

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

JENIFER TOLEDO CORRÊA

**ADSORÇÃO DE FENOL DE SOLUÇÕES AQUOSAS UTILIZANDO CINZAS
PROVENIENTES DA QUEIMA DE BAGAÇO DE CANA COMO ADSORVENTE**

Buri
2025

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

JENIFER TOLEDO CORRÊA

**ADSORÇÃO DE FENOL DE SOLUÇÕES AQUOSAS UTILIZANDO CINZAS
PROVENIENTES DA QUEIMA DE BAGAÇO DE CANA COMO ADSORVENTE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como exigência parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Ambiental na Universidade Federal de São Carlos.

Orientação: Prof. Dr. Ubaldo Martins das Neves

Coorientadora: Profa. Dra. Anne Alessandra Cardoso Neves

Buri
2025

Corrêa, Jenifer Toledo

Adsorção de fenol de soluções aquosas utilizando cinzas provenientes da queima de bagaço de cana como adsorvente. / Jenifer Toledo Corrêa -- 2025.
48f.

TCC (Graduação) - Universidade Federal de São Carlos,
campus Lagoa do Sino, Buri
Orientador (a): Ubaldo Martins das Neves
Banca Examinadora: Ubaldo Martins das Neves, Vinicius
Kalil Tomazett, Franciane Mendonça dos Santos
Bibliografia

1. Adsorção. 2. Fenol. 3. Cinzas. I. Corrêa, Jenifer
Toledo. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática
(SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Lissandra Pinhatelli de Britto - CRB/8 7539

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

Folha de Aprovação

Assinatura dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Trabalho de Conclusão de Curso da candidata Jenifer Toledo Corrêa, realizada em 19/11/2025:

Ubaldo

Dr. Ubaldo Martins das Neves – Orientador(a)
Centro de Ciências da Natureza – UFSCar – Campus Lagoa do Sino.

Franciane Mendonça dos Santos

Dra. Franciane Mendonça dos Santos
Instituição do Avaliador 1

Vinicius Kalil Tomazett

Dr. Vinicius Kalil Tomazett
Instituição do Avaliador 2

DEDICATÓRIA

À minha mãe que me ensinou a contar nos dedos,
Ao meu pai que me ensinou a fazer contas de cabeça,
À minha avó Maria Célia de Oliveira (*in memoriam*), que me ensinou a contar com Deus,
À minha irmã e ao meu noivo que são com quem eu conto.

AGRADECIMENTO

Agradeço, primeiramente, ao meu professor orientador, pela orientação sempre atenta, pela paciência nos momentos de dúvida e pela dedicação constante ao longo do desenvolvimento deste trabalho. Suas contribuições foram essenciais para a construção desta monografia e para o meu crescimento acadêmico.

Registro também meu agradecimento ao técnico do laboratório, cujo apoio nas etapas experimentais foi indispensável. Sua disponibilidade e auxílio cuidadoso permitiram que cada análise fosse realizada com segurança e qualidade. À minha coordenadora, agradeço pelas valiosas sugestões, incentivo e comprometimento com este estudo, que contribuíram fortemente para o seu aprimoramento.

À minha família e amigos, deixo minha eterna gratidão pelo apoio, compreensão e incentivo em todas as fases desta jornada. Vocês foram meu porto seguro e minha motivação diária, principalmente nos momentos de maior desafio.

Dedico um agradecimento mais que especial à minha fiel amiga Amanda Cristina Franks de Oliveira. Obrigada por todas as noites em claro estudando ao meu lado, por cada risada que nos deu forças para continuar, por chorar de alegria comigo em nossas vitórias e por ser meu braço direito em cada passo desta caminhada. Sua presença firme, seu apoio incansável e sua amizade verdadeira nunca me deixaram desistir, sobretudo quando tudo parecia mais difícil.

Por fim, agradeço a todos os professores que, direta ou indiretamente, contribuíram para a minha formação acadêmica e pessoal, compartilhando conhecimentos fundamentais para que esta etapa fosse concluída com sucesso.

CORRÊA, Jenifer Toledo. **Adsorção de fenol de soluções aquosas utilizando cinzas provenientes da queima de bagaço de cana como adsorvente.** 2025. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal de São Carlos, *campus* Lagoa do Sino, Buri, 2025.

RESUMO

A contaminação de águas por compostos fenólicos representa um problema ambiental significativo, devido à alta toxicidade e difícil biodegradação dessas moléculas. A adsorção é uma tecnologia eficiente e de baixo custo para a remoção desses poluentes, especialmente quando se utilizam materiais alternativos provenientes de resíduos agroindustriais. Diante disso, o objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade adsorptiva de cinzas de bagaço de cana brutas e tratadas com hidróxido de sódio na remoção de fenol em solução aquosa, investigando alterações estruturais e seu efeito no desempenho. As amostras foram caracterizadas pelos ensaios de número de iodo e azul de metileno, que são indicadores de área superficial, microporosidade e mesoporosidade. Os testes de equilíbrio de adsorção do fenol com os adsorventes foram interpretados segundo o modelo das isotermas de Langmuir e a cinética de adsorção aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para análise da dinâmica de adsorção. Os resultados mostraram aumento expressivo da porosidade após o tratamento alcalino, com valores dos números de iodo e azul de metileno praticamente duplicados. A cinza tratada apresentou maior eficiência e velocidade de remoção do fenol, sendo o modelo de pseudo-segunda ordem o que melhor descreveu o processo, indicando predominância de quimissorção. Conclui-se que a cinza de bagaço de cana tem grande potencial para aplicações de tratamento de efluentes contaminados com fenol.

Palavras-chave: Adsorção; Fenol; Adsorvente; Cinzas de bagaço de cana; Tratamento de efluentes.

ABSTRACT

Water contamination by phenolic compounds is a major environmental issue due to their high toxicity and low biodegradability. Adsorption is an efficient and low-cost technique for the removal of such pollutants, especially when using alternative materials derived from agro-industrial residues. Therefore, the aim of this work was to evaluate the adsorption performance of phenol using raw and sodium hydroxide-treated sugarcane bagasse ash, investigating structural modifications and their effects on adsorption efficiency. The samples were characterized through iodine number and methylene blue number tests, indicators of microporosity and mesoporosity, respectively, and subjected to adsorption kinetic experiments. The experimental data were fitted to pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models. The results showed a significant increase in porosity after alkaline treatment, with iodine and methylene blue numbers nearly doubling. The treated ash exhibited greater efficiency and faster phenol removal, with the pseudo-second-order model providing the best fit, indicating that chemisorption is predominant. It is concluded that NaOH-treated sugarcane bagasse ash is a sustainable and low-cost alternative for treating phenol-contaminated wastewater.

Keywords: Adsorption; Phenol; Adsorbent; Sugarcane bagasse ash; Wastewater treatment.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVOS	12
2.1 OBJETIVO GERAL.....	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	12
3. REVISÃO DA LITERATURA	12
3.1 ADSORÇÃO E BIOSORÇÃO.....	12
3.2 CINZAS DO BAGAÇO DA CANA.....	15
3.2.1 Propriedades e Aplicações	15
3.3 CONTAMINAÇÃO POR FENOL.....	15
4. MATERIAIS E MÉTODOS	16
4.1 MOAGEM DAS CINZAS BRUTAS E SECAGEM.....	16
4.2 REAÇÃO COM BASE FORTE (NAOH).....	16
4.3 TEOR DE CINZAS.....	17
4.4 ESPECTRO DE ABSORÇÃO DAS SOLUÇÕES DE FENOL.....	17
4.5 ISOTERMAS DE LANGMUIR.....	17
4.6 NÚMERO DE IODO.....	18
4.7 NÚMERO DE AZUL DE METILENO.....	18
4.8 AVALIAÇÃO DA ÁREA E VOLUME DOS POROS DA AMOSTRA NO ADSORVENTE	19
4.9 PORCENTAGEM REMOVIDO DE FENOL.....	19
4.10 MODELOS CINÉTICOS.....	20
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	21
5.1 TEOR DE CINZAS.....	22
5.2 NÚMERO DE AZUL DE METILENO.....	22
5.2.1 Reta de calibração para concentração de azul de metileno em função da absorção	22
5.2.2 Isotermas de adsorção de azul de metileno visando determinação do chamado - número de azul de metileno	23
5.3 NÚMERO DE IODO.....	26
5.4 ESTIMATIVA DA ÁREA E POROSIDADE.....	27
5.5 ADSORÇÃO DE FENOL.....	28
5.5.1 Quantificação de fenol em solução	28
5.5.2 Isotermas de Langmuir	30
5.5.3 Porcentagem de fenol removido	34
5.5.4 Quantidade de fenol adsorvida em função do tempo	36
5.5.5 Ajustes dos dados aos modelos dinâmicos de adsorção	37
5.6 COMPARAÇÃO DOS NOSSOS RESULTADOS COM OUTROS MATERIAIS ADSORVENTES.....	41
6. CONCLUSÕES	43
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44

1. INTRODUÇÃO

Um grande problema para o ambiente são as enormes quantidades de cinzas mundialmente geradas devido à queima de bagaço de cana-de-açúcar nas usinas de açúcar e álcool.

