

Estudo da adsorção da lignina extraída do bagaço da cana-de-açúcar como proposta de adsorvente alternativo.

Solaliendres, M. O.; Tomitão, I. M. *

Study of the adsorption of lignin extracted from bagasse from sugarcane as an alternative adsorbent proposal.

Abstract – As industrial development proceeds, there is a considerable increase in environmental contamination, in which pollutants are released constantly in the water and in the air. These effluents should receive special treatment before disposal and the National Council for the Environment (CONAMA) is responsible for establishing standards for the release of effluents into water bodies. The adsorption is an effective method in which active carbon is frequently used for the treatment of effluents in general, due to its high versatility and ability to adsorb other elements. Some important advantages of this technique such as low waste generation, easy recovery of heavy metals and, in some cases, possibility of reuse of the adsorbent material, are responsible for their wide use. Thus, this paper presents the study of lignin extracted from bagasse from sugarcane as an adsorbent substance in acetic acid, compared to the use of activated carbon. The objective was to use the waste generated in the laboratory in a second generation ethanol production process, called lignin, as an alternative methodology for adsorption. Data processing was described by the mathematical model of Langmuir and characterization by spectroscopy technique in the infrared region. The results obtained from lignin were satisfactory and proved its efficiency as an alternative material for use in the experiments of the discipline of experimental physical chemistry.

Keywords: Langmuir; adsorption; lignin; residue.

Resumo – A medida que o desenvolvimento industrial avança, há um aumento considerável na contaminação do meio ambiente, na qual poluentes são lançados constantemente nas águas e no ar. Esses efluentes devem receber um tratamento específico antes de serem descartados e o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), por meio da Resolução Nº 20 de 1986, é responsável por estabelecer os padrões de lançamentos para os efluentes em corpos d'água. A adsorção é um método eficaz, no qual o carvão ativo é frequentemente utilizado para o tratamento de efluentes em geral, devido a sua versatilidade e alta

capacidade de adsorver outros elementos. Algumas vantagens importantes desta técnica, como baixa geração de resíduos, fácil recuperação dos metais pesados e, em alguns casos, possibilidade da reutilização do material adsorvente, são responsáveis pela sua grande utilização. Dentro deste contexto, este trabalho apresenta o estudo da lignina extraída do bagaço da cana-de-açúcar como substância adsorvente em ácido acético, comparado ao uso do carvão ativo. O objetivo foi utilizar o resíduo gerado no laboratório em um processo de produção de etanol de segunda geração, denominado lignina, como adsorvente alternativo. O tratamento dos dados foi descrito pelo modelo matemático de Langmuir e a lignina foi caracterizada pela técnica de espectroscopia na região do infravermelho. Os resultados obtidos com a lignina apresentaram valores superiores ao carvão ativo para a capacidade de adsorção na monocamada, sendo $0,9243 \text{ mg g}^{-1}$ e $0,8596 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente, o que comprovou o bom desempenho do resíduo como material alternativo.

Palavras-chave: Langmuir; adsorção; lignina; resíduo.

* Acadêmica do Curso de Química Industrial da Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, Unidade de Dourados - MS, Brasil. E-mail: isabelatomitao@gmail.com

Estudo da adsorção da lignina extraída do bagaço da cana-de-açúcar como proposta de adsorvente alternativo.

Marcelina O. Solaliendres,^a Isabela de M. Tomitão^b *

^{a,b} Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, Curso de Química Industrial, Unidade de Dourados – MS, Brasil.

* E-mail: isabelatomitao@gmail.com

1. Introdução

2. Materiais e Métodos

2.1 Análises espectroscópicas das ligninas na região do infravermelho

2.2 Análises titulométricas

2.2.1 Carvão ativo

2.2.2 Lignina

3. Resultados e Discussão

3.1 Análises espectroscópicas das ligninas na região do infravermelho

3.2 Isotherma de adsorção

4. Conclusões

1. Introdução

A adsorção é um processo espontâneo de transferência no qual as moléculas ou íons presentes em um fluido, líquido ou gás, podem acumular-se sobre uma superfície sólida. O material sobre o qual ocorre a adsorção recebe o nome de adsorvente e a substância adsorvida é o adsorbato ou adsorvato.¹

A escolha do adsorvente é um ponto determinante para se alcançar alta eficiência no processo. As propriedades adsorptivas de cada material dependem do tamanho e distribuição dos poros, além da superfície sólida. Os poros podem variar de tamanho e são classificados como microporos (diâmetro médio menor que 2 nm), mesoporos (2 nm a 50 nm) ou macroporos (50 nm a 7500 nm).^{2,3}

