-se nos valores de concentração, que estes começam a aumentar e diminuir a partir do minuto 180, o que pode ser explicado pois o equilíbrio de dessorção

foi atingido, e dessa forma, o corante começa a adsorver e dessorver novamente, variando assim a concentração da solução.

Os valores de $q_{e, \text{dessorção}}$ e de eficiência de dessorção para as temperaturas de 25°C e 50°C estão dispostos na Tabela 3:

Tabela 4 - Valores de $q_{e, \text{dessorção}}$ e D(%) para as temperaturas de 25°C e 50°C

Temperatura (°C)	$q_{e, \text{dessorção}}$ (mg.g ⁻¹)	D(%)
25	0,32	6,12
50	0,19	3,64

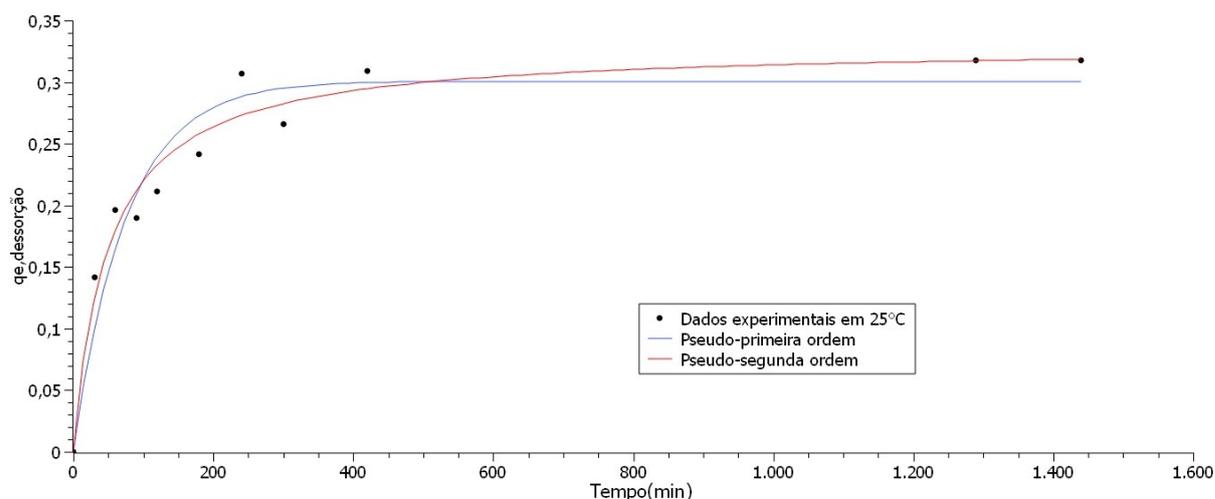
Fonte: Autoria própria (2021)

Apesar de baixos os valores de eficiência de dessorção, se comparados ao valor de porcentagem de dessorção de 96,99% na remoção do corante azul de metileno utilizando alga marrom como biossorvente obtido por Daneshvar et al. (2017), o processo realizado em temperatura de 25°C apresentou um melhor resultado, o que indica que a temperatura tem uma influência direta no processo de dessorção do corante.

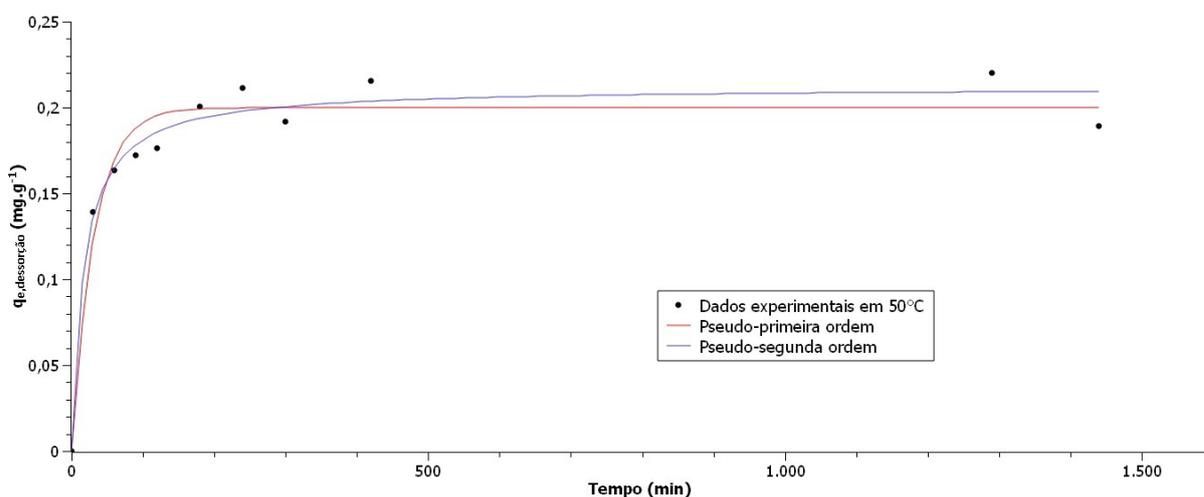
Ademais, o pH da solução também é um parâmetro que pode interferir tanto positivamente quanto negativamente nos resultados do processo, sendo necessário o estudo da temperatura ótima e do pH ótimo para o estudo da cinética de dessorção do corante com o bagaço da cana-de-açúcar. Contudo, não se descarta a possibilidade de reutilização desta biomassa em ciclos de adsorção e dessorção, desde que conhecidos os parâmetros ótimos para esta análise.

Figuras (2) e (3) apresentam os gráficos dos dados ajustados para os modelos cinéticos nas temperaturas de 25°C e 50°C respectivamente, utilizando o *software* SciDavis©.

