

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Paola Mortari Carijo

**FUNCIONALIZAÇÃO DA PALHA DE MILHO COM
3-AMINOPROPILTRIETOXISILANO PARA ADSORÇÃO DO
CORANTE VERMELHO REATIVO 141**

**Santa Maria, RS
2019**

Paola Mortari Carijo

**FUNCIONALIZAÇÃO DA PALHA DE MILHO COM
3-AMINOPROPILTRIETOXISILANO PARA ADSORÇÃO DO CORANTE
VERMELHO REATIVO 141**

Dissertação apresentada ao curso de pós-graduação em Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM/RS) como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Química.**

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto

Santa Maria, RS
2019

Carijo, Paola Mortari
Funcionalização da palha de milho com 3
aminopropiltriétoxisilano para adsorção do corante
vermelho reativo 141 / Paola Mortari Carijo.- 2019.
72 f.; 30 cm

Orientador: Guilherme Luiz Dotto
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de
Pós-Graduação em Química, RS, 2019

1. Adsorção 2. Palha de milho 3. Corantes 4.
Funcionalização 5. 3-aminopropiltriétoxisilano I. Dotto,
Guilherme Luiz II. Título.

sistema de geração automática de ficha catalográfica da unsm. dados fornecidos pelo autor(s). sob supervisão da direção da divisão de processos técnicos da biblioteca central. bibliotecária responsável paula schoenfeldt watta cxa 10/1726.

Paola Mortari Carijo

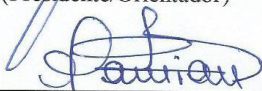
**FUNCIONALIZAÇÃO DA PALHA DE MILHO COM
3-AMINOPROPILTRIETOXISILANO PARA ADSORÇÃO DO CORANTE
VERMELHO REATIVO 141**

Dissertação apresentada ao curso de pós-graduação em Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM/RS) como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Química.**

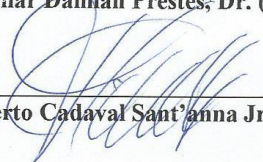
Aprovado em 5 de agosto de 2019:



Guilherme Luiz Dotto, Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientador)



Osmar Damian Prestes, Dr. (UFSM)



Tito Roberto Cadaval Sant'anna Jr., Dr. (FURG)

Santa Maria, RS
2019

AGRADECIMENTOS

Apesar de o ato de processar, sintetizar e transcrever/relatar acontecimentos, conceitos ou mesmo sentimentos ser, particularmente, uma tarefa estupidamente difícil pra mim, eu não poderia deixar de fazer um último esforço dissertativo e dedicar algumas palavras a quem merece muito mais do apenas elas.

Dedico o meu mais sincero “obrigada”, primeiramente, a meu irmão Matheus, por ser o meu “duo”, não só no lolzinho, mas na arte de lidar com os solavancos da vida.

Ao professor Guilherme, meu orientador, por enfrentar esse desafio comigo com tanta disposição.

Aos meus pais, Carmen e Paulo, por todo apoio e paciência.

Às amigas Francielle, Viviane e Cissa, por tanta coisa que nem cabe aqui.

Aos amigos Marina, Andressa e Bruno, presentes maravilhosos que a licenciatura em química me deu, pelos rolês incríveis e companheirismo incondicional.

A todos os amigos e colegas que cruzaram pela minha jornada e ofereceram um pouquinho da sua empatia pra me ajudar a chegar ao fim, especialmente os colegas do PPGQ e PPGEQ que sempre estiveram dispostos a me ajudar com o manuseio de equipamentos no laboratório e uso de softwares.

Aos membros da banca, Prof. Dr. Osmar e Prof. Dr. Tito, pela paciência e disposição para avaliar meu trabalho. Também ao Prof. Dr. Marcelo, que participou da etapa de qualificação e orientação na Docência Orientada com muita disposição.

Aos funcionários do DQ e DEQ que tornaram possível a realização do trabalho, disponibilizando materiais, executando as análises e tirando dúvidas sempre que necessário.

À CAPES, por todo apoio financeiro durante esses dois anos.

Carol, valeu.

RESUMO

SÍNTESE DE PALHA DE MILHO FUNCIONALIZADA COM 3-AMINOPROPILTRIETOXISILANO PARA ADSORÇÃO DO CORANTE VERMELHO REATIVO 141

AUTORA: Paola Mortari Carijo
ORIENTADOR: Guilherme Luiz Dotto

Um adsorvente alternativo e de baixo custo (PM-APTES) foi desenvolvido através da funcionalização da palha de milho (PM) com 3-aminopropiltriétoxisilano (APTES) utilizando um método simples de reação sob refluxo. As técnicas de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF), difração de raio-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raio-X por dispersão de energia (EDE), ponto de carga zero (pH_{pzc}) e isoterma de N_2 (BET) foram aplicadas para caracterizar o material desenvolvido e investigar a funcionalização, e o novo adsorvente foi aplicado à adsorção do corante vermelho reativo 141 (VR) em solução aquosa. A funcionalização com APTES levou a um aumento em 15 vezes na capacidade de adsorção. A adsorção de VR utilizando PM-APTES foi favorecida em pH 3,0, na dosagem de $3,0 \text{ g L}^{-1}$. O equilíbrio de adsorção foi atingido em 4 h, sendo que o processo foi termodinamicamente favorável, endotérmico e controlado por quimiossorção, com variação de entalpia (ΔH^0) de $110,17 \text{ kJ mol}^{-1}$. A capacidade máxima de adsorção foi $15,65 \text{ mg g}^{-1}$. O processo de adsorção do material foi melhor descrito pelo modelo de isoterma de Langmuir, e modelo cinético de pseudo segunda ordem. O adsorvente desenvolvido foi eficiente no tratamento de efluente contendo uma mistura de corantes e outros íons. O uso de 10 g L^{-1} de PM-APTES foi suficiente para descolorir mais de 98% desse efluente. O material PM-APTES pode ser facilmente preparado a partir de PM, gerando um adsorvente eficiente e de baixo custo, capaz de tratar efluentes de corantes.

Palavras-chave: 3-aminopropiltriétoxisilano; Adsorção; Palha de milho; Corantes; Funcionalização.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF CORN STOVER FUNCTIONALIZED WITH 3-AMINOPROPYLTRIOETOXYSILANE FOR ADSORPTION OF REACTIVE RED 141

AUTHOR: Paola Mortari Carijo
ADSVISOR: Guilherme Luiz Dotto

An alternative and low cost adsorbent (CS–APTES) was developed by the functionalization corn stover (CS) with 3–aminopropyltriethoxysilane (APTES) using a simple method of reaction under reflux. The techniques of Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), point of zero charge (pH_{pzc}) and N_2 isotherm (BET) were used to characterize the developed material and investigate the functionalization, and CS–APTES was employed to adsorb Reactive Red 141 (RR141) dye from aqueous solutions. The functionalization with APTES led to an increase of 15 times in the adsorption capacity. The adsorption of RR141 on CS–APTES was favored at pH of 3.0 and using a dosage of 3.0 g L^{-1} . The adsorption equilibrium was reached within 4h, being the process thermodynamically favorable, endothermic and controlled by chemisorption, with an enthalpy variation (ΔH^0) of $110,17 \text{ kJ mol}^{-1}$. The maximum adsorption capacity was 15.65 mg g^{-1} . The adsorption process was better described by the Langmuir isotherm model, and the pseudo second order kinetic model. CS–APTES was efficient to treat a colored effluent containing other ions and molecules. The use of 10 g L^{-1} of CS–APTES was sufficient to decolorize more than 98% of this effluent. The CS–APTES material can be easily prepared from CS, generating an efficient and low cost adsorbent, which in turn, is able to treat colored effluents.

Key words: 3-aminopropyltriethoxysilane; Adsorption; Corn Stover; Dyes; Functionalization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química de vermelho reativo 141 (CAS: 61931-52-0, fórmula química: $C_{52}H_{26}O_{26}S_8C_{12}N_{14}Na_8$, massa molar: $1774,15 \text{ g mol}^{-1}$).....	18
Figura 2 – Exemplo de CTC na molécula de azobenzeno com grupos auxocromos NH_2 e OH ..	19
Figura 3 – Fenômeno de adsorção e designações utilizadas.....	20
Figura 4 – Esquema relativo aos diferentes tipos de adsorventes utilizados na remoção de poluentes em meio aquoso.....	29
Figura 5 – Estrutura do composto 3-aminopropiltriétoxissilano.	32
Figura 6 – Estrutura hidrolisada da molécula de APTES para modificação da superfície de sílicas.....	32
Figura 7 – Mecanismo de hidrólise e condensação em solução e em uma superfície de sílica hidratada.....	33
Figura 8 – Fotografias de PM (esquerda) e PM-APTES (direita).....	38
Figura 9 – Espectro vibracional de IV-TF de PM (preto) e PM-APTES (vermelho).....	39
Figura 10 – Padrões de DRX de PM (preto) e PM-APTES (vermelho).....	41
Figura 11 – Imagens de MEV de (a) PM, (b) PM-APTES e (c) PM-APTES após adsorção de VR.....	42
Figura 12 – Espectro de EDE de PM-APTES após adsorção de VR.....	43
Figura 13 – Mecanismo de funcionalização proposto a partir de moléculas de celulose presentes na palha de milho.....	44
Figura 14 – Efeito do pH (a) e da dosagem de adsorvente (b) na adsorção de VR em PM-APTES ($C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$, 298 K, 2 h, 125 rpm).....	45
Figura 15 – Curvas cinéticas de adsorção de VR em PM-APTES em diferentes concentrações iniciais do corante (pH=3, dosagem de adsorvente de 3 g L^{-1} , 298 K, 125 rpm).....	47
Figura 16 – Curvas de isotermas para adsorção de VR utilizando PM-APTES em diferentes temperaturas (pH=3, dosagem de adsorvente de 3 g L^{-1} , 125 rpm).....	48
Figura 17 – Espectro visível do efluente de corantes em diferentes dosagens de PM-APTES...52	52

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1 – Dados de grau de fixação e estimativa de perda ao efluente para as diferentes classes de corantes.....	17
Tabela 2 – Características de PM e PM-APTES determinadas pelos métodos de BET e BJH....	43
Tabela 3 – Parâmetros cinéticos para a adsorção de VR em PM-APTES.....	47
Tabela 4 – Parâmetros de equilíbrio para a adsorção de VR em PM-APTES.....	49
Tabela 5 – Parâmetros termodinâmicos para a adsorção de VR em PM-APTES.....	50
Quadro 1 – Métodos de tratamento de efluentes e suas vantagens e desvantagens.....	15
Quadro 2 – Classes de corantes, grupos cromóforos característicos e exemplos.....	16
Quadro 3 – Modelos de isotermas de adsorção e suas respectivas equações e parâmetros.....	24

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	13
2.1 OBJETIVO GERAL.....	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
3 REVISÃO DE LITERATURA	14
3.1 EFLUENTES TÊXTEIS.....	14
3.1.1 Corantes	15
3.1.1.1 Vermelho reativo 141.....	16
3.2 ADSORÇÃO.....	18
3.2.1 Fatores que influenciam na adsorção	20
3.2.2 Isotermas de adsorção	22
3.2.3 Termodinâmica de adsorção	24
3.2.4 Cinética de adsorção	26
3.3 MATERIAIS ADSORVENTES.....	28
3.3.1 Resíduos agrícolas na adsorção	29
3.3.2 Palha de milho	30
3.3.3 Modificações utilizando 3-aminopropiltrietoxisilano	31
4 MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1 MATERIAIS E REAGENTES.....	33
4.2 PREPARAÇÃO E FUNCIONALIZAÇÃO DA PALHA DE MILHO.....	33
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES.....	33
4.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	34
4.5 MODELAGEM E ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS.....	34
4.6 ENSAIOS DE DESSORÇÃO.....	35
4.7 APLICAÇÃO EM EFLUENTES DE CORANTES.....	35
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1 CARACTERÍSTICAS DE PM E PM-APTES.....	37
5.2 EFEITOS DO PH E DA DOSAGEM DE ADSORVENTE NA ADSORÇÃO DE VR.....	42
5.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	45
5.4 ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO.....	47
5.5 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO.....	49
5.6 ENSAIO DE DESSORÇÃO.....	50
5.7 TRATAMENTO DE EFLUENTES DE CORANTES.....	50
6 CONCLUSÃO	52
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53
APÊNDICE A – ARTIGO PUBLICADO	60

1 INTRODUÇÃO

Águas residuais provenientes do uso de corantes sintéticos em processos industriais têm se tornado um problema ambiental notório. Muitos corantes são constantemente usados em alimentos, papel e principalmente na indústria têxtil na pigmentação de produtos. Devido à ineficiência no procedimento de coloração, frequentemente uma grande porcentagem de corante não é aderido, e é conseqüentemente perdido ao fluxo de resíduos (RATNA, 2012). Aproximadamente, entre 10 e 15% do corante é perdido durante a coloração, sendo, portanto, liberado no ambiente (VENTURA-CAMARGO; MARIN-MORALES, 2013). A descarga desses efluentes afeta corpos d'água profundamente, pois causa problemas graves de contaminação, sendo potencialmente prejudicial aos sistemas aquáticos e à integridade do ecossistema. O corante vermelho reativo 141 (VR), por exemplo, é potencialmente tóxico a algas e pulgas-de-água, como reporta Vinitnantharat et al. (2008). Esse pertence à classe de corantes azo, que é composta por derivados do grupo funcional diazeno (HN=NH), nos quais os átomos de hidrogênio são substituídos por grupos hidrocarbíl (IUPAC, 2017). Em geral, esses corantes possuem estruturas complexas, e seu baixo custo e boa capacidade de adesão em várias matrizes os tornam particularmente interessantes para fins industriais. Porém, de acordo com Alves da Lima et al. (2007), vários corantes dessa classe possuem potencial mutagênico e carcinogênico.

A adsorção utilizando resíduos agrícolas é uma alternativa interessante para remover corantes de meios aquosos (YAGUB et al., 2014). Essa prática combina as vantagens da operação unitária de adsorção como baixo custo, fácil operação e eficiência às características estruturais intrínsecas de resíduos agrícolas para retenção de corantes, como o teor de celulose e lignina que viabilizam interações adsorvato ou modificações estruturais nos mesmos (DOTTO et al., 2017). Os resíduos agrícolas, tais como a palha de milho, são geralmente compostos de celulose, hemicelulose e lignina (VANNI; ESCUDERO; DOTTO, 2017). Em alguns casos, esses materiais são de baixo custo, porém possuem pequena capacidade de adsorção (ESCUDERO et al., 2019). Para aumentar o potencial adsorvativo de resíduos agrícolas, alguns trabalhos são focados na funcionalização desses materiais. Jabli et al. (2017) descreve a modificação química de restos de cascas de amêndoas usando o co-polímero [cloreto-de-demetil-dialil-amônio-e-dialilamina] para aplicação na adsorção do corante azul ácido 25. Um biosorvente de polietilenimina hiper ramificado a base de celulose, desenvolvido por Chen et al. (2018) foi capaz de remover vários corantes em meio aquoso. Mohebal et al. (2019) modificaram resíduos utilizando brometo de cetiltrimetilamônio para remover o corante

vermelho do congo em meio aquoso. A escolha de materiais provenientes de resíduos agrícolas e de agentes modificadores depende de certos fatores, tais como a disponibilidade e afinidade com o corante a ser removido (ESCUADERO et al. 2019).

A palha de milho inclui caules, folhas e espigas que permanecem no campo após a colheita do grão. Apesar desse resíduo agrícola contribuir para reabastecer o carbono do solo de cultivo, uma grande quantidade desses rejeitos permanece sem uso (WILHELM et al., 2007). Dessa forma, a exploração da palha de milho no âmbito da adsorção é relevante pois faz uso de um resíduo agrícola abundante como um recurso em potencial para o tratamento de corantes de águas residuais. Devido à presença de celulose, hemicelulose e lignina em sua composição (MOURTZINIS et al., 2016), pode-se considerar que a palha de milho possui potencial como um material adsorvente já que sua superfície é rica em grupos funcionais como álcoois e fenóis, os quais atuam como sítios de adsorção para uma gama de adsorvatos, como os corantes e metais pesados (LIMA; KLEIN; DOTTO, 2017; DEMIRBAS, 2008). A abundância de polissacarídeos na superfície da palha de milho também permite certas modificações químicas, que podem ser feitas para aumentar a capacidade adsorvente por certos adsorvatos (CHEN et al., 2012). Considerando essa versatilidade estrutural, o aminosilano 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) pode ser considerado um agente adequado para funcionalização da palha de milho, com o objetivo de adicionar grupamentos amino na superfície do adsorvente através de novas ligações entre o silício e átomos de oxigênio presentes na superfície da palha. A adição desses grupos pode promover a ocorrência de novos sítios de adsorção ao material, concedendo interações adsorvente-adsorvato mais efetivas (LEITE et al., 2017).

Neste trabalho, a palha de milho (PM), um resíduo com alta disponibilidade no Brasil, foi funcionalizada através da reação com APTES sob refluxo, a fim de desenvolver um novo adsorvente (PM-APTES) com capacidade aprimorada de retenção de VR da palha de milho em efluentes aquosos. Os materiais PM e PM-APTES foram aplicados e caracterizados por técnicas analíticas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF), difração de raio-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raio-X por dispersão de energia (EDE), ponto de carga zero (pH_{pzc}) e isothermas de adsorção de N_2 (BET). Além disso, PM e PM-APTES foram testados na adsorção de VR em soluções aquosas. O estudo de adsorção foi baseado na análise de cinética, equilíbrio e aspectos termodinâmicos. A dessorção e o possível reuso também foram investigados. Os adsorventes foram testados no tratamento de efluentes contendo corantes além do VR, como o violeta cristal, verde malaquita e azul de metileno.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver e caracterizar um adsorvente através da modificação de palha de milho com 3-aminopropiltriétoxissilano para aplicação na adsorção de vermelho reativo 141 em meio aquoso.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir um novo material adsorvente (PM-APTES) através da modificação da palha de milho (PM) utilizando 3-aminopropiltriétoxissilano;
- Caracterizar os materiais adsorventes PM e PM-APTES por técnicas analíticas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF), difração de raio-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raio-X por dispersão de energia (EDE), ponto de carga zero (pHpzc) e isothermas de adsorção de N₂ (BET);
- Avaliar o efeito e possível mecanismo de funcionalização da palha de milho comparando as características do material de partida (PM) às do material modificado (PM-APTES);
- Investigar o comportamento dos materiais adsorventes na adsorção de VR perante variações no pH da solução de corante e na dosagem de adsorvente aplicada;
- Estudar o perfil cinético e de equilíbrio da adsorção de VR em PM-APTES empregando modelos matemáticos e estimando parâmetros para os mesmos;
- Testar a capacidade de dessorção e o desempenho do adsorvente desenvolvido em efluentes simulados de tinturarias contendo diferentes corantes.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo abrange o esclarecimento e discussão de conceitos relevantes para a compreensão do trabalho desenvolvido. São definidos conceitos que remetem ao estudo da adsorção e o tratamento de efluentes, com enfoque na adsorção de corantes.

3.1 EFLUENTES TÊXTEIS

De acordo com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*, ou “união internacional de química pura e aplicada”), efluentes consistem de “qualquer líquido extenuado ou materiais residuais emitidos por uma fonte”, tais como águas residuais de corantes e pigmentos utilizados industrialmente. Segundo Nigam et al. (1996), mais de 7×10^5 toneladas/ano de corantes sintéticos são produzidas mundialmente, sendo que dois terços dessa produção é consumida pela indústria têxtil. Ventura-Camargo e Martin-Morales (2013) relataram que, em 2003, o Brasil foi responsável por 3,8% do consumo mundial de corantes produzidos. Estima-se que 10-15% dos corantes são perdidos ao meio ambiente durante os processos de síntese, aplicação ou processamento (GUARATINI; ZANONI, 1999; VENTURA-CAMARGO; MARIN-MORALES, 2013; NIGAM et al., 1996). Esse descarregamento de efluentes têxteis muitas vezes acaba contaminando corpos aquáticos, gerando sérios problemas ao equilíbrio dos ecossistemas afetados. Dessa forma, estudos voltados à investigação de métodos para remoção desses contaminantes de meios aquosos têm se tornado cada vez mais relevantes.

Diferentes métodos físicos, químicos e biológicos são comumente aplicados na descolorização de efluentes. Entre os métodos físicos estão: precipitação (coagulação, floculação), a adsorção, entre outros. Já os métodos químicos incluem processos oxidativos, troca iônica, etc. A degradação biológica utilizando microrganismos também pode ser empregada na descolorização de certos efluentes (SLOKAR; LE MARECHAL, 1998). Algumas vantagens e desvantagens dessas operações são apresentadas no Quadro 1.

Nota-se que alguns métodos possuem limitações na aplicação em certos corantes. A troca iônica, por exemplo, é ineficaz na aplicação em corantes dispersos, devido à insolubilidade em águas dos mesmos. A escolha do método a ser utilizado é, portanto, altamente dependente do tipo de efluente. Ou seja, não há atualmente um método único capaz de tratar adequadamente efluentes contendo corantes (CRINI, 2006).

Quadro 1 – Métodos de tratamento de efluentes e suas vantagens e desvantagens.

Técnica	Vantagens	Desvantagens
Coagulação Floculação	Economicamente executável	Alta produção de lodo, problemas de manuseio e descarte
Adsorção em carvão ativado	Um dos adsorventes mais eficazes, produz efluente tratado de alta qualidade	Ineficaz contra alguns corantes, regeneração pode ser onerosa com a perda do adsorvente, processo não-destrutivo
Troca iônica	Sem perda de sorvente durante a regeneração, efetivo	Restrições econômicas, não efetivo contra alguns corantes
Oxidação	Processo rápido e eficiente	Alto gasto energético, reagentes químicos necessários
Processos oxidativos avançados	Sem produção de lodo, pouco ou nenhum consumo de reagentes químicos	Economicamente inviável, formação de subprodutos, restrições técnicas
Biodegradação	Economicamente atraente, tratamento aceito publicamente	Processo lento, necessita de ambiente favorável otimizado, exige manutenção e nutrição

Fonte: Adaptado de Crini (2006)

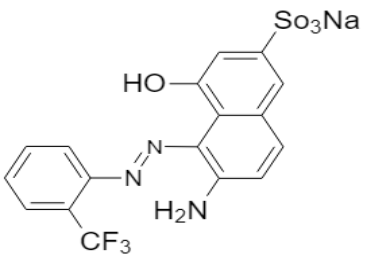
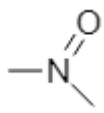
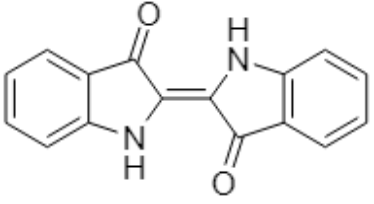
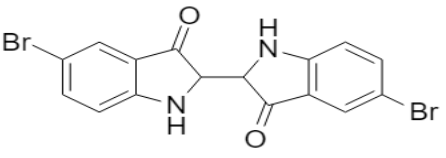
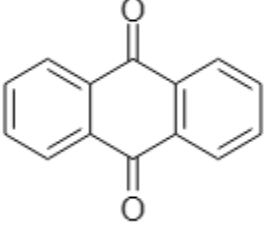
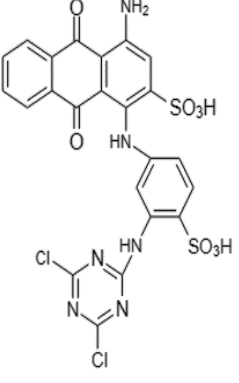
3.1.1 Corantes

De acordo com Abrahart (1977), os corantes diferem-se dos demais compostos orgânicos pois absorvem luz no espectro visível (400-700 nm), detém pelo menos um grupamento responsável pela cor (cromóforo), possuem sistema conjugado (ligações duplas e simples alternadas) e apresentam ressonância eletrônica, a qual providencia estabilidade à molécula. Muitos ainda possuem grupos “auxocromos”, os quais não são responsáveis pela coloração em si, mas podem intensificá-la à medida que interagem com o grupamento cromóforo. Ácidos carboxílicos, ácidos sulfônicos e hidroxilas são alguns exemplos desses grupos.

O uso de corantes possui precedentes nas civilizações egípcias e greco-romanas, esses tendo assimilado grande significado às cores de suas vestimentas (ABEL, 2012). Pigmentos lilases, por exemplo, eram oriundos de conchas e de difícil obtenção, o que os tornavam exclusivos à elite. Essa assimilação de significado às cores persiste em nossa sociedade até os dias atuais, muito provavelmente devido à sensação de individualidade e emoção a que são atribuídas. O desenvolvimento de inúmeras variedades de corantes e uso exacerbado dos mesmos pela indústria, assim sendo, podem ser vistos como reflexos da importância dos corantes em nosso dia a dia.