Em geral, todo material sólido tem alguma capacidade de adsorção. Entretanto, existem poucos sólidos que possuem propriedades adequadas para serem usados como adsorventes em processos industriais de separação ou no tratamento de efluentes.²

Dentre os vários tipos de materiais adsorventes frequentemente utilizados, o carvão ativo ou ativado é o mais popular e tem sido tradicionalmente usado na remoção de odor, cor e gosto, causados pela presença de traços de poluentes em misturas gasosas ou líquidas. Esta alta capacidade de adsorção e versatilidade no uso tem expandido sua aplicação para o tratamento de efluentes em geral.²

O interesse sobre o carvão ativado cresceu muito após a Primeira Guerra Mundial, na utilização contra gases tóxicos. É um material carbonáceo poroso, fabricado por processo de pirólise e ativação a partir dos mais diversos tipos de materiais orgânicos, como cascas de coco, madeiras de pinus e acácias, ossos de animais, cascas de noz, caroço de pêsego e e azeitona, resíduos agroindustriais, entre outros.³

Embora o uso do carvão ativo como adsorvente tenha destaque, outros materiais alternativos estão sendo utilizados para esse fim, tais como casca de banana e lignina.

O bagaço da cana-de-açúcar é constituído basicamente de celulose (40 a 60%), hemicelulose (20 a 40%) e lignina (10 a 25%). As concentrações desses materiais lignocelulósicos variam de acordo com o tipo de biomassa.⁴

A lignina é um polímero amorfo de natureza aromática, altamente irregular e com alto peso molecular. Sua estrutura (Figura 1) ainda não pode ser completamente determinada, o que se deve principalmente a grande diversidade entre os vegetais e até diferentes partes da mesma planta. Outro fator que pode interferir na sua constituição são as condições do meio, como o clima da região e o tipo de solo.^{5,6}

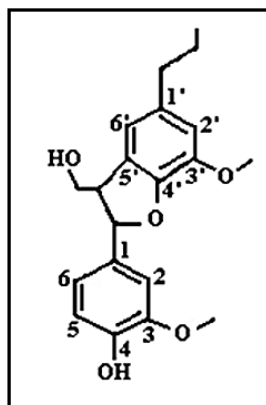


Figura 1 – Estrutura básica da lignina.

FONTE: (SALIBA et al, 2001)

A riqueza em sistemas aromáticos (anéis benzênicos) torna interessante o estudo da lignina, já que ela pode representar uma fonte alternativa não só de benzeno, atualmente obtido do petróleo.⁷

Alguns pesquisadores analisaram formas diferentes de empregar a lignina como material adsorvente. Silva e colaboradores realizaram um estudo de adsorção de herbicidas muito utilizados na agricultura em um polímero natural (lignina) e um polímero sintético (polianilina). As amostras passaram por um processo de remoção de extrativos utilizando-se n-hexano, álcool etílico e água. Depois de realizar os testes, concluíram que a água apresentou o melhor desempenho.⁸

Umpierres investigou o poder de adsorção da lignina modificada quimicamente com Alumínio (Al) e Manganês (Mn), para a remoção do corante Azul de Procion MX-R de soluções aquosas. A lignina com Al teve capacidade máxima de adsorção de 73,52 mg g⁻¹ e com Mn 55,16 mg g⁻¹. Na simulação com água residual contaminada, a lignina removeu cerca de 93,97% do corante quando modificada com alumínio e 75,91% com manganês.⁹

Schafhauser e coparticipantes analisaram a adsorção de Chumbo II (Pb⁺²) em lignina modificada obtida a partir do resíduo do milho. Foram feitos testes adsorptivos com diferentes tempos de contato entre a substância adsorvente e a solução de Pb⁺² na concentração de 10,0 mgL⁻¹. Os autores observaram que após 100 minutos, foram retidos 98,87% de Chumbo II da solução inicial.¹⁰

Após identificar que a lignina é um resíduo obtido em grandes quantidades e que boa parte desse material é descartado sem reutilização, este trabalho apresenta o estudo realizado para testar o poder adsorvente da lignina extraída do bagaço da cana-de-açúcar.

2. Materiais e Métodos

2.1 Análises espectroscópicas das ligninas na região do infravermelho

As análises espectroscópicas das ligninas na região do infravermelho foram realizadas no laboratório de caracterização molecular da Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD).