Figura 3 - Modelos cinéticos para os dados experimentais em 25°C



Fonte: Autoria própria (2021).
Figura 4 - Modelos cinéticos para os dados experimentais em 50°C



Fonte: Autoria própria (2021)

Os valores dos parâmetros ajustados aos modelos cinéticos, para os dados experimentais em 25°C e 50°C, estão dispostos nas Tabelas (5) e (6), respectivamente:

Tabela 5 - Parâmetros ajustados aos modelos cinéticos à 25°C

Modelo	Parâmetros	Resultado
Pseudo-primeira ordem	k_1 (min^{-1})	0,013
	$q_{e,dessorção}$ (mg.g^{-1})	0,3007
	R^2	0,926
Pseudo-segunda ordem	k_2 (min^{-1})	0,060
	$q_{e,dessorção}$ (mg.g^{-1})	0,329
	R^2	0,962

Fonte: Autoria própria (2021)

Tabela 6 - Parâmetros ajustados aos modelos cinéticos à 50°C

Modelo	Parâmetros	Resultado
Pseudo-primeira ordem	k_1 (min^{-1})	0,031
	$q_{e,\text{dessorção}}$ (mg.g^{-1})	0,199
	R^2	0,949
Pseudo-segunda ordem	k_2 (min^{-1})	0,277
	$q_{e,\text{dessorção}}$ (mg.g^{-1})	0,211
	R^2	0,971

Fonte: Autoria própria (2021)

Analisando os resultados dos parâmetros ajustados para os dois modelos cinéticos utilizados, notou-se que em ambas as temperaturas, o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais, de acordo com o coeficiente de correlação, foi o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, apresentando valores de $q_{e,\text{dessorção}}$ de 0,329 para o processo conduzido sob temperatura de 25°C e 0,211 em 50°C.

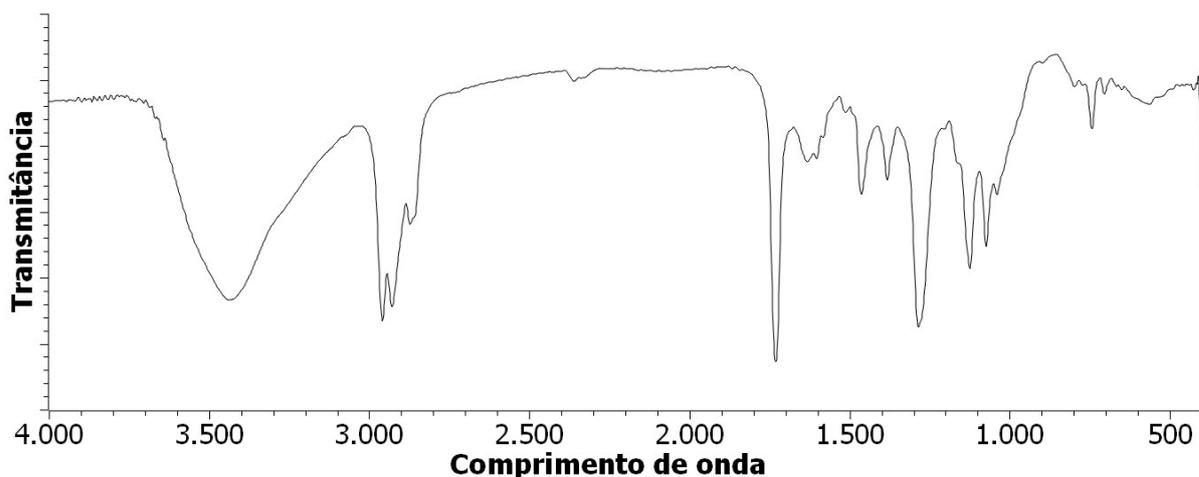
2.4.5 Análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas nas amostras pós processo de dessorção, visando perceber as possíveis mudanças na estrutura da biomassa, ocasionadas durante o processo.

Os resultados foram comparados de acordo com análises FTIR realizadas por Constantino (2017) e De Leon (2019), onde ambos utilizaram o bagaço da cana-de-açúcar *in natura* em suas pesquisas.

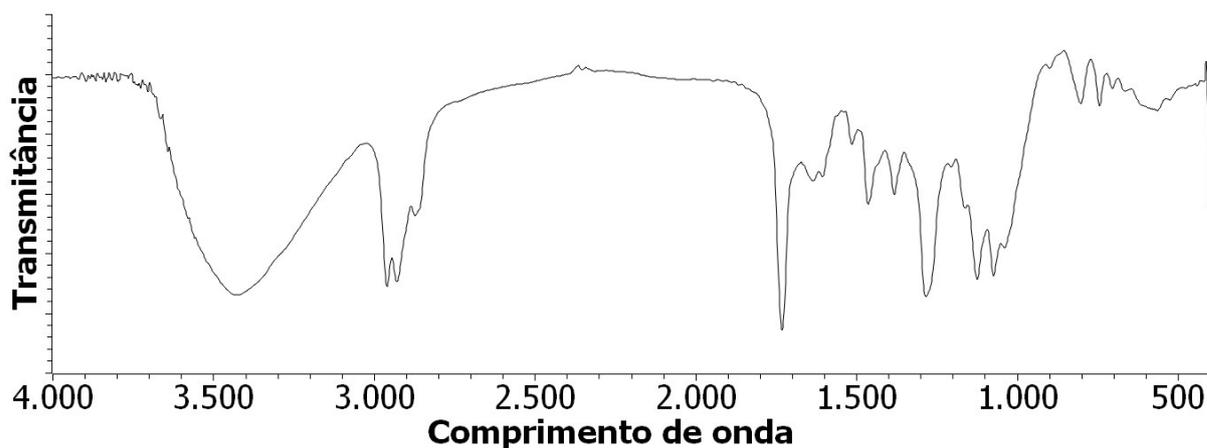
As Figuras 4 e 5 representam, respectivamente, os comportamentos gráficos das análises para as amostras pós dessorção em 25°C e 50°C, respectivamente.