Os corantes podem ser classificados de acordo com os cromóforos presentes em sua estrutura, ou então pela sua forma de fixação no material em que é aplicado. Alguns cromóforos comuns nesses compostos são os grupos antraquinona, azo, triarilmetano, nitro, índigo, etc (GUARATINI; ZANONI, 1999; BENKHAYA; HARFI, S.; HARFI, A., 2018). As estruturas químicas e exemplos dessas classes estão apresentados no Quadro 2.

Quadro 2 – Classes de corantes, grupos cromóforos característicos e exemplos.

Classe	Cromóforo	Exemplo de corante
Corantes azo	$-\text{N}=\text{N}-$	 Vermelho ácido 337
Corantes nitro	$-\text{N}=\text{O}$	 Amarelo disperso 14
Corantes índigo		 Azul 35
Corantes antraquinona		 Azul reativo 4

Fonte: Adaptado de Benkhaya; Harfi, S.; Harfi, A. (2018)

Por outro lado, a classificação de acordo com o modo de fixação é geralmente subdividida em: i) corantes reativos e corantes diretos, geralmente aplicados em substratos de celulose, como algodão e papel; ii) corantes ácidos para substratos de proteínas e poliamidas, como nylon e seda e iii) corantes dispersos, para substratos hidrofóbicos como o poliéster (IARC WORKING GROUP ON THE EVALUATION OF CARCINOGENIC RISKS TO HUMANS, 2008). Essa classificação e dados relativos à aderência dos corantes em seus respectivos substratos são mostrados na Tabela 1. Percebe-se a grande estimativa de taxa de perda aos efluentes para os corantes reativos, podendo chegar à 50%, o que torna ainda mais relevante a preocupação com o tratamento de efluentes têxteis.

Tabela 1 – Dados de grau de fixação e estimativa de perda ao efluente para as diferentes classes de corantes.

Classe do corante por aplicação	Fibra	Grau de fixação (%)	Perda no efluente (%)
Ácido	Poliamida	89-95	5-20
Direto	Celulose	70-95	5-30
Reativo	Celulose	50-90	10-50
Disperso	Poliéster	90-100	0-10

Fonte: Adaptado de O'Neill et al. (1999)

A classe de corantes azo é uma das mais variadas entre os corantes utilizados mundialmente, constituindo aproximadamente 70% dos corantes produzidos comercialmente (AMALRAJ; PIUS, 2015). Possuem, em geral, baixo custo de produção e características de fixação relativamente satisfatórias, o que os tornam atraente para uso industrial. No entanto, os resíduos gerados por essa classe de corantes é de difícil tratamento, e a clivagem reductiva dos grupos funcionais azo presentes em sua estrutura é capaz de formar aminas aromáticas ao sofrerem degradação, as quais possuem potencial cancerígeno (VENTURA-CAMARGO; MARIN-MORALES, 2013; O'NEILL et al., 1999).

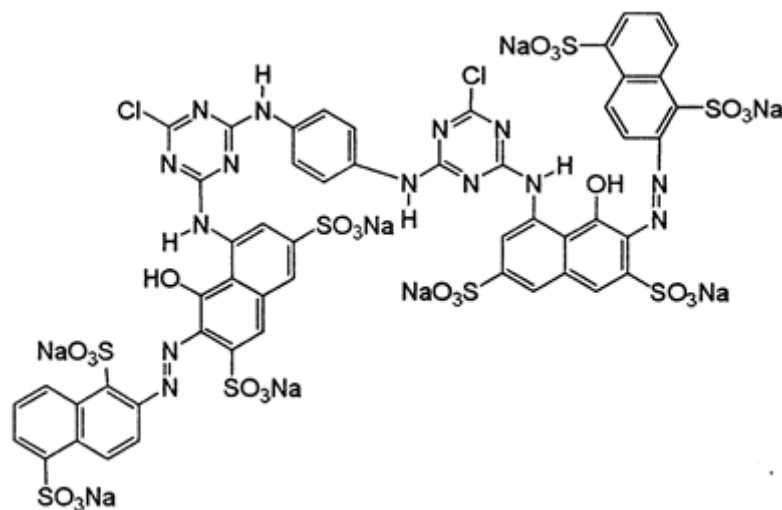
3.1.1.1 Vermelho reativo 141

O vermelho reativo 141 (VR), um corante duplamente azo amplamente utilizado no setor têxtil, foi utilizado como adsorvato neste trabalho. A estrutura química e principais

propriedades do corante estão apresentadas na Figura 1. Apresenta-se como um sólido vermelho-escuro em temperatura ambiente, e possui alta solubilidade em água (superior a 150 g L⁻¹ a 50 °C). É muito utilizado em tecidos como o algodão e o linho. Segundo Yaman e Gündüz (2015), as espécies de sulfonato de sódio presentes no corante VR possuem pKa relativamente baixo (<1), ou seja, espera-se que sua forma aniônica seja encontrada em solução em valores de pH superiores a 1.

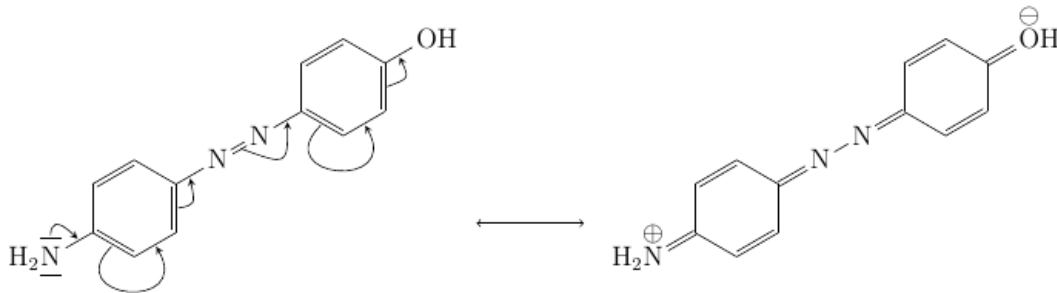
A dupla ligação —N=N— possui transições entre orbitais π ligantes e π antiligantes ($\pi \rightarrow \pi^*$), bem como entre orbitais não-ligantes e π antiligantes ($n \rightarrow \pi^*$), que caracterizam, tipicamente, absorção na faixa de ~200-400 nm e ~400-700 nm, respectivamente (LIU et al., 2001). Apesar de pertencer à subdivisão de cromóforos azo, a coloração do corante VR não está associada apenas às duplas ligações entre os átomos de nitrogênio presentes em sua estrutura. Compostos orgânicos de tamanha complexidade manifestam-se no espectro visível, em geral, devido à formação de um complexo de transferência de carga (CTC) (KOCHI, 1991). A IUPAC define o CTC como “um complexo doador-receptor de elétrons caracterizado por transições eletrônicas de um estado excitado no qual há transferência parcial de carga elétrica do doador para a metade aceptora”. A Figura 2 mostra um exemplo de CTC para o azobenzeno, com adição dos grupos auxocromos —NH₂ e —OH. Esses grupos auxiliam na formação do sistema conjugado, de forma que ocorra a transferência parcial de elétrons e estabilização do grupo cromóforo, absorvendo radiação de menor energia.

Figura 1 – Estrutura química de vermelho reativo 141 (CAS: 61931-52-0, fórmula química: C₅₂H₂₆O₂₆S₈C₁₂N₁₄Na₈, massa molar: 1774,15 g mol⁻¹)



Fonte: A autora (2019)

Figura 2 – Exemplo de CTC na molécula de azobenzeno com grupos auxocromos NH_2 e OH .



Fonte: A autora (2019)

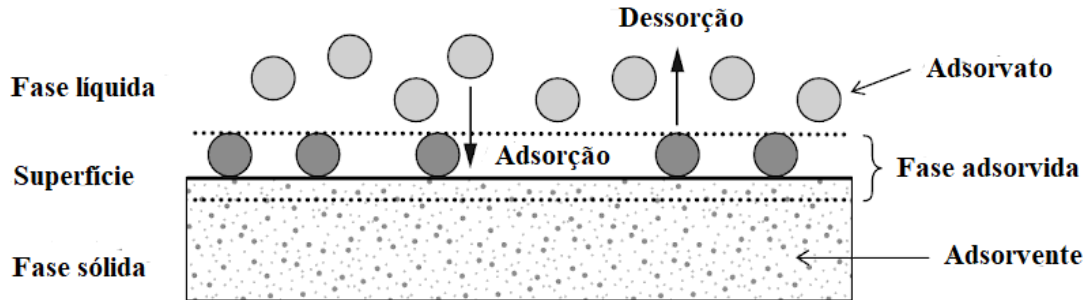
3.2 ADSORÇÃO

De acordo com a IUPAC, o processo de adsorção consiste no “aumento da concentração de uma substância dissolvida na interface de um condensado e uma fase líquida (ou gasosa) devido à operação de forças de superfície”. Artioli (2008) define a adsorção de maneira similar, como “o processo quando uma molécula ou íon, chamado de adsorvato, a qual está presente em uma fase líquida ou gasosa, adere-se à uma fase sólida [...], chamada de adsorvente”. O processo inverso à adsorção, a dessorção, pode ser alcançado através do controle das propriedades da fase líquida, como pH, temperatura e concentração (WORCH, 2012). Uma esquematização do processo está ilustrada na Figura 3, indicando as principais designações utilizadas no estudo teórico da adsorção. Por ser um fenômeno de superfície, variações nas propriedades da fase líquida podem proporcionar que o adsorvato passe a ter maior afinidade pela mesma, favorecendo a dessorção. Ao se considerar a natureza das ligações adsorvente-adsorvato, pode-se classificar o fenômeno de adsorção em duas vertentes: adsorção química (quimiossorção) e adsorção física (fisiossorção).

Tipicamente, a adsorção física é caracterizada por interações relativamente fracas (em geral, de magnitude inferior a 40 kJ mol^{-1}) entre adsorvente e adsorvato, tais como forças de Van der Waals, ligações de hidrogênio e dipolo-dipolo. Dessa forma, é possível atribuir maior reversibilidade ao processo, pois não há grande demanda energética para o rompimento dessas interações em comparação à quimiossorção. Além disso, a natureza dessas interações permite a formação de uma multicamada de adsorvato na superfície do adsorvente, desde que o

potencial eletroestático não seja inibido pela primeira camada adsorvida (ARTIOLI, 2008; LEITE et al., 2017).

Figura 3 – Fenômeno de adsorção e designações utilizadas.



Fonte: Adaptado de Worch (2012).

A quimiossorção consolida-se mediante a formação de ligações químicas, geralmente covalentes, entre adsorvente e adsorvato. À vista disso, esse fenômeno normalmente apresenta variações mais altas na entalpia (40 a 400 kJ mol^{-1}), o que implica em um processo de dessorção que demanda mais energia, devido a necessidade de rompimento de ligações relativamente fortes. A natureza química dessas interações também acarreta na formação de uma monocamada de adsorvato na superfície do adsorvente. Contudo, Worch (2012) ressalta que “a diferenciação entre fisiossorção e quimiossorção é amplamente arbitrária e as delimitações são fluidas”.

Segundo Worch (2012) e Noroozi e Sorial (2013), o mecanismo de adsorção de corantes, em consenso na literatura, é dado em quatro etapas: (i) difusão/convecção do corante através do volume de solução; (ii) difusão das moléculas de corante através de uma camada de fronteira difusional (difusão de filme ou externa); (iii) difusão de moléculas do corante no interior da partícula do material adsorvente (difusão intrapartícula ou interna), por difusão no poro e/ou em superfície e (iv) adsorção das moléculas de corante na superfície do material através das interações moleculares. A terceira etapa, porém, distingue-se em dois fenômenos de acordo com a natureza do adsorvente. A etapa de difusão no poro ocorre em adsorventes de maior porosidade, enquanto os menos porosos limitam-se a difusão em superfície.

A adsorção possui grande potencial de aplicação no tratamento de água e efluentes. Em geral, é uma operação viável para a extração de contaminantes presentes em concentrações inferiores a 1 g L^{-1} , como etapa de polimento. Porém, é importante avaliar alguns fatores para

constatar sua viabilidade em comparação a outros métodos (como os citados na Tabela 1). Aspectos como custo, disponibilidade, potencial de renovação, capacidade e taxa de adsorção do adsorvente são mensurados ao considerar a elegibilidade da adsorção como parte do processo de purificação da água, tipicamente através da investigação do perfil cinético e termodinâmico do processo de adsorção de determinado adsorvato (LIMA; KLEIN; DOTTO, 2017).

A implementação da adsorção em processos de saneamento de água é geralmente efetuada em dois modos de operação: em batelada ou em leito fixo. O procedimento em batelada é mais utilizado em pequena escala, geralmente com o propósito de determinar parâmetros termodinâmicos e a capacidade de adsorção do adsorvente. Já o sistema em leito fixo, em que há fluxo contínuo da fase líquida por uma coluna preenchida com o adsorvente, é mais adequada para grande escala, como nas estações de tratamento de água e esgoto (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017).

3.2.1 Fatores que influenciam na adsorção

Considerando o processo de adsorção como um fenômeno de transporte – ou seja, onde há a transferência de massa entre a fase sólida e fase líquida -, é imprescindível que algumas condições de operação sejam investigadas com o intuito estabelecer as circunstâncias mais favoráveis à adsorção de certos adsorvatos. Além da própria natureza dos materiais envolvidos (adsorvente e adsorvato), condições relativas à fase líquida como a concentração inicial de adsorvato, dosagem de adsorvente, pH da solução e temperatura do sistema têm impacto sobre o processo de adsorção (YAGUB et al., 2014). É interessante que sejam avaliadas, também, as características intrínsecas ao material adsorvente, como sua área de superfície e porosidade, que são determinantes na capacidade de adsorção de um adsorvente.

A quantidade de adsorvato a ser removida pelo adsorvente está diretamente relacionada à concentração inicial do adsorvato na fase líquida. Uma determinada massa de adsorvente será capaz de reter o adsorvato até atingir sua saturação, ou seja, em concentrações iniciais muito baixas, a porcentagem de remoção pode atingir 100% com maior facilidade, o que pode distorcer a suposição de que o adsorvente possui grande capacidade de remoção do adsorvato. Sendo assim, a porcentagem de remoção é afetada. Tipicamente, a porcentagem de remoção é inversamente proporcional à concentração inicial de adsorvato, considerando que o aumento da mesma implica na saturação dos sítios de adsorção (SALLEH et al., 2011). Garg et al. (2004) relataram que a adsorção do corante azul de metileno em serragem tratada com ácido sulfúrico

aumentou de 12,49 mg g⁻¹ para 51,40 mg g⁻¹ com o aumento da concentração inicial do corante de 50 mg L⁻¹ para 250 mg L⁻¹ (a 26 °C, pH=7, dosagem de adsorvente de 4 g L⁻¹). A porcentagem de remoção, porém, teve uma diminuição de 17,7%. A dosagem de adsorvente, por outro lado, define a quantidade de sítios de adsorção disponíveis. Em geral, o aumento da dosagem de adsorvente aumenta a porcentagem de remoção de adsorvato pelo adsorvente, devido ao aumento no número sítios de adsorção disponíveis.

Segundo Salleh et al. (2011), a temperatura atua como indicativo da natureza endotérmica ou exotérmica do fenômeno de adsorção. A capacidade de adsorção tende a aumentar com o aumento da temperatura em processos endotérmicos, e a diminuir com o aumento da temperatura em processos exotérmicos. Alguns pesquisadores sugerem que o aumento da capacidade de adsorção com a temperatura pode ser explicado pelo consequente aumento na porosidade e volume de poro total do material, ou mesmo que o número de sítios ativos pode aumentar em temperaturas mais altas. Outra explicação mais abrangente é a de que o aumento da temperatura proporciona maior mobilidade ao adsorvato, o que reflete na sua capacidade de formar novas ligações com o adsorvente. Essa relação, porém, é dependente de variáveis como o volume molecular do adsorvato e a sua afinidade com o adsorvente (SENTHILKUMAAR; KALAAMANI; SUBBURAAM, 2006).

O pH é um fator relevante no processo de adsorção, sobretudo na adsorção de corantes. Salleh et al. (2011) explica que

Em geral, em soluções de pH baixo, a porcentagem de remoção do corante irá diminuir para a adsorção de corantes catiônicos, enquanto para corantes aniônicos a porcentagem de remoção do corante irá aumentar. Em contraste, em uma solução com pH alto, a porcentagem de remoção do corante irá aumentar para corante catiônicos e diminuir para a adsorção de corantes aniônicos.

Segundo Önal et al. (2006), essa variação na retenção de corante ocorre pois o pH a magnitude das cargas eletrostáticas concedidas pelas moléculas de corante é controlada primariamente pelo pH do meio. Tais afirmações são consistentes com os dados experimentais encontrados na literatura para diferentes corantes. Gong et al. (2005a) investigaram a capacidade de adsorção de cascas de amendoim utilizando o corante aniônico amarelo pôr do sol, atestando que a porcentagem de remoção do corante variou de 90 a 10% quando houve aumento no pH da solução aquosa de 2 para 11. Porém, ainda utilizando as cascas de amendoim, Gong et al. (2005b) relataram que adsorção do corante catiônico azul de metileno sofreu o efeito

inverso quando submetido à mesma variação no pH, havendo um aumento de 20 para 99% de remoção com o aumento no pH.

3.2.2 Isotermas de adsorção

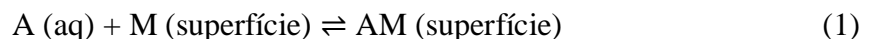
O processo de adsorção de um adsorvato por um adsorvente costuma ser descrito em termos da distribuição do equilíbrio, ou seja, a relação matemática entre a quantidade de adsorvato aderida ao adsorvente e a quantidade de adsorvato presente no ambiente (fase líquida), chamada de isoterma, estabelecida sob pressão e temperatura constantes (ARTIOLI, 2008). A construção de isotermas é elementar em estudos de adsorção pois viabiliza a dedução uma série de informações importantes, tais como: a capacidade máxima de adsorção, um indicativo da qualidade do adsorvente; informações do ponto de vista energético; informações do mecanismo de interação entre adsorvente e adsorvato, que podem ser inferidas a partir da forma da isoterma e parâmetros termodinâmicos como ΔH^0 , ΔS^0 e ΔG^0 , calculados também a partir da isoterma (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017).

Giles et al. (1960) construíram um sistema de classificação de isotermas de acordo com sua inclinação, com o intuito de relacioná-las ao mecanismo de adsorção do soluto. Tal classificação ainda sugere que a correlação estabelecida pode fornecer informações sobre a natureza do soluto e a superfície do substrato (adsorvente), bem como medir a área de superfície específica do substrato. As principais classes são: curvas S, ou isoterma de orientação vertical; curvas L, ou isotermas de Langmuir; curvas H, ou isotermas de alta afinidade (do inglês “high affinity isotherms”) e curvas C, ou isotermas de partição constante. Curvas do tipo S, em geral, possuem maior inclinação inicial, e aparecem quando a molécula de adsorvato é monofuncional, possui atração intermolecular moderada e enfrenta forte competição por sítios de adsorção, seja com o solvente ou moléculas de outras espécies adsorvidas. O tipo L indica que a adsorção ocorre por forças mais fracas, como interações de Van de Waals, além de sugerir que o adsorvato foi, provavelmente, adsorvido horizontalmente na superfície do adsorvente. Curvas do tipo H pode ser considerada um tipo especial das curvas L, e tipicamente indicam os mecanismos de quimiossorção e a presença de interações eletroestáticas. As curvas C são favorecidas em adsorventes porosos com regiões com diferentes cristalinidades, adsorvato com maior afinidade pelo adsorvente do que o solvente e maior potencial de penetração do mesmo. (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-AVILA, 2017; GILES et al., 1960).

À vista das valiosas informações dedutíveis das isotermas de adsorção, diferentes modelos matemáticos foram desenvolvidos para descrever com maior exatidão as funções regendo uma grande variedade de processos de adsorção. Alguns dos modelos mais utilizados na adsorção em fase líquida são os de Langmuir, Freundlich, Temkin (modelos com dois parâmetros) Redlich-Peterson, Dubinin-Radushkevich, Sips (com três parâmetros), entre outros. Na adsorção de corantes em meio aquoso, particularmente, os modelos de Langmuir e Freundlich são os mais utilizados (YAGUB et al., 2014). As equações e parâmetros dos respectivos modelos descritos estão sumarizados no Quadro 3. O modelo de Henry, com um parâmetro, é menos aplicado em termos práticos pois é um modelo linear. Chiou (2003) explica que

As isotermas de adsorção são tipicamente não-lineares devido à heterogeneidade energética e os sítios ativos limitados na superfície do sólido. Como um sítio ou uma superfície do sólido não pode ser compartilhada por dois ou mais tipos de adsorventes, o processo de adsorção é necessariamente competitivo, o que está em contraste a um processo de partição.

O modelo proposto por Langmuir (1918) descreve um equilíbrio dinâmico (Equação 1) entre adsorvente e adsorvato, e condiciona que quatro aspectos caracterizam os processos de adsorção regidos pelo mesmo: i) a suposição de que a adsorção ocorre em monocamada na superfície do adsorvente; ii) todos os sítios disponíveis na superfície do adsorvente são equivalentes, de modo que a superfície é uniforme; iii) cada sítio abriga apenas uma molécula de adsorvato; iv) a capacidade de adsorção de um sítio independe da ocupação do sítio adjacente. Apesar do modelo ter sido, inicialmente, desenvolvido para descrever a adsorção de gases, possui aplicação em modelos envolvendo biossorventes, mesmo que nem sempre sejam correspondidas todas as condições listadas anteriormente (WORCH, 2012; YAGUB et al. 2014; FOO; HAMEED, 2010).



Freundlich (1906) descreveu um modelo empírico, o qual descreve que a adsorção ocorre em uma superfície heterogênea, com sítios de adsorção desiguais, e a quantidade adsorvida não atinge um platô (aumenta infinitamente). Diferentemente do modelo de Langmuir, Freundlich leva em consideração que ocorrem interações entre as moléculas de adsorvato, sem restringir-se à distribuição em monocamada. De acordo com Proctor e Toro-

Vazquez (2009), apesar de ser um modelo empírico, os parâmetros k_F e $1/n$ são indicadores relativos da capacidade e energia de adsorção, respectivamente. Hameed e Ahmad (2007) utilizaram cinzas de palma ativada na adsorção do corante verde ácido 25, sendo que o ajuste dos dados experimentais do processo foi representado com maior exatidão pelo modelo de isoterma de Freundlich, com valores de n superiores a 1, evidenciando a condição favorável à adsorção.

Quadro 3 – Modelos de isotermas de adsorção e suas respectivas equações e parâmetros.

Modelo	Equação	Parâmetros	Referência
Henry	$q_e = K_H C_e$	K_H	BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + (K_L C_e)}$	q_m, K_L	PICCIN et al., 2017
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n_F}$	K_F, n_F	PICCIN et al., 2017

Fonte: A autora (2019)

3.2.3 Termodinâmica de adsorção

De acordo com Ruthven (1984), “a abordagem termodinâmica do estudo do equilíbrio é muito comum e pode ser aplicada à adsorção bem como a qualquer outro equilíbrio de fase”. O ponto de vista termodinâmico é muito relevante como parte do estudo da adsorção, pois permite que sejam estimados parâmetros energéticos importantes que atuam como indicativos da natureza do processo de adsorção. Lyubchick et al. (2011) ressaltam que a aplicação mais importante da termodinâmica na adsorção é o cálculo do equilíbrio entre as fases do perfil do processo de adsorção, que pode ser feito com base na isoterma de equilíbrio. Tipicamente, a variação de energia livre de Gibbs padrão (ΔG^0), a variação de entropia padrão (ΔS^0) e variação de entalpia padrão (ΔH^0) são estimados ao considerar que o equilíbrio termodinâmico da reação de adsorção foi alcançado. O cálculo desses parâmetros parte da Equação 2.

$$\Delta G = -RT \ln K_e \quad (2)$$

Onde R é a constante universal dos gases ($R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T é a temperatura (K) e K_e a constante de equilíbrio termodinâmica (adimensional). O cálculo da energia livre de Gibbs envolvida na reação de adsorção proporciona a interpretação da espontaneidade do processo em dada temperatura e pressão. Tal parâmetro representa a energia disponível (ou “livre”) para realizar trabalho, de modo que uma variação negativa na energia livre de Gibbs representa uma reação espontânea e uma variação positiva, um processo não-espontâneo, em dada temperatura e pressão. Partindo da Equação 2, é possível calcular o valor de ΔG^0 utilizando a constante de equilíbrio em determinada temperatura. Lima et al. (2019) demonstram a maneira adequada de obtenção da constante de equilíbrio termodinâmica a partir do ajuste ao modelo de isoterma, utilizando a Equação 3:

$$K_e = \frac{(1000 \cdot K_g \cdot \text{massa molecular do adsorvato}) \cdot [\text{Adsorvato}]^0}{\gamma} \quad (3)$$

Onde K_g é a constante do modelo de isoterma ajustado aos dados de equilíbrio (Sips, Langmuir, ou Liu), $[\text{adsorvato}]^0$ é a concentração padrão do adsorvato (1 mol L^{-1}) e γ é o coeficiente de atividade (adimensional). A obtenção da constante de equilíbrio para as isotermas auferidas em diferentes temperaturas permite a construção do gráfico de Van't Hoff, de acordo com a Equação 4.

$$\ln(K_e) = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (4)$$

A equação de Van't Hoff (Eq. 4) é plotada graficamente na forma $\ln(K_e)$ vs $1/T$, de modo que $-\Delta H^0/R$ e $\Delta S^0/R$ representam os coeficientes angular e linear, respectivamente. Considerando a relação linear $\ln K_e$ vs $1/T$, os valores dos parâmetros ΔH^0 e ΔS^0 podem ser obtidos aplicando a constante dos gases aos valores dos coeficientes calculados por regressão linear. A aferição desses parâmetros permite verificar se a reação de adsorção é endotérmica ou exotérmica, bem como o fator entálpico ou entrópico determinante da reação.