2.2 Análises titulométricas

2.2.1 Carvão ativo

Foram preparadas 6 diluições a partir de diferentes volumes da solução estoque de ácido acético $1,2 \text{ mol L}^{-1}$. Para isso, foram coletados 20, 16, 12, 8, 6 e 4 mL de CH_3COOH e diluídos em 100 mL.

Em cada solução preparada foi adicionada aproximadamente 1,0 g de carvão ativo. Estas misturas foram deixadas em agitador magnético durante 1 hora, depois permaneceram em repouso por 24 horas e por fim, foram filtradas em algodão.

Das soluções menos concentradas (diluições a partir de 8, 6 e 4 mL) foram coletadas alíquotas de 25 mL, enquanto que das soluções mais concentradas (diluições a partir de 20, 16 e 12 mL) coletou-se 5 mL. As seis soluções diluídas foram transferidas para um erlenmeyer, adicionou-se 3 ou 4 gotas da solução do indicador fenolftaleína e foram tituladas com $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ padronizado, até o aparecimento de uma leve coloração rosada, que indicou o ponto de equivalência. Vale ressaltar que as titulações foram realizadas em triplicata.

2.2.2 Lignina

A extração da lignina ocorreu na etapa de pré-tratamento, no qual pesou-se, aproximadamente, 20 gramas do bagaço da cana-de-açúcar triturado. Em seguida, o bagaço pesado foi colocado em banho termostático e adicionou-se hidróxido de sódio. A partir do momento que a temperatura ideal de 70°C foi atingida, iniciou-se a contagem do tempo necessário para o pré-tratamento, definido 1 hora.

Após o tratamento, a lignina foi retirada no estado líquido e deixada na chapa aquecedora por aproximadamente 2 horas, variando a temperatura entre 150 e 200°C , para obtê-la sólida.

É necessário realizar o pré-tratamento devido à forte ligação existente entre os materiais lignocelulósicos. O objetivo deste processo é remover a lignina e a hemicelulose do bagaço da cana-de-açúcar, para que a celulose seja utilizada na produção de etanol de segunda geração.

O procedimento realizado nessa etapa do estudo foi semelhante ao anterior. As diferenças foram na mudança da substância adsorvente, substituindo o carvão ativo pela

lignina, e a troca do indicador fenolftaleína pelo azul de bromotimol, que mudou a cor da solução de amarelo ouro para azul.

Na primeira parte do experimento os testes com as seis soluções diluições foram realizados com aproximadamente 1,0 g de lignina tratada com NaOH 5% e 10% (m/v), para verificar se a concentração da base no pré-tratamento influencia no processo de adsorção.

Depois de comparar os resultados das titulações com lignina tratada com hidróxido de sódio 5% (LIG-1) e 10% (LIG-2), escolheu-se trabalhar com a LIG-1 nos demais procedimentos, com as massas de 0,5 g, 1,5 g, 2,0 g e 2,5 g. O cálculo do rendimento da lignina foi realizado apenas para a LIG-1 pela diferença de peso da biomassa antes e depois do pré-tratamento.

3. Resultados e Discussão

3.1 Análises espectroscópicas das ligninas na região do infravermelho

Por meio desta técnica é possível identificar os grupos funcionais presentes na molécula de interesse, através dos diferentes sinais que as bandas apresentam nos espectros. Os sinais dos grupos funcionais diferem entre si nos valores do comprimento de onda e na intensidade das bandas.

Os resultados para as análises na região do infravermelho são apresentados nas Figuras 2 e 3 para LIG-1 e LIG-2, respectivamente.