Figura 5 - Análise FTIR para a amostra pós dessorção à 25°C



Fonte: A autoria própria (2021)

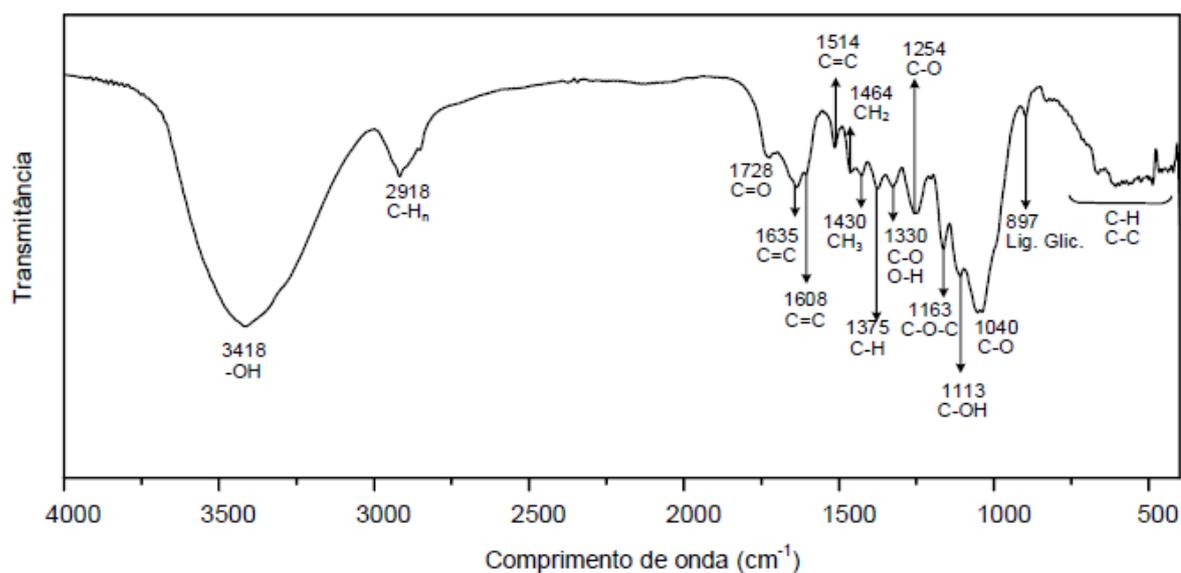
Figura 6 - Análise FTIR para a mostra pós dessorção à 50°C



Fonte: A autoria própria (2021)

Analisando os resultados gráficos obtidos, observa-se que os comportamentos dos gráficos são praticamente os mesmos, apresentando diferenças ínfimas. O mesmo acontece quando comparados aos resultados obtidos das análises do bagaço *in natura* obtidos por (CONSTANTINO, 2017) e (LEON, 2019), o que indica que a estrutura do bagaço, após tratamento químico e adsorção, ficou praticamente inalterada. A Figura 7 dispõe da análise FTIR realizada por (CONSTANTINO, 2017) utilizando o bagaço *in natura*, utilizado como base de comparação para este estudo.

Figura 7 - Análise FTIR do bagaço da cana-de-açúcar *in natura*



Fonte: Adaptado de (CONSTANTINO, 2017).

As atribuições referentes aos picos obtidos nas Figuras 5 e 6, estão descritas na Tabela 7: (BILBA e OUENSANGA, 1996; STUART, 2004; SILVERSTEI, WEBSTER E KIEMLE, 2005; YANG et al., 2017; XU et al., 2013).

Tabela 7 - Atribuições aos picos da análise FTIR para 25°C e 50°C

Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Atribuições
3434	Grupos hidroxila (-OH)
2958	Estiramento de C-H _n
2929	
2870	
1731	Estiramento de C=O
1632	Estiramento de C=C
1465	Dobramento angular de CH ₂
1383	Flexão da ligação C-H
1287	Vibração de C-O
1125	Estiramento assimétrico de C-O-C
1074	Grupo C-OH
1040	Estiramento de C-O
745	Ligações glicosídicas

Fonte: Autoria própria (2021).

O comportamento gráfico similar da análise FTIR do bagaço da cana-de-açúcar *in natura* ao do bagaço após processo de adsorção e dessorção sugere que a estrutura do bagaço permaneceu praticamente inalterada, apenas com algumas diferenças de tamanho e quantidade de picos, devido à presença do corante que não foi removido no processo de dessorção. característica favorável para a utilização do bagaço de cana-de-açúcar em ciclos de adsorção e dessorção, visto que os grupos funcionais responsáveis pela capacidade adsorptiva dessa biomassa continuam presentes na superfície do bioissorvente.

2.4.6 Potencial energético

Estão dispostos na Tabela 8 os resultados de poder calorífico superior obtidos através das correlações descritas pelas Equações (7), (8) e (9), utilizando os resultados obtidos da análise imediata realizada para o bagaço da cana-de-açúcar *in natura*:

Referências	PCS [MJ kg⁻¹]
(DEMIRBAS, 2016)	13,30
(CORDERO <i>et al.</i> , 2001)	14,81
(JIMÉNEZ; GONZÁLEZ, 1991)	15,78