O Brasil é o maior produtor de açúcar e álcool do mundo. Segundo o Boletim da Safra de Cana-de -Açúcar da Companhia Nacional de Abastecimento, (“Conab - Safra Brasileira de Cana-de-açúcar”, [s.d.]), a produção de cana-de-açúcar na safra 2022/2023 foi estimada em 610 milhões de toneladas. Levando em consideração que no processamento do material, aproximadamente 0,6% do peso de cana-de-açúcar resulta em, aproximadamente, 37 milhões de toneladas de cinzas (NETO, 2021; GAR, 2017). Essa quantidade enorme de cinzas representa um sério problema ambiental pois, geralmente, é descartada de maneira inadequada ao meio ambiente.

As cinzas são constituídas, em sua maior parte, por sílica amorfa, além de óxidos de metais e carvão não queimado. As cinzas constam basicamente de carvão não queimado, que corresponde a aproximadamente 25% do material e o restante são óxidos e carbonatos. Sendo que o óxido de silício ou sílica pode representar cerca de 84% do material inorgânico (PAULA, 2009).

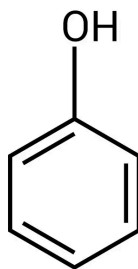
Uma das aplicações estudadas tem como objetivo utilizar as propriedades pozolânicas da parte inorgânica das cinzas como material cimentício (KATARE; MANGESH, 2017). Aplicações para produção de briquetes também tem sido exploradas (NAGARAJAN; PRAKASH, 2021). Outra possibilidade de utilização das cinzas é para remover substâncias dissolvidas em corpos hídricos via processo de adsorção (CARMO, 2013).

A crescente busca por soluções sustentáveis para o tratamento de efluentes e a remoção de poluentes tem levado à investigação de novos materiais adsorventes, destacando-se, neste contexto, as cinzas de bagaço de cana. Esse resíduo agroindustrial possui grande potencial para a adsorção de contaminantes, mas sua eficácia pode ser aprimorada através de processos de separação adequados. A flotação se apresenta como um método eficiente para a separação de partículas, permitindo a obtenção de frações que possuem maior poder de adsorção (SILVA et al., 2020; SOUZA et al., 2019).

A caracterização das propriedades físico-químicas dos materiais adsorventes é fundamental para a compreensão de seu desempenho. Dentre os principais parâmetros a serem avaliados, destacam-se a área superficial e o teor de cinzas, que influenciam diretamente a eficiência dos carvões ativados. A área específica, que representa a superfície disponível para interações químicas, e o teor de cinzas, indicador da pureza do material, são essenciais na definição do potencial adsorvente dos carvões (ALMEIDA et al., 2021; LIMA et al., 2018).

O fenol, representado na Fig.1, também conhecido como ácido fênico, é um composto orgânico com a fórmula molecular C_6H_6O , caracterizado pela presença de um grupo hidroxila (-OH) ligado diretamente a um anel aromático. Esse composto pertence à classe dos fenóis, distinguindo-se pelo seu caráter ácido comparado a outros álcoois e sua ampla utilização na indústria química, na produção de resinas, plásticos, herbicidas e outros derivados petroquímicos (ARAÚJO, 2019).

Figura 1: Representação da molécula de fenol- C_6H_6O



Fonte: Autoria própria, 2025

A contaminação ambiental por fenol representa uma preocupação significativa devido à sua toxicidade e ao potencial de bioacumulação. Este composto é considerado um poluente prioritário por agências ambientais, e sua presença em águas residuais pode prejudicar a saúde humana e os ecossistemas aquáticos (SILVA; MENDES, 2020). No tratamento de águas contaminadas, a adsorção surge como uma técnica eficaz e amplamente estudada, na qual materiais adsorventes, como as cinzas do bagaço de cana, são aplicados para remover fenol e outros compostos orgânicos da água (COSTA et al., 2021).

A escolha do fenol como substância modelo para os experimentos de adsorção nesta pesquisa justifica-se pela sua relevância ambiental e pelo seu uso comum em estudos sobre adsorção. Conforme descrito por Pereira e Souza (2018), as

características químicas e físico-químicas do fenol, incluindo sua afinidade por superfícies carbonáceas, tornam-no um excelente marcador para testes de eficiência de adsorventes.

A reação de material contendo sílica não cristalina com hidróxido forte como, hidróxido de sódio ou potássio, vem sendo utilizado por pesquisadores visando, principalmente a obtenção de silicato para posterior precipitação ácida de nanopartículas de sílica (SEROKA, 2022). No entanto, o consumo de sílica faz com que a porcentagem de carbono no material sólido remanescente, que não atravessa o filtro, seja aumentada.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Investigar a capacidade de adsorção de fenol em soluções aquosas utilizando cinzas de bagaço de cana - de - açúcar in natura e tratadas com NaOH como adsorventes.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a eficiência do material obtido para adsorção de fenol em solução aquosa através da construção de isotermas e de modelos cinéticos de adsorção.
- Estimar as seguintes características dos adsorventes: teor de cinzas, área superficial, volumes dos mesoporos e volume total.
- Contribuir para a valorização dos resíduos da agroindústria canavieira, promovendo uma utilização mais sustentável e eficiente dos recursos disponíveis.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Adsorção e Biossorção

A adsorção é um processo físico-químico essencial em que moléculas de um líquido, gás ou sólido se aderem na superfície de um material adsorvente, formando uma camada fina. Esse fenômeno é amplamente utilizado em aplicações como tratamento de efluentes e purificação de água (Ghosh et al., 2014). No contexto atual, a biossorção se destaca como uma abordagem inovadora, utilizando materiais biológicos, como resíduos agrícolas e microrganismos, para remover contaminantes de soluções aquosas (Zhou et al., 2018).

Vários fatores influenciam a eficiência da adsorção, incluindo a natureza do adsorvente, a temperatura, o pH da solução e a concentração do contaminante. A escolha do adsorvente é fundamental, pois suas características, como área superficial e afinidade química, determinam sua capacidade de adsorver substâncias específicas (Kumar & Rani, 2019). A temperatura pode afetar tanto a energia cinética das moléculas quanto as interações entre o adsorvente e o contaminante. O pH é igualmente crítico, pois pode alterar a carga superficial do adsorvente e a forma ionizada do poluente, impactando diretamente a adsorção (Saif et al., 2021).

Para descrever o equilíbrio de adsorção, são utilizadas isotermas, que mostram a relação entre a quantidade de soluto adsorvido e sua concentração em solução. As isotermas de Langmuir e Freundlich são as mais comuns. A isoterma de Langmuir assume que a adsorção ocorre em uma superfície homogênea, resultando na formação de uma monocamada, onde cada sítio interage apenas com uma molécula e não há interação com moléculas vizinhas. Este modelo é ideal para sistemas em que a saturação da superfície é um fator limitante (Langmuir, 1918; revisitado por Ponnusamy et al., 2022). O modelo é descrito pela seguinte equação:

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} q_{\max} \quad (1)$$

Ou na sua forma linear:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} C_e + \frac{1}{q_{\max} K_L} \quad (2)$$

Onde:

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

q_e : quantidade adsorvida no equilíbrio, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

q_{max} capacidade máxima de adsorção do material (monocamada), $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

K_L : constante de Langmuir relacionada à afinidade do adsorvato com os sítios ativos do adsorvente, $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$.

Na prática, o valor de q_e , em mg de adsorbato por g de adsorvente, das soluções é calculado utilizando a seguinte equação:

$$q_e = [(C_0 - C_e)/W]V(l) \quad (3)$$

onde C_0 é a concentração inicial do adsorbato na solução, C_e , é a concentração do adsorbato no equilíbrio, W é a massa de adsorvente, em gramas, colocado em um determinado volume $V(L)$ da solução com o adsorbato. No nosso caso, o volume sempre foi 50mL ou 0,050L.

A partir do modelo de Langmuir é possível determinar o fator de separação R_L , que avalia a afinidade da interação entre adsorvente e adsorvato. O fator R_L é calculado através da seguinte equação:

$$R_L = \frac{1}{1 + q_{max}K_L} \quad (4)$$

Valores de R_L entre 0 e 1 indica que o processo é favorável, $R_L=1$ indica processo linear, $R_L>1$ indica processo não favorável e $R_L=0$ indica processo irreversível.

Em contraste, a isoterma de Freundlich é um modelo mais adequado para descrever a adsorção em superfícies heterogêneas, sugerindo que a capacidade de adsorção varia com a concentração do soluto e reconhecendo que as interações entre as moléculas do adsorvente e do adsorvato não são homogêneas (Freundlich, 1906; revisitada por Aksu, 2005).

Compreender esses conceitos e modelos é fundamental para otimizar processos de remoção de poluentes, como a fenol, utilizando materiais de adsorção inovadores e

sustentáveis. A escolha adequada do modelo isotérmico pode fornecer insights valiosos sobre a eficiência do processo, guiando o desenvolvimento de tecnologias mais eficazes na gestão de contaminantes ambientais (Khan et al., 2020).