3.2.4 Cinética de adsorção

Além dos aspectos de equilíbrio, a perspectiva do estudo cinético do fenômeno de adsorção detém grande relevância, sobretudo em termos práticos e de operação. A modelagem cinética abrange parâmetros como a taxa de adsorção e tempo de contato, os quais viabilizam a determinação da escala de aparato adequados ao tempo necessário para que a reação de adsorção seja procedida. Portanto, assim como no viés de equilíbrio, diversos modelos foram desenvolvidos com o propósito de descrever matematicamente a retenção de adsorvato pelo adsorvente em função do tempo de contato (GUPTA; BHATTACHARYYA, 2011). Fatores como o tempo de contato, velocidade de agitação e concentração do adsorvato influenciam diretamente na velocidade do processo de adsorção, e conseqüentemente no tempo necessário para que o equilíbrio dinâmico seja alcançado. Sendo assim, é comum que o estudo cinético seja incluído em trabalhos que destacam o desenvolvimento e aplicação de novos adsorventes.

Entre os esforços para descrever o perfil cinético do processo de adsorção, os modelos mais utilizados na literatura são divididos em duas categorias: modelos de transferência de massa e modelos de reação. Os primeiros consideram a adsorção como um fenômeno de transferência de massa, de acordo com as quatro etapas descritas no item 3.2. Em geral, as etapas (i) e (iv) são procedidas rapidamente, de modo que as etapas (ii) e (iii) (difusão externa e interna) sejam as determinantes da velocidade (WORCH, 2012). Sendo assim, modelos de transferência de massa foram desenvolvidos com ênfase nessas etapas, considerando os diferentes fatores que influenciam nas mesmas. Alguns desses modelos são: HSDM (do inglês “homogeneous surface diffusion model”, modelo de difusão em superfície homogênea) e PVSDM (do inglês “pore volume and surface diffusion model”, modelo de difusão no volume do poro e superfície), de modo que outros três modelos podem ser derivados desse, de acordo com o mecanismo de difusão predominante, sendo esses os modelos de transferência de massa externa, de difusão no volume do poro ou de difusão em superfície (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-AVILA, 2017; QIU et al., 2009).

Os modelos de reação, por outro lado, são oriundos do estudo cinético de reações químicas, descrevendo matematicamente como tal o processo de adsorção. De acordo com Gupta e Bhattacharyya (2011), a taxa de adsorção depende da concentração das espécies envolvidas no processo, e a lei de velocidade convencional se dá na forma (Equação 5)

$$R = k [A]^a[B]^b \quad (5)$$

O modelo de pseudo-primeira ordem foi descrito por Lagergren (1898) para sorção não-reversível em fase sólida-líquida. Foi inicialmente aplicado a adsorção de ácido oxálico e ácido malônico em carvão ativado, e é conhecido como o primeiro modelo a relacionar a taxa de adsorção com a capacidade de adsorção (QIU et al., 2009). A equação de Lagergren pode ser escrita de acordo com a Equação 6.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (6)$$

Onde k_1 é a constante de velocidade de adsorção (min^{-1}), t é o tempo (min) q_1 e q_t são as capacidades de adsorção no equilíbrio e no tempo t (mg g^{-1}) (WU; TSENG; JUANG, 2001). A forma integrada da equação, estabelecendo as condições de limite $t=0, q_t=0$ e $t=t, q_t=q_t$, é dada pela Equação 7.

$$q_t = q_1 (1 - e^{(-k_1 t)}) \quad (7)$$

O modelo de Lagergren tem sido muito aplicado para representação do perfil cinético na adsorção. Chang e Juang (2004) relataram a adsorção de ácido tânico, ácido húmico e corante vermelho reativo 222 utilizando pérolas de compósitos de quitosana e argila, sendo que o perfil cinético demonstrou melhor ajuste ao modelo de pseudo primeira ordem. O mesmo foi constatado por Qu et al. (2009) para a adsorção de Hg(II) utilizando fibra de algodão revestida com quitosana a 308 K.

O modelo de pseudo segunda ordem, inicialmente aplicado por Ho e McKay (1998), estabelece uma relação inversa entre capacidade de adsorção do adsorvente e o tempo de contato, de acordo com a Equação 8, abaixo.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (8)$$

Onde k_2 é a constante de velocidade, t é o tempo (min) e q_e e q_t são as capacidades de adsorção do adsorvente no equilíbrio e no tempo t (mg g^{-1}), respectivamente. Após a integração utilizando os mesmos limites anteriores, obtém-se a Equação 9

$$q_t = \frac{q_2^2 k_2 t}{1 - k_2 q_2 t} \quad (9)$$

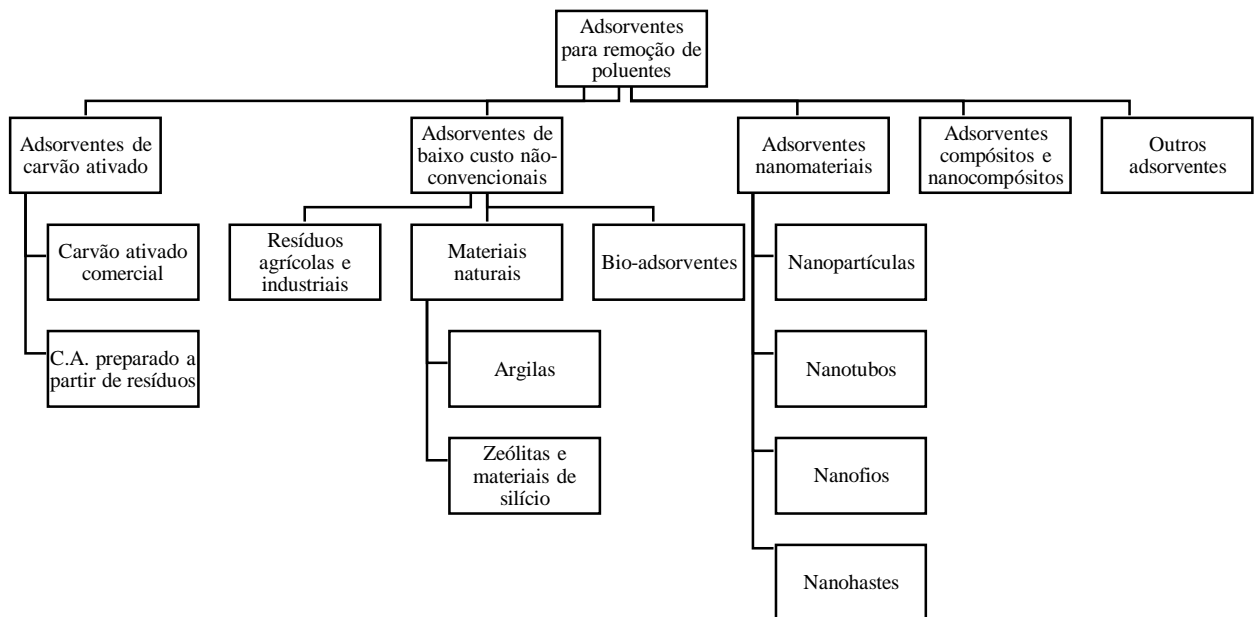
Além disso, a utilização do modelo de pseudo segunda ordem permite a estimação da taxa de adsorção inicial, h , a partir da constante de velocidade, descrita pela Equação 10.

$$h = k_2 q_2^2 \quad (10)$$

3.3 MATERIAIS ADSORVENTES

Em geral, o tratamento de águas residuais, lençóis freáticos e efluentes industriais envolve estágios que implicam no uso de adsorventes. Esse método de operação muitas vezes oferece vantagens por ser mais viável técnica e economicamente, porém depende de certas variáveis, tais como os tipos de adsorvente e adsorvato envolvidos (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017). Materiais como o carvão ativado, alumina, argilas e materiais biológicos são muito usados no tratamento e purificação de água, pois podem ser considerados versáteis em relação à sua capacidade de adsorção de diferentes substratos. Um panorama dos diferentes adsorventes utilizados na remoção de poluentes em matrizes aquosas está esquematizado na Figura 4.

Figura 4 – Esquema relativo aos diferentes tipos de adsorventes utilizados na remoção de poluentes em meio aquoso.



Fonte: Adaptado de Singh et al. (2018)

O carvão ativado comercial pode ser considerado um dos materiais adsorventes mais efetivos, devido principalmente à sua versatilidade e alta capacidade de adsorção. Contudo, o uso desse adsorvente é questionável devido a seu custo relativamente alto e dificuldades de regeneração, processo que envolve grande consumo de energia, tempo e mão-de-obra (ASOUHIDOU et al., 2009). Sendo assim, a investigação da viabilidade de materiais adsorvente alternativos, especialmente os que minimizam os custos de obtenção e manuseio, tem motivado a pesquisa visando a aplicação de resíduos agrícolas e industriais na adsorção.

3.3.1 Resíduos agrícolas na adsorção

Nos últimos dez anos, a pesquisa envolvendo o uso de biossorventes no tratamento de efluentes tem se tornado muito significativa (DEMIRBAS, 2008). Entre esses biossorventes, os resíduos agrícolas são utilizados com frequência como objetos de estudo de adsorção. A abundância e baixo custo desses materiais são características atrativas para adsorventes, o que tem despertado o interesse de pesquisadores pela investigação do potencial adsorativo desses resíduos.

Os resíduos agrícolas incluem cascas de frutas, folhas, fibras ou mesmo cascas de árvores e serragem (RAFATULLAH et al., 2010). Atentando-se à origem vegetal desses materiais, é possível inferir que os mesmos são ricos em compostos orgânicos como a celulose, hemicelulose e lignina, os quais possuem grupos polifenólicos com potencial para a adsorção de diferentes espécies, como corantes e metais pesados (SALLEH et al., 2011; DEMIRBAS, 2008). Em geral, esses materiais são utilizados após procedimentos simples de lavagem e ajuste no tamanho da partícula para testes de remoção de determinados adsorvatos. Dessa forma, custos de energia associados a tratamentos térmicos, como o que ocorre no processo de produção e regeneração do carvão ativado, são eliminados (DOTTO; SHARMA; PINTO, 2015; ASOUHIDOU et al., 2009). Além disso, os biossorventes são suscetíveis a modificações estruturais por métodos físico-químicos com o intuito de aprimorar a capacidade de adsorção do material.

Annadurai, Juang e Lee (2002) investigaram a adsorção de diversos corantes usando cascas de banana e laranja, de modo que os materiais demonstraram melhores resultados na remoção de alaranjado de metila e azul de metileno em meio aquoso. A capacidade de adsorção das cascas de banana para os corantes foram 17,2 e 15,9 mg g⁻¹ (pH 6-7), respectivamente, e 15,8 e 13,9 mg g⁻¹ para as cascas de laranja (pH > 7).

Apesar de muitos bioissorventes serem utilizados após etapas simples de tratamento, alguns desses materiais são beneficiados ao serem submetidos a modificações estruturais. É comum que materiais bioissorventes como os resíduos agrícolas apresentem capacidades de adsorção relativamente baixas, portanto diferentes métodos de funcionalização para esses materiais foram propostos na literatura (GAUTAM et al., 2014).

3.3.2 Palha de milho

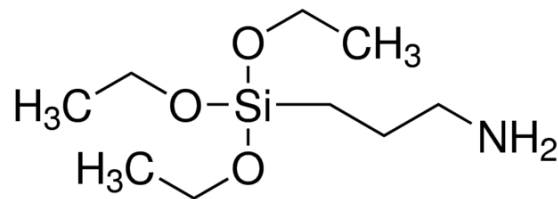
Segundo da Silva et al. (2015), o milho representa um dos principais cereais cultivados mundialmente, fornecendo produções muito usadas para consumo humano e animal. De acordo com estimativas da Companhia Nacional de Abastecimento (Conab), a colheita de milho no Brasil ultrapassou os 95 milhões de toneladas em 2018, sendo cultivado principalmente na região Centro-Oeste do país. O cereal (*Zea mays* L.) possui origem no México, sendo introduzido na Europa após a chegada dos europeus à América do Norte e Sul por volta do século XV (SUBEDI; MA, 2009). De acordo com Pordesimo et. al. (2005), a composição química da palha de milho consiste essencialmente de celulose, hemicelulose, lignina, cinzas, proteínas, lipídios, pectina, açúcares solúveis e compostos fenólicos. Além do potencial para aplicação na adsorção, as frações de celulose e hemicelulose podem ser convertidas em energia através da combustão direta, pirólise ou conversão biológica.

Suhas et al. (2016) afirma que “a celulose possui como propriedade físico-química característica o grande poder de sorção, assim tornando-a um adsorvente adequado em ambas formas: a natural, bem como após modificação”. Este material é um homopolímero de fórmula $(C_6H_{10}O_5)_n$, formado por unidades de β -D-glicopirranose em cadeia linear, unidas através de grupos funcionais acetal entre os grupos OH dos carbonos C_4 e C_1 , conhecida como ligação β -1,4-glicosídica. Pode ser encontrada naturalmente em sua forma cristalográfica ou amorfa. A hemicelulose, também presente na palha de milho, é o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza, sendo que a sua maior fonte é a madeira. É constituída principalmente de xilano, que em si é construído por unidades de xilose (FIGUEIREDO et al., 2010). A lignina, por outro lado, é um polímero amorfo de natureza aromática e muito complexa, composto por um conjunto de estruturas, as quais variam de acordo com a espécie vegetal onde é encontrada. Em geral, a lignina é rica em fenilpropanóides, e possui papel importante no transporte de nutrientes e na resistência mecânica dos vegetais (SALIBA et al., 2001).

3.3.3 Modificações utilizando 3-aminopropiltriétoxisilano

O organosilano 3-aminopropiltriétoxisilano (APTES, número CAS 919-30-2), de nomenclatura oficial (IUPAC) 3-triétoxisililpropilamina, foi utilizado neste trabalho como agente de funcionalização do adsorvente sintetizado. A estrutura do composto está ilustrada na Figura 5. O composto possui fórmula $C_9H_{23}O_3NSi$, massa molar de $221,37 \text{ g mol}^{-1}$ e é líquido a temperatura ambiente, com densidade de $0,929 \text{ g mL}^{-1}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Figura 5 – Estrutura do composto 3-aminopropiltriétoxisilano.

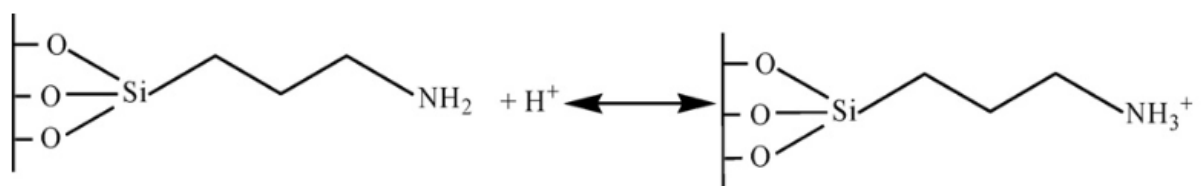


Fonte: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/3aminopropyltriethoxysilane2213791930211?lang=pt®ion=BR>. Acesso em 07/07/2019.

Entre as aplicações mais convencionais do composto estão o uso em superfícies de sílica para aumentar a adesão em compósitos de fibra de vidro/epóxi; promover adesão de filmes de polímeros em vidro; como agente de acoplamento para produzir temperatura e filmes fotossensíveis em sílica. Além disso, filmes de APTES são usados para promover adesão de proteínas e crescimento celular para implantes biológicos e em aplicados em sistemas micro-analíticos (HOWARTER; YOUNGBLOOD, 2006).

Em geral, as aplicações de APTES envolvem a incorporação de grupamentos propilamino na superfície de interesse, como foi executado por Asouhidou et al. (2009). Os autores modificaram a superfície de sílicas mesoporosas utilizando APTES, como é ilustrado na Figura 6, para a adsorção do corante vermelho remazol 3BS.

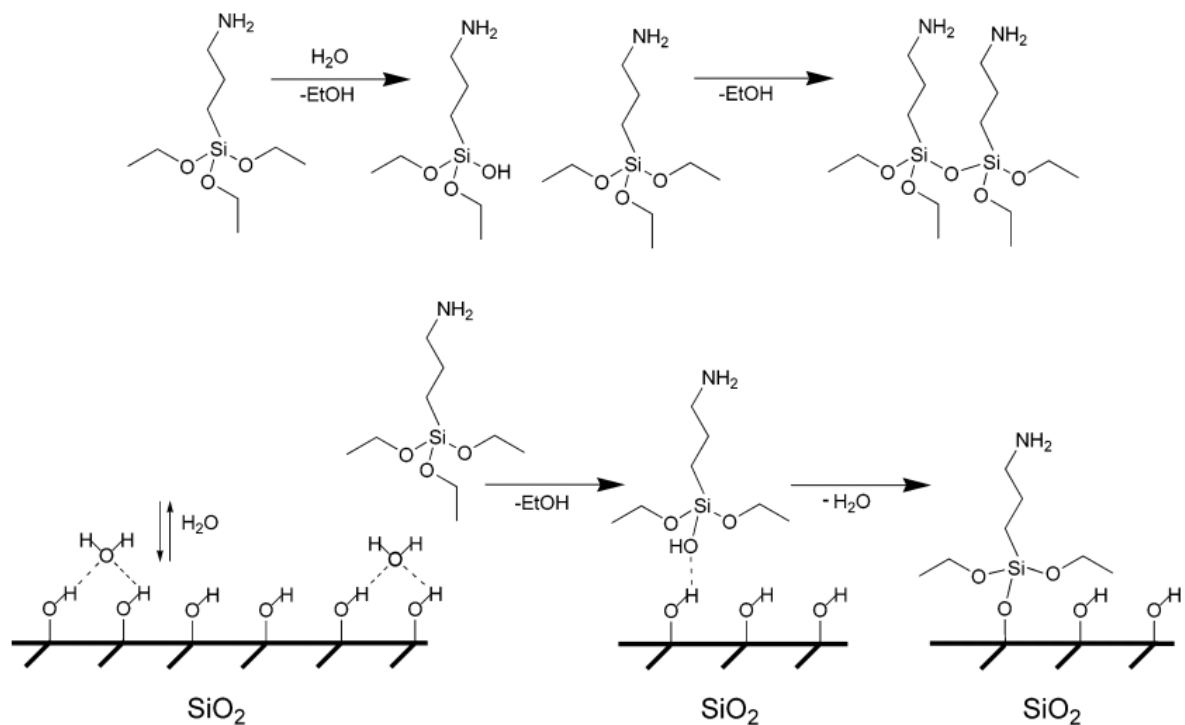
Figura 6 – Estrutura hidrolisada da molécula de APTES para modificação da superfície de sílicas.



Fonte: Adaptado de Asouhidou et al. (2009)

A capacidade de modificação das superfícies utilizando APTES é muito favorecida devido ao mecanismo de hidrólise que pode ser desencadeado no material, tipicamente utilizando compostos contendo grupos funcionais básicos como o hidróxido de amônio. Howarter e Youngblood (2006) explicam que “a hidrólise do silano leva à ligação de APTES ao substrato [sílica], resultando em ligações siloxano na superfície do substrato”. O mecanismo de hidrólise e posterior condensação de APTES na superfície de sílicas está esquematizado na Figura 7.

Figura 7 – Mecanismo de hidrólise e condensação em solução e em uma superfície de sílica hidratada.



Fonte: Howarter e Youngblood (2006)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS E REAGENTES

Etanol, ácido clorídrico e hidróxido de sódio foram adquiridos de Merck (Rio de Janeiro, Brasil) e utilizados sem purificação adicional. Hidróxido de amônio (NH_4OH , 28-30% v/v) e 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES, 98%) foram fornecidos por Sigma-Aldrich (São Paulo, Brasil). Palha de milho foi obtida em uma fazenda local (Santa Maria, RS).

4.2 PREPARAÇÃO E FUNCIONALIZAÇÃO DA PALHA DE MILHO

Aproximadamente 100 g da palha de milho não tratada foram, primeiramente, lavados com água deionizada várias vezes em um béquer, moídos (malhagem 100) e secados em estufa a 60 °C por 24 h sobre vidros de relógio revestidos com papel filtro. O material seco foi embebido em uma mistura 1:10 de etanol/água, a qual foi aquecida a 100 °C em uma chapa de aquecimento por 20 minutos. Após esse processo, o material foi filtrado e secado novamente a 60 °C por 24 h. O material coletado após esse procedimento é referido como palha de milho (PM).

A funcionalização da palha de milho foi baseada no procedimento executado por Leite et al. (2017), no qual taninos foram funcionalizados com APTES. O procedimento realizado para a palha de milho foi análogo ao empregado no trabalho citado. Dessa forma, 5 g de palha de milho (PM) foram misturados com 50 mL de uma solução de etanol e amônia (100-250 μL), e em seguida foram adicionados 2,5 g de 3-aminopropiltriétoxissilano. A mistura foi agitada a 300 rpm em refluxo a 75 °C por 24 h até formação do produto. O hidróxido de amônio utilizado no procedimento atua como catalisador básico para a hidrólise e polimerização rápida do PM-APTES em pH 10-11. Em seguida, o produto foi secado a 70 °C por 16 h em uma mufla. O produto ao fim desse processo é indicado como PM-APTES.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES

Os materiais PM e PM-APTES foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF), difração de raio-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raio-X por dispersão de energia (EDE), ponto de carga zero (pH_{pzc}) e isotermas de adsorção de N_2 (BET). Os equipamentos utilizados em tais

caracterizações foram o espectrômetro de infravermelho Shimadzu IR Prestige 21, o difratômetro de raio-X Rigaku Miniflex 300, o microscópio eletrônico Jeol 6060 e o analisador de área de superfície Micromeritics ASAP 2020. Os procedimentos analíticos podem ser encontrados em trabalhos prévios (LEITE et al., 2017; LIMA; KLEIN; DOTTO, 2017). As medidas de pH de todas as soluções foram feitas em um peagâmetro LUCA-210. Os espectros de IV-TF foram obtidos utilizando pastilhas de KBr, com varredura de 45 scans e faixa de leitura de 400 a 4500 cm^{-1} . O ponto de carga zero dos materiais foi aferido de acordo com o procedimento descrito por Bretanha et al. (2016).

4.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os experimentos de adsorção foram executados em agitadores Splabor SL-222 utilizando frascos Erlenmeyer com 25 mL de solução do corante, as quais foram agitadas a 125 rpm. A concentração do corante foi quantificada em um espectrofotômetro Kasuani IL-226I-NM-BI VIS no comprimento de onda de absorbância máxima ($\lambda=544$ nm). Primeiramente, o efeito do pH na adsorção de VR pelos materiais PM e PM-APTES foi avaliado. Para isso, soluções de concentração inicial de 50 mg L^{-1} de VR foram preparadas, com valores de pH entre 3 e 10 (ajustados com NaOH e HCl). À essas soluções foram adicionados 0,06 g de adsorvente, e os frascos foram agitados por 2 h a 298 K. Em segundo lugar, o efeito da dosagem de adsorvente na adsorção de VR em PM-APTES foi investigado em pH 3 em procedimento análogo ao anterior, exceto que a massa de adsorvente for variada entre 1 e 5 g L^{-1} . Subsequentemente, curvas cinéticas foram obtidas em pH 3 e dosagem de adsorvente de 3 g L^{-1} . Essas curvas foram construídas partindo-se das concentrações iniciais de 25, 50, 100, 200 e 300 mg L^{-1} , com tempos de contato variando de 0 a 240 min. Por fim, isotermas foram construídas a 298, 308, 318 e 328 K, em pH 3, dosagem de adsorvente de 3 g L^{-1} e concentrações de VR entre 0 e 300 mg L^{-1} . A percentagem de remoção de VR (R , %), capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e , mg g^{-1}) e capacidade de adsorção em qualquer tempo (q_t , mg g^{-1}) foram utilizados como indicativos do potencial do adsorvente PM-APTES.