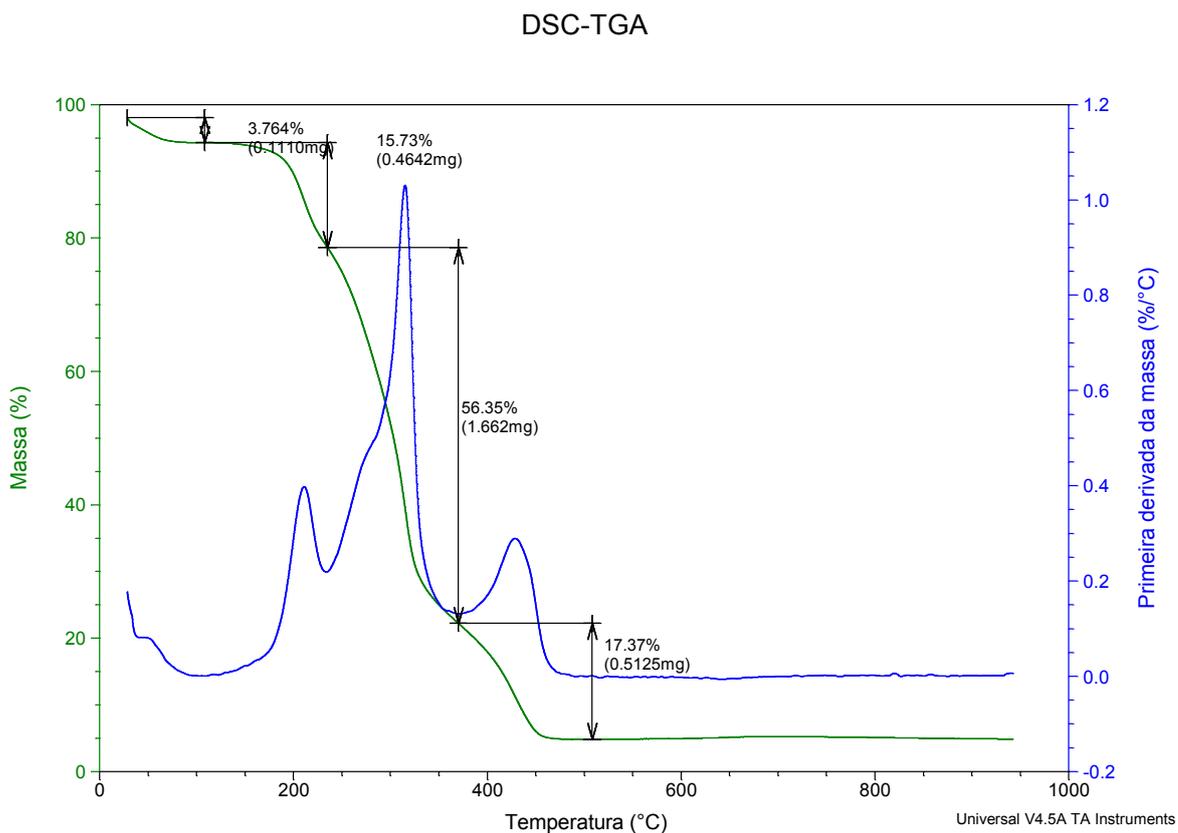
Fonte: Autoria própria (2021)

Comparando os resultados de PCS obtidos neste estudo com outros resultados de PCS para diferentes biomassas, como por exemplo o do bagaço da cana-de-açúcar obtido por Silva (2017) de 17,35 MJ.kg⁻¹, da casca de arroz de Horst (2013) com PCS de 15,83 MJ.kg⁻¹, entre outros, pode-se dizer que os dados obtidos estão em conformidade com a literatura. Além disso, vale ressaltar que o baixo desvio dos resultados obtidos para as três diferentes correlações também geram confiabilidade para este estudo.

2.4.7 Análises termogravimétrica (TGA)

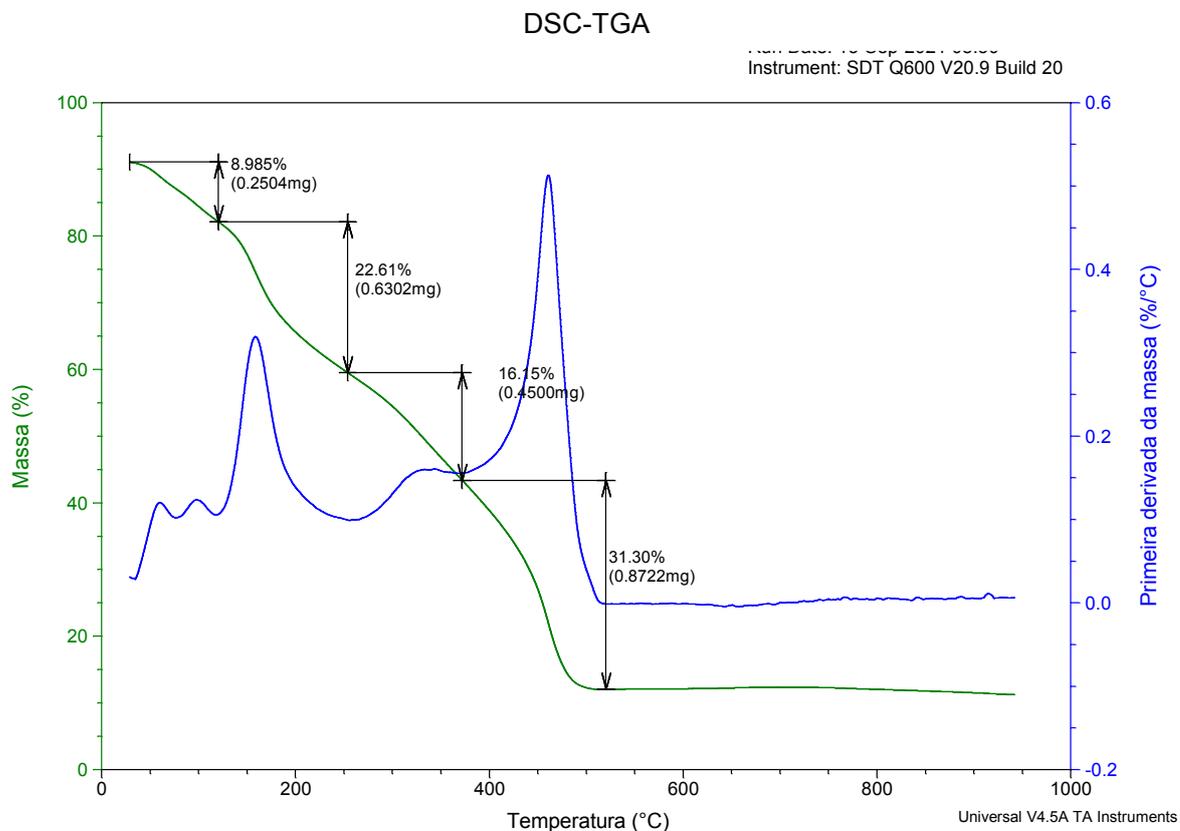
As Figuras 8 e 9 representam as decomposições mássicas das amostras *in natura* e pós-adsorção, respectivamente, juntamente com suas porcentagens de perda de massa:

Figura 8 - Análise TGA para o bagaço *in natura* para 10°C.min⁻¹



Fonte: Autoria própria (2021)

Figura 9 - Análise TGA para o bagaço pós-adsorção para 10°C.min⁻¹



Fonte: Autoria própria (2021)

Na Figura 8, observa-se no início do gráfico, um pequeno pico, até uma temperatura pouco superior a 100 °C, sendo este referente à umidade residual presente na amostra (MENA, 2014). Nesse primeiro estágio da decomposição da amostra, foi obtido uma porcentagem de 3,764% de perda de massa.