3.2 Cinzas do bagaço da cana

As cinzas do bagaço de cana são subprodutos resultantes da combustão do bagaço durante a produção de açúcar e etanol. Essas cinzas contêm minerais que podem ser reutilizados em diversas aplicações industriais e ambientais.

O bagaço de cana é queimado para gerar energia, resultando na formação de cinzas. A eficiência do processo de queima, incluindo temperatura e método, influencia a quantidade de cinzas produzidas.

Em média, a combustão do bagaço gera de 5% a 10% de cinzas em relação ao peso do bagaço utilizado (Gonçalves et al., 2019; Lima et al., 2020).

As cinzas do bagaço de cana são compostas principalmente por óxidos de silício, alumínio, cálcio e potássio. A composição exata pode variar conforme a origem do bagaço e as condições de queima, impactando suas propriedades físicas e químicas (Silva et al., 2021).

3.2.1 Propriedades e Aplicações

As propriedades adsorventes das cinzas, decorrentes de sua alta área superficial e composição mineral, as tornam promissoras para aplicações em adsorção de poluentes, como a atrazina. Estudos demonstram que essas cinzas podem efetivamente remover contaminantes em águas residuais (Pereira et al., 2022).

3.3 Contaminação por fenol

O fenol possui ampla aplicabilidade industrial, sendo empregado na produção de plásticos, resinas sintéticas, herbicidas e desinfetantes (SILVA, 2020). No entanto, o fenol e seus derivados são conhecidos pela toxicidade significativa e pelo impacto ambiental prejudicial quando liberados no meio ambiente sem tratamento adequado. A presença de fenol em corpos hídricos está associada a efeitos adversos para a saúde humana e ecossistemas, sendo classificado como um poluente prioritário pelas

agências ambientais devido à sua toxicidade e ao potencial de bioacumulação (PEREIRA; SANTOS, 2019).

O fenol é solúvel em água e pode ser facilmente absorvido por organismos aquáticos, interferindo no funcionamento de enzimas e causando efeitos mutagênicos e cancerígenos (COSTA et al., 2021). Em seres humanos, a exposição ao fenol pode provocar irritação na pele, danos ao sistema respiratório e efeitos no sistema nervoso central, dependendo da concentração e do tempo de exposição (ALMEIDA, 2018). A contaminação ambiental por fenol pode ocorrer de diversas maneiras, incluindo descargas industriais e efluentes inadequadamente tratados. Por isso, o tratamento de águas residuais contendo fenol tem sido um tema central na pesquisa sobre métodos de remediação ambiental, com destaque para a adsorção como uma técnica eficaz e econômica para a remoção desse poluente (RODRIGUES; LIMA; OLIVEIRA, 2020).

Estudos recentes têm explorado o uso de materiais adsorventes derivados de resíduos agroindustriais, como as cinzas de bagaço de cana, que se mostram promissores devido à sua disponibilidade e características favoráveis para aplicações de adsorção (SOUZA; CARVALHO, 2022).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Vista Alegre, localizada em Itapetininga, São Paulo. Este material foi escolhido devido à sua disponibilidade e potencial como um resíduo valorizável, representando uma fonte promissora para a investigação de propriedades adsorventes. A coleta foi realizada de maneira a garantir a representatividade das cinzas, possibilitando a obtenção de resultados relevantes para o estudo em questão.

4.1 Moagem das cinzas brutas e secagem

A moagem das cinzas brutas para o presente experimento foi realizada utilizando um moinho de bolas. 500 g de cinzas foram colocadas dentro do recipiente do moinho juntamente com 20 esferas de aço de 1 cm de diâmetro. O moinho foi colocado em rotação para movimentar as esferas por entre as cinzas por uma hora. O material em seguida foi levado à estufa para secar a 105°C por 12 horas.

4.2 Reação com base forte (NaOH)

No presente trabalho, 10g de cinzas brutas moídas foram adicionadas em uma solução de 200 mL contendo 15,3 g de hidróxido de sódio. A suspensão foi filtrada com um filtro de papel em seguida, separada para posterior utilização em outro trabalho, o material retido no filtro de papel foi agitado por 1 hora em 200 mL de solução 0,5% de HCl e posteriormente lavado com água destilada quente até que a água da lavagem atingisse o pH em torno de 7. O material foi secado por 24 h em estufa a 105 °C para ser utilizado como adsorvente.

4.3 Teor de cinzas

Em cadinhos de cerâmica previamente secos 1,0 g de cada cinza foram adicionados a cada cadinho, que foram levados à mufla a uma temperatura de 750°C por uma hora. Para garantir a queima completa do material orgânico, o ar foi soprado para o interior da mufla com auxílio de uma pequena bomba de aquário e um pedaço de cano de alumínio. Após o processo, os cadinhos contendo as cinzas foram transferidos para um dessecador, onde foram naturalmente resfriados à temperatura ambiente. A pesagem do cadinho após resfriamento permitirá estimar o teor de cinzas presente na amostra de carvão ativado.

4.4 Espectro de absorção das soluções de fenol

O espectro de absorção de radiação de soluções com fenol foi avaliado utilizando o Espectrofotômetro UV-VIS (190- 1100nm) Nova Instruments, modelo NI 1600UV. O fenol absorve radiação na região ultravioleta do espectro. Por isso, foi medida a absorção de radiação das soluções entre 220 e 400 nm utilizando cubetas de quartzo que são transparentes ao ultravioleta. O espectro indica o máximo de absorção no comprimento de onda próximo de 270 nm, escolhido para nossa quantificação de fenol.

4.5 Isotermas de Langmuir

Para a construção das isotermas, porções de 0,03 g dos material adsorventes, cinzas brutas e tratadas, são adicionadas em erlenmeyers contendo 50 mL de

soluções do adsorbato com as seguintes concentrações: 0, 5, 10, 15, 20,25 e 30 mg/L. Os frascos são tapados e colocados em mesa de agitação orbital a 130 rpm e 30°C por 24 horas. Após a agitação, as amostras são mantidas paradas visando decantar as cinzas e, após a decantação, alíquotas são retiradas e a absorção de radiação são medidas, utilizando um Espectrofotômetro UV-VIS (190- 1100nm) Nova Instruments, modelo NI 1600UV, no comprimento de onda de 270 nm. Os dados do experimento como a quantidade máxima possível de adsorção são obtidas utilizando gráficos e a equação do modelo de Langmuir linear, Eq.2, reescrita abaixo.

Assim, para obter os parâmetros basta construir um gráfico de C_e/q_e em função de C_e . O coeficiente angular desse gráfico vai nos dar o valor numérico de $1/q_{max}$. É importante ressaltar que todos os ensaios de adsorção descritos aqui foram realizados em pH neutro.

4.6 Número de Iodo

O número de iodo, ou índice de iodo das amostras de adsorventes é um importante parâmetro dos mesmos. Como as partículas de iodo são pequenas, a alta adsorção de iodo deve-se à grande quantidade de microporos na estrutura do material. O índice de iodo é definido a partir dos miligramas de Iodo adsorvido por 1,0 g de carbono quando a concentração de iodo filtrado é de 0,02 N. Essas análises foram feitas a partir do método ASTM D4807-94 (ASTM, 1994). Resumidamente, uma amostra seca e pesada de material adsorvente contida em erlenmeyer com tampa é molhada e acidificado com solução 5% de ácido clorídrico. O frasco é fechado e colocado sobre chapa quente para atingir a fervura e depois mantido fervendo por aproximadamente 30 s. Essa etapa tem como objetivo retirar eventual enxofre que pode interferir na análise. Em seguida, um volume determinado de solução padrão de Iodo é adicionado ao erlenmeyer. O frasco é então fechado e submetido à agitação por 30 s. Em seguida o material é filtrado e parte do filtrado é titulado com solução padrão de Tiossulfato de Sódio utilizando solução de amido como indicador. Para maiores detalhes, consultar a referência. (Oliveira et al., 2015).

4.7 Número de azul de metileno

O número de azul de metileno é um importante parâmetro de adsorventes pois é relacionado à capacidade de adsorção, especialmente para moléculas de tamanho médio a grande, pois essa molécula pode ser considerada de tamanho grande. O valor desse parâmetro é definido como a quantidade máxima do fenol que pode ser adsorvido por 1,0 g de adsorvente. Para determinar essa quantidade deve-se proceder de modo análogo ao descrito na seção 4.5. No entanto, o comprimento de onda utilizado é de 665 nm. Em seis erlenmeyers diferentes são acrescentados 50 mL de soluções com as seguintes concentrações de azul de metileno: 0, 2, 4, 6, 8 e 10 mg/L. Para cada erlenmeyer, 0,01 g de amostra de adsorvente deve ser adicionado. Em seguida as soluções são levadas para a mesa agitadora orbital com uma temperatura controlada em 30°C por 24h.