4.5 MODELAGEM E ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS

A adsorção de VR em PM-APTES foi analisada através de isotermas, cinética e do ponto de vista termodinâmico (DOTTO et al., 2017; PICCIN et al., 2017; BONILLA-PETRICIOLET et al., 2019; LIMA et al., 2019). Os parâmetros das equações foram estimados utilizando

MatLab. Para isso, foram aplicados os métodos de regressão não-linear e a função objetiva dos mínimos quadrados. A exatidão dos ajustes foi avaliada pelo coeficiente de determinação (R^2 , Equação 11), erro médio relativo (EMR , Equação 12) e critério de informação de Akaike (CIA , Equação 13). As equações dos indicadores utilizados estão listadas abaixo.

$$R^2 = \left(\frac{\sum_n^i (q_{i,\text{exp}} - \bar{q}_{i,\text{exp}})^2 - \sum_n^i (q_{i,\text{exp}} - q_{i,\text{modelo}})^2}{\sum_n^i (q_{i,\text{exp}} - \bar{q}_{i,\text{exp}})^2} \right) \quad (11)$$

$$EMR = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{q_{i,\text{modelo}} - q_{i,\text{exp}}}{q_{i,\text{exp}}} \right| \quad (12)$$

$$CIA = n \ln \left(\frac{\sum_{i=1}^n (q_{i,\text{modelo}} - q_{i,\text{exp}})^2}{n} \right) + 2p + \frac{2p(p+1)}{n-p-1} \quad (13)$$

4.6 ENSAIOS DE DESSORÇÃO

A dessorção de PM-APTES foi testada utilizando NaOH (1 mol L⁻¹), NaCl (1 mol L⁻¹), KOH (1 mol L⁻¹), etanol (92% v/v) e hexano (98,5% v/v) como eluentes. A 25 mL dessa solução de eluente foram adicionados 0,06 g de PM-APTES carregado com o corante VR (obtido após adsorção em pH 3 e 3 g L⁻¹ de adsorvente), e a mistura foi agitada a 125 rpm por 2 h. Ao fim do procedimento, a concentração de VR foi quantificada utilizando-se o espectrofotômetro Kasuani IL-226I-NM-BI VIS em 544 nm.

4.7 APLICAÇÃO EM EFLUENTES DE CORANTES

O potencial de PM-APTES para tratar efluentes contendo não somente VR também foi avaliado. Um efluente simulado de tinturaria foi preparado com a seguinte composição (GEORGIN et al., 2018): 300 mg L⁻¹ de VR, 60 mg L⁻¹ de verde malaquita, 60 mg L⁻¹ de azul de metileno, 60 mg L⁻¹ de violeta cristal, 100 mg L⁻¹ de NaCl e 100 mg L⁻¹ de NaHCO₃. Diferentes dosagens de PM-APTES foram adicionadas a 100 mL desse efluente, e a mistura foi agitada por 2 h em temperatura ambiente. O espectro na região visível (300 a 800 nm) dos efluentes tratados e não tratados foram adquiridos em um espectrofotômetro UV-Vis

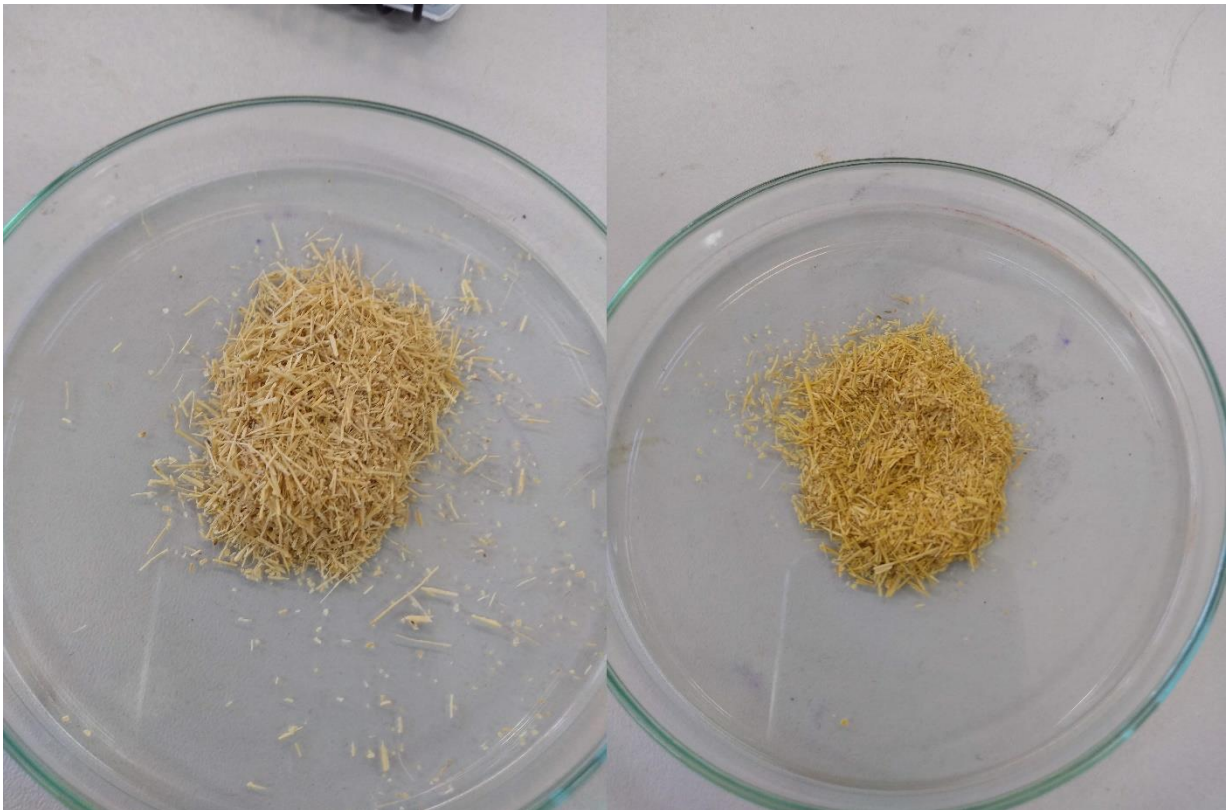
(Shimadzu, UV-2600, Japão). A eficiência do tratamento (E , %) foi medida em termos da porcentagem de remoção dos corantes, a qual foi estimada de acordo com Lima et al. (2017).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERÍSTICAS DE PM E PM-APTES

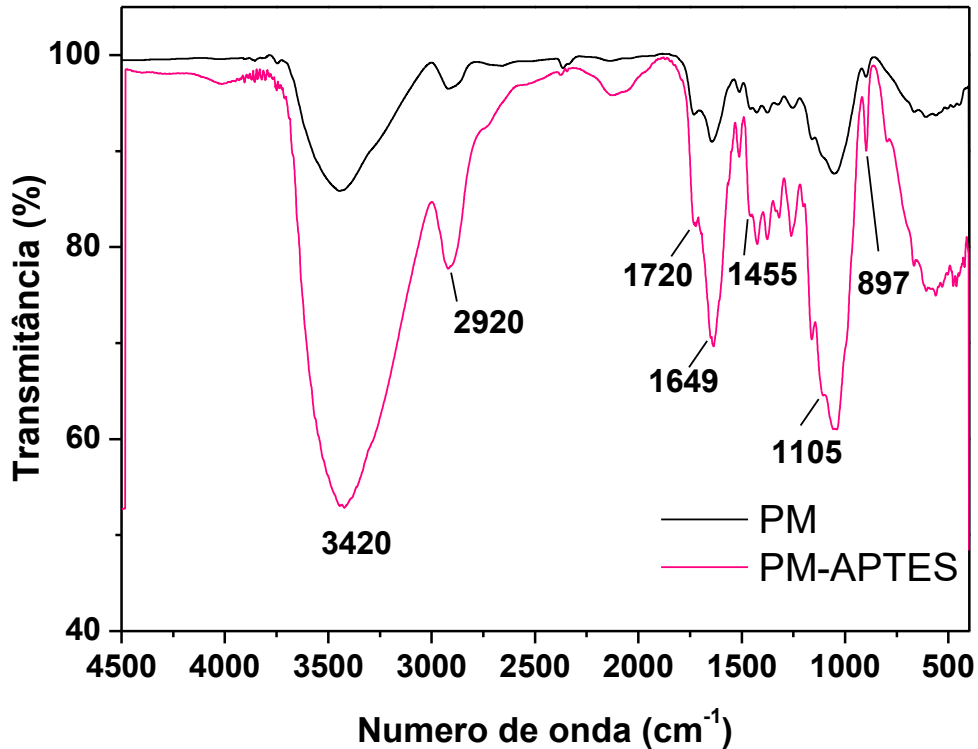
Os materiais PM e PM-APTES foram caracterizados por IV-TF, DRX, MEV, EDE, pH_{pzc} e BET. A análise por IV-TF foi realizada com o intuito de investigar os grupos funcionais presentes em cada material, além de apontar diferenças estruturais causadas pelo procedimento de funcionalização. Uma comparação visual entre PM e PM-APTES está ilustrada na Figura 8. Os espectros de infravermelho de PM e PM-APTES são mostrados na Figura 9. Ambos espectros mostram a presença de grupos funcionais típicos da celulose, hemicelulose e lignina, que em geral estão presentes em resíduos agrícolas como a palha de milho. A estrutura desses compostos normalmente consiste de acetonas, álcoois, alcenos, ésteres, aromáticos e outros grupos funcionais contendo oxigênio (YANG et al., 2007).

Figura 8 – Fotografias de PM (esquerda) e PM-APTES (direita).



Fonte: A autora (2019).

Figura 9 – Espectro vibracional de IV-TF de PM (preto) e PM-APTÉS (vermelho).



Fonte: A autora (2019)

A banda vista em 3445 cm^{-1} no espectro de PM pode ser atribuída às vibrações de estiramento das ligações O-H fenólicas (LEITE et al., 2017). Essa banda foi deslocada a 3420 cm^{-1} no espectro de PM-APTÉS, o que pode indicar que essas ligações presentes na estrutura de PM estão dando lugar a novas ligações com o material de funcionalização. A banda vista em 2918 e 2920 cm^{-1} nos espectros de PM e PM-APTÉS, respectivamente, aparece devido a vibrações de estiramento C-H. As bandas em 1730 e 1644 cm^{-1} no espectro de PM e 1720 e 1649 cm^{-1} em PM-APTÉS podem ser designadas às vibrações de estiramento de C=O e HO-C=O (LIMA et al., 2017). Bandas relativas aos grupos O-CH₃ também podem ser vistos em 1457 cm^{-1} (PM) e 1455 cm^{-1} (PM-APTÉS). O número de onda nesses sinais não variou significativamente, o que pode indicar que os grupos funcionais ácido e metoxila permaneceram inalterados na superfície do adsorvente após a funcionalização. Uma pequena banda em 1105 cm^{-1} aparece no espectro de PM-APTÉS, devido às vibrações de deformação de Si-O-C (XU et al., 1997). A presença de celulose é evidenciada pelas bandas vistas em 898 e 897 cm^{-1} nos espectros de PM e PM-APTÉS, respectivamente. Essa região é atribuída ao estiramento C-O-C das ligações β -(1 \rightarrow 4)-glicosídicas, que ocorrem na celulose (WU et al., 2017). Em suma, a

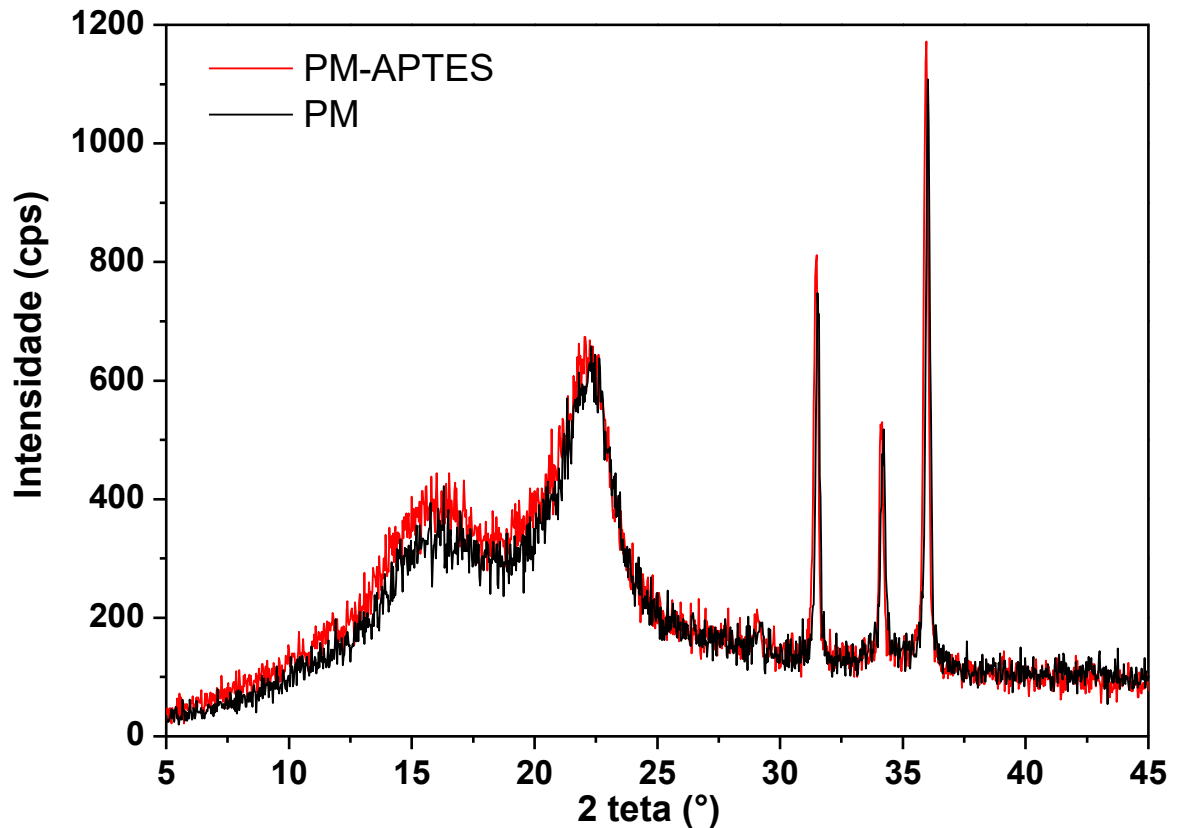
análise por IV-TF revelou que APTES reagiu principalmente nas ligações O-H fenólicas presentes na estrutura de PM. A formação do adsorvente PM-APTES é confirmada pela presença de ligações Si-O-C em 1105 cm^{-1} .

Os difratogramas de PM e PM-APTES são mostrados na Figura 10. Os padrões indicam que ambos materiais têm estrutura semicristalina, sendo que nenhuma mudança relevante pode ser observada entre as amostras. As regiões amorfas em aproximadamente $2\theta = 20^\circ$ podem ser atribuídas ao teor de lignina. Os picos cristalinos com início em $2\theta = 30^\circ$ são característicos da celulose (CIOLACU et al., 2011). Analogamente à análise de DRX, as imagens geradas por microscopia eletrônica de varredura (Figura 11) não apresentaram modificações significativas após funcionalização e subsequente adsorção de VR. Todas as imagens de MEV ((a) PM, (b) PM-APTES e (c) PM-APTES após adsorção de VR) revelaram que os materiais apresentam estrutura desorganizada e cavidades e espaços vazios randomizados.

A espectroscopia de raio-X por dispersão de energia de PM revelou carbono e oxigênio em sua composição. Para PM-APTES, carbono, oxigênio, silício e nitrogênio foram identificados, atestando a funcionalização. O espectro EDE de PM-APTES após adsorção de VR é apresentado na Figura 12. Essa imagem revelou picos de energia intensos atribuídos às transições de energia de carbono e oxigênio, bem como picos menores relativos ao silício, enxofre e nitrogênio. Átomos de carbono e oxigênio são abundantes em estruturas como celulose, hemicelulose e lignina, os quais compõem majoritariamente a palha de milho. Além disso, os átomos de silício e nitrogênio aparecem devido ao procedimento de funcionalização, no qual as moléculas de APTES (que contém átomo de silício centralizados e grupamentos amino) foram introduzidos ao material adsorvente. A presença de enxofre, por outro lado, é atribuída a adsorção de VR, que possui grupos SO_3 em sua estrutura.

Os pontos de carga zero (pH_{pzc}) obtidos para PM e PM-APTES foram 2,29 e 7,64, respectivamente. A superfície de PM torna-se positivamente carregada apenas em condições de pH muito baixo (pH menor que 2,29), e por esse motivo, PM é mais adequado para adsorção de corantes catiônicos, como descreve Lima et al. (2017). Por outro lado, a superfície de PM-APTES é positivamente carregada em uma grande faixa de pH (pH menor que 7,64), favorecendo a adsorção de espécies aniônicas como VR. Essa variação pode ser explicada em decorrência da presença de grupos NH_2 , bases fracas facilmente protonáveis, na superfície de APTES, sendo uma forte evidência de que o agente de funcionalização APTES foi inserido com sucesso no material PM, gerando o adsorvente PM-APTES.

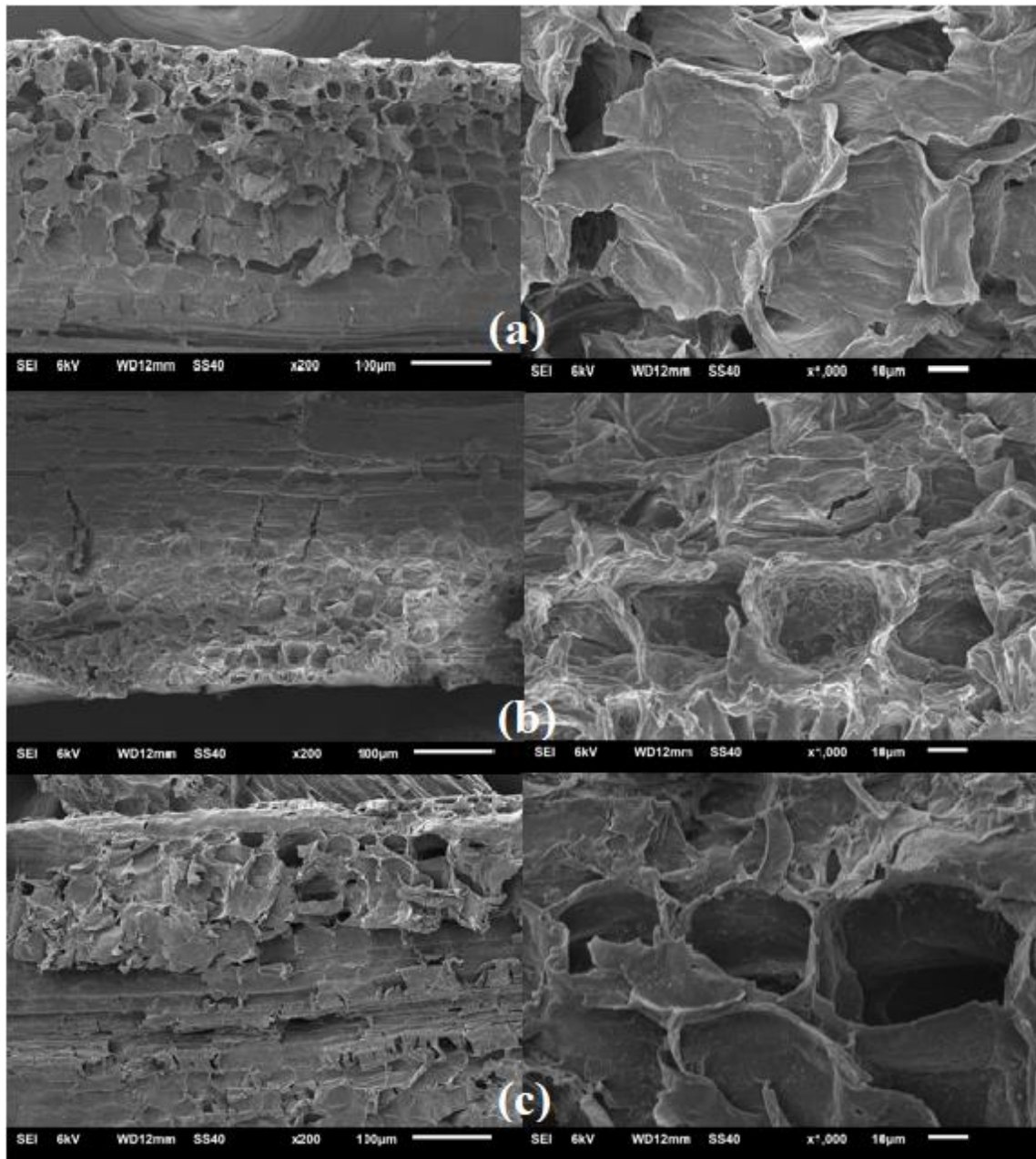
Figura 10 – Padrões de DRX de PM (preto) e PM-APTES (vermelho).



Fonte: A autora (2019).

A área de superfície BET, o volume do poro e diâmetro do poro para PM e PM-APTES estão apresentadas na Tabela 2. Observou-se que a funcionalização de PM para gerar PM-APTES cause uma pequena diminuição na área de superfície e no volume do poro. Essa variação não é ideal, pois o volume do poro é um parâmetro importante a ser considerado ao projetar novos materiais adsorventes. No entanto, essa diminuição pode ter ocorrido devido ao procedimento de funcionalização, no qual se esperava alcançar a inserção de grupamentos aminopropil na superfície do adsorvente. Dessa forma, uma possível explicação é que os grupos provenientes de APTES tenham ocupado os poros do material de partida (PM). Opostamente, a funcionalização levou a um aumento no diâmetro do poro. Isso pode ser explicado pelo possível mecanismo de inserção descrito acima, no qual as moléculas de APTES poderiam causar o estiramento dos poros a fim de permeá-los.

Figura 11 – Imagens de MEV de (a) PM, (b) PM-APTÉS e (c) PM-APTÉS após adsorção de VR.



Fonte: A autora (2019).

Considerando todos os dados relativos à caracterização obtidos, uma reação de funcionalização foi proposta (Figura 13). Apesar da reação ilustrar ligações possíveis entre a celulose e APTÉS, grupos $-OH$ similares são encontrados nas moléculas de hemicelulose e lignina, e são também suscetíveis a formar ligações análogas com os átomos de silício em APTÉS. De maneira geral, foi possível observar que fortes modificações foram provocadas na superfície de PM após o procedimento de funcionalização.

Figura 12 – Espectro de EDE de PM-APTES após adsorção de VR.