Em seguida, na etapa correspondente à pirólise oxidativa, o pico em sequência refere-se a presença de extrativos na amostra, sendo comum o aparecimento em biomassas, visto a grande quantidade de açúcar presente na mesma. Nesta etapa, obteve-se uma perda de massa de 15,73% (LOPES, 2016).

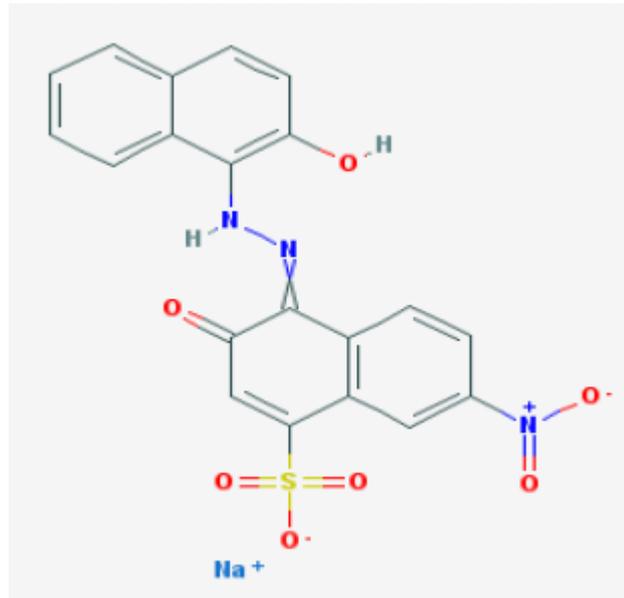
Posterior ao pico de extrativos, ocorre o pico relacionado à degradação da hemicelulose e celulose (com uma pequena parte da lignina), presentes na estrutura da biomassa, além da formação do *biochar*, apresentando uma porcentagem de perda de massa de 56,35% (RIBEIRO, 2017). Ademais, verifica-se que este pico vem acompanhado de um ombro (anterior à ele), sendo este ombro geralmente atribuído a degradação da hemicelulose.

O terceiro e último pico refere-se à combustão total da amostra, onde ocorre a oxidação do *biochar* formado na etapa da pirólise oxidativa e do restante da lignina que restou. Nesta etapa são gerados os principais produtos da combustão, sendo estes CO₂, H₂O e calor. Para este pico, foi percebido uma perda de massa de 17,37%, resultado favorável para a utilização do bagaço como uma alternativa aos combustíveis convencionais (RIBEIRO, 2017).

Analogamente à Figura 8, as mesmas etapas de decomposição mássica são percebidas na Figura 9, referente à amostra pós-processo de adsorção. Primeiramente, se tem uma perda de massa relacionada à umidade (agora de 8,985%), e, em seguida, ocorre a decomposição dos extrativos, gerando uma perda de massa de 22,61%. A degradação dos compostos de hemicelulose, celulose e lignina, neste caso, apresentou uma perda mássica de 16,15% e posteriormente, na etapa de total combustão da amostra, foi percebida uma perda de massa de 31,30%, resultado consideravelmente maior quando comparado ao da amostra do bagaço *in natura*. Tal fenômeno pode ser explicado devido à presença do corante na amostra, sendo esse corante composto majoritariamente por moléculas de carbono e hidrogênio, favorecendo assim a combustão, como mostra a Figura 9.

Comparando os resultados das duas amostras, pode-se concluir que ambas apresentaram resultados que as tornam alternativas viáveis para a substituição dos combustíveis convencionais, além de configurar uma outra opção de valorização para o resíduo final da adsorção utilizando o bagaço da cana-de-açúcar como bioissorvente, visto que apresentaram grandes porcentagens de material volátil e pouco resíduo mineral fixo, isto é, cinzas.