4.8 Avaliação da área e volume dos poros da amostra no adsorvente

Para estimar a área superficial e o volume dos poros das amostras do material adsorvente, utilizamos uma correlação entre esses parâmetros, o número de Iodo e número de Azul de Metileno (ITODO, 2010). A correlação entre esses parâmetros é dada pelas seguintes equações obtidas via regressão múltipla de dados experimentais por Cleiton A. Nunes e Mário C. Guerreiro (NUNES; MÁRIO, 2011):

$$S(\text{m}^2/\text{g}) = 2,28 \cdot 10^2 - 1,01 \cdot 10^{-1} \cdot (\text{MBN}) + 3 \cdot 10^{-1} \cdot (\text{IN}) + 1,05 \cdot 10^{-4} (\text{MBN})^2 + 2,0 \cdot 10^{-4} (\text{IN})^2 + 9,38 \cdot 10^{-4} (\text{MBN}) \cdot (\text{IN}) \quad (5)$$

Onde:

MBN= methylene blue number

IN = Iodine Number

O artigo ainda traz as seguintes fórmulas para a estimativa do volume de microporos e volume total:

Volume microporos:

$$V_m(\text{cm}^3/\text{g}) = 5,60 \cdot 10^{-2} - 1,0 \cdot 10^{-3} \cdot (\text{MBN}) + 1,55 \cdot 10^{-4} \cdot (\text{IN}) + 7,0 \cdot 10^{-6} \cdot (\text{MBN})^2 + 1,0 \cdot 10^{-7} \cdot (\text{IN})^2 - 1,18 \cdot 10^{-7} \cdot (\text{MBN}) \cdot (\text{IN}) \quad (6)$$

Volume total:

$$V_T \text{ (cm}^3\text{/g)} = 1,37 \cdot 10^{-1} + 1,90 \cdot 10^{-3} \cdot (\text{MBN}) + 1,00 \cdot 10^{-4} \cdot (\text{IN}) \quad (7)$$

4.9 Porcentagem removido de fenol

A quantidade de fenol removido em função da concentração inicial deste foi calculada utilizando-se os mesmo dados das isotermas e a seguinte equação:

$$\%removido = \frac{[C_0 - C_e]}{C_0} \times 100 \quad (8)$$

4.10 Modelos cinéticos

A cinética de adsorção descreve a velocidade com que o adsorvato sai da solução e se liga aos sítios ativos do adsorvente, permitindo compreender o mecanismo que governa o processo. Neste trabalho foram avaliados dois modelos amplamente utilizados: o modelo de pseudo-primeira ordem e o modelo de pseudo-segunda ordem (Ho; McKay, 1999; Benjelloun et al., 2021).

Este modelo assume que a velocidade do processo é proporcional ao número de sítios disponíveis na superfície do adsorvente (Lagergren, 1898; Ho; McKay, 1999).

Equação diferencial do modelo:

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_1[q_e - q(t)] \quad (9)$$

Cuja solução tem a seguinte forma:

$$\ln[q_e - q(t)] = \ln(q_e) - k_1 t \quad (10)$$

Onde:

$q(t)$: quantidade adsorvida no tempo t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

q_e : capacidade de adsorção no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

k_1 : constante cinética de pseudo-primeira ordem (min^{-1})

O gráfico de $\ln(q_e - qt)$ versus t permite determinar o parâmetro k_1 .

Esse modelo costuma estar associado a adsorção física, com forças de menor intensidade (Oliveira et al., 2019).

Diferente do modelo anterior, o modelo de pseudo-segunda ordem considera que o passo limitante do processo está relacionado a interações químicas entre o adsorvato e o adsorvente (Ho; McKay, 1999; Benjelloun et al., 2021) segundo a seguinte equação:

$$\frac{d_q(t)}{dt} = k_2[q_e - q(t)]^2 \quad (11)$$

cuja solução tem a seguinte forma:

$$\frac{t}{q(t)} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (12)$$

Onde:

k_2 : constante cinética de pseudo-segunda ordem ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

A partir do gráfico $t/q(t)$ versus t é possível estimar k_2 . Quando o melhor ajuste é obtido para este modelo, sugere-se que a adsorção ocorra por quimissorção, envolvendo possível troca eletrônica ou ligação química entre o fenol e os grupos funcionais presentes nas cinzas tratadas (Ho; McKay, 1999; Aksu, 2005).

Do ponto de vista experimental, as medidas de cinética de adsorção foram feitas da seguinte forma: doze amostras de solução de fenol com concentração de 25 mg/L e volumes de 50 mL de concentração foram preparados. As amostras contidas em erlenmeyer foram colocadas no equipamento de agitação para atingir equilíbrio térmico, a 30 °C. Depois de 30 min, na metade dos frascos foram adicionados 0,05 g de cinzas brutas e na outra metade 0,05 g de cinzas tratadas. As amostras foram então colocadas em agitação a 130 rpm a 30°C. Nos instantes 0, 5, 10, 20, 40, 60 e 90 min, uma amostra com adsorvente bruto e outra com adsorvente tratado foi retirada, submetida à centrifugação e sua absorção de luz, no comprimento de onda 270 nm.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção são mostrados os resultados da caracterização básica das amostras de adsorventes utilizados. Também são mostrados os resultados e interpretação destes obtidos nos experimentos de adsorção de fenol. Por fim, são mostradas comparações dos nossos resultados com outros resultados relatados na literatura.

5.1 Teor de cinzas

De acordo com a tabela abaixo, a comparação do teor de material não volatizado mostra algumas diferenças significativas entre as amostras. A tabela 1 mostra que o material obtido através da moagem e secagem das cinzas brutas contém cerca de 73% de material não volatizado. Enquanto que, o material obtido através da reação do material moído com hidróxido de sódio apresentou 39 % de material não volatizado.

Essa redução no teor de cinza era esperado uma vez que o meio básico favorece a formação de silicatos e aluminatos solúveis que serão removidos além de solubilizar óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos.

Tabela 1: Teor de cinzas das amostras

Cinzas brutas moída (%)	Cinzas tratada com NaOH
73%	39%

Fonte: Autoria própria, 2024

5.2 Número de azul de metileno

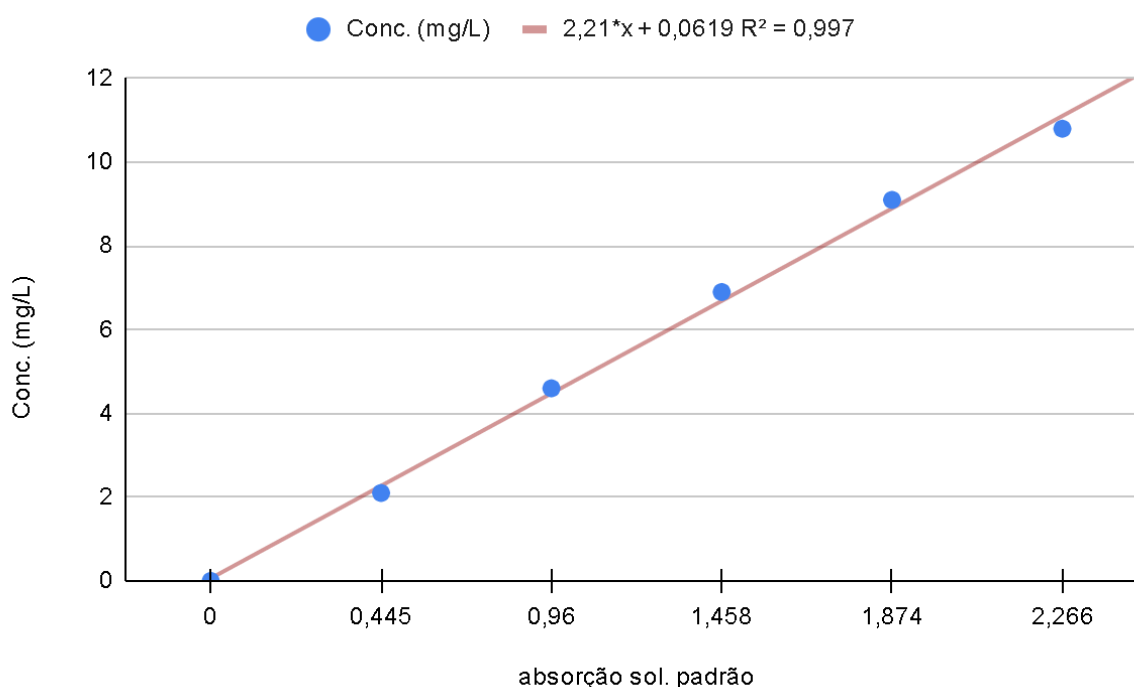
Aqui são mostrados os resultados para o número de azul de metileno das amostras adsorventes.