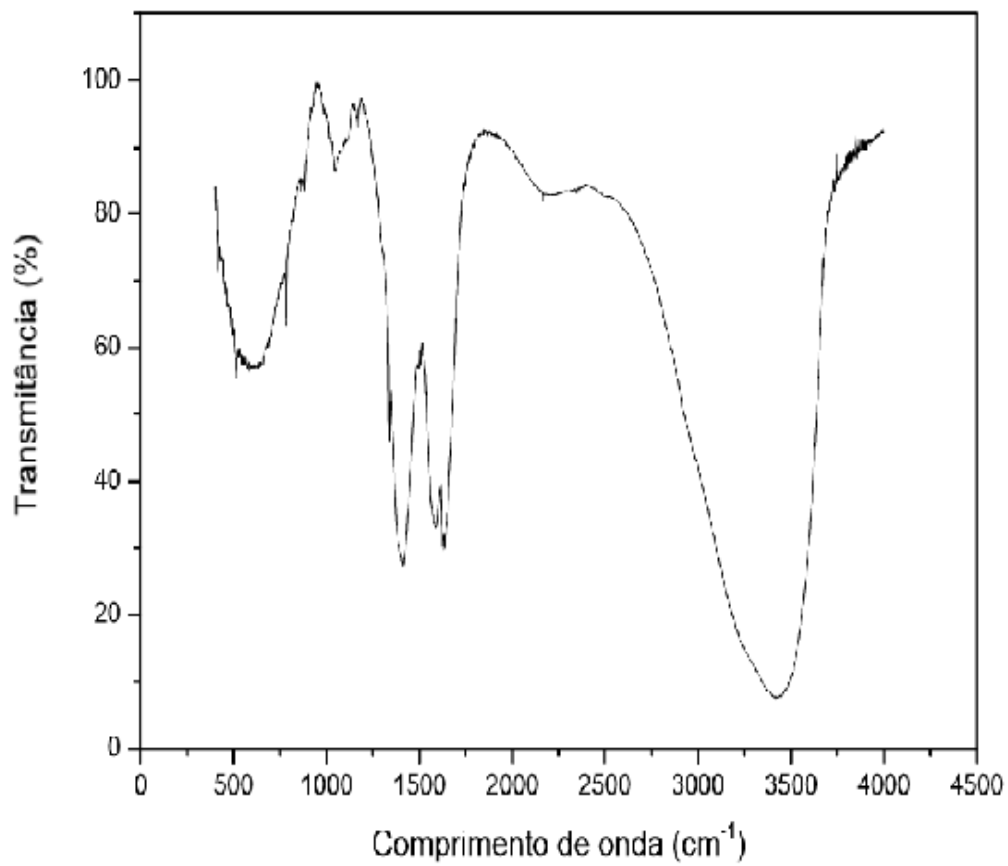


Figura 2 - Espectro da região do Infravermelho da LIG-1.

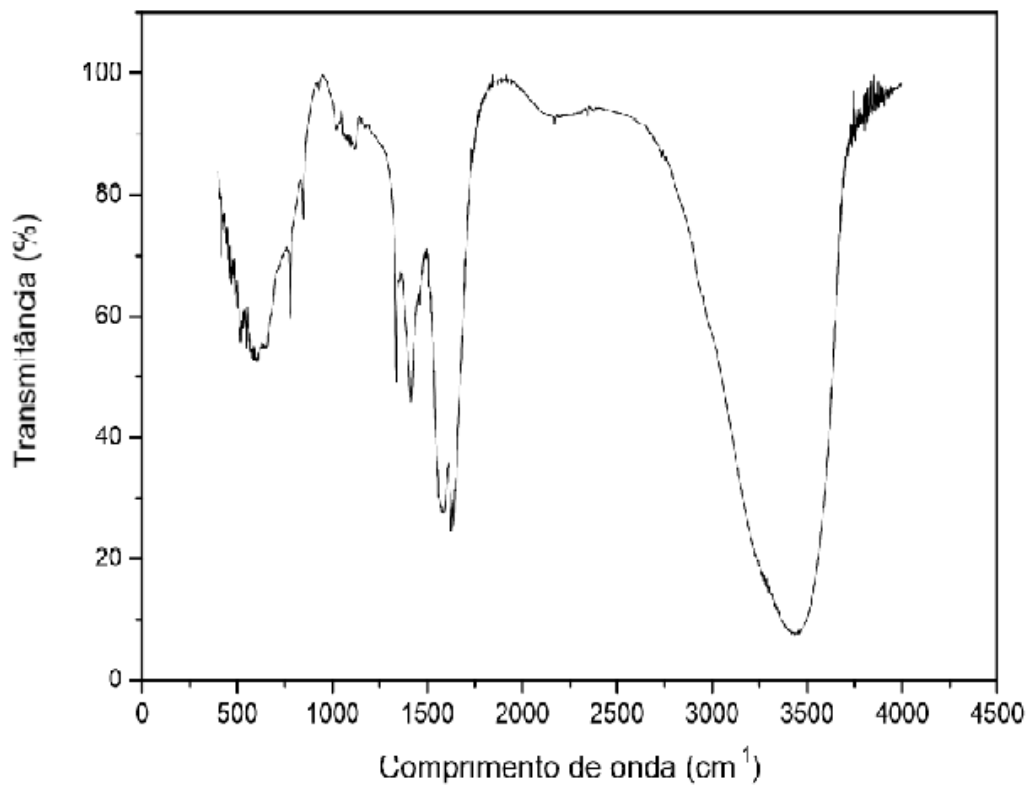


Figura 3 - Espectro da região do Infravermelho da LIG-2.