Figura 10 - Fórmula estrutural do corante Neolan Preto WA

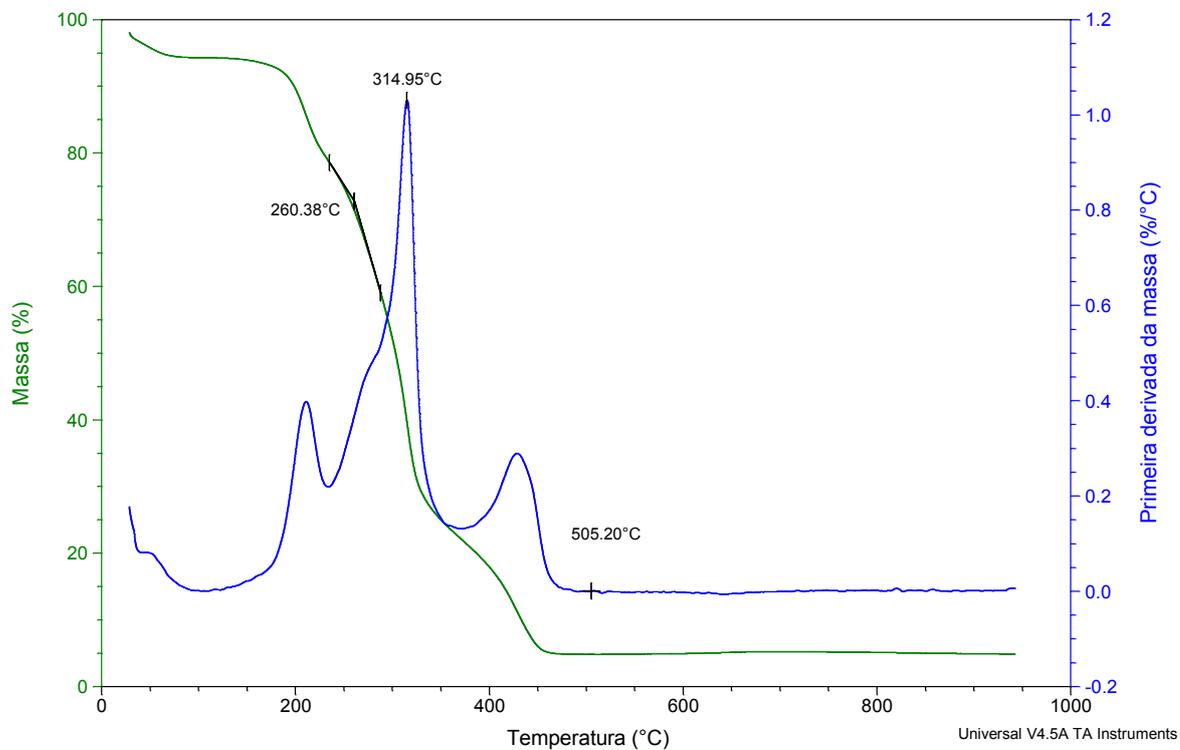


Fonte: Adaptado de De Leon (2015)

Da mesma forma ao realizado para o bagaço *in natura*, através dos resultados de TGA da amostra pós-adsorção, foi possível obter a porcentagem de material volátil presente na mesma através das porcentagens de perda de massa durante o processo, resultando em 70,06%, resultado satisfatório no que diz respeito à geração de energia, visto que altos índices de material volátil favorecem a geração de energia.

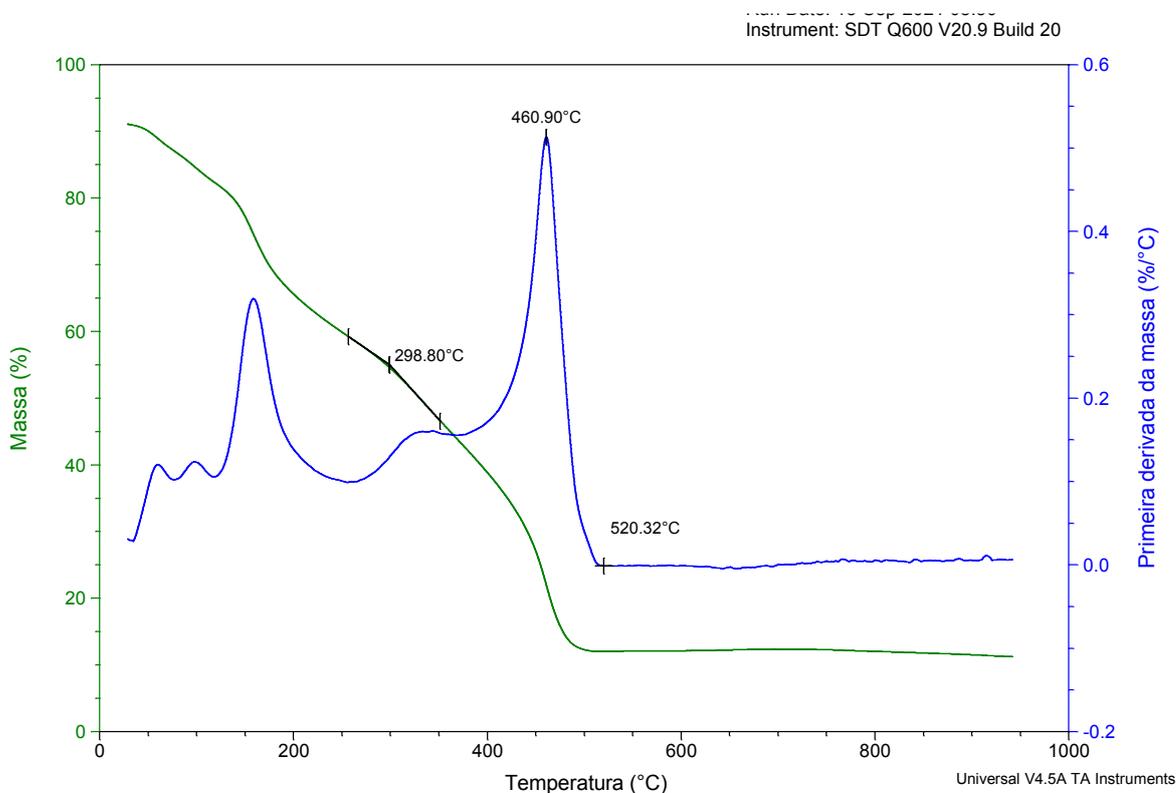
2.2.1.1 Temperaturas de ignição, de pico e de *burnout*

As Figuras 10 e 11 apresentam os gráficos com as temperaturas características da combustão das amostras *in natura* e pós-adsorção, respectivamente:

Figura 11 - Temperaturas características da combustão para a amostra *in natura*

Fonte: Autoria própria (2021)

Figura 12 - Temperaturas características da combustão para a amostra pós adsorção



Fonte: Autoria própria (2021)

Observando os resultados das temperaturas de T_{ig} de ambas as amostras, percebe-se que nos dois casos, foram encontrados resultados relativamente baixos, $260,38^{\circ}\text{C}$ para a amostra *in natura* e $298,80^{\circ}\text{C}$ para a pós-adsorção, resultado este considerado favorável à combustão, visto que baixas T_{ig} estão diretamente relacionadas à facilidade de ignição, gerando assim um menor gasto de energia na queima do material. Lira *et al.* (2014) em seus estudos obtiveram temperaturas de ignição de 254°C para o bagaço de cana-de-açúcar, resultados similares aos obtidos neste estudo.