5.2.1 Reta de calibração para concentração de azul de metileno em função da absorção

Visando obter uma equação que nos permita estimar a concentração de azul de metileno através da medida da absorção de luz, mediou-se a absorção de luz, para o comprimento de onda de 665 nm de amostras de padrões de concentrações conhecidas. O gráfico 1 mostra os resultados e o ajuste revela a seguinte equação para a correlação entre absorção e concentração:

$$C(\text{mg/l}) = 4,8. (\text{abs}) - 0,016$$

Gráfico 1: Curva de calibração do azul de metileno



Fonte: Autoria própria, 2024

5.2.2 Isotermas de adsorção de azul de metileno visando determinação do chamado - número de azul de metileno.

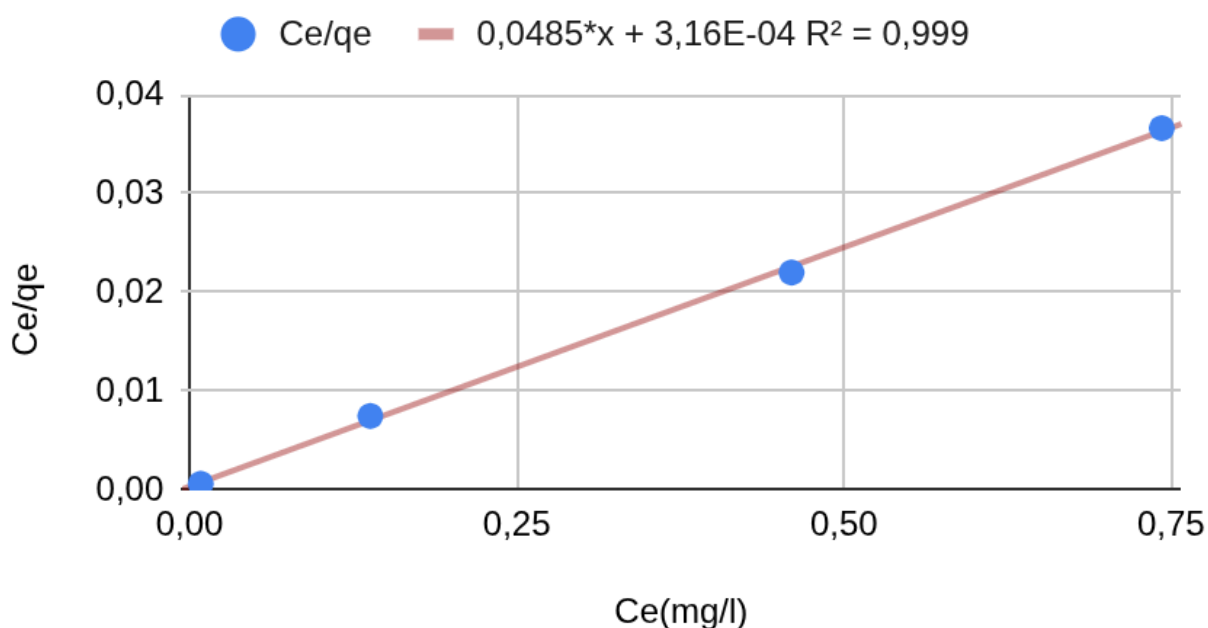
Como explicado na metodologia, foi utilizada uma das formas lineares do modelo de Langmuir, Eq. 2 , a saber:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K_L} + \frac{C_e}{q_{max}}$$

O chamado número de azul de metileno é dada pela quantidade máxima de adsorbato que é adsorvido por grama de adsorvente, q_{max} . Assim, pela equação, o coeficiente angular da reta obtida nos fornece o inverso de q_{max} .

O gráfico 2, mostra o resultado para a isoterma de adsorção de Langmuir para a amostra de adsorvente constituída pelas cinzas brutas.

Gráfico 2: Isotherma de Langmuir da adsorção do Azul de metileno em cinzas brutas.

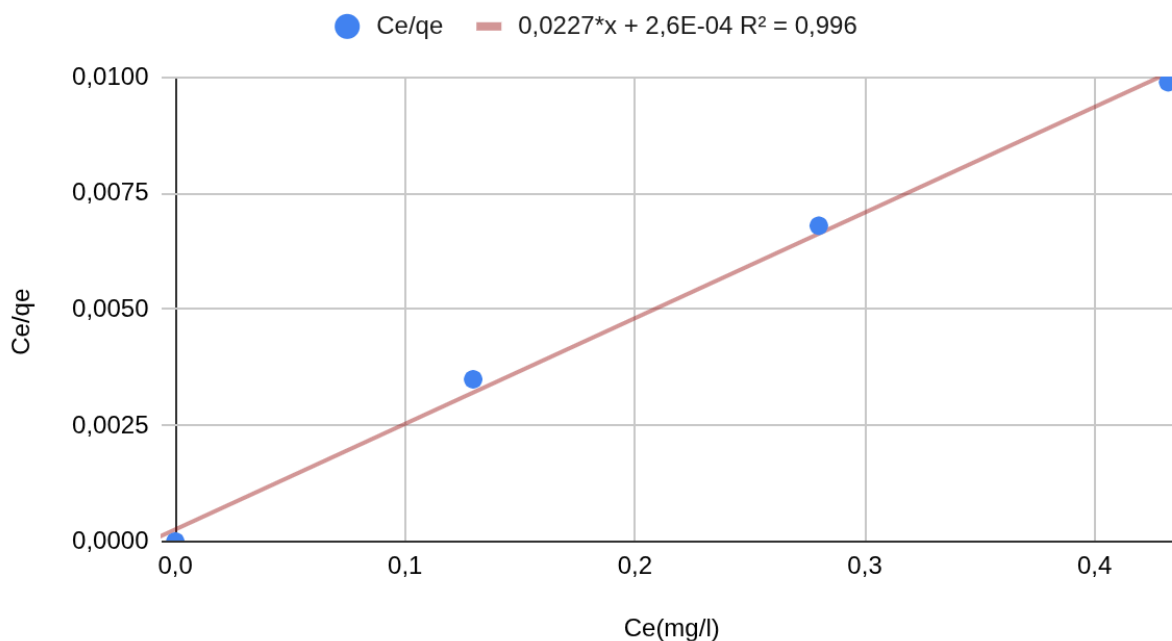


Fonte: Autoria própria, 2024

A melhor reta que se ajusta aos dados experimentais tem o seguinte valor para seu coeficiente angular: 0,0485. Assim, pela equação do modelo linear de Langmuir, $1/q_{m\acute{a}x}=0,0485$. Então, $q_{m\acute{a}x}$ para as cinzas brutas, que é o número de azul de metileno do adsorvente bruto, é dado por $q_{m\acute{a}x}=20,6$ mg/g.

O gráfico 3 mostra o mesmo procedimento utilizando agora as cinzas tratadas com NaOH:

Gráfico 3: Isotherma de Langmuir da adsorção do Azul de metileno em cinzas tratadas



Fonte: Autoria própria, 2024

Analogamente ao caso anterior, os seguintes resultados podem ser observados: $1/q_{\text{máx}}=0,023$, ou seja, $q_{\text{máx}}=43,5$ mg/g.

A tabela 2 resume os valores obtidos para os números de azul de metileno.

Tabela 2: Número de azul de metileno das cinzas brutas e cinzas tratadas.

Cinzas brutas moídas	Cinzas tratadas com NaOH
20,6 mg/g	43,5 mg/g

Fonte: Autoria própria, 2025

Observa-se que o número de azul de metileno aumentou de $20,6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para as cinzas brutas para $43,5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ após o tratamento com NaOH, representando um acréscimo de mais de 100% na capacidade de adsorção do corante para moléculas de azul de metileno. Esse aumento indica que o tratamento alcalino melhorou significativamente a área superficial e a porosidade das cinzas, favorecendo a adsorção de moléculas maiores como o azul de metileno (Dias et al., 2014; Loannidou; Zabaniotou, 2007). De acordo com (SUKKATHANYAWAT, 2022) o tratamento com

NaOH aumenta a proporção de poros médios. Que possuem tamanho próximo de 10 nm. Isso também pode resultar em maior disponibilidade de sítios ativos para adsorção (Prahas et al., 2008; Rovani et al., 2018).

5.3 Número de Iodo

A partir do método citado para a obtenção do número de iodo na, seção 4.6, os seguintes valores foram obtidos para a amostra das cinzas brutas e tratadas:

Tabela 3: Número de iodo das cinzas brutas moídas e cinzas tratadas.

Cinzas brutas moídas	Cinzas tratadas com NaOH
222 mg/g	390,1 mg/g

Fonte: Autoria própria, 2024

Pode-se observar que o material tratado com NaOH apresenta quase o dobro do número de iodo em relação às cinzas brutas. Esse incremento no valor de número de iodo indica que o material tratado desenvolveu uma porosidade mais profunda e uma maior área superficial acessível (Carbotecnia, 2020). Em termos práticos, o número de iodo, definido como os miligramas de iodo adsorvidos por grama de adsorvente à concentração residual de iodo de 0,02 N, é amplamente utilizado como um indicador da capacidade de adsorção ligada à microporosidade do material (ASTM D4607, 2014; Carbotecnia, 2020). Pode-se inferir que o tratamento alcalino aumentou o número de sítios ativos disponíveis para adsorção e elevando a microporosidade. Consequentemente, o material tratado torna-se mais eficiente na adsorção de moléculas pequenas (como o iodo) e, por extensão, também pode apresentar melhor desempenho na remoção de contaminantes orgânicos da solução (Qizhong Chemical, 2022).