Embora a lignina apresente uma estrutura difícil de ser caracterizada, sabe-se que sua molécula é formada por unidades de fenilpropano constituídas de carbono, hidrogênio e oxigênio. Logo, a análise dos espectros acima, tem o objetivo de descrever e confirmar a presença de grupos característicos das ligninas. A Tabela 1 indica o tipo de vibração de acordo com a região do comprimento de onda obtido experimentalmente comparado com os valores apresentados na literatura do PAVIA, 2010.

Tabela 1 – Comprimento de onda experimental e referência para cada tipo de vibração da molécula de lignina.¹¹⁻¹³

| Vibrações | Comprimento de onda referência (cm⁻¹) | Comprimento de onda experimental (cm⁻¹) |
|--|---|---|
| Deformação axial do grupo O – H | 3300 – 3400 cm ⁻¹ | 3500 cm ⁻¹ |
| Deformação axial da ligação C – C e C = C do anel aromático | 1475 e 1600 cm ⁻¹ | 1500 cm ⁻¹ e 1600 cm ⁻¹ |
| Deformação característica de grupos CH ₂ | 1465 cm ⁻¹ | 1400 cm ⁻¹ |
| Dobramento característico de grupos CH ₃ | 1375 cm ⁻¹ | 1300 cm ⁻¹ |
| Estiramento da ligação C – O correspondente aos grupos fenólicos | 1000 – 1260 cm ⁻¹ | 1100 cm ⁻¹ |
| Éter | - | 600 cm ⁻¹ |

É possível observar uma diferença significativa na intensidade das bandas que se localizam, aproximadamente, em 1350 cm⁻¹. Uma possível explicação para essa desigualdade entre os espectros é a influência do hidróxido de sódio utilizado no pré-tratamento. Quando esta base é adicionada em maior concentração, além de extrair a lignina, também são retiradas as hemiceluloses, que compõem 30% do bagaço da cana-de-açúcar.¹⁴ Quando a presença dessa nova substância é detectada, acontecem algumas alterações nos espectros e são observadas algumas mudanças nas intensidades e comprimentos de onda das bandas.

3.2 Isoterma de adsorção

Os testes foram realizados em condições pré-determinadas, ora variando a concentração do hidróxido de sódio utilizado no pré-tratamento da lignina, ora variando a quantidade de massa do adsorvente.

A relação de equilíbrio entre as fases do adsorbato e do adsorvente podem ser descritas por isotermas de adsorção. Estes modelos, em geral, apresentam uma base teórica, mas quando aplicados são ajustados a partir dos dados experimentais para cada sistema em particular. Para este estudo as amostras foram avaliadas pelo modelo de Langmuir, representado pela Equação (1):^{1,2}

$$\frac{x}{m} = \frac{n K_L C}{1 + K_L C} \quad (1)$$

Ao ajustar o modelo escolhido e determinar os parâmetros, a equação é linearizada, representada pela Equação (2):

$$\log \frac{x}{m} = \log K_L + \left(\frac{1}{n} \log C \right) \quad (2)$$

onde x/m é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1}), na qual x é quantidade de íons acetatos adsorvidos e m é a massa de lignina adicionada, K_L é a constante de Langmuir relacionada com a energia de adsorção (L mg^{-1}), n é a capacidade máxima adsorvida na monocamada (mg g^{-1}) e C é a concentração dos íons acetato no equilíbrio (mg L^{-1}).^{1,2, 12,13,15,}

16

A representação gráfica de $\log x/m$ versus $\log C$ é uma reta com coeficiente linear $\log K_L$ e coeficiente angular $1/n$, como mostra a Figura 4, na qual é apresentada as isotermas de adsorção com aproximadamente 1,0 g das amostras de carvão ativo (CA) e LIG-1.