Para as temperaturas de pico, no caso do bagaço *in natura*, o resultado de $314,98^{\circ}\text{C}$, quando comparado à literatura, também se mostrou favorável, visto que Lopes (2016), em seu estudo com resíduo de semente de guaraná, obteve uma T_p de 338°C . Neste caso, o bagaço da cana-de-açúcar *in natura* é capaz de liberar uma quantidade de energia em temperaturas menores e em intervalos de tempo menores, resultado vantajoso para o bagaço quando comparado ao resíduo de semente de guaraná.

O mesmo não ocorre para a amostra pós-adsorção, a qual apresentou uma temperatura de pico de 460,90°C, sendo esta consideravelmente alta, indicando que esta necessita de uma alta temperatura para que a energia nela presente possa ser liberada.

As temperaturas de *burnout* das amostras apresentaram resultados de 505,20°C para o bagaço *in natura* e 520,32°C para a amostra pós adsorção, e portanto, de acordo com Alves *et al.* (2020b, 2020a), apresentam características ótimas para o processo de combustão, visto que a junção dos parâmetros de baixa T_{ig} e de alta T_b , resultam em melhores desempenhos no processo de queima da biomassa.

3 CONCLUSÃO

Através dos experimentos realizados no presente estudo, conclui-se que:

- ✓ Os resultado de 94,8% de remoção do corante e de $q_{e,adsorção}$ de 6,32 mg.g^{-1} obtidos após o ensaio de adsorção, indicam que esta biomassa se apresenta como uma alternativa viável para a substituição dos adsorventes convencionais, como o carvão ativado, visto o alto teor de remoção do corante presente na solução sintética;
- ✓ Em contrapartida a adsorção, os valores obtidos na cinética de dessorção realizados nas temperaturas de 25°C e 50°C apresentaram resultados que não favorecem a utilização dessa biomassa em ciclos de adsorção e dessorção, visto que para a primeira temperatura, foi obtida uma porcentagem de 6,12%, enquanto para a temperatura de 50°C, apenas 3,64% do corante contido na superfície do bioissorvente foi dessorvido. Dessa forma, faz-se necessário o estudo dos parâmetros ótimos para a realização desse processo, para assim viabilizar este uso;
- ✓ Através da análise imediata realizada, foram encontrados valores de 83,18% de material volátil e 15,10% de teor de carbono fixo presente na biomassa estudada. Esses valores são considerados satisfatórios para a utilização deste bioissorvente na geração de energia, visto que estes parâmetros conferem ao material uma maior facilidade de ignição. O baixo teor de cinzas (1,72%) também representa uma característica que favorece a queima desta material para a geração de energia, além de evitar possíveis incrustações e danos ao equipamento no qual este material será utilizado;
- ✓ Os valores de poder calorífico superior encontrados (13,3; 14,81; 15,83 [MJ.kg^{-1}]) foram atrativos para a geração de energia através deste material. Além disso, representam que esta biomassa pode ser considerada uma opção viável aos combustíveis convencionais;
- ✓ O comportamento gráfico da decomposição térmica realizada durante a análise termogravimétrica em atmosfera de ar sintético, apresentou picos de umidade, pirólise oxidativa e combustão bem definidos, sendo possível utilizá-los para

enunciar os teores de material volátil, carbono fixo e cinzas presente em cada uma das amostras submetidas à análise;

- ✓ As temperaturas características da combustão para o bagaço *in natura* ($T_{ig} - 260,38^{\circ}\text{C}$; $T_p - 314,98^{\circ}\text{C}$; $T_b - 505,2^{\circ}\text{C}$) e para a amostra de biossorvente pós adsorção ($T_{ig} - 298,80^{\circ}\text{C}$; $T_p - 460,90^{\circ}\text{C}$; $T_b - 520,32^{\circ}\text{C}$), indicam que a amostra *in natura* necessita de menores temperaturas para liberar calor, enquanto a amostra pós dessorção necessita de uma maior quantidade de energia para realizar a liberação do calor. Dessa forma, comparando os resultados das duas amostras submetidas à combustão, conclui-se que o bagaço *in natura* apresentou melhores resultados no âmbito de geração de energia.

REFERÊNCIAS

- ABDELHAFEZ, A. A.; LI, J. Removal of Pb(II) from aqueous solution by using biochars derived from sugar cane bagasse and orange peel. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [S. l.], v. 61, p. 367–375, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.01.005>
- AHAMMAD, N. A. *et al.* Desorption of chloramphenicol from ordered mesoporous carbon-alginate beads: Effects of operating parameters, and isotherm, kinetics, and regeneration studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 9, n. 1, p. 105015, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.105015>
- AKANNI, A. O. *et al.* Adsorption and Desorption Efficiency of a Sugarcane Bagasse in the Removal of Fe²⁺ from a Galvanizing Industry. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, [S. l.], v. 640, n. 1, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/640/1/012096>
- BĂDESCU, I. S. *et al.* Valorisation possibilities of exhausted biosorbents loaded with metal ions – A review. **Journal of Environmental Management**, [S. l.], v. 224, n. July, p. 288–297, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.07.066>
- BECIDAN, M.; SKREIBERG, Ø.; HUSTAD, J. E. Products distribution and gas release in pyrolysis of thermally thick biomass residues samples. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [S. l.], v. 78, n. 1, p. 207–213, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.07.002>
- BILBA, K.; OUENSANGA, A. **Fourier transform infrared spectroscopic study of thermal degradation of sugarcane bagasse**. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 38, p. 61-73, 1996.
- BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, [S. l.], v. 38, p. 68–94, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>
- CECHINEL, M. A. P. *et al.* Application of ecofriendly cation exchangers (*Gracilaria caudata* and *Gracilaria cervicornis*) for metal ions separation and recovery from a synthetic petrochemical wastewater: Batch and fixed bed studies. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 172, p. 1928–1945, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.235>
- CONSTANTINO, J. Estudo dos parâmetros cinéticos da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar. [S. l.], 2017.
- CORDERO, T. *et al.* Predicting heating values of lignocellulosics and carbonaceous materials from proximate analysis. **Fuel**, [S. l.], v. 80, n. 11, p. 1567–1571, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00034-5](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00034-5)
- DEMIRBAS, A. Calculation of higher heating values of fatty acids. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects**, [S. l.], v. 38, n. 18, p.