Entretanto, convém esclarecer que embora o número de iodo seja um bom indicador relativo de microporosidade e área superficial, ele não garante necessariamente o melhor desempenho para todas as moléculas adsorvidas, especialmente as maiores ou de geometria diferente, pois o tamanho e forma da molécula-alvo e a distribuição de poros do adsorvente desempenham papel fundamental (Carbotecnia, 2020). Portanto, o resultado alcançado reforça a melhoria

estrutural da cinza tratada, mas precisa ser complementado pela análise de outras métricas (como número de azul de metileno, curvas cinéticas e isotermas de adsorção) para confirmar a eficácia global do material no ensaio com fenol.

5.4 Estimativa da área e porosidade

A aplicação das fórmulas apresentadas na seção 4.8 permite estimar os valores da área, volume dos microporos e volume total das amostras. Os resultados estão mostrados na tabela abaixo:

Tabela 4: Resultados aplicação das equações para área e volume dos microporos

	Cinzas brutas	Cinzas tratadas	% Melhorada
área superficial (m ² /g)	275	387	41%
volume dos microporos (cm ³ /g)	0,06	0,10	67%
volume total (cm ³ /g)	0,19	0,26	37%

Fonte: Autoria própria, 2024

Observou-se que todas as propriedades analisadas (área superficial, volume dos microporos e volume total) aumentaram após o tratamento com NaOH. A área superficial passou de 275 m²·g⁻¹ para 387 m²·g⁻¹, representando um aumento de aproximadamente 40%.

O volume dos microporos também cresceu de 0,06 para 0,10 cm³·g⁻¹, indicando maior quantidade de poros finos, enquanto o volume total subiu de 0,19 para 0,26 cm³·g⁻¹, evidenciando ampliação geral da porosidade do material.

Essas alterações confirmam que o tratamento alcalino foi eficaz em modificar a estrutura superficial das cinzas, removendo impurezas e abrindo novos poros. Como consequência, há um aumento significativo na área de contato e nos sítios ativos disponíveis para adsorção, o que explica a melhora observada na capacidade adsorptiva para o fenol nas etapas seguintes do estudo.

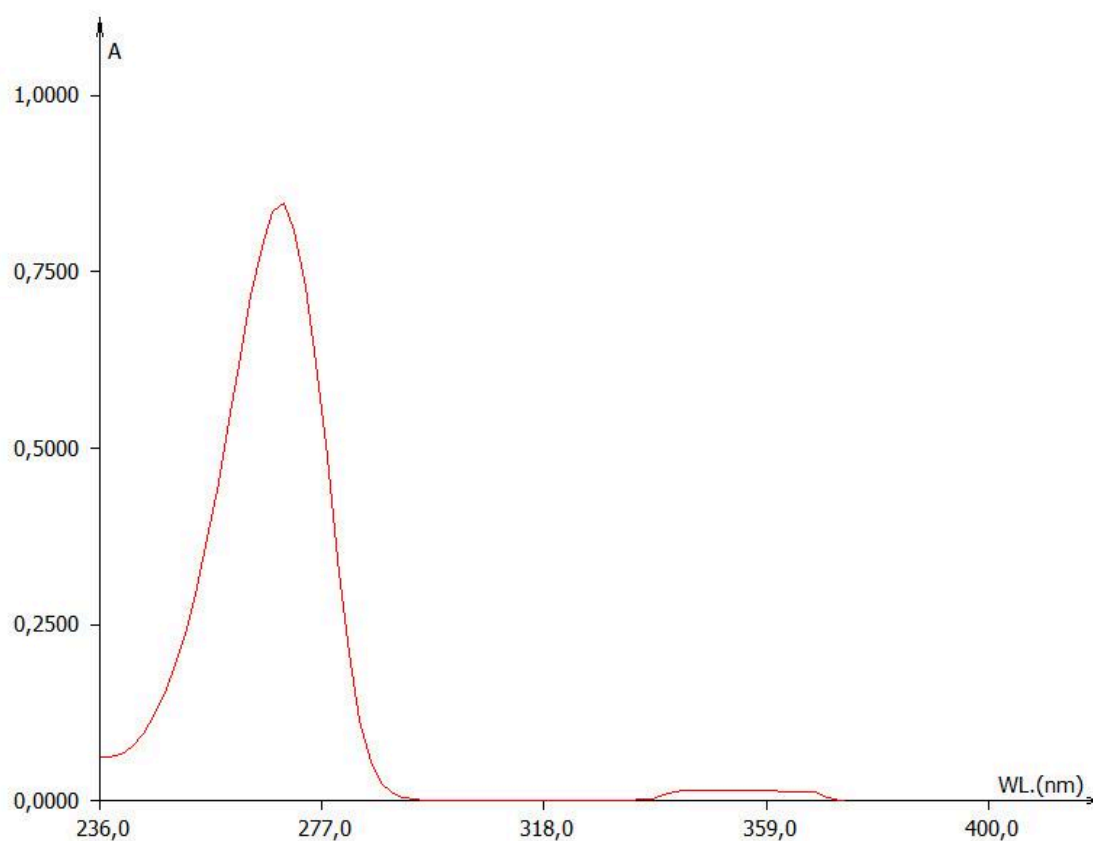
5.5 Adsorção de fenol

Nessa seção são apresentados os resultados dos testes envolvendo adsorção de moléculas de fenol em solução aquosa.

5.5.1 Quantificação de fenol em solução

Para selecionar o comprimento de onda que seria usado para obter a equação de correlação entre concentração e absorção de radiação do fenol, o espectro da solução contendo fenol foi determinado. O gráfico 4 mostra claramente que o pico de absorção ocorre em um comprimento de onda muito próximo de 270 nm. Essa máxima absorção é um indicativo da capacidade do fenol de interagir com a radiação eletromagnética nesse espectro específico da região do ultravioleta. Com base nessa observação, optou-se por utilizar 270 nm como o comprimento de onda de referência para realizar as medições quantitativas das concentrações de fenol nas amostras analisadas. Essa escolha é crucial, pois garante que as leituras obtidas sejam as mais precisas possíveis, permitindo uma avaliação confiável das concentrações presentes nas soluções.

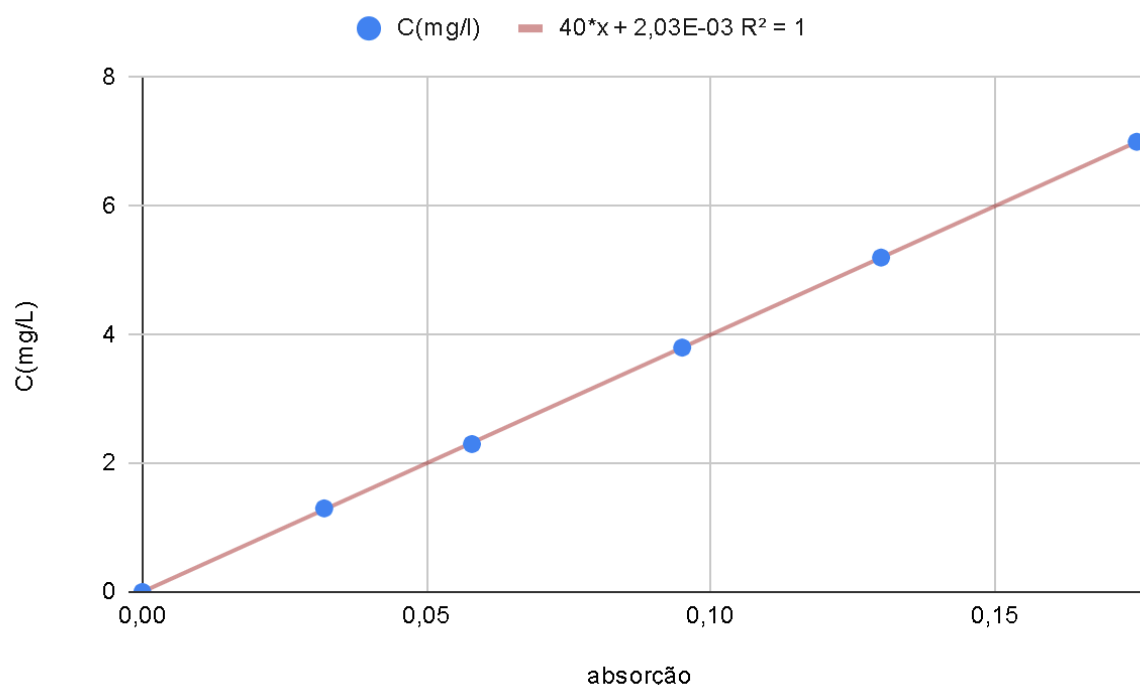
Gráfico 4: Espectro de absorção do fenol em água



Fonte: Autoria própria, 2024

O gráfico 5 apresenta a curva de calibração de fenol em solução aquosa obtidos para as amostras de concentrações conhecidas entre 0 e 8 mg/L. As medidas foram realizadas em cubeta de quartzo no comprimento de onda 270 nm.

Gráfico 5: Curva de calibração para uma solução de fenol em água.