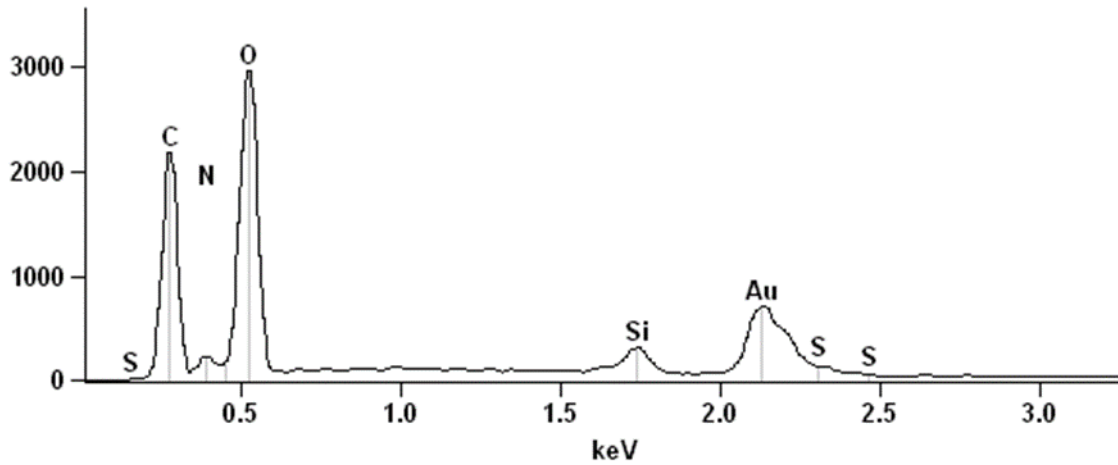


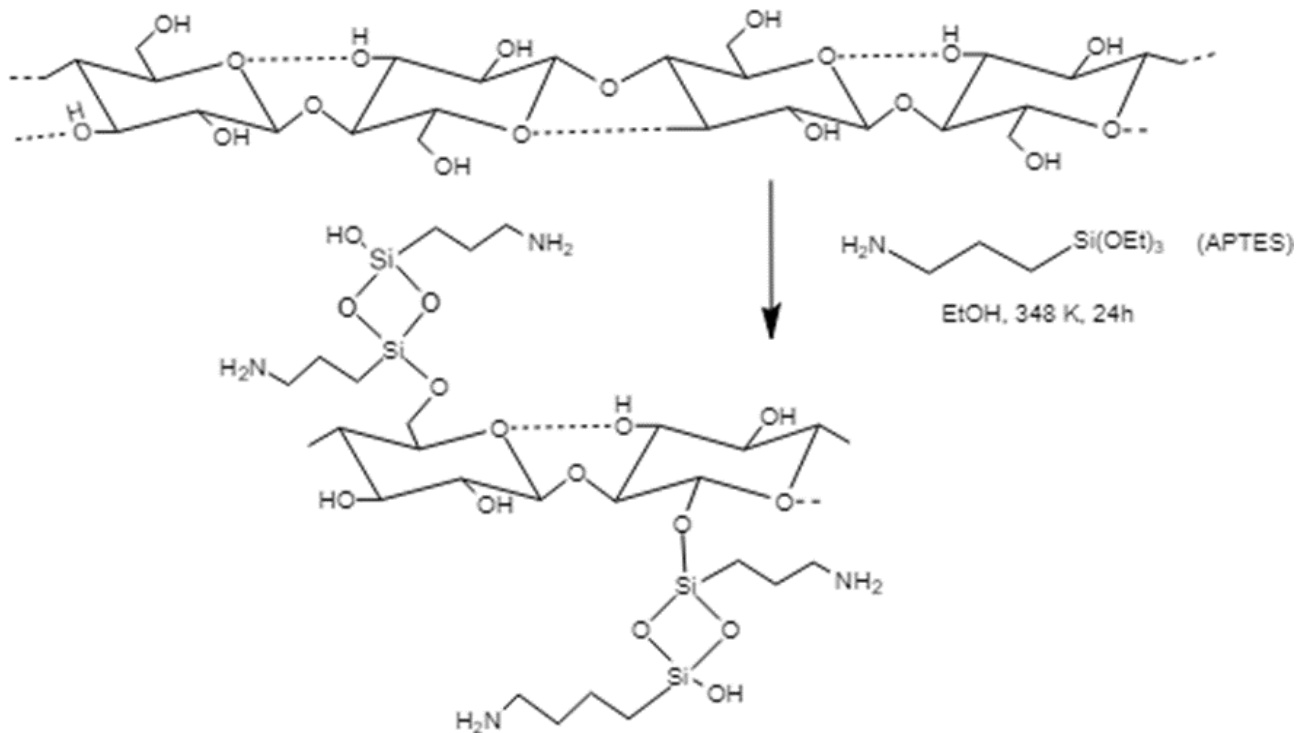
Tabela 2 – Características de PM e PM-APTES determinadas pelos métodos de BET e BJH.

Material	Área de superfície ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume do poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Diâmetro do poro (nm)
PM	0,776	0,00348	32,91
PM-APTES	0,693	0,00189	36,91

5.2 EFEITOS DO pH E DA DOSAGEM DE ADSORVENTE NA ADSORÇÃO DE VR

O efeito do pH na adsorção de VR em PM e PM-APTES e o efeito da dosagem de PM-APTES na adsorção de VR estão ilustrados nas Figuras 14(a) e 14(b), respectivamente. É evidente que, independente do pH, o adsorvente PM-APTES apresentou melhor desempenho em relação a PM. Em condições alcalinas (pH de 8 a 10), ambos materiais apresentaram pouca adsorção, com porcentagens de remoção inferiores a 10%. Isso ocorreu pois, em tais condições, ambos materiais apresentam-se negativamente carregados (os valores de pH_{pzc} para PM e PM-APTES são 2,29 e 7,64, respectivamente), causando a repulsão das moléculas de VR, que possuem caráter aniônico devido à presença de grupos SO_3^- (Figura 1). Ao diminuir o pH de 6 a 3, os valores de R obtidos para PM permanecem inferiores a 10%. Pode-se atribuir esse comportamento ao baixo valor de pH_{pzc} obtido para PM, ou seja, a superfície do material permanece negativamente carregada nesse valor de pH.

Figura 13 – Mecanismo de funcionalização proposto a partir de moléculas de celulose presentes na palha de milho.

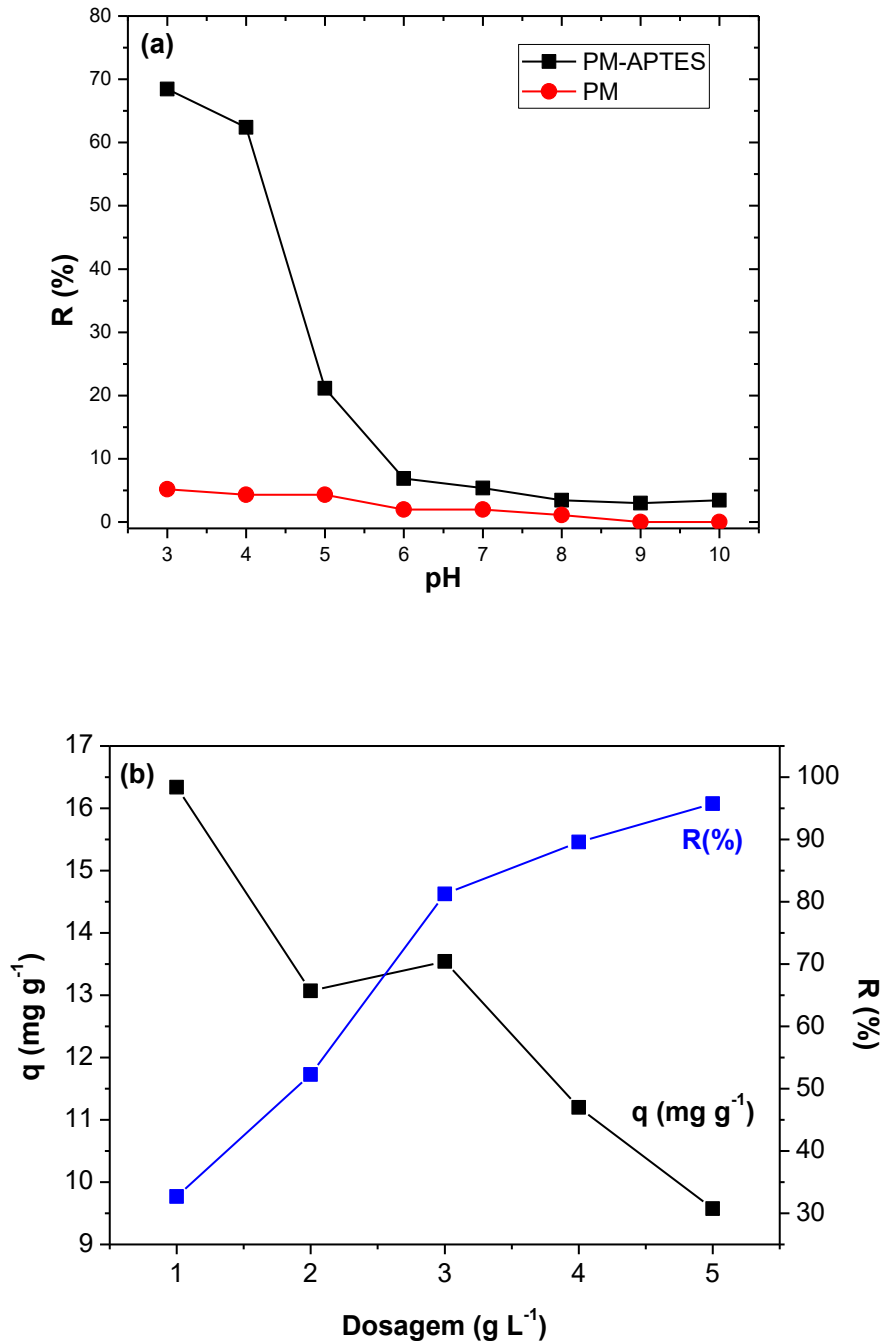


Fonte: A autora (2019).

Em contrapartida, PM-APTES foi eficiente em condições ácidas, alcançando 70% de remoção. Esse aumento em relação a PM pode ser atribuído à inserção de APTES na superfície de PM, pois este contém grupamentos amino facilmente protonáveis. O procedimento de funcionalização aumentou o ponto de carga zero do material para 7,64. Conseqüentemente, a superfície do adsorvente tornou-se positivamente carregada, favorecendo a interação com os grupos SO_3^- do corante VR. Resultados interessantes para a adsorção de VR em baixos valores de pH foram encontrados por Georgin et al. (2018) utilizando resíduos tratados de abacate. Em pH 3, PM-APTES apresentou valores de R aproximadamente 15 vezes mais altos que PM, demonstrando o efeito positivo do procedimento de funcionalização. Os resultados subsequentes são apresentados apenas para PM-APTES, em pH 3.

Em relação ao efeito da dosagem, nota-se que, à medida que a percentagem de remoção (R) aumenta com o aumento da dosagem de adsorvente, a capacidade de adsorção (q) diminui. O valor máximo para q ($16,34 \text{ mg g}^{-1}$) foi obtido utilizando-se 1 g L^{-1} de adsorvente. Em contraste, a percentagem de remoção do corante atingiu seu menor valor (32,68%). O maior de valor para R (95,74%) foi obtido na dosagem de 5 g L^{-1} , onde foi também obtido o menor valor para q ($9,57 \text{ mg g}^{-1}$).

Figura 14 – Efeito do pH (a) e da dosagem de adsorvente (b) na adsorção de VR em PM-APTES ($C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$, 298 K, 2 h, 125 rpm).



Fonte: A autora (2019)

O aumento nos valores de porcentagem de remoção são esperados a medida que a dosagem de adsorvente aumenta, devido ao aumento no número de sítios de adsorção disponíveis. Contrariamente, o aumento na dosagem de adsorvente levou à diminuição na capacidade de adsorção (q). Esse efeito está relacionado à redução da área de superfície total

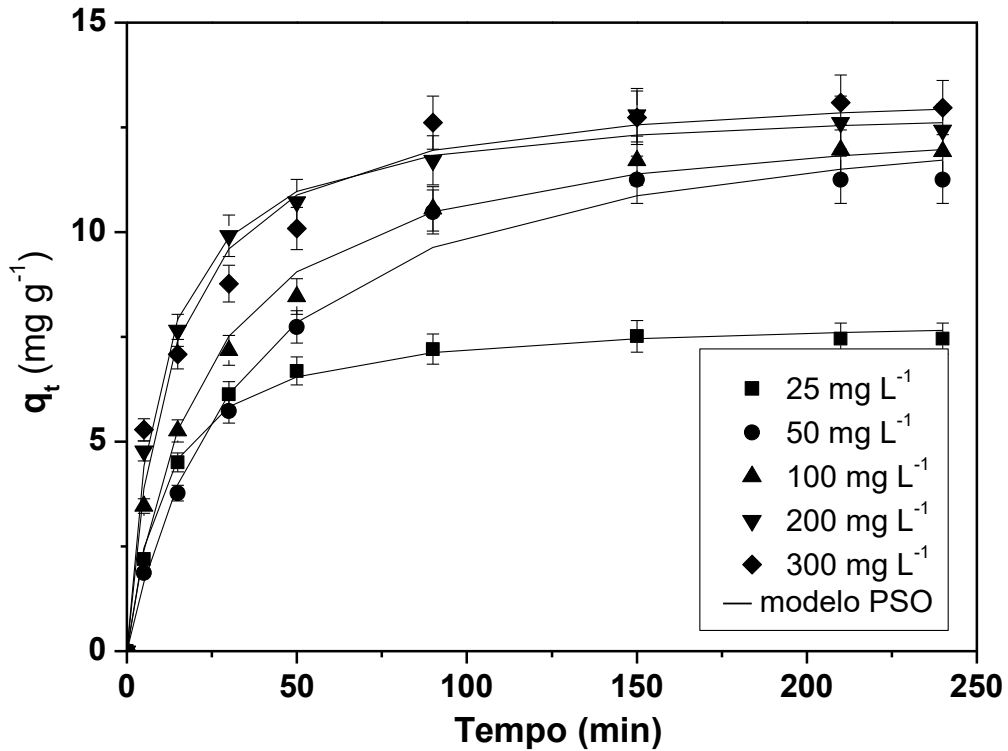
em maiores dosagens, que pode ocorrer devido à agregação durante o processo de adsorção (VAGHETTI et al., 2008). Portanto, a dosagem de 3 g L^{-1} foi escolhida para demais estudos de adsorção por apresentar valores satisfatórios para q e R .

5.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A Figura 15 mostra curvas cinéticas relativas ao sistema VR/PM-APTES sob diferentes concentrações iniciais do corante. As curvas são típicas, apresentando um aumento progressivo na capacidade de adsorção até que valores constantes fossem alcançados. De 0 a 40 min, o aumento em valores de qt foi mais pronunciado. Tal comportamento foi observado pois, inicialmente, todos os sítios de adsorção estão vazios e o gradiente de concentração é alto. Portanto, os sítios são ocupados rapidamente. De 40 a 200 min, a taxa de adsorção diminuiu. Os últimos pontos experimentais em cada curva ($t=220$ e $t=240$ min) não apresentaram mudanças significativas. Dessa forma, presume-se que o equilíbrio foi atingido em aproximadamente 240 min. Esse tempo é relativamente curto, sendo adequado para materiais derivados de biomassa pois essa classe de adsorventes tem valores pequenos de porosidade, evitando resistências difusivas.

Os modelos de reação de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) foram utilizados para ajustar os dados cinéticos, como ilustra a Figura 15. Os resultados dos ajustes são mostrados na Tabela 3. Ambos modelos apresentaram boas predições para os valores experimentais de q (q_1 e q_2 próximos a q_{exp}). Porém, pode-se verificar que, na maioria das curvas, os parâmetros estatísticos EMR e R^2 foram mais adequados para o modelo de PSO. Isso mostra que a curva por inteiro é melhor representada por esse modelo. Em geral, q_2 é fisicamente consistente, pois aumentou a medida que a concentração inicial foi aumentada. Além disso, os valores da taxa de sorção inicial ($h_0=k_2q_2^2$) foram maiores em concentrações maiores ($C_0=200 \text{ mg L}^{-1}$ e $C_0=300 \text{ mg L}^{-1}$). Isso confirma que, nas primeiras etapas da adsorção, o gradiente de concentração mais alto leva a um processo mais rápido. Dessa forma, o modelo de PSO foi escolhido para representar a adsorção de VR em PM-APTES.

Figura 15 – Curvas cinéticas de adsorção de VR em PM-APTES em diferentes concentrações iniciais do corante (pH=3, dosagem de adsorvente de 3 g L⁻¹, 298 K, 125 rpm).



Fonte: A autora (2019).

Tabela 3 – Parâmetros cinéticos para a adsorção de VR em PM-APTES.

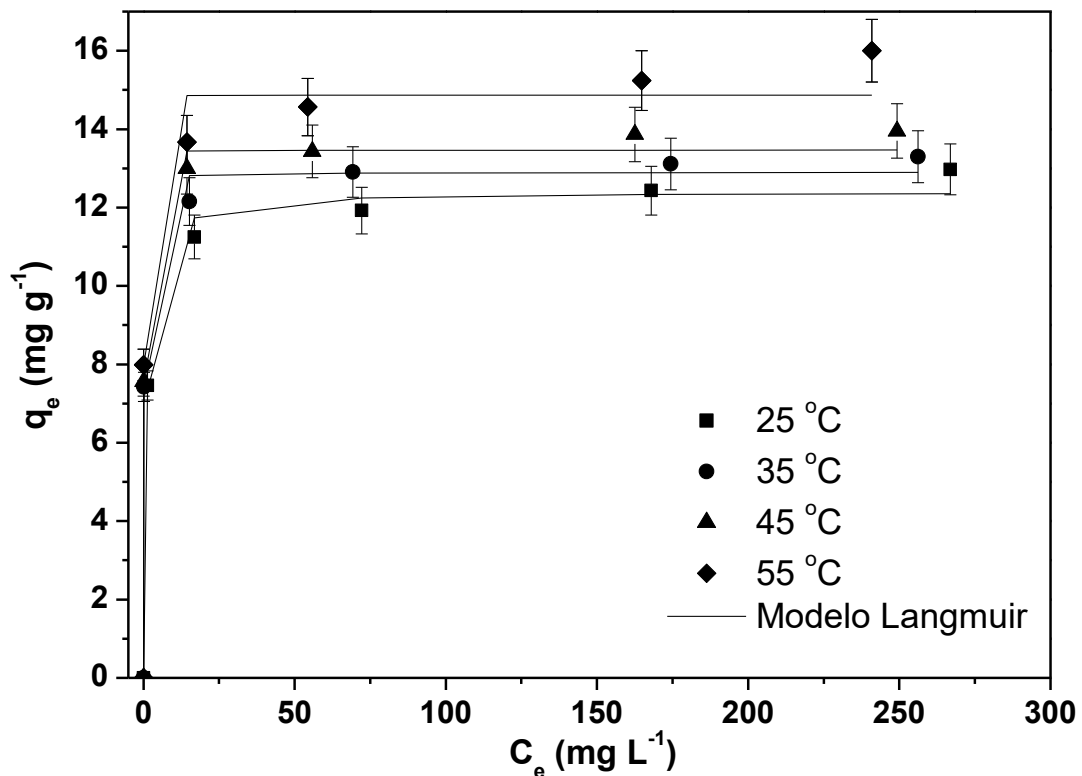
Modelo	C_0 (mg L ⁻¹)				
	25	50	100	200	300
Pseudo-primeira ordem					
q_1 (mg g ⁻¹)	7,34	11,39	11,61	12,10	12,53
k_1 (min ⁻¹)	0,0622	0,0247	0,0336	0,0681	0,0509
R^2	0,9959	0,9956	0,9672	0,9736	0,9367
ERM (%)	2,77	5,58	9,65	6,51	9,94
Pseudo-segunda ordem					
q_2 (mg g ⁻¹)	8,01	13,46	13,07	13,13	13,61
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,0111	0,0021	0,0035	0,0077	0,0059
h_0 (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0,70	0,38	0,60	1,33	1,09
R^2	0,9956	0,9908	0,9881	0,9965	0,9752
EMR (%)	3,04	4,85	5,28	2,25	6,37
q_{exp} (mg g ⁻¹)	7,65	11,71	11,96	12,61	12,93

Fonte: A autora (2019).

5.4 ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO

A Figura 16 ilustra as curvas das isotermas de adsorção do sistema VR/PM-APTES em diferentes temperaturas. As curvas mostraram-se extremamente favoráveis, com forte inclinação em concentrações de equilíbrio mais baixas, demonstrando remoção eficiente do corante. Essa inclinação indica forte afinidade entre VR e PM-APTES. Um platô típico foi verificado, indicando que todos os sítios de adsorção foram ocupados pelas moléculas de VR. A respeito do efeito da temperatura, os valores mais altos para a capacidade de adsorção foram encontrados a 328 K. Essa tendência normalmente é atribuída às colisões termais mais intensas entre moléculas do corante e a superfície do adsorvente (ESCUADERO et al., 2019). Esse fenômeno é mais pronunciado em temperaturas mais altas.

Figura 16 – Curvas de isotermas para adsorção de VR utilizando PM-APTES em diferentes temperaturas (pH=3, dosagem de adsorvente de 3 g L⁻¹, 125 rpm).



Fonte: A autora (2019)

As curvas de isotermas foram analisadas através do ajuste aos modelos de Langmuir e Freundlich. Os resultados são apresentados na Tabela 4. Para o modelo de Langmuir, os valores

de ARE obtidos foram inferiores a 3,4%, e R^2 foram maiores que 0,99. Além disso, os valores de AIC, em geral, foram negativos. No modelo de Freundlich, esses indicadores estatísticos (ARE , R^2 e CIA) foram piores.

Tabela 4 – Parâmetros de equilíbrio para a adsorção de VR em PM-APTES.

Modelo	T (K)			
	298	308	318	328
Langmuir				
q_m (mg g ⁻¹)	12,40	12,89	13,46	15,65
K_L (L mg ⁻¹)	1,05	9,87	34,52	61,17
$2R^2$	0,9940	0,9954	0,9925	0,9973
EMR (%)	2,33	1,76	2,26	3,38
CIA	-4,54	-5,34	-1,86	3,67
Freundlich				
K_F (mg g ⁻¹) (mg g ⁻¹) ^{-1/n_F}	7,90	9,22	10,07	10,93
$1/n_F$	0,0922	0,0724	0,0662	0,0698
R^2	0,9869	0,9885	0,9891	0,9996
CIA	0,15	0,13	0,45	-7,37

Fonte: A autora (2019)

Pôde-se concluir que o modelo de Langmuir apresentou melhor ajuste às curvas de isotermas obtidas. O parâmetro K_L apresentou maior ordem de magnitude, indicando forte afinidade entre corante e adsorvente. Essa afinidade aumentou com a temperatura, pois valores mais altos de K_L foram encontrados a 328 K. Como consequência dos valores altos do parâmetro K_L , o fator de separação ($R_L=1/(1+K_LC_0)$) está na faixa de 10^{-5} a 10^{-3} , confirmando que as isotermas são favoráveis. O parâmetro q_m também aumentou com o aumento na temperatura, mostrando que a capacidade de adsorção é favorecida em temperaturas mais altas.

A capacidade máxima de adsorção de VR para PM-APTES foi de 15,65 mg g⁻¹. Laowansiri (2011) avaliou taboa, alface d'água e carvão ativado como adsorventes na remoção de VR. As capacidades de adsorção encontradas foram 1,63, 3,56 e 8,52 mg g⁻¹, respectivamente. O potencial do lodo de resíduos de hidróxidos metálico na adsorção de VR foi verificado por Netpradit e Thiravetyan (2003), os quais encontraram a capacidade de adsorção de 62 mg g⁻¹. Considerando que o precursor PM é um material residual de baixo custo, e que o procedimento de funcionalização é relativamente simples, a capacidade de adsorção e

porcentagem de remoção encontrados neste trabalho sugerem que PM-APTES podem ser uma opção para remover VR de meios aquosos.

5.5 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

Os resultados relativos à termodinâmica de adsorção estão apresentados na Tabela 5. Os valores para constante termodinâmica (K) aumentaram com o aumento da temperatura, confirmando o perfil da isoterma. Todos os valores de ΔG^0 são negativos, sendo mais negativos em temperaturas mais altas. Baseando-se nesses resultados, pode-se afirmar que adsorção de VR em PM-APTES é um processo espontâneo, mais favorável a 328 K. Os valores de ΔS^0 e ΔH^0 foram estimados a partir do gráfico $\ln K$ vs $1/T$. O valor de R^2 para o gráfico foi de 0,9423. O valor de ΔS^0 obtido foi positivo, indicando rearranjos na superfície do adsorvente durante a adsorção.

Pode-se confirmar a natureza endotérmica do processo de adsorção devido ao valor positivo obtido para ΔH^0 . Tal característica pode ser explicada devido à solvatação do corante VR em meio aquoso, no qual as moléculas de água interagem com o mesmo. A entalpia positiva, portanto, reflete que a energia liberada na formação da ligação entre o VR e a superfície do adsorvente é numericamente menor que a energia consumida para romper a camada de solvatação do corante. Além disso, a grande magnitude de ΔH^0 é coerente com o mecanismo de quimiossorção (LIMA et al., 2019). A adsorção de VR em PM-APTES foi entropicamente controlada, pois o termo $T\Delta S^0$ contribuiu mais em comparação a ΔH^0 para os valores negativos de ΔG^0 .

Tabela 5 – Parâmetros termodinâmicos para a adsorção de VR em PM-APTES.

$T(K)$	$K (-)$	$\Delta G^0 (kJ mol^{-1})$	$\Delta H^0 (kJ mol^{-1})$	$\Delta S^0 (kJ K^{-1} mol^{-1})$
298	$1,86 \times 10^3$	-18,66		
308	$1,75 \times 10^4$	-25,03		
318	$6,12 \times 10^4$	-29,15	110,17	0,43
328	$1,09 \times 10^5$	-31,63		

Fonte: A autora (2019).