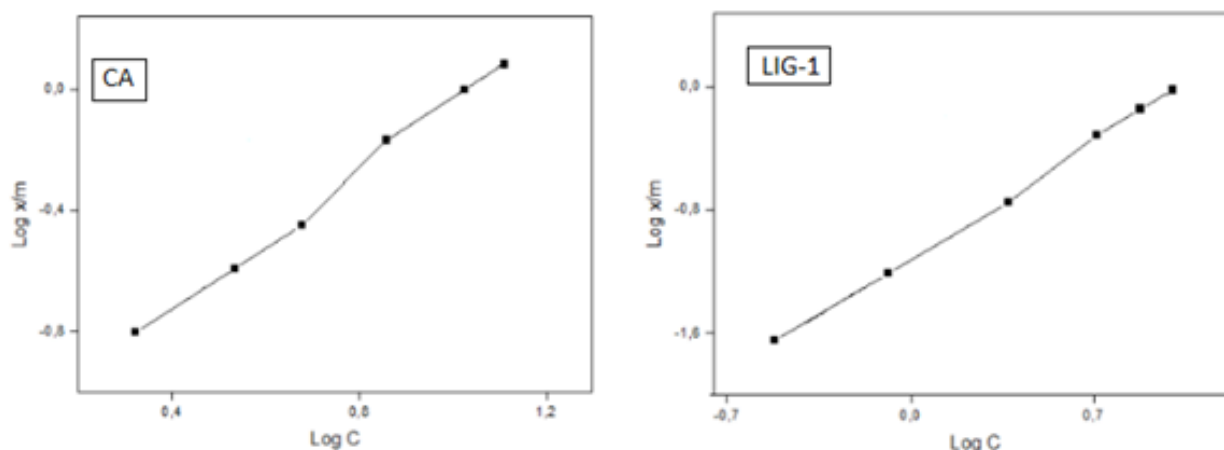


Figura 4 – Isothermas de adsorção para as amostras de CA e LIG-1.

Os valores das constantes de Langmuir, representadas por K_L e n , foram calculados a partir dos valores do intercepto e inclinação retirados dos gráficos da Figura 4. A Tabela 2 apresenta os valores de K_L e n obtidos para as massas pesadas do carvão ativo e LIG-1.

Tabela 2 – Valores das constantes de Langmuir relacionado com as massas.

| Adsorvente | Massa pesada (g) | K_L (L mg ⁻¹) | n (mg g ⁻¹) |
|------------|------------------|-----------------------------|---------------------------|
| LIG-1 | 0,5 | 0,1394 | 0,8877 |
| LIG-1 | 1,0 | 0,0779 | 0,9243 |
| LIG-1 | 1,5 | 0,0630 | 0,9983 |
| LIG-1 | 2,0 | 0,0928 | 0,9993 |
| LIG-1 | 2,5 | 0,0379 | 0,9992 |
| CA | 1,0 | 0,0632 | 0,8596 |

Observa-se na Tabela 2, que a capacidade de adsorção tende a aumentar com o aumento da massa de lignina. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que com o aumento da quantidade de lignina na solução, o número de sítios ativos disponíveis para a adsorção é maior. Proporcionando que uma maior quantidade de íons acetato possa ser adsorvida na superfície da lignina.

Além disso, deve-se considerar a influência da tensão superficial, pois a adsorção é um fenômeno de superfície. Quando foi adicionado maior quantidade de lignina, a área de material sólido na superfície aumentou e as forças que atuam na superfície da solução

diminuíram, o que resultou na diminuição da tensão superficial. Este fato fez com que os íons acetatos fossem adsorvidos mais facilmente.

Também é possível observar na Tabela 2 que mesmo com a menor massa de lignina (0,5 g) a adsorção é mais eficiente que na utilização do carvão ativo, apresentando valores de 0,8877 e 0,8596, respectivamente, para o número de camadas adsorvidas. Estes resultados indicam o bom desempenho da lignina como material adsorvente. Ao analisar os valores de n , percebe-se que todos satisfazem o modelo de Langmuir, pois se tem que $n \leq 1$. Este modelo baseia-se na hipótese de que à medida que as moléculas são adsorvidas, há uma distribuição uniforme formando uma monocamada que recobre toda a superfície.¹⁶⁻¹⁸

Para os testes que foram realizados com as massas de 1,5 g, 2,0 g e 2,5 g de LIG-1, ficou evidente que as soluções mais diluídas (8, 6 e 4 mL) deixaram de apresentar variação de cor. A detecção do ponto final na volumetria ácido-base pode se tornar difícil devido a efeitos tamponantes gerados no meio reagente, podendo prejudicar a ação dos indicadores.¹⁹

Nesses casos, há a formação de um tampão pela dissolução do ácido fraco (CH_3COOH) e a sua base conjugada (CH_3COONa) em água. Esta solução apresenta a característica de ser resistente a uma mudança no pH e dessa forma é responsável por manter constante a acidez da solução enquanto são adicionadas pequenas quantidades de NaOH. Com a adição da base forte, ocorreu a neutralização do íon H^+ que foi formado pela dissolução do ácido acético. Para substituir os íons H^+ que foram consumidos, mais ácido foi dissociado e por isso não houve uma mudança significativa no pH. Como consequência, não foi possível observar o ponto final, indicado pela mudança na coloração da solução.¹⁹