Fonte: Autoria própria, 2024

O gráfico mostra que a equação que nos dará a concentração de fenol em função da absorção de luz é a seguinte:

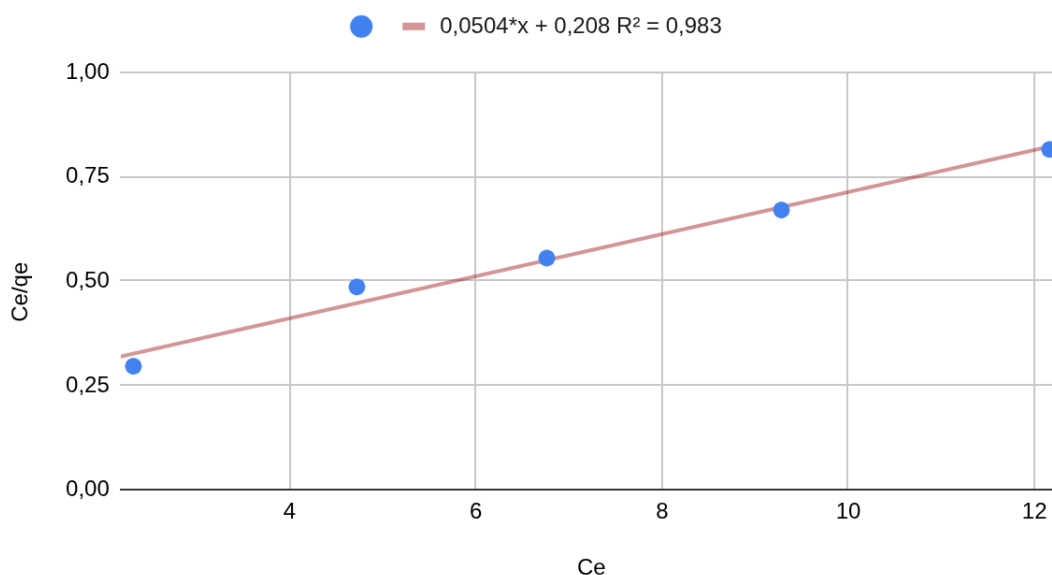
$$C(\text{mg/l}) = 40 * (\text{abs}) + 0,002 \quad (14)$$

Essa equação será utilizada para as determinações de concentrações de fenol nas soluções que terão contato com os materiais adsorventes.

5.5.2 Isotermas de Langmuir

O gráfico 6 mostra, para a amostra de cinzas brutas, C_e/q_e em função de C_e , que segundo a Eq. 3 do modelo das isotermas de Langmuir, o coeficiente angular da reta ajustada nos dará o valor numérico de $1/q_{\text{max}}$.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\text{max}}K_L} + \frac{C_e}{q_{\text{max}}} \quad (3)$$

Gráfico 6: Isoterma de Langmuir para adsorção de fenol com cinzas brutas

Fonte: Autoria própria, 2024

Do gráfico, $1/q_{\max}=0,0504$. Assim $q_{\max}= 19,8$ mg/g para a quantidade máxima de fenol adsorvida por grama do adsorvente bruto. Além disso, ainda pela equação e gráfico, $1/ \{K_L*q_{\max}\} =0,208$. Ou seja $K_L= 0,24$. A fórmula 4 apresentada seção 3.1, a saber

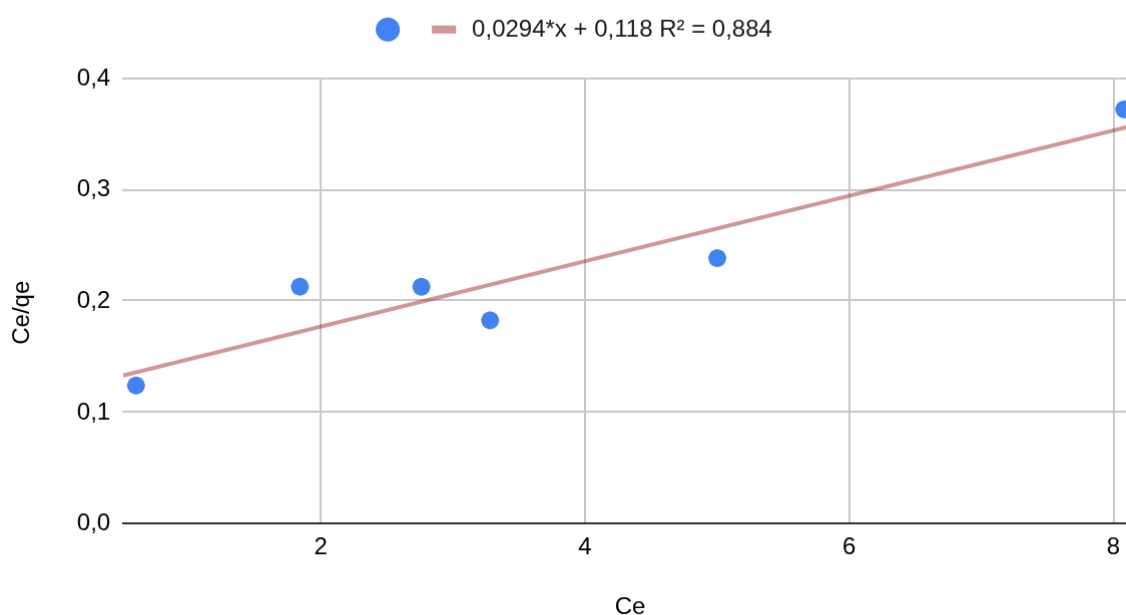
$$R_L = 1 / [1 + q_{\max} * K_L] \quad (4)$$

nos produz o valor da constante R_L de 0,17.

$$R_L = 1 / [1 + 19,8 * 0,24] = 0,17$$

O gráfico 7 mostra a isoterma de adsorção de fenol pelas cinzas tratadas.

Gráfico 7: Isoterma de Langmuir para adsorção de fenol com cinzas tratadas



Fonte: Autoria própria, 2024

Cálculos análogos ao descrito anteriormente revelam que $q_{\max} = 34,0$ mg/g, $K_L = 0,14$ e $R_L = 0,17$.

Os resultados acima estão mostrados na tabela 5 para ajudar nas comparações.

Tabela 5: Resultados obtidos referentes ao q máximo e R_L e K_L

	cinzas moída	cinzas tratada com NaOH
q máximo (mg/g)	19,8	34,0
R_L	0,17	0,17
K_L	0,24	0,14

Fonte: Autoria própria, 2024

Observa-se que a capacidade máxima de adsorção (q_{\max}) aumentou consideravelmente após o tratamento alcalino, passando de $19,8$ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ para $34,0$ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Esse incremento de aproximadamente 72% demonstra que o tratamento com NaOH foi eficaz em melhorar a estrutura e a atividade superficial das cinzas,

proporcionando maior número de sítios ativos para interação com as moléculas de fenol.

Os parâmetros R_L obtidos para as amostras, como estão entre 0 e 1 indicam, segundo o modelo de Langmuir, que os processos são favoráveis já que manteve-se em 0,17 para ambas as amostras. Já o valor da constante de equilíbrio K_L apresentou uma leve redução após o tratamento (de 0,24 para 0,14 $L \cdot mg^{-1}$). Isso pode estar relacionado a uma distribuição mais heterogênea de sítios de adsorção na superfície tratada ou à presença de novos poros com afinidade moderada, mesmo que em maior quantidade. Assim, enquanto o número de sítios aumentou, q_{max} maior, a afinidade média por molécula de fenol diminuiu ligeiramente.

Em síntese, os resultados indicam que o tratamento com NaOH aumentou significativamente a capacidade adsorptiva das cinzas, sem alterar o caráter favorável do processo. O ganho de desempenho está diretamente associado à ampliação da área superficial e da porosidade, conforme observado nas análises de número de iodo e porosidade, reforçando o potencial das cinzas tratadas como adsorventes sustentáveis para remoção de compostos fenólicos.

Diversos estudos relatam o uso de biochars produzidos a partir de diferentes resíduos agroindustriais para a remoção de fenol em soluções aquosas, apresentando desempenhos variados conforme o tipo de precursor e o método de ativação empregado.

O biochar obtido da casca de arroz, por exemplo, apresentou capacidade máxima de adsorção (q_{max}) entre 100 e 145 $mg \cdot g^{-1}$ quando submetido à ativação térmica ou química com KOH, devido à elevada área superficial e à microporosidade desenvolvida (Shen et al., 2018). Já o biochar de palha de trigo, ativado em atmosfera de CO_2 , atingiu $q_{max} \approx 471 mg \cdot g^{-1}$, demonstrando excelente desempenho, embora a preparação envolva alto custo energético e reagentes agressivos (Zhou et al., 2023).

Por outro lado, biochars derivados de casca de coco apresentam resultados intermediários, com capacidades de adsorção variando entre 20 e 100 $mg \cdot g^{-1}$, dependendo do tipo de ativação (Yu et al., 2021). Para casca de amendoim, as capacidades relatadas estão entre 50 e 130 $mg \cdot g^{-1}$, destacando que resíduos oleaginosos também podem gerar adsorventes eficientes após modificação química adequada (Hashem et al., 2024).