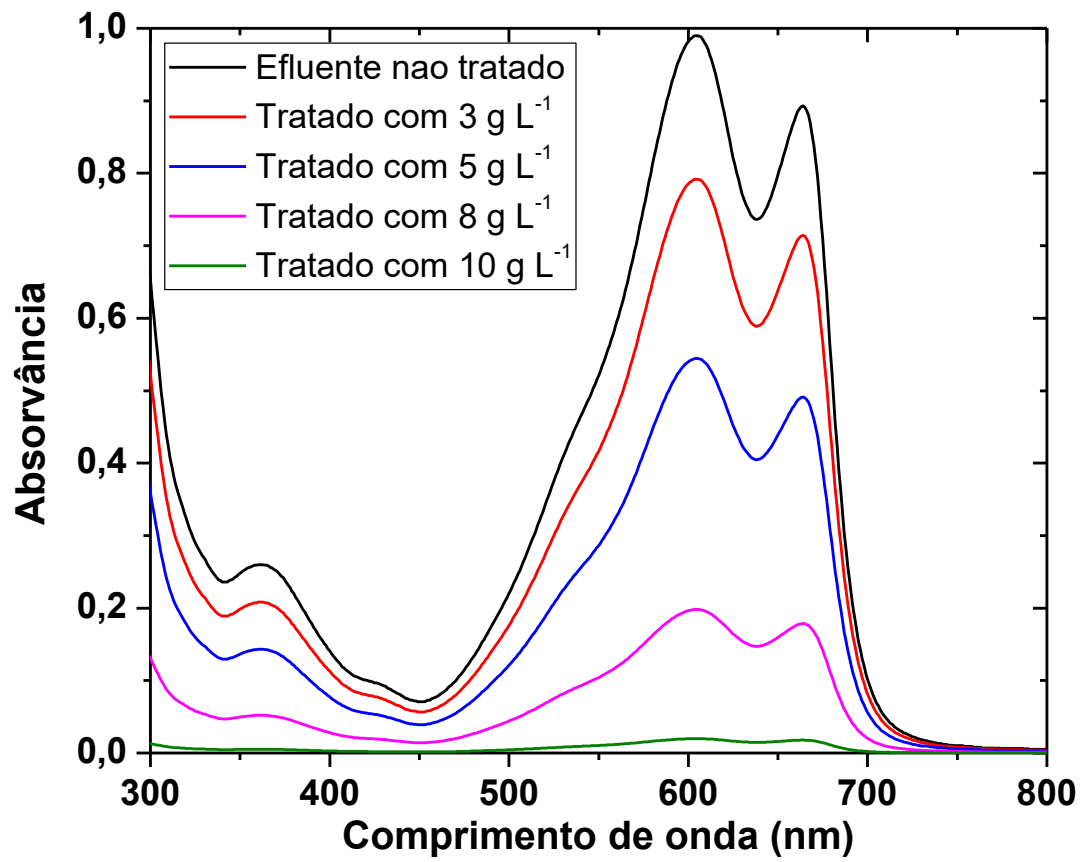
5.6 ENSAIO DE DESSORÇÃO

Com o intuito de proporcionar a dessorção de VR do adsorvente PM-APTES, foram testados como eluentes NaOH, NaCl, KOH, etanol e hexano. Esse procedimento foi executado para verificar a possibilidade de regeneração e reuso do adsorvente. Os resultados mostraram que as porcentagens de dessorção foram inferiores a 12% independente do eluente usado. Os valores baixos de porcentagem de dessorção corroboram que há grande afinidade entre VR e PM-APTES. Pode-se concluir que fortes ligações foram formadas entre VR e PM-APTES, não podendo ser rompidas pelos eluentes testados. Esse comportamento também está de acordo com o alto valor de ΔH^0 . Em suma, a regeneração e reuso não são viáveis para o adsorvente desenvolvido, mas os resultados obtidos no ensaio de dessorção corroboram o mecanismo de quimiossorção.

5.7 TRATAMENTO DE EFLUENTES DE CORANTES

Foi avaliada a eficiência do adsorvente PM-APTES para o tratamento de um efluente simulado contendo VR, Verde Malaquita, Violeta Cristal, NaCl e NHCO_3 . Esse efluente foi tratado com diferentes dosagens de PM-APTES, variando entre 3 e 10 g L⁻¹. A Figura 17 mostra o espectro visível do efluente tratado e não tratado. Pôde-se verificar que o espectro do efluente não tratado foi continuamente amortizado com o aumento na dosagem de PM-APTES. As eficiências de remoção de corante (E) foram obtidas das áreas abaixo do espectro. Os valores de E foram 20,3, 44,8, 81,2 e 98,2%, em dosagens de PM-APTES de 3, 5, 8 e 10 g L⁻¹, respectivamente. O uso de 3 g L⁻¹ (melhor dosagem encontrada para a solução contendo apenas VR, Figura 14(b)) não foi suficiente para tratar o efluente eficientemente. Tal resultado está relacionado à presença de outros corantes e sais que impediram a adsorção. Dosagens de APTES-PM superiores a 8 g L⁻¹ foram eficientes, porém a eficiência máxima (98,2%) foi atingida utilizando-se 10 g L⁻¹ de PM-APTES. Dessa forma, é possível concluir que PM-APTES é um adsorvente eficiente no tratamento de efluentes de corantes.

Figura 17 – Espectro visível do efluente de corantes em diferentes dosagens de PM-APTES.



Fonte: A autora (2019)

6 CONCLUSÃO

A palha de milho (PM), um resíduo abundante e de baixo custo, foi funcionalizada com 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) com o intuito de sintetizar um adsorvente eficiente (PM-APTES) para retenção de vermelho reativo 141 (VR) de efluentes. As técnicas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF), difração de raio-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raio-X por dispersão de energia (EDE), ponto de carga zero (pH_{pzc}) e isothermas de adsorção de N_2 (BET) foram aplicadas para investigar as mudanças ocorridas na superfície da palha de milho (PM). Entre as técnicas analíticas aplicadas para caracterização, os resultados de IV-TF, EDE, pH_{pzc} e BET para PM e PM-APTES foram os mais significativos para demonstrar que APTES foi capaz de se ligar principalmente em grupamento $-\text{OH}$ presentes em PM. A principal consequência dessa funcionalização foi a mudança no ponto de carga zero do material, indo de 2,29 (PM) a 7,64 (PM-APTES), o que foi atribuído à inserção de grupos amino na superfície do material. Essa mudança favoreceu a adsorção de espécies aniônicas, tais como o corante VR.

A respeito do processo de adsorção, o corante VR foi facilmente removido da solução aquosa em pH 3 utilizando PM-APTES. A porcentagem de remoção de VR ($R\%$) utilizando PM não variou significativamente em valores de pH entre 3 e 10, enquanto a de PM-APTES aumentou drasticamente em pHs abaixo de 5. Os valores de $R\%$ também aumentaram a medida que a dosagem de PM-APTES foi aumentada (variando de 1 a 5 g L^{-1}), ao passo que a capacidade de adsorção diminuiu. Os perfis cinéticos e de equilíbrio foram bem representados pelos modelos de pseudo-segunda ordem e Langmuir, respectivamente. O equilíbrio de adsorção foi alcançado dentro de 4 h, com capacidade máxima de adsorção de 15,65 mg g^{-1} . O mecanismo de quimiossorção entre PM-APTES e VR foi sugerido com base nos valores altos de ΔH^0 (110,17 kJ mol^{-1}) e nos resultados insatisfatórios para os testes de dessorção. O adsorvente PM-APTES foi eficiente no tratamento de efluentes de corantes contendo uma mistura de corantes e sais, descolorindo mais de 98% da solução na dosagem de 10 g L^{-1} de adsorvente.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABEL, A. The history of dyes and pigments: from natural dyes to high performance pigments. In: BEST, J. **Colour design: theories and applications**. 2 Ed. Oxford: Woodhead Publishing, 2012, p. 557-587.
- ABRAHART, E. N. **Dyes and Their Intermediates**. 2. ed. Londres: Edward Arnold, 1977.
- ALVES DA LIMA, R. O.; BAZO, A. P.; SALVADORI, D. M. F.; RECH, C. M.; OLIVEIRA, D. P.; UMBUZEIRO, G. A. Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source. **Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, v. 626, n. 1-2, p. 53-60, 2007.
- AMALRAJ, A.; PIUS, A. Photodegradation of Reactive Red 141 and Reactive Yellow 105 dyes using prepared TiO₂ nanoparticles. **Materials Science Forum**, v. 807, p. 65-79, 2015.
- ANNADURAI, G.; JUANG, R.; LEE, D. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 92, p. 263-274, 2002.
- ARTIOLI, Y. Adsorption. **Ecological Processes**, v. 60, p. 60-65, 2008.
- ASOUHIDOU, D. D.; TRIANTAFYLLIDIS, K. S.; LAZARIDIS, N. K.; MATIS, K. A. Adsorption of Remazol Red 3BS from aqueous solutions using APTES- and cyclodextrin-modified HMS-type mesoporous silicas. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 346, p. 83-90, 2009.
- BENKHAYA, S.; HARFI, S. E.; HARFI, A. E. Classifications , properties and applications of textile dyes : A review. **Applied Journal of Environmental Engineering Science**, v. 3, p. 311-320, 2018.
- BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; REYNEL-AVILA, H. E. **Adsorption Processes for Water Treatment and Purification**. 1. Ed., Springer International Publishing, 2017.
- BRETANHA, M. S.; DOTTO, G. L.; VAGHETTI, J. C. P.; DIAS, S. L. P.; LIMA, E. C.; PAVAN, F. A. Giombo persimmon seed (GPS) an alternative adsorbent for the removal Toluidine Blue dye from aqueous solutions. **Desalination and Water Treatment**. v. 3994, p. 1-12, 2016.
- CHANG, M.; JUANG, R.. Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 278, p. 18-25, 2004.
- CHEN, S.; YUE, Q.; GAO, B.; LI, Q.; XU, X.; FU, K. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: A fixed-bed column study. **Bioresource Technology**, v. 113, p. 114-120, 2012.

CHEN, S.; ZHU, Y.; HAN, Z.; FENG, G.; JIA, Y.; FU, K.; YUE, Q. Adsorption of hexavalent chromium on modified corn stalk using different cross-linking agents. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 274, 2017.

CHEN, X.; LIN, L.; ZIHAN, L.; SHEN, J.; NI, Q.; YAO, J. Facile preparation of a cellulose-based bioadsorbent modified by hPEI in heterogeneous system for high-efficiency removal of multiple types of dyes. **Reactive and Functional Polymers**. v. 125, p. 77-83, 2018.

CHIOU, C. T. **Partition and Adsorption of Organic Contaminants in Environmental Systems**. 1. Ed., Estados Unidos: John Wiley & Sons, Inc., 2003.

CIOLACU, D.; CIOLACU, F.; POPA, V. I. Amorphous Cellulose – Structure and Characterization. **Cellulose Chemistry and Technology**. v. 45, n. 1–2, p. 13–21, 2011.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Biosource Technology**. v. 97, p. 1061-1085, 2006.

DA SILVA, F. H.; DA CUNHA, P. C. R.; ALMEIDA, A. C. S.; ARAÚJO, L. S.; JAKELAITIS, A.; SA SILVEIRA, M. Production components of corn as function of seed distribution along the planting row. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v. 19, n. 12, p. 1172–1177, 2015.

DEMIRBAS, Ayhan. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, p. 220–229, 2008.

DOTTO, G. L., SHARMA, S. K.; PINTO, L. A. Biosorption of Organic Dyes: Research Opportunities and Challenges. In: SHARMA, S. K. **Green Chemistry for Dyes Removal from Wastewater: Research Trends and Applications**. 1. Ed. Estados Unidos: Scrivener Publishing LLC, 2015, p. 1-37.

DOTTO, G. L.; SALAU, N. P. G.; PICCIN, J.S.; CADAVAL, T. R. S.; PINTO, L. A. A.; (2017) Adsorption Kinetics in Liquid Phase: Modeling for Discontinuous and Continuous Systems. In: BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; REYNEL-AVILA, H. E. **Adsorption processes for water treatment and purification**. 1. Ed., Springer International Publishing, 2017, p. 53–76.

ESCUADERO, L. B.; QUINTAS, P. Y.; WUILLOUD, R. G.; DOTTO, G. L. Recent advances on elemental biosorption. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, n. 1, p. 409–427, 2019.

FIGUEIREDO, J. A.; ISMAEL, M. I.; ANJO, C. M.; DUARTE, A. P. Cellulose and Derivatives from Wood and Fibers as Renewable Sources of Raw-Materials. In: RAUTER, A. P.; VOGEL, P.; QUENEAU, Y. **Carbohydrates in Sustainable Development I**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. p. 117–128.

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

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 57, p. 385–470, 1906.

GAUTAM, R. K.; MUDHOO, A.; LOFRANO, G.; CHATTOPADHYAYA, M.. Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 2, n. 1, p. 239–259, 2014.

GARG, V. K.; AMITA, M.; KUMAR, R.; GUPTA, R. Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust : a timber industry waste. **Dyes and Pigments**, v. 63, p. 243-250, 2004.

GEORGIN, J.; MARQUES, B. S.; SALLA, J. S.; FOLETTO, E. L.; ALLASIA, D.; DOTTO, G. L. Removal of Procion Red dye from colored effluents using H₂SO₄/HNO₃⁻ treated avocado shells (*Persea americana*) as adsorbent. **Environmental Science and Pollution Research**, v.25, p. 6429–6442, 2018.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in Adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface area of solids. **Journal of the Chemical Society**. v. 846, p 3973-3993, 1960.

GONG, R.; DING, Y.; LI, M.; YANG, C.; LIU, H.; SUN, Y. Utilization of powdered peanut hull as biosorbent for removal of anionic dyes from aqueous solution. **Dyes and Pigments**, v. 64, p. 187–192, 2005a.

GONG, R. LI, M.; YANG, C.; SUN, Y.; CHEN, J. Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull. **Journal of Hazardous Materials**, v. 121, p. 247–250, 2005b.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71–78, 2000.

GUPTA, S. S.; BHATTACHARYYA, K. G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials : A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 162, n. 1–2, p. 39–58, 2011.

HAMEED, B. H.; AHMAD, A. A.; AZIZ, N. Isotherms , kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash. **Chemical Engineering Journal**, v. 133, p. 195–203, 2007.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 76, n. 2, p. 183–191, 1998.

HOWARTER, J. A.; YOUNGBLOOD, J. P. Optimization of Silica Silanization by 3-Aminopropyltriethoxysilane. **Langmuir** v. 22, n. 26, p. 11142–11147, 2006.

IARC WORKING GROUP ON THE EVALUATION OF CARCINOGENIC RISKS TO HUMANS. **Some aromatic amines, organic dyes, and related exposures**. Lyon, 2008.

JABLI, M.; GAMHA, E.; SEBEIA, N.; HAMD AOUI, M. Almond shell waste (*Prunus dulcis*): Functionalization with [dimethy-diallyl-ammonium-chloride-diallylamin-co-polymer] and

chitosan polymer and its investigation in dye adsorption. **Journal of Molecular Liquids**, v. 240, p. 35–44, 2017.

KOCHI, J. K. Charge-transfer excitation of molecular complexes in organic and organometallic chemistry. **Pure and Applied Chemistry**, v. 63, n. 2, p. 255–264, 1991.

LAOWANSIRI, S. Kinetic and Efficiency of Reactive Dye Sorption by Plant Biomass. **Research Journal of Applied Sciences**. V. 6, n.1, p. 15-19, 2011.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kung. Svenska Vetenskap**. v. 24, p. 1–39, 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.

LEITE, A. J. B.; LIMA, E. C.; DOS REIS, G. S.; THUE, P. S.; SAUCIER, C.; RODEMBUSCH, F. S.; DIAS, S. L. P.; UMPIERRES, C. S.; DOTTO, G. L. Hybrid adsorbents of tannin and APTES (3-aminopropyltriethoxysilane) and their application for the highly efficient removal of acid red 1 dye from aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 5, p. 4307–4318, 2017.

LIMA, D. R.; KLEIN, L.; DOTTO, G. L.. Application of ultrasound modified corn straw as adsorbent for malachite green removal from synthetic and real effluents. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24 p. 21484–21495, 2017.

LIMA, E. C.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; MORENO-PIRAJÁN, J. C.; ANASTOPOULOS, I. A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **Journal of Molecular Liquids**, v. 273, p. 425–434, 2019.

LIU, Y.; LI, B.; YOU, C.; WADA, T.; INOUE, Y. Molecular Recognition Studies on Supramolecular Systems. 32.¹ Molecular Recognition of Dyes by Organoselenium-Bridged Bis (-cyclodextrin). **Journal of Organic Chemistry**, v. 66, n. 18, p. 225–232, 2001.

LYUBCHIK, S.; LYUBCHIK, A.; LYGINA, O.; LYUBCHIK, S.; FONSECA, I. Comparison of the thermodynamic parameters estimation for the adsorption process on the metals from liquid phase on activated carbons. In: PIRAJÁN, J. C. M. **Thermodynamics – Interactions studies: solids, liquids and gases**. 1 Ed. Londres: Intech, 2011, p. 95-122.

MOHEBALI, S.; BASTANI, D.; SHAYESTEH, H. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of a low-cost biosorbent for the removal of Congo red dye: Acid and CTAB-acid modified celery (*Apium graveolens*). **Journal of Molecular Structure**, v. 1176, p. 181–193, 2019.

MOURTZINIS, S.; CANTRELL, K. B.; ARRIAGA, F. J.; BALKCOM, K. S.; NOVAK, J. M.; FREDERICK, J. R.; KARLEN, D. L. Carbohydrate and nutrient composition of corn stover from three southeastern USA locations. **Biomass and Bioenergy**, v. 85, p. 153–158, 2016.

NETPRADIT, S.; THIRAVETYAN, P.; TOWPRAYOON, S. Application of 'waste' metal hydroxide sludge for adsorption of azo reactive dyes. **Water Research**. v. 37, p. 763–772, 2003.

NIGAM, P. BANAT, I. M. SINGH, D.; MARCHANT, R. Microbial Process for the Decolorization of Textile Effluent Containing Azo, Diazo and Reactive Dyes. **Process Biochemistry**, v. 31, n. 5, p. 435-442, 1996.

NOROOZI, B.; SORIAL, G. A. Applicable models for multi-component adsorption of dyes : A review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, n. 3, p. 419–429, 2013.

O'NEILL, C.; HAWKES, F. R.; HAWKES, D. L.; LOURENÇO, N. D.; PINHEIRO, H. M.; DELÉE, W. Colour in textile effluents – sources , measurement , discharge consents and simulation : a review. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology** v. 74, p. 1009–1018, 1999.

ÖNAL, Y.; AKMIL-BASAR, C.; EREN, D.; SARICI-ÖZDEMİR, Ç.; DEPCI, T. Adsorption kinetics of malachite green onto activated carbon prepared from Tunçbilek lignite. **Journal of Hazardous Materials**. v. 128, p. 150-157, 2006.

PICCIN J. S.; CADAVAL, T. R. S.; PINTO, L. A. A.; DOTTO, G. L. Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretations. In: BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; REYNEL-AVILA, H. E. **Adsorption processes for water treatment and purification**. 1. Ed., Springer International Publishing, 2017, p. 19-52.

PORDESIMO, L. O.; HAMES, B. R.; SOKHANSANJ, S.; EDENS, W. C. Variation in corn stover composition and energy content with crop maturity. **Biomass and Bioenergy**. v. 28, p. 366–374, 2005.

PROCTOR, A.; TORO-VAZQUEZ, J. F. The Freundlich Isotherm in Studying Adsorption in Oil Processing. In: LIST, G. R. **Bleaching and Purifying Fats and Oils: Theory to Practice**. 2. Ed: Academic Press and AOCS Press, 2009, p. 209-219.

QIU, H.; LV, L.; PAN, B.; ZHANG, Q.; ZHANG, W.; ZHANG, Q. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University-SCIENCE A**, v. 10, n. 5, p. 716–724, 2009.

QU, R.; SUN, C.; MA, F., ZHANG, Y.; JI, C.; ZU, Q.; WANG, C.; CHEN, H. Removal and recovery of Hg (II) from aqueous solution using chitosan-coated cotton fibers. **Journal of Hazardous Materials**. v. 167, p. 717–727, 2009.

RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1–3, p. 70–80, 2010.

RATNA, P. B. S. Pollution due to synthetic dyes toxicity & carcinogenicity studies and remediation. **International Journal of Environmental Sciences**, v. 3, n. 3, p. 940–955, 2012.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**. 1 ed. Estados Unidos: Wiley Interscience, 1984.

SALLEH, M. A. M.; MAHMOUD, D. K. KARIM, W. A. W. A.; IDRIS, A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**. v. 280, n. 1-3, p. 1-13, 2011.

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

SENTHILKUMAAR, S.; KALAAMANI, P.; SUBBURAAM, C. V. Liquid phase adsorption of Crystal violet onto activated carbons derived from male flowers of coconut tree. **Journal of Hazardous Materials**. v. 136, p. 800–808, 2006.

SINGH, N. B.; NAGPAL, G.; AGRAWAL, S.; RACHNA. Water purification by using Adsorbents: A Review. **Environmental Technology & Innovation**, v. 11, p. 187–240, 2018.

SLOKAR, Y. M.; MARECHAL, A. M. L. Methods of Decoloration of Textile Wastewaters. **Dyes and Pigments**, v. 37, n. 4, p. 335–356, 1998.

SUBEDI, K. D.; MA, B. L. Corn crop production: growth, fertilization and yield. In: DANFORTH, A. T. **Corn Crop Production Growth, Fertilization and Yield**. 1. Ed: Nova Science Pub., 2009, p. 1-85.

SUHAS; GUPTA, V. K.; CARROTT, P. J. M.; SINGH, R.; CHAUDHARY, M.; KUSHWAHA, S. Cellulose: a review as natural, modified and activated carbon adsorbent. **Bioresource Technology**. v. 216, p. 1066-1076, 2016.

VAGHETTI, J. C. P.; LIMA, E. C.; ROYER, B.; BRASIL, J. L.; DA CUNHA, B. M.; SIMON, N. M.; CARDOSO, N. F.; NOREÑA, C. P. Z. Application of Brazilian-pine fruit coat as a biosorbent to removal of Cr(VI) from aqueous solution-Kinetics and equilibrium study. **Biochemical Engineering Journal**, v. 42, n. 1, p. 67–76, 2008.

VANNI, G.; ESCUDERO, L. B.; DOTTO, G. L. Powdered grape seeds (PGS) as an alternative biosorbent to remove pharmaceutical dyes from aqueous solutions. **Water Science and Technology**, v. 76, n. 5 p. 1177–1187, 2017.

VENTURA-CAMARGO, B. C.; MARIN-MORALES, M. A. Azo Dyes: Characterization and Toxicity – A Review. **Textiles and Light Industrial Science and Technology**, v. 2, n. 2, p. 85–103, 2013.

VINITNANTHARAT, S.; CHARTTHE, W.; PINISAKUL, A. Toxicity of reactive red 141 and basic red 14 to algae and waterfleas. **Water Science and Technology**, v. 58, p. 1193-1198, 2008.

WILHELM, W. W.; JOHNSON, J. M. F.; KARLEN, D. L.; LIGHTLE, D. T. Corn Stover to Sustain Soil Organic Carbon Further Constrains Biomass Supply. **Agronomy Journal**. V. 99, p. 1665–1667, 2007.

WORCH, E. Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes and Modeling. 1. Ed. Alemanha: Walter de Gruyter GmbH & Co., 2012.

WU, F.; TSENG, R.; JUANG, R. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. **Water Research**. v. 35, n. 3, p. 613-618, 2001.

WU, L.; SUN, J.; WU, M. Modified cellulose membrane prepared from corn stalk for adsorption of methyl blue. **Cellulose**. v. 24, n. 12, p. 5625–5638, 2017.

XU, Z.; LIU, Q.; FINCH, J. A. Silanation and stability of 3-aminopropyl triethoxy silane on nanosized superparamagnetic particles: I. Direct silanation, v. 120, p. 269–278, 1997.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption : A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172–184, 2014.

YAMAN, C.; GÜNDÜZ, G. A parametric study on the decolorization and mineralization of C. I. Reactive Red 141 in water by heterogeneous Fenton-like oxidation over FeZSM-5 zeolite. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 13, n. 7, p. 1–12, 2015.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, p. 1781–1788, 2007.

APÊNDICE A – ARTIGO PUBLICADO

O artigo abaixo foi publicado na revista Environmental Science and Pollution Research (ISSN 0944-1344), de Qualis B1 na área de Química, sob o título “Functionalization of corn stover with 3-aminopropyltriethoxysilane to uptake Reactive Red 141 from aqueous solution” (DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06386-2>). O mesmo está apresentado conforme diagramação para publicação no periódico.