Depois de comparar os dados obtidos nos testes com LIG-1 e LIG-2 (resultados não apresentados), percebe-se que o pré-tratamento influencia no processo de adsorção. Na primeira etapa do procedimento todas as titulações com LIG-1 apresentaram ponto final, indicado pela mudança de cor, mas isso não ocorreu com a LIG-2. Neste último caso a solução mais diluída (4 mL) teve sua coloração alterada no momento em que o indicador foi adicionado, o que indicou a viragem antes de iniciar a volumetria. Dessa forma, o gráfico da LIG-2 (resultado não apresentado) apresentou apenas 5 pontos na reta, enquanto a representação da LIG-1 (Figura 4) incluiu os 6 pontos analisados.

Todas as titulações com LIG-1 foram realizadas com $\text{pH} = 10$ e apresentaram bons resultados, sem influencia do pH básico. Com a LIG-2, inicialmente mediu-se o $\text{pH} = 12$ e não foi possível realizar o teste com a última diluição, como foi descrito anteriormente. Por este

motivo, o pH foi ajustado para 7 com adição de HCl 0,5 mol L⁻¹ e assim, todas as diluições foram tituladas e apresentaram ponto final. Devido a maior facilidade para obter os resultados, escolheu-se trabalhar com a LIG-1.

Este modelo matemático de adsorção apresenta um parâmetro importante, por meio de uma constante adimensional, denominada R_L que indica o tipo de isoterma e pode ser determinada por meio da Equação (3), onde K_L é a constante de Langmuir e C_0 é a concentração inicial das soluções diluídas. A Tabela 3 mostra os valores de R_L para cada diluição de acordo com o adsorvente utilizado.¹³

$$R_L = \frac{1}{1 + (K_L C_0)} \quad (3)$$

Tabela 3 – Valores de R_L determinados para cada diluição.

| Diluição | LIG-1 | CA |
|-----------------|--------------|-----------|
| 1º - 20 mL | 0,61 | 0,55 |
| 2º - 16 mL | 0,69 | 0,60 |
| 3º - 12 mL | 0,80 | 0,69 |
| 4º - 8 mL | 0,74 | 0,77 |
| 5º - 6 mL | 0,84 | 0,82 |
| 6º - 4 mL | 0,92 | 0,88 |

Ao analisar a Tabela 3, percebe-se que os resultados de R_L apresentaram valores entre 0 e 1, o que indica uma isoterma favorável, por extrair quantidades relativamente altas mesmo em baixos níveis de concentração de íons acetatos.

4. Conclusões

Depois de analisar os resultados dos testes, percebe-se que a lignina apresenta características adequadas de um adsorvente, uma vez que apresentou resultados mais satisfatórios que o carvão ativo geralmente utilizado no processo de adsorção. Dessa forma, pode ser utilizada como material adsorvente substituindo o carvão ativo de maneira bastante eficaz. Além de ser uma alternativa economicamente viável, pois trata-se do reaproveitamento de um resíduo muitas vezes descartado sem reutilização.

Como perspectivas futuras, é possível analisar e comparar os resultados obtidos do estudo de lignina extraída de diversas plantas. E assim, verificar se há diferenças significativas.

Agradecimentos

A Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD) pela ajuda no desenvolvimento de algumas análises. Ao Laboratório de físico química experimental da Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul (UEMS) pela disponibilização do espaço e equipamentos para realizar os testes.

Referências Bibliográficas

¹ COELHO, G. F. et al. **Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas.** Journal of Agronomic Sciences, Umuarama, v. 3, n. especial, p. 291 - 317, 2014. Disponível em: <<http://www.dca.uem.br/V3NE/21.pdf>>. Acesso em: 11 nov 2015.

² ALVES, A. C. M. **Avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado.** 2007. 56 f. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento, Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2007. Disponível em: <http://www.ctec.ufal.br/posgraduacao/ppgrhs/sites/default/files/mestrado_allani_alves_2007.pdf>. Acesso em: 03 out 2015.

³ MUCCIACITO, J. C. **Uso eficiente do carvão ativado como meio filtrante em processos industriais.** Revista e Portal Meio Filtrante, Santo André, Ano VIII, n. 39, 2009. Disponível em: <http://www.meiofiltrante.com.br/materias_ver.asp?id=502&revista=n39>. Acesso em: 31 out 2015.