Em comparação, as cinzas de bagaço de cana tratadas com NaOH deste estudo apresentaram $q_{max} = 34,0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, valor inferior ao de biochars ativados termicamente, porém compatível com adsorventes de baixo custo e preparo simplificado, sem necessidade de carbonização em alta temperatura. O desempenho obtido demonstra que o tratamento alcalino foi suficiente para aumentar significativamente a área superficial e a porosidade do material, tornando-o competitivo entre os adsorventes alternativos de baixo impacto ambiental.

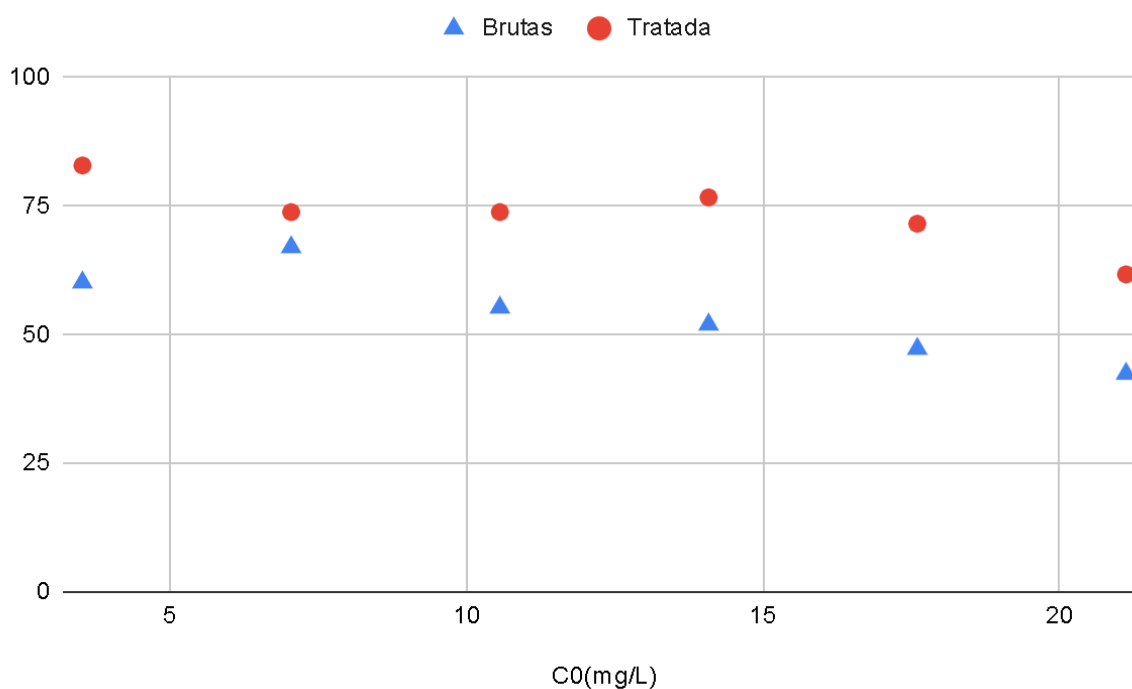
Assim, observa-se que o tipo de precursor e, principalmente, o método de ativação são fatores determinantes para o desempenho adsorptivo. Embora os biochars ativados com KOH ou CO_2 apresentem maiores capacidades de adsorção, o processo desenvolvido neste trabalho oferece uma rota sustentável, simples e de baixo custo, adequada para aplicações em larga escala na remoção de compostos fenólicos de efluentes aquosos.

5.5.3 Porcentagem de fenol removido

O gráfico 8, apresentado nessa seção, mostra as porcentagem de fenol removido nas soluções em função da concentração inicial das mesmas. Utilizou-se a Eq. 8 da seção 4.9, reescrita abaixo, para os cálculos dessas porcentagens:

$$\%removido = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (6)$$

Gráfico 8: Comparação das porcentagens de fenol removido para cinzas brutas e tratadas



Fonte: Autoria própria, 2025

O gráfico permite observar o desempenho comparativo entre as cinzas brutas e as cinzas tratadas com NaOH em diferentes concentrações iniciais de fenol. Verifica-se que a porcentagem de adsorção diminui gradualmente à medida que a concentração inicial aumenta, comportamento esperado para sistemas em que a quantidade de sítios ativos disponíveis no adsorvente é limitada (Ho; McKay, 1999; Aksu, 2005).

Entretanto, a cinza tratada com NaOH apresentou valores de remoção superiores em todas as concentrações avaliadas, evidenciando maior afinidade superficial e maior capacidade de interação com as moléculas de fenol. Esse desempenho reforça que o tratamento alcalino promoveu o desenvolvimento de novos sítios ativos e o aumento da porosidade, o que favoreceu o aproveitamento mais eficiente da superfície adsorvente (Ioannidou; Zabaniotou, 2007; Dias et al., 2014).

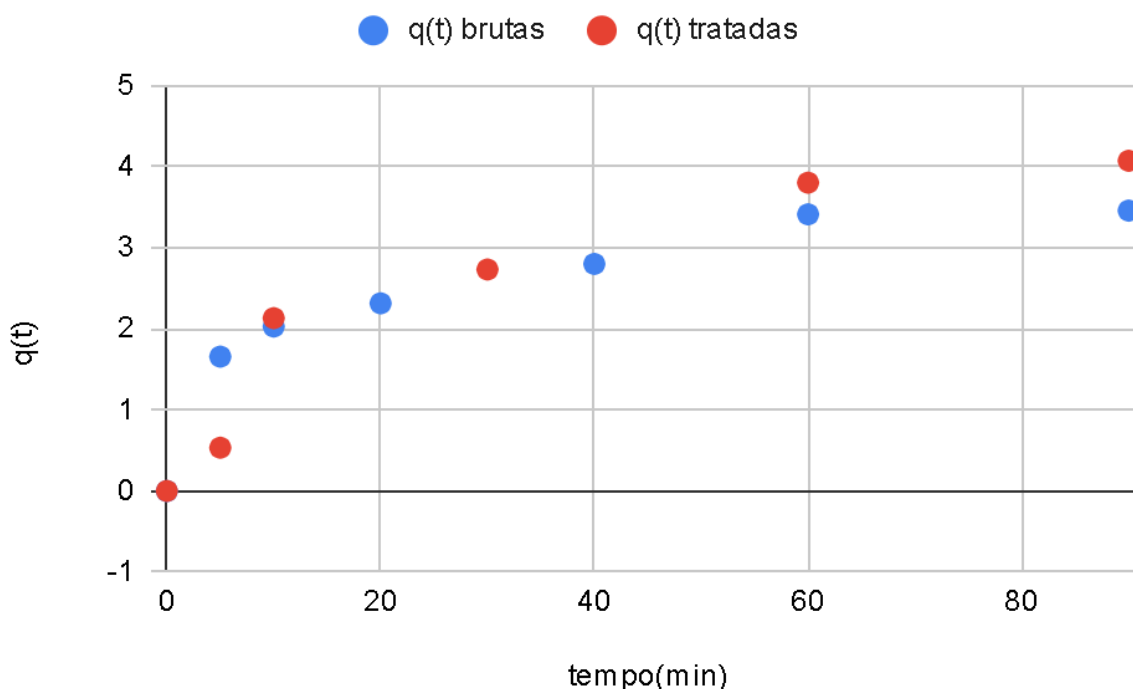
Assim, observa-se que, mesmo sob condições de maior concentração inicial, a cinza tratada manteve desempenho expressivamente superior à cinza bruta, demonstrando maior resistência à saturação dos sítios e melhor capacidade total de adsorção (q_{ax}). Esses resultados confirmam a efetividade do tratamento alcalino na

modificação da estrutura superficial, ampliando o potencial do material como adsorvente sustentável para remoção de compostos fenólicos.

5.5.4 Quantidade de fenol adsorvida em função do tempo

O gráfico 9, apresentado abaixo, mostra a variação da quantidade adsorvida de fenol, em mg, por massa de adsorvente, em gramas, $q(t)$, em função do tempo em minutos, para as cinzas brutas e as cinzas tratadas com NaOH.

Gráfico 9: Variação da quantidade adsorvida de fenol (mg), por massa de adsorvente (gr)



Fonte: Autoria própria, 2025

Observa-se que, em ambos os casos, a taxa de adsorção é mais acentuada nos primeiros minutos de experimento, indicando uma rápida ocupação dos sítios ativos superficiais. Após cerca de 60 a 80 minutos, o sistema se aproxima do equilíbrio, quando não há variação significativa na quantidade adsorvida.

Nota-se, porém, uma diferença clara entre os dois materiais: as cinzas tratadas (curva vermelha) apresentaram valores de $q(t)$ consistentemente superiores aos das cinzas brutas (curva azul) ao longo de todo o processo, com exceção de um único ponto. Enquanto as cinzas brutas atingem uma capacidade máxima próxima de 3,5

mg/g, as tratadas alcançam aproximadamente 4 mg/g, evidenciando um ganho expressivo de eficiência adsorptiva para tempos grandes de contato.

5.5.5 Ajustes dos dados aos modelos dinâmicos de adsorção