Functionalization of corn stover with 3-aminopropyltriethoxysilane to uptake Reactive Red 141 from aqueous solutions

Paola Mortari Carijo^{1,2} · Glaydson Simões dos Reis³ · Éder Cláudio Lima³ · Marcos L. S. Oliveira^{4,5} · Guilherme Luiz Dotto^{1,2}

Received: 23 May 2019 / Accepted: 30 August 2019
 © Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2019

Abstract

An alternative and low-cost adsorbent (CS–APTES) was developed by the functionalization corn stover (CS) with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) using a simple method. Several analytical techniques were used to prove the functionalization and then, CS–APTES was employed to adsorb Reactive Red 141 (RR141) dye from aqueous solutions. The functionalization with APTES caused an increase of 15 times in the adsorption capacity. The adsorption of RR141 on CS–APTES was favored at pH 3.0 using a dosage of 3.0 g L⁻¹. The adsorption equilibrium was reached within 4 h, being the process thermodynamically favorable, endothermic, and controlled by chemisorption. The maximum adsorption capacity was 15.65 mg g⁻¹. CS–APTES was efficient to treat a colored effluent containing various ions and molecules. The use of 10 g L⁻¹ of CS–APTES was sufficient to decolorize more than 98% of this effluent. It was concluded that CS–APTES can be easily prepared from CS, generating an efficient and low-cost adsorbent which, in turn, is able to treat colored effluents.

Keywords 3-aminopropyltriethoxysilane · Adsorption · Corn stover · Dyes · Functionalization · Low-cost adsorbent

Introduction

Wastewaters arising from the use of synthetic dyes in industrial processes are becoming a notorious environmental issue. Many dyes are constantly used in food, paper, and mainly in the textile industry coloring processes. Due to the inefficiency in the coloring procedure, often a large percentage of the dye does not bind and is sequentially lost to the waste stream (Ratna 2012). About 10 to 15% of the dye is lost in dyeing and therefore is released into the environment (Ventura and Marin

2013). This discharge heavily affects water bodies causing severe contamination issues, which is potentially harmful to the aquatic systems and ecosystem integrity. Azo dyes are reportedly mutagenic and carcinogenic. These compounds are derivatives of diazene functional groups (HN=NH), in which the hydrogen atoms are replaced by hydrocarbyl groups (Moss et al. 1995). These synthetic dyes have generally complex structures and their affordable cost and good fixative characteristics are particularly interesting for industrial purposes. For instance, the Reactive Red 141 dye (RR141) is

Responsible editor: Philippe Garrigues

✉ Guilherme Luiz Dotto
guilherme_dotto@yahoo.com.br

Paola Mortari Carijo
paolamortari@gmail.com

Glaydson Simões dos Reis
glaydson.simoos@ufrgs.br

Éder Cláudio Lima
profederlima@gmail.com

Marcos L. S. Oliveira
msilva@cuc.edu.co

¹ Chemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria, UFSM, Roraima Avenue, 1000, Santa Maria, RS 97105–900, Brazil

² Department of Chemistry, Federal University of Santa Maria, UFSM, Roraima Avenue, 1000, Santa Maria, RS 97105–900, Brazil

³ Institute of Chemistry, Federal University of Rio Grande do Sul, UFRGS, Av. Bento Gonçalves 9500, P.O. Box 15003, Porto Alegre, RS 91501–970, Brazil

⁴ Department of Civil and Environmental, Universidad De La Costa, Calle 58 #55–66, 080002 Barranquilla, Atlántico, Colombia

⁵ Faculdade Meridional IMED, 304–, Passo Fundo, RS 99070–220, Brazil

widely used, but has been reported as potentially toxic to algae and water fleas (Vinitnantharat et al. 2008).

Adsorption using agricultural wastes is an interesting alternative to remove dyes from aqueous media (Yagub et al. 2014). This practice couples the advantages of adsorption unit operation, like low cost, easy to operate, and efficient, with the intrinsic characteristics of agricultural wastes to uptake dyes (Dotto et al. 2017). The agricultural wastes are normally composed of cellulose, hemicellulose, and lignin (Vanni et al. 2017). Sometimes, these materials are of low cost, but have poor adsorption ability (Escudero et al. 2019). To improve the adsorbent potential of agro-wastes, some works focused on its functionalization. Jabli et al. (2017) reported the chemical modification of almond shell waste using polydimethyl-diallyl-ammonium-chloride-diallylamin and its application to adsorb Acid Blue 25 dye. Chen et al. (2018) developed a hyper-branched polyethylenimine cellulose-based biosorbent, which was able to remove various dyes from aqueous media. Mohebbali et al. (2019) prepared a cetyltrimethylammonium bromide-modified waste to remove Congo red dye from aqueous solutions. The choice of the agro-waste material and modifying agent depends on some factors, including availability and affinity with the dye to be removed (Escudero et al. 2019).

Corn stover includes stalks, leaves, and cobs that remain in the field after grain harvest. Although this agricultural waste may assist in replenishing soil organic carbon percentages, a lot of residue remains unused (Wilhelm et al. 2007). Thus, the exploitation of corn stover in adsorption studies is relevant since it avails an agricultural waste as a potential treatment of dye from wastewaters. Due to the presence of cellulose, hemicellulose, and lignin in its composition (Mourtzinis et al. 2016), corn stover may be considered a reliable adsorbent material since its surface contains functional groups such as alcohols and phenols, which can be adsorption sites for a

certain range of adsorbates, such as dyes (Lima et al. 2017). The highly polysaccharidic surface of corn agricultural waste also allows certain kinds of chemical modifications, which may be done in order to allow more efficient adsorption of specific adsorbates (Chen et al. 2012). Considering this structural versatility, 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) can be a suitable functionalization agent to be applied onto corn stover, aiming to add amino groups through new bonds between silicon and oxygen present in the surface of the adsorbent. These groups are added in order to provide new adsorption sites, granting a more effective interaction of the adsorbent with the adsorbate (Leite et al. 2017).

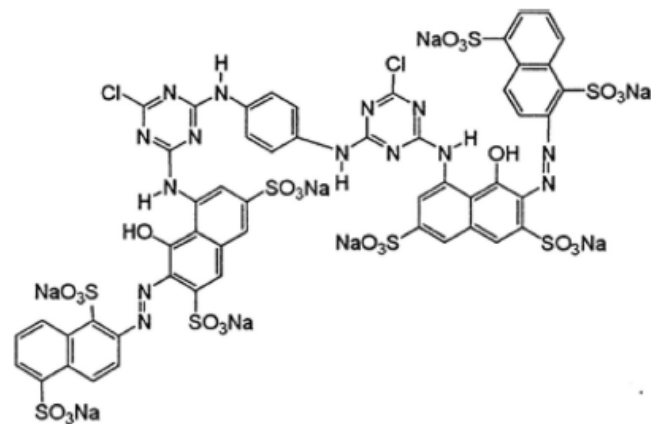
In this work, corn stover (CS), an available waste in Brazil, was functionalized with APTES by a simple method, in order to produce an efficient and alternative adsorbent (CS-APTES) able to remove RR141 dye from aqueous effluents. CS and CS-APTES were obtained and characterized by various analytical techniques. Then, CS and CS-APTES were tested as adsorbents to uptake RR 141 from solutions. The adsorption study was based on the analysis of kinetic, equilibrium, and thermodynamic aspects. Desorption and reuses were also investigated. The adsorbents were tested to treat a colored effluent containing several compounds.

Materials and methods

Materials and reagents

Reactive Red 141 (RR141), a double azo dye widely used in the textile sector, was used as target molecule. The chemical structure and main properties of RR141 are presented in Fig. 1. Ethanol, hydrochloric acid, and sodium hydroxide reagents were purchased from Merck (Rio de Janeiro, Brazil) and used with no further purification. Ammonium hydroxide (NH₄OH,

Fig. 1 Chemical structure of Reactive Red 141 (CAS number, 61931-52-0; chemical formula, C₂₂H₂₆O₂₆S₈Cl₂N₁₄Na₈; molecular weight, 1774.15 g mol⁻¹)



28–30% v/v) and 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES, 98%) were provided by Sigma-Aldrich (São Paulo, Brazil). Corn stover was obtained from a local farm (Santa Maria, Brazil).

Preparation and functionalization of corn stover

The untreated corn stover was primarily washed with deionized water several times, ground (100 mesh) and oven-dried at 333 K for 24 h. The dried material was soaked in a 1:10 ethanol/water mixture, which was heated up to 373 K in a laboratory hot plate for 20 min. The washed material was filtered and oven-dried at 333 K for 24 h. The material collected after this step is referred to as CS.

The functionalization of corn stover was based on the procedure of Leite et al. (2017). In detail, 5 g of dried corn stover was mixed in 50 mL of an ethanol–ammonia (100–250 μ L) solution and then 2.5 g of 3-aminopropyltriethoxysilane was added. This mixture was stirred at 300 rpm under reflux at 348 K for 24 h until the product was formed. The NH_4OH in this procedure acts as a basic catalyst in order to hydrolyze and rapidly polymerize APTES at pH 10–11. Afterwards, the product was dried at 343 K for 16 h in a muffle furnace. The product of this functionalization was named CS–APTES.

Characterization techniques

CS and CS–APTES materials were characterized using Fourier-transform infrared spectrometry (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), point of zero charge (pH_{pzc}), and N_2 adsorption isotherms (BET). The equipment used for these characterizations were a Shimadzu IR Prestige 21 infrared spectrometer, a Rigaku Miniflex 300 X-ray diffractometer, a Jeol 6060 electronic microscope, and a Micromeritics ASAP 2020 surface area analyzer. The analytical procedures can be found in previous works (Leite et al. 2017; Lima et al. 2017). Specifically, the point of zero charge (pH_{pzc}) was determined using the 11-point experiment (Vanni et al. 2017).

Reactive Red 141 adsorption on CS and CS–APTES

The adsorption experiments were realized in a Splabor SL–222 agitator using Erlenmeyer flasks with 25 mL of dye solutions, which were stirred at 125 rpm. The RR141 concentration was quantified using a Kasuani IL–226I–NM–BI VIS spectrophotometer at maximum absorbance wavelength ($\lambda = 544$ nm). Firstly, the pH effect on the RR 141 adsorption on CS and CS–APTES was evaluated. For this, solutions with initial RR141 concentration of 50 mg L^{-1} were prepared with initial pH values ranging from 3 to 10 (adjusted with NaOH and HCl). A total of 0.06 g of adsorbent was added in these solutions, which were stirred for 2 h at

298 K. Secondly, the CS–APTES dosage effect was investigated at pH 3, using the same procedure, but with adsorbent dosages from 1 to 5 g L^{-1} . Subsequently, kinetic curves were obtained using a pH of 3 and adsorbent dosage of 3 g L^{-1} . These curves were constructed for initial RR 141 concentrations of 25, 50, 100, 200, and 300 mg L^{-1} , and ranging the contact time from 0 to 240 min. Finally, isotherms were constructed at 298, 308, 318, and 328 K, using pH of 3 and adsorbent dosage of 3 g L^{-1} , in the concentration range from 0 to 300 mg L^{-1} . RR141 removal percentage (R , %), equilibrium adsorption capacity (q_e , mg g^{-1}), and adsorption capacity at any time (q_t , mg g^{-1}) were used as indicators of the CS–APTES potential.

Adsorption modeling: kinetics, isotherms, and thermodynamics

RR141 adsorption onto CS–APTES was analyzed from the kinetics, isotherms, and thermodynamics viewpoints (Dotto et al. 2017; Piccin et al. 2017; Bonilla-Petriciolet et al. 2019; Lima et al. 2019). Details are depicted in Table 1. The parameters of these equations were estimated using the MatLab 2017 software. For this purpose, the nonlinear regression method and the objective function minimum least squares were employed. The fitting accuracy was verified by determination coefficient (R^2), adjusted determination coefficient (R^2_{adj}), average relative error (ARE), and Akaike information criterion (AIC). These indicators and its respective details are also presented in Table 1.

Desorption tests

CS–APTES desorption was tested using NaOH (1 mol L^{-1}), NaCl (1 mol L^{-1}), KOH (1 mol L^{-1}), ethanol (92% v/v), and hexane (98.5% v/v) as eluents. A total of 0.06 g of CS–APTES loaded with RR141 (obtained in the adsorption at pH of 3 and 3 g L^{-1} of adsorbent) was inserted in 25 mL of eluent solution and this mixture was stirred at 125 rpm for 2 h. At the end of the experiments, RR141 concentration was quantified using a Kasuani IL–226I–NM–BI VIS spectrophotometer at 544 nm.

Application in colored effluents

The potential of CS–APTES to treat effluents containing not only RR141 was also evaluated. A simulated dyehouse effluent was prepared with the following composition (Georgin et al. 2018): 300 mg L^{-1} of RR141, 60 mg L^{-1} of malachite green, 60 mg L^{-1} of methylene blue, 60 mg L^{-1} of crystal violet, 100 mg L^{-1} of NaCl, and 100 mg L^{-1} of NaHCO_3 . Different CS–APTES dosages were added in 100 mL of this effluent, and the mixture was stirred for 2 h under ambient conditions. Visible spectra (300 to 800 nm) of untreated and

Table 1 Kinetic, isotherm, and thermodynamic equations

	Model	Equation	Parameters	Reference
Kinetic	Pseudo-first-order	$q_t = q_i(1 - \exp(-k_1 t))$ (1)	q_i, k_1	Dotto et al. (2017)
	Pseudo-second-order	$q_t = \frac{t}{(1/k_2 q_i^2) + (t/q_i)}$ (2)	q_2, k_2	
Equilibrium	Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n_F}$ (4)	K_F, n_F	Piccin et al. (2017)
	Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + (K_L C_e)}$ (5)	q_m, K_L	
Thermodynamic	$\Delta G^\circ = -RT \ln K$ (6)		$K, \Delta G^\circ, \Delta H^\circ, \Delta S^\circ$	Lima et al. (2019)
	$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ (7)			
	$K = \frac{K_0 M_e^{-\Delta H^\circ}}{\gamma}$ (8)			
Statistical indicators		$R^2 = \frac{(\sum (q_{exp} - \bar{q}_{exp}))^2 - \sum (q_{exp} - \bar{q}_{exp})^2}{\sum (q_{exp} - \bar{q}_{exp})^2}$ (9)		Bonilla-Petriciolet et al. (2019)
		$R_{adj}^2 = 1 - (1 - R^2) \cdot \left(\frac{n-1}{n-p}\right)$ (10)		
		$ARE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left \frac{q_{model} - q_{exp}}{q_{exp}} \right $ (11)		
		$AIC = n \ln \left(\frac{\sum (q_{model} - q_{exp})^2}{n} \right) + 2p + \frac{2p(p+1)}{n-p-1}$ (12)		

q_i, q_2 , theoretical adsorption capacities; k_1, k_2 , rate constants; q_m , maximum adsorption capacities; K_F, K_L, K_F , isotherm constants; $1/n_F$, exponent; T , temperature (K); R , universal gas constant ($8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); K , thermodynamic equilibrium constant; M_e , molecular weight of RR141 dye (mg mol^{-1}); γ^{RR141} , activity coefficient of RR141 dye in solution (dimensionless); γ , the unitary activity coefficient of MV (1 mol L^{-1}). It was assumed that the solution is sufficiently diluted in order to consider $\gamma^{MV} = 1$. $\Delta G^\circ, \Delta H^\circ$, and ΔS° = standard values of Gibbs free energy, enthalpy, and entropy, respectively

treated dye house effluents were acquired in a UV-Vis spectrophotometer (Shimadzu, UV-2600, Japan). The efficiency of the treatment ($E, \%$) was measured in terms of color removal percentage, which was estimated according to Lima et al. (2017).

Results and discussion

Characteristics of CS and CS-APTES

CS and CS-APTES were characterized using FT-IR, XRD, SEM, EDS, pH_{pzc} , and BET. FT-IR was performed to investigate functional groups in each material, as well as to point structural differences caused by the functionalization procedure. The spectra of CS and CS-APTES materials are shown in Fig. 2. The spectra of CS and CS-APTES show the presence of typical functional groups of cellulose, hemicellulose, and lignin, which are generally present in agricultural wastes such as corn stover. The structures of these compounds usually consist of ketone, alcohol, alkenes, esters, aromatics, and other oxygen-containing functional groups (Yang et al. 2007). The band seen at 3445 cm^{-1} in the CS spectra can be attributed to phenolic O-H bond stretching vibrations (Leite et al. 2017).

This band shifted to 3420 cm^{-1} in the CS-APTES spectrum, which may indicate that phenolic O-H bonds present in the CS structure are forming new bonds with functionalization of the material. The band seen at 2918 and 2920 cm^{-1} (for CS and CS-APTES, respectively) appears due to C-H stretching vibrations. The bands at 1730 and 1644 cm^{-1} for CS and 1720 and 1649 cm^{-1} for CS-APTES can be assigned to C=O and

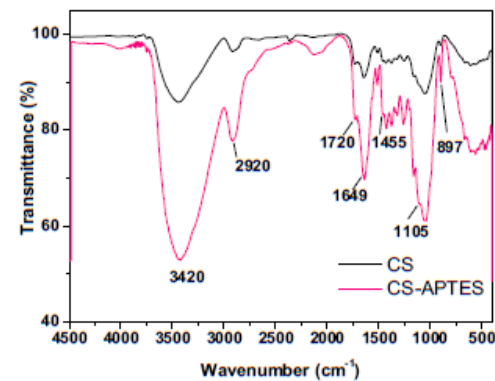


Fig. 2 FT-IR vibrational spectra of CS (black) and CS-APTES (red)

HO-C=O stretching vibrations (Lima et al. 2017). Bands regarding O-CH₃ groups can also be accounted at 1457 (CS) and 1455 cm⁻¹ (CS-APTES). The wavenumber in these signals did not vary significantly, which may indicate that acidic and methoxyl functional groups remained unchanged in the surface of the adsorbent after functionalization. A small band at 1105 cm⁻¹ appears in the CS-APTES spectrum, due to Si-O-C deforming vibrations (Xu et al. 1997). The presence of cellulose can be appointed in the bands seen at 898 and 897 cm⁻¹ for CS and CS-APTES spectra, respectively. This region is assigned to the C-O-C stretching of the β -(1 \rightarrow 4)-glycosidic linkages, which occur in cellulose (Wu et al. 2017). In summary, FT-IR revealed that APTES have reacted mainly in the phenolic O-H bonds present in the CS structure. The formation of the CS-APTES was confirmed by the presence of Si-O-C links at 1105 cm⁻¹.

XRD patterns of CS and CS-APTES are shown in Fig. 3. The patterns indicate that both materials have a semi-crystalline structure, with no relevant changes observed between the samples. The amorphous regions around 2 theta = 20° can be assigned to the lignin content. The crystalline peaks starting from 2 theta = 30° are characteristic of cellulose (Ciolacu et al. 2011). Similar to XRD, scanning electron microscopy images (Fig. 4) presented no significant modifications due to the functionalization and also due to the RR141 adsorption. All the SEM images ((a) CS, (b) CS-APTES, and (c) CS-APTES after RR141 adsorption) revealed that the materials presented a disorganized and fibrous structure with some randomized cavities and voids. These cavities and voids are typical of the corn stover structures, which are composed of fibers of lignin, cellulose, and hemicellulose (Lima et al. 2017).

Energy-dispersive X-ray spectroscopy of CS revealed that CS is formed by C and O. For CS-APTES, C, O, Si, and N were identified, demonstrating the functionalization. The EDS spectrum of CS-APTES after RR141 adsorption is presented in Fig. 5. This figure revealed intense energy peaks attributed

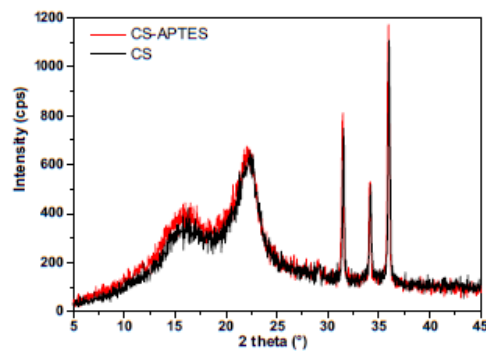


Fig. 3 XRD patterns of CS (black) and CS-APTES (red)

to carbon and oxygen energy transitions, as well as smaller peaks related to silicon, sulfur, and nitrogen. Carbon and oxygen are abundant in structures such as cellulose, hemicellulose, and lignin, of which corn stover is generally composed. Furthermore, silicon and nitrogen atoms appear due to the functionalization procedure, in which APTES molecules (containing centralized silicon atom and amino groups) were introduced to the adsorbent material. The presence of sulfur, on the other hand, is attributed to the adsorption of RR141, which contains SO₃ groups in its structure.

Point of zero charge (pH_{pzc}) obtained for CS and CS-APTES was 2.29 and 7.64, respectively. The CS surface becomes positively charged only at extremely low pH conditions (pH lower than 2.29), and, for this reason, CS is favorable to adsorb cationic dyes, as reported by Lima et al. (2017). On the other hand, the CS-APTES surface is positively charged in a wide range of pH (pH lower than 7.64), favoring also the adsorption of anionic species like RR141. This occurred because APTES contains NH₂, a weak basis that is easily protonable. Then, this is strong evidence that APTES was successfully inserted in the CS material, generating CS-APTES.

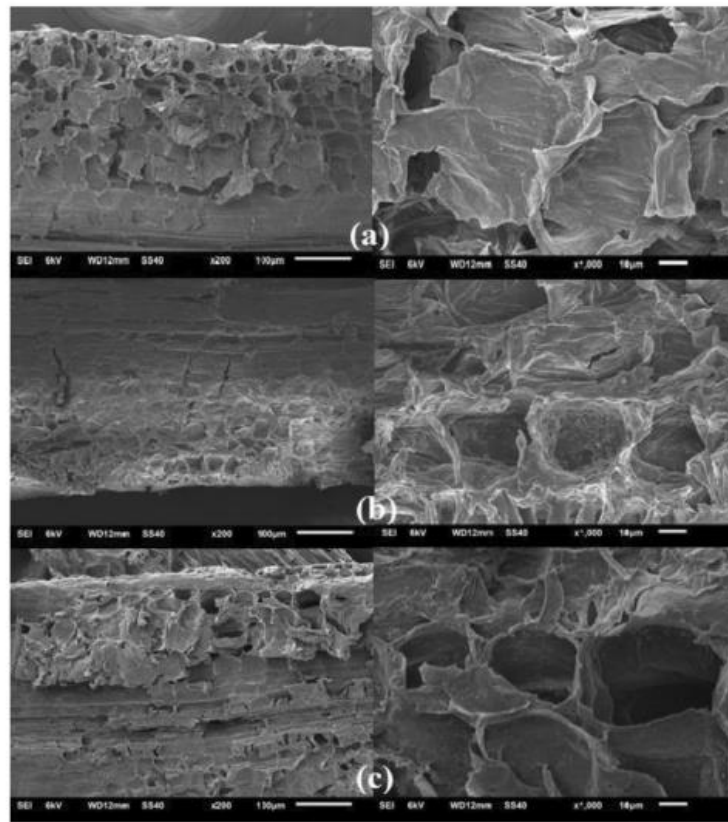
BET surface area, pore volume, and pore diameter of CS and CS-APTES are summarized in Table 2. It was found that the functionalization of CS to generate CS-APTES caused small decreases in surface area and pore volume. This variation is not ideal, since pore volume is an important parameter to be considered when designing new adsorbent materials. However, this decrease may have occurred due to the functionalization procedure, which was expected to insert aminopropyl groups in the surface of the adsorbent. A possible explanation is that APTES have occupied some pores of CS. On the contrary, the functionalization led to an increase in pore diameter. This can be explained by the possible insertion mechanism described above, in which APTES molecules may cause stretching in the pores to permeate it.

Considering all characterization data obtained, a functionalization reaction was proposed (Fig. 6). Although the reaction illustrates possible bonds between cellulose and APTES, similar -OH groups are also available for attachment in hemicellulose and lignin molecules and are also likely to form new bonds analogously with the silicon atoms in APTES. This functionalization provoked strong modifications in the surface chemistry of the CS material

pH and dosage effects on RR 141 adsorption

The pH influence was studied prior to the other factors, since it is the most important affecting factor in liquid phase adsorption. pH affects the surface charge of the adsorbent material and, also, the ionization degree of the adsorbate molecules. The pH effect on the RR141 adsorption by CS and CS-APTES is depicted in Fig. 7a. It is evident that independent

Fig. 4 SEM images of CS (a), CS-APTES (b), and CS-APTES (c) after RR141 adsorption



of the pH, CS-APTES presented better performance than CS. Under basic conditions (pH from 8 to 10), both materials presented poor adsorption, with removal percentages lower than 10%. This occurred because under these conditions, both materials are negatively charged (pH_{pzc} for CS and CS-APTES was 2.29 and 7.64, respectively), causing repulsion of the RR141 molecules, which are extremely anionic due to

the SO_3^- groups (Fig. 1). When the pH decreased from 6 to 3, the R values attained using CS were still lower than 10%. This can be explained by the lower pH_{pzc} of CS, i.e., CS surface continues negatively charged even at pH 3, being unfavorable to adsorb RR141. On the other hand, CS-APTES was efficient under acid conditions, attaining 70% of removal percentage. This is due to the insertion of APTES in the CS surface.