⁴ LIMA, C. J. **Otimização de metodologias para determinação do poder calorífico da lignina extraída do bagaço da cana de açúcar e da palha do milho.** 16 p. Relatório Parcial do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica - PIBIC. Química Tecnológica. Dourados, 2015.

⁵ SILVEIRA, M. A. L.; MILAGRES, A. M. F. **Obtenção e caracterização de lignina de madeiras.** In: VIII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2009,

Uberlândia. Disponível em: <<http://www.cobeqic2009.feq.ufu.br/uploads/media/99221541.pdf>>.

⁶ SALIBA, E. O. S. et al. **Ligninas – métodos de obtenção e caracterização química**. Ciência Rural, Santa Maria, v. 31, n. 5, p 917 - 928, 2001. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttex&pid=S0103-84782001000500031>.

Acesso em: 31 out 2015.

⁷ ALESSIO, P. et al. **Fabricação de filmes ultrafinos de lignina de bagaço de cana-deaçúcar via evaporação térmica a vácuo**. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, São José dos Campos, v. 27, n. 4, p. 169-174, 2008. Disponível em: <<http://www.sbvacu.org.br/rbav/index.php/rbav/article/view/471/786>>. Acesso em: 03 out 2015.

⁸ SILVA, N. C. R. et al. **Obtenção, modificação e caracterização de lignina de palha de milho para o uso como material absorvente**. In: SICITE – XVII SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA UFTPR, 2012, Curitiba.

⁹ UMPIERRES, C. S. **Adsorção do corante azul de prociona mx-r em soluções aquosas a partir de lignina quimicamente modificada com alumínio e manganês**. 2014. 58 f. Graduação – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/102686>>. Acesso em: 03 out 2015.

¹⁰ SCHAFFHAUSER, B. H. et al. **Estudo da adsorção de chumbo II em lignina modificada a partir do resíduo do milho**. Revista Brasileira de Pesquisa em Alimentos, Campo Mourão, v. 6, n. 1, p. 16 - 25, Março, 2015. Disponível em: <<http://cm.utfpr.edu.br/rebrapa/index.php/rebrapa/article/view/186/pdf>>. Acesso em: 11 nov 2015.

¹¹ PAVIA, D. L. et al. **Introdução à Espectroscopia**. Tradução da 4ª edição norte-americana. São Paulo: Cengage Learning. 2010. p. 15 – 83.

¹² SALES, P. F.; BERTOLI, A. C.; MAGRIOTIS, Z. M. **Produção, Caracterização e Aplicação do Carvão Ativado Obtido a partir do Sabugo de Milho: A Busca pelo Reaproveitamento de um Resíduo Agroindustrial**. Revista Virtual de Química. Disponível em: <<http://www.uff.br/rvq>>.

- ¹³ DOMINGUINI, L.; FURMANSKI, L. M.; COSTA, P. D. **Produção, Caracterização e Aplicação de Carvão Ativado de Casca de Nozes para Adsorção de Azul de Metileno**. Revista Virtual de Química. Disponível em: <<http://www.uff.br/rvq>>.
- ¹⁴ CORTEZ, L. A. B. et al. **Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade**. São Paulo: Editora Blucher. 2010.
- ¹⁵ GONÇALVES, M. S. et al. **Adequação dos modelos de langmuir e freundlich na adsorção de cobre em solo argiloso do sul do brasil**. HOLOS, Natal, Ano 29, Vol 4, p. 37 – 44, Agosto, 2013. Disponível em: <<http://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/1458>>. Acesso em: 31 out 2015.
- ¹⁶ Debrassi, A.; LARGURA, M. C. T.; RODRIGUES, C. A. **Adsorção do corante vermelho congo por derivados da o-carboximetil quitosana hidrofobicamente modificados**. Quím. Nova, São Paulo, Vol. 34, N. 5, p. 764 - 770, Março, 2011. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422011000500007&script=sci_arttext>. Acesso em: 31 out 2015.
- ¹⁷ ATKINS, P.; PAULA, J. **Atkins Físico-Química**. 3. 7ª Edição. Vol 3. Editora LTC. 2004. p. 177.
- ¹⁸ MOORE, W. J. **Físico-Química**. Tradução da 4ª edição americana. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda. 1976. p. 450 – 452.
- ¹⁹ BACCAN, N. et al. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. 3ª Edição. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda. 2001. p 58 e 59.