2693–2697, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/15567036.2015.1115924>

DEMIRBAS, M. F.; BALAT, M. Biomass pyrolysis for liquid fuels and chemicals: A review. **Journal of Scientific and Industrial Research**, [S. l.], v. 66, n. 10, p. 797–804, 2007.

DIRIBA, D.; HUSSEN, A.; RAO, V. M. Removal of nitrite from aqueous solution using sugarcane bagasse and wheat straw. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, [S. l.], v. 93, n. 1, p. 126–131, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00128-014-1297-3>

FERREIRA, B. C. S. *et al.* Application of a new carboxylate-functionalized sugarcane bagasse for adsorptive removal of crystal violet from aqueous solution: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Industrial Crops and Products**, [S. l.], v. 65, n. 1, p. 521–534, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.10.020>

GAN, Y. Y. *et al.* Torrefaction of microalgal biochar as potential coal fuel and application as bio-adsorbent. **Energy Conversion and Management**, [S. l.], v. 165, n. January, p. 152–162, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.03.046>

HARIKISHORE KUMAR REDDY, D. *et al.* Valorisation of post-sorption materials: Opportunities, strategies, and challenges. **Advances in Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 242, p. 35–58, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.12.002>

JIMÉNEZ, L.; GONZÁLEZ, F. Study of the physical and chemical properties of lignocellulosic residues with a view to the production of fuels. **Fuel**, [S. l.], v. 70, n. 8, p. 947–950, 1991. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(91\)90049-G](https://doi.org/10.1016/0016-2361(91)90049-G)

KARNITZ, O.; GURGEL, L. V. A.; GIL, L. F. Removal of Ca(II) and Mg(II) from aqueous single metal solutions by mercerized cellulose and mercerized sugarcane bagasse grafted with EDTA dianhydride (EDTAD). **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 79, n. 1, p. 184–191, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.07.048>

KOŁODYŃSKA, D.; KRUKOWSKA, J.; THOMAS, P. Comparison of sorption and desorption studies of heavy metal ions from biochar and commercial active carbon. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 307, p. 353–363, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.088>

LEON, D. Remoção de cor verdadeira de efluente têxtil real por biossorção: aplicação e modelagem por redes neurais artificiais. [S. l.], p. 15–16, 2019. Disponível em: http://www.ghbook.ir/index.php?name=لهی‌رسانه‌و‌فرهنگ&option=com_dbook&task=readonline&book_id=13650&page=73&chckhash=E9D9C9491B4&Itemid=218&lang=fa&tmpl=component

RAMOS, S. N. do C. *et al.* Modeling mono- and multi-component adsorption of cobalt(II), copper(II), and nickel(II) metal ions from aqueous solution onto a new carboxylated sugarcane bagasse. Part I: Batch adsorption study. **Industrial Crops and Products**, [S. l.], v. 74, p. 357–371, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.05.022>

RAMOS, S. N. do C. *et al.* Removal of cobalt(II), copper(II), and nickel(II) ions from aqueous solutions using phthalate-functionalized sugarcane bagasse: Mono- and multicomponent adsorption in batch mode. **Industrial Crops and Products**, [S. l.], v. 79, p. 116–130, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.10.035>

REZENDE, C. A. *et al.* Chemical and morphological characterization of sugarcane bagasse submitted to a delignification process for enhanced enzymatic digestibility. **Biotechnology for Biofuels**, [S. l.], v. 4, n. November, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/1754-6834-4-54>

RIBEIRO, N. da S. Estudo termogravimétrico da combustão e oxidação de misturas carvão mineral-biomassa. [S. l.], p. 97, 2017. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/149903>

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7^a ed. Wiley, 2005.

SONG, W.; GUO, M. Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [S. l.], v. 94, p. 138–145, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.11.018>

STUART, B. H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Application**. Chichester: Wiley, 2004.

SUN, Y. *et al.* Effects of feedstock type, production method, and pyrolysis temperature on biochar and hydrochar properties. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 240, p. 574–578, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.081>

TRAN, H. N.; CHAO, H. P. Adsorption and desorption of potentially toxic metals on modified biosorbents through new green grafting process. **Environmental Science and Pollution Research**, [S. l.], v. 25, n. 13, p. 12808–12820, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1295-9>

TRAN, V. S. *et al.* Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 182, p. 353–363, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.003>

VERLICCHI, P.; ZAMBELLO, E. How efficient are constructed wetlands in removing pharmaceuticals from untreated and treated urban wastewaters? A review. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 470–471, p. 1281–1306, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.10.085>

VOLESKY, B. Biosorption and me. **Water Research**, [S. l.], v. 41, n. 18, p. 4017–4029, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.05.062>

WANG, S. *et al.* <Review of Wood Pyrolysis.Pdf>. **Progress in Energy and Combustion Science**, [S. l.], v. 62, n. 4, p. 848–889, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2017.05.004>

WAQAS, M. *et al.* Development of biochar as fuel and catalyst in energy recovery technologies. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 188, p. 477–488, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.04.017>

WU, S. *et al.* Treatment of industrial effluents in constructed wetlands: Challenges, operational strategies and overall performance. **Environmental Pollution**, [S. l.], v. 201, p. 107–120, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.03.006>

XU, F. *et al.* **Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques**: A mini-review. *Applied Energy*, v. 104, p. 801-809, 2013.

YANG, H. *et al.* **Characteristics of hemicelulose, cellulose and lignina pyrolysis**. *Fuel*, v. 86, p. 1781-1788, 2007.