Fig. 5 EDS spectrum of CS-APTES after RR141 adsorption of RR141

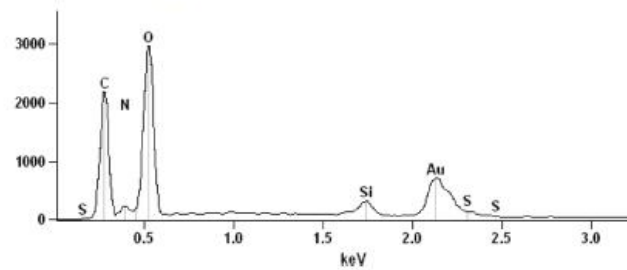


Table 2 Characteristics of CS and CS–APTES determined by BET and BJH methods

Material	Surface area (m ² g ⁻¹)	Pore volume (cm ³ g ⁻¹)	Pore diameter (nm)
CS	0.776	0.00348	32.91
CS–APTES	0.693	0.00189	36.91

APTES contains amino groups which are easily protonable. These groups have increased the pH_{pzc} to 7.64. As a consequence, the adsorbent surface was positively charged, favoring the interaction with the SO_3^- groups of RR141. Interesting results of RR141 adsorption at low pH values were found by Georgin et al. (2018) using acid-treated avocado wastes as adsorbent. At pH 3, CS–APTES presented R values around 15 times higher than CS, demonstrating the good effect of the functionalization procedure. The subsequent results are then presented only for CS–APTES at pH 3.

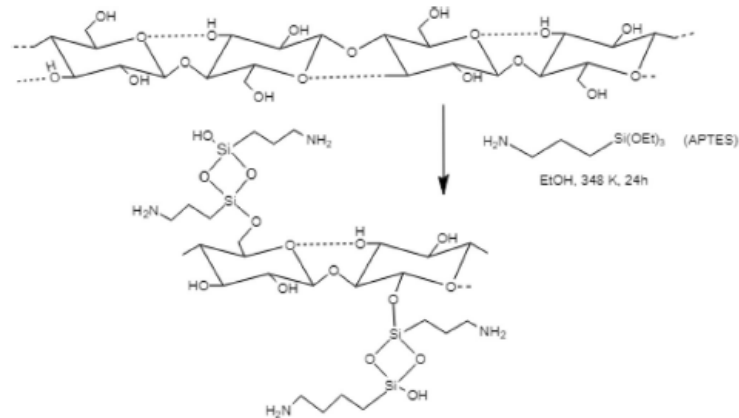
The CS–APTES dosage effect on the RR141 adsorption is presented in Fig. 7b. It can be noted that while the dye removal percentage (R) increases with the adsorbent dosage, the adsorption capacity (q) decreases. Maximum q value (16.34 mg g⁻¹) was obtained at an adsorbent dosage of 1 g L⁻¹. In contrast, dye removal percentage reached its lowest value (32.68%). The highest value of R (95.74%) was obtained at an adsorbent dosage of 5 g L⁻¹, where also q reached the lowest value of 9.57 mg g⁻¹. Higher values of dye removal percentage as adsorbent dosage increases are expected due to the increase in the number of adsorption sites. Oppositely, the adsorbent dosage increases lead to a decrease in adsorption capacity (q). This effect is related to the reduction of total surface area in higher adsorbent dosages, which may occur due to aggregation during adsorption process (Vaghetti et al. 2008). Adsorbent dosage of 3 g L⁻¹ was chosen for overall

adsorption studies since it presented satisfactory values of q and R .

Kinetic results

Figure 8 depicts the adsorption kinetic curves of the system RR141/CS–APTES under different initial dye concentrations. The curves were typical, presenting a progressive increase in adsorption capacity, until attaining a constant value. From 0 to 40 min, this increase in q_t values was most pronounced. This occurred because, initially, all adsorption sites are empty and the concentration gradient is high. So, the sites are occupied faster. From 40 to 200 min, the adsorption rate decreased. The two last experimental points of each curve ($t = 220$ and $t = 240$ min) presented no significant difference. So, it was assumed that the equilibrium was attained at around 240 min. This is a relatively short period and is suitable for biomass-derived materials, since this class of adsorbents has low values of porosity, and the adsorption is performed mainly on the external surface.

The reaction models of pseudo-first-order (PFO) and pseudo-second-order (PSO) were used to fit the kinetic data in Fig. 8. The fitting results are shown in Table 3. Both models presented good predictions for the experimental values of q (q_1 and q_2 near q_{exp}). However, it can be verified that, in the majority of the curves, the statistical parameters ARE , R^2 , and R^2_{adj} were better for PSO model. This shows that the entire curve is better represented by this model. In general, q_2 was physically consistent, since it increased with the initial dye concentration. Also, the initial adsorption rate values ($h_0 = k_2 q_2^2$) were higher at higher dye concentrations ($C_0 = 200$ mg L⁻¹ and $C_0 = 300$ mg L⁻¹). This confirms that, in the initial adsorption steps, the higher concentration gradient leads to a faster process. PSO model was then chosen to represent the RR141 adsorption on CS–APTES.

Fig. 6 Proposed functionalization mechanism based on cellulose molecules present in the com stover

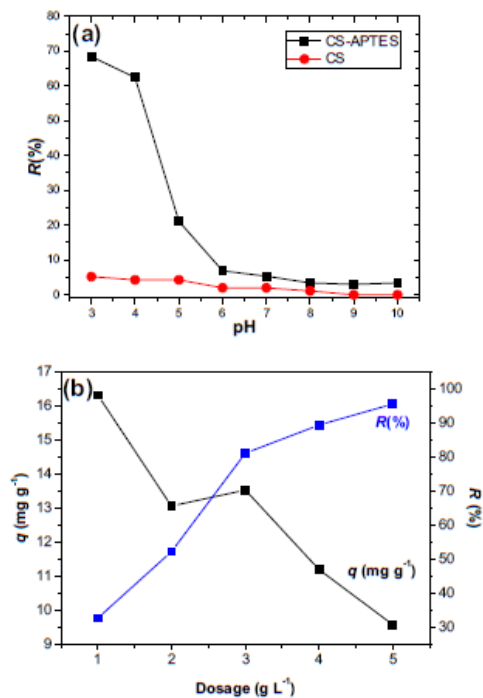


Fig. 7 Effects of pH (a) and adsorbent dosage (b) on the RR141 adsorption by CS-APTRES ($C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, 298 K, 2 h, 125 rpm)

Equilibrium isotherms

Figure 9 depicts the adsorption isotherm curves of the system RR141/CS-APTRES under different temperatures. The curves

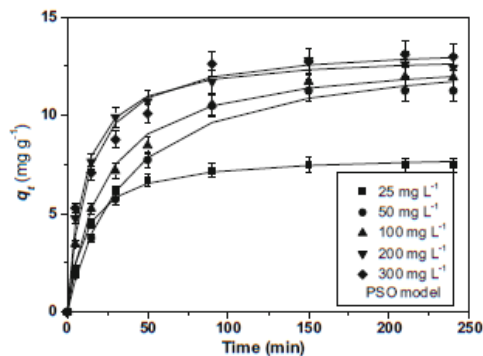


Fig. 8 Kinetic curves of RR141 adsorption by CS-APTRES at different initial dye concentrations (pH = 3, adsorbent dosage of 3 g L^{-1} , 298 K, 125 rpm)

Table 3 Kinetic parameters for the RR141 adsorption on CS-APTRES

Model	C_0 (mg L ⁻¹)				
	25	50	100	200	300
Pseudo-first-order					
q_1 (mg g ⁻¹)	7.34	11.39	11.61	12.10	12.53
k_1 (min ⁻¹)	0.0622	0.0247	0.0336	0.0681	0.0509
R^2	0.9959	0.9956	0.9672	0.9736	0.9367
R^2_{adj}	0.9953	0.9950	0.9626	0.9698	0.9276
ARE (%)	2.77	5.58	9.65	6.51	9.94
Pseudo-second-order					
q_2 (mg g ⁻¹)	8.01	13.46	13.07	13.13	13.61
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0.0111	0.0021	0.0035	0.0077	0.0059
h_0 (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0.70	0.38	0.60	1.33	1.09
R^2	0.9956	0.9908	0.9881	0.9965	0.9752
R^2_{adj}	0.9950	0.9895	0.9864	0.9959	0.9717
ARE (%)	3.04	4.85	5.28	2.25	6.37
q_{exp} (mg g ⁻¹)	7.65	11.71	11.96	12.61	12.93

were extremely favorable, with a strong inclination at lower equilibrium concentrations, demonstrating an efficient dye removal. This inclination indicates a strong affinity between RR141 and CS-APTRES. Typical plateau was verified, indicating that all adsorption sites were occupied by the RR141 molecules. Concerning the temperature effect, higher values of adsorption capacity were found at 328 K. This trend is normally attributed to the higher intensity of thermal collisions between dye molecules and adsorbent surface (Sellouli et al. 2016) and to possible swelling of the biomass structure (Escudero et al. 2019). These phenomena are most pronounced at higher temperatures.

The isotherm curves were analyzed by fitting the Langmuir and Freundlich models. These results are presented in Table 4. For the Langmuir model, ARE values were lower than 3.4%;

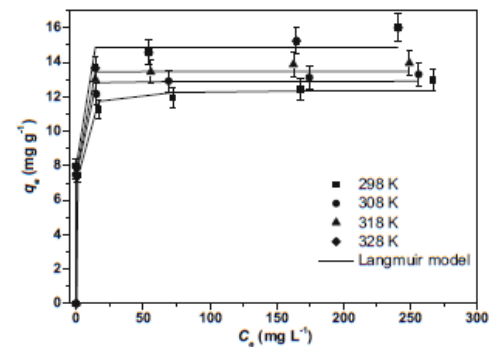


Fig. 9 Isotherm curves for of RR141 adsorption by CS-APTRES at different temperatures (pH = 3, adsorbent dosage of 3 g L^{-1} , 125 rpm)

R^2 and R^2_{adj} were higher than 0.99. Also, the AIC values were in general negative. In the case of the Freundlich model, these statistical indicators (ARE , R^2 , R^2_{adj} , and AIC) were worse. It can be concluded that the Langmuir model presented best fit with the isotherm curves. The K_L parameter presented a high order of magnitude, indicating a strong affinity between the dye and the adsorbent. This affinity was increased with the temperature, since higher K_L values were found at 328 K. The q_m parameter also increased with the temperature, showing that the adsorption capacity is favored at higher temperatures.

The maximum adsorption capacity of CS–APTES for RR141 was 15.65 mg g⁻¹. Sunantha (2011) evaluated cattail, water lettuce, and activated carbon as adsorbents to remove RR141. They found adsorption capacities of 1.63, 3.56, and 8.52 mg g⁻¹, respectively. The potential of waste metal hydroxide sludge to adsorb RR141 was verified by Netpradit and Thiravetyan (2003), which found an adsorption capacity of 62 mg g⁻¹. In addition, Table 5 shows the adsorption capacities for RR141 of other adsorbents used to remove this dye from aqueous solutions. Considering that the CS precursor is a low-cost residual material and that the functionalization procedure is not complicated, the adsorption capacity and removal percentage values found in this work suggest that CS–APTES can be an option to remove RR141 from aqueous media.

Adsorption thermodynamics

The adsorption thermodynamic results are presented in Table 6. The thermodynamic constant (K) values increased with the temperature, confirming the isotherm profile. All

Table 4 Equilibrium parameters for the RR141 adsorption on CS–APTES

Model	T (K)			
	298	308	318	328
Langmuir				
q_m (mg g ⁻¹)	12.40	12.89	13.46	15.65
K_L (L mg ⁻¹)	1.05	9.87	34.52	61.17
R^2	0.9940	0.9954	0.9925	0.9973
R^2_{adj}	0.9925	0.9942	0.9906	0.9966
ARE (%)	2.33	1.76	2.26	3.38
AIC	-4.54	-5.34	-1.86	3.67
Freundlich				
K_F (mg g ⁻¹) (mg g ⁻¹) ^{-1/n_F}	7.90	9.22	10.07	10.93
$1/n_F$	0.0922	0.0724	0.0662	0.0698
R^2	0.9869	0.9885	0.9891	0.9996
R^2_{adj}	0.9836	0.9856	0.9864	0.9995
ARE (%)	3.94	3.97	3.75	1.68
AIC	0.15	0.13	0.45	-7.37

Table 5 Adsorption capacities of different adsorbents used for RR141 removal from aqueous solutions

Adsorbent	q_{max} (mg g ⁻¹)	Reference
CS–APTES	15.65	This work
Cattail	1.63	Sunantha (2011)
Water lettuce	3.56	Sunantha (2011)
Activated carbon	8.52	Sunantha (2011)
Waste metal hydroxide sludge	62	Netpradit and Thiravetyan (2003)
Modified chitin	167	Dolphen et al. (2007)
Corn cob activated carbon	2.86	Nazifa et al. (2018)
Bentonite	30	Taher and Lesbani (2016)
Spent tea leaves	3.28	Herald et al. (2016)
<i>Spinelina</i> sp.	11.23	Mohadi et al. (2017)

the ΔG° values were negative and were more negative at higher temperatures. Based on these results, it can be stated that RR141 adsorption on CS–APTES was a spontaneous process and was more favorable at 328 K. ΔS° and ΔH° values were estimated from the plot of $\ln K$ versus $1/T$. The R^2 value of this plot was 0.9423. ΔS° was positive indicating rearrangements in the adsorbent surface during the adsorption. The endothermic nature of the adsorption process was confirmed by the positive ΔH° values. The high magnitude of ΔH° value is in agreement with chemisorption mechanism (Lima et al. 2019). RR141 adsorption on CS–APTES was an entropy-controlled process since the term $T\Delta S^\circ$ contributed more than ΔH° to find negative values ΔG° .

Desorption results

NaOH, NaCl, KOH, ethanol, and hexane were tested as eluents to desorb RR141 from CS–APTES. This procedure was performed to verify the possibility of regeneration and reuse of the adsorbent. The results demonstrated that the desorption percentage values were lower than 12% regardless of the eluent used. The low values of desorption percentage corroborate that RR141 and CS–APTES have a strong affinity. It can be concluded that strong bonds were formed between RR141 and CS–APTES. These strong bonds cannot be disrupted by the

Table 6 Thermodynamic parameters for the RR141 adsorption on CS–APTES

T(K)	K (-)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (kJ K ⁻¹ mol ⁻¹)
298	1.86×10^3	-18.66	110.17	0.43
308	1.75×10^4	-25.03		
318	6.12×10^4	-29.15		
328	1.09×10^5	-31.63		

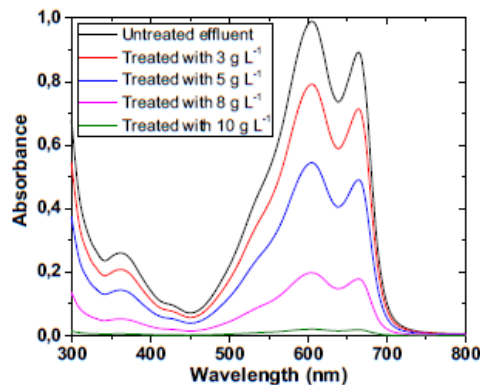


Fig. 10 Visible spectra of the colored effluent treated with different dosages of CS-APTES

tested eluents. This behavior is also in accordance with the high ΔH^θ value. In summary, regeneration and reuse are not possible for this adsorbent, but the evidence found in desorption study corroborates the chemisorption mechanism.

Efficiency in the treatment of colored effluents

The efficiency of CS-APTES to treat a simulated effluent containing RR141, malachite green, methylene blue, crystal violet, NaCl, and NaHCO_3 was evaluated. This effluent was treated with different CS-APTES dosages, ranging from 3 to 10 g L^{-1} . Figure 10 shows the visible spectra of the untreated and treated colored effluent. It was verified that the spectrum of the untreated effluent was continuously amortized with the increase in CS-APTES dosage. The color removal efficiencies (E) were obtained from the areas below the spectra. E values were 20.3, 44.8, 81.2, and 98.2%, using CS-APTES dosages of 3, 5, 8, and 10 g L^{-1} , respectively. The use of 3 g L^{-1} (best dosage found for the solution containing only RR141; Fig. 7b) was not sufficient to treat efficiently the effluent. This is due to the presence of other dyes and salts that hindered the adsorption. CS-APTES dosages higher than 8 g L^{-1} were efficient, but the maximum efficiency (98.2%) was attained using 10 g L^{-1} of CS-APTES. In this way, CS-APTES is an efficient adsorbent to treat colored effluents.

Conclusion

Com stover (CS), a low-cost and available waste, was functionalized with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) in order to generate an efficient adsorbent (CS-APTES) to uptake RR141 dye from effluents. The analytical techniques suggested that the APTES was bonded mainly in -OH groups

of CS. The main consequence of the functionalization was the change in the point of zero charge from 2.29 (CS) to 7.64 (CS-APTES), which was attributed to the insertion of amino groups in the material surface. This change favored the adsorption of anionic species like RR141.

Concerning the adsorption results, RR141 was easily removed from the solution at pH 3. The kinetic and equilibrium profiles were well represented by the pseudo-second-order and Langmuir models, respectively. The adsorption equilibrium was attained within 4 h with a maximum adsorption capacity of 15.65 mg g^{-1} . Chemisorption bonds between CS-APTES and RR141 were suggested on the basis of the high ΔH^θ values ($110.17 \text{ kJ mol}^{-1}$) and poor desorption results. CS-APTES was efficient to treat a colored effluent containing dyes and salts, decolorizing more than 98%.

References

- Bonilla-Petriciolet A, Mendoza-Castillo DI, Dotto GL, Duran-Valle JC (2019) Adsorption in water treatment. Reference module in chemistry, molecular sciences and chemical engineering. 1ed, 1. Elsevier, Amsterdam, pp 1–21
- Chen S, Yue Q, Gao B, Li Q, Xu X, Fu K (2012) Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified com stalk: a fixed-bed column study. *Bioresour Technol* 113:114–120
- Chen X, Liu L, Luo Z, Shen J, Ni Q, Yao J (2018) Facile preparation of a cellulose-based bioadsorbent modified by hPEI in heterogeneous system for high-efficiency removal of multiple types of dyes. *React Funct Polym* 125:77–83
- Ciolacu D, Ciolacu F, Popa VI (2011) Amorphous cellulose – structure and characterization. *Cellul Chem Technol* 45:13–21
- Dolphen R, Sakkayawong N, Thiravetyan P, Nakbanpote W (2007) Adsorption of Reactive Red 141 from wastewater onto modified chitin. *J Hazard Mater* 145:250–255
- Dotto GL, Salau NPG, Piccin JS, Cadaval TRS, Pinto LAA (2017) Adsorption kinetics in liquid phase: modeling for discontinuous and continuous systems. Chapter 3. In: Bonilla-Petriciolet A, Mendoza-Castillo DI, Reynel-Ávila E (eds) *Adsorption processes for water treatment and purification*. Springer International Publishing, Cham, pp 53–76
- Escudero LB, Quintas PY, Wuilloud RG, Dotto GL (2019) Recent advances on elemental biosorption. *Environ Chem Lett* 17:409–427
- Georgin J, Silva Marques B, Silveira Salla J, Foleto EL, Allasia D, Dotto GL (2018) Removal of Procion Red dye from colored effluents using $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ -treated avocado shells (*Persea americana*) as adsorbent. *Environ Sci Pollut Res* 25:6429–6442
- Heraldy H, Osa RR, Suryanti V (2016) Adsorption of Procion Red MX 8B using spent tea leaves as adsorbent. *AIP Conference Proceedings* 1710, 030025
- Jabli M, Gamha E, Sebeia N, Hamdaoui M (2017) Almond shell waste (*Prunus dulcis*): Functionalization with [dimethyl-diallyl-ammonium-chloride-diallylamin-co-polymer] and chitosan polymer and its investigation in dye adsorption. *J Mol Liq* 240:35–44
- Leite AJB, Lima EC, dos Reis GS, Thue PS, Saucier C, Rodembusch FS, Dias SLP, Umpierrez CS, Dotto GL (2017) Hybrid adsorbents of tannin and APTES (3-aminopropyltriethoxysilane) and their application for the highly efficient removal of acid red 1 dye from aqueous solutions. *J Environ Chem Eng* 5:4307–4318

- Lima DR, Klein L, Dotto GL (2017) Application of ultrasound modified corn straw as adsorbent for malachite green removal from synthetic and real effluents. *Environ Sci Pollut Res* 24:21484–21495
- Lima EC, Hosseini-Bandegharai A, Moreno-Piraján JC, Anastopoulos I (2019) A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoff equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *J Mol Liq* 273:425–434
- Mohadi R, Hanafiah Z, Hemansyah ZH (2017) Adsorption of Procion red and Congo red dyes using microalgae *Spirulina* sp. *Sci Technol Indonesia* 2:102–104
- Mohebbi S, Bastani D, Shayesteh H (2019) Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of a low-cost biosorbent for the removal of Congo red dye: acid and CTAB-acid modified celery (*Aptium graveolens*). *J Mol Struct* 176:181–193
- Moss GP, Smith PAS, Tavemier D (1995) Glossary of class names of organic compounds and reactivity intermediates based on structure (IUPAC Recommendations 1995). *Pure Appl Chem*. 67:1307–1375.
- Mourtzinis S, Cantrell KB, Arriaga FJ, Balkcom KS, Novak JM, Frederick JR, Karlen DL (2016) Carbohydrate and nutrient composition of corn stover from three southeast USA locations. *Biomass Bioenergy* 85:153–158
- Nazifa TH, Habba N, Salmiati AA, Hadibarata T (2018) Adsorption of Procion red MX-5B and crystal violet dyes from aqueous solution onto comcob activated carbon. *J Chin Chem Soc* 65:259–270
- Netpradit S, Thiravetyan P (2003) Application of waste metal hydroxide sludge for adsorption of azo reactive dyes. *Water Res* 37:763–772
- Piccin JS, Cadaval TRS, Pinto LAA, Dotto GL (2017) Adsorption isotherms in liquid phase: experimental, modeling, and interpretations. Chapter 2. In: Bonilla-Petriciolet A, Mendoza-Castillo DI, Reynel-Ávila E (eds) *Adsorption processes for water treatment and purification*. Springer International Publishing, Cham, pp 31–52
- Ratna PBS (2012) Pollution due to synthetic dyes toxicity and carcinogenicity studies and remediation. *Int J Environ Sci* 3:940–955
- Sellaoui L, Dotto GL, Gonçalves JO, Pinto LAA, Knani S, Lamine AB (2016) Equilibrium modeling of single and binary adsorption of Food Yellow 4 and Food Blue 2 on modified chitosan using a statistical physics theory: new microscopic interpretations. *J Mol Liq* 222:151–158
- Sunantha L (2011) Kinetic and efficiency of reactive dye sorption by plant biomass. *Res J Appl Sci* 6:15–19
- Taher T, Lesbani A (2016) Adsorption of Procion red dye on natural bentonite: a kinetic studies. *Indones J Environ* 1:1–14
- Vagheti JCP, Lima EC, Royer B, Brasil JL, da Cunha BM, Simon NM, Cardoso NF, Noreña CPZ (2008) Application of Brazilian-pine fruit coat as a biosorbent to removal of Cr(VI) from aqueous solution—kinetics and equilibrium study. *Biochem Eng J* 42:67–76
- Vanni G, Escudero LB, Dotto GL (2017) Powdered grape seeds (PGS) as an alternative biosorbent to remove pharmaceutical dyes from aqueous solutions. *Water Sci Technol* 76:1177–1187
- Ventura BDCC, Marin MAM (2013) Azo dyes: characterization and toxicity – a review. *Text Light Ind Sci Technol* 2:85–103
- Vinitnantharat S, Charthit W, Pinisakul A (2008) Toxicity of reactive red 141 and basic red 14 to algae and waterfleas. *Water Sci Technol* 58: 1193–1198
- Wilhelm WW, Johnson JM, Karlen DL, Lightle DT (2007) Corn stover to sustain soil organic carbon further constrains biomass supply. *Agron J* 99:1665–1667
- Wu L, Sun J, Wu M (2017) Modified cellulose membrane prepared from corn stalk for adsorption of methyl blue. *Cellulose* 24:5625–5638
- Xu Z, Liu Q, Finch JA (1997) Silanation and stability of 3-aminopropyl triethoxy silane on nanosized superparamagnetic particles: I. Direct silanation. *Appl Surf Sci* 120:269–278
- Yagub MT, Sen TK, Afroze S, Ang HM (2014) Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Adv Colloid Interf Sci* 209:172–184
- Yang H, Yan R, Chen H, Lee DH, Zheng C (2007) Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 86:1781–1788

Publisher's note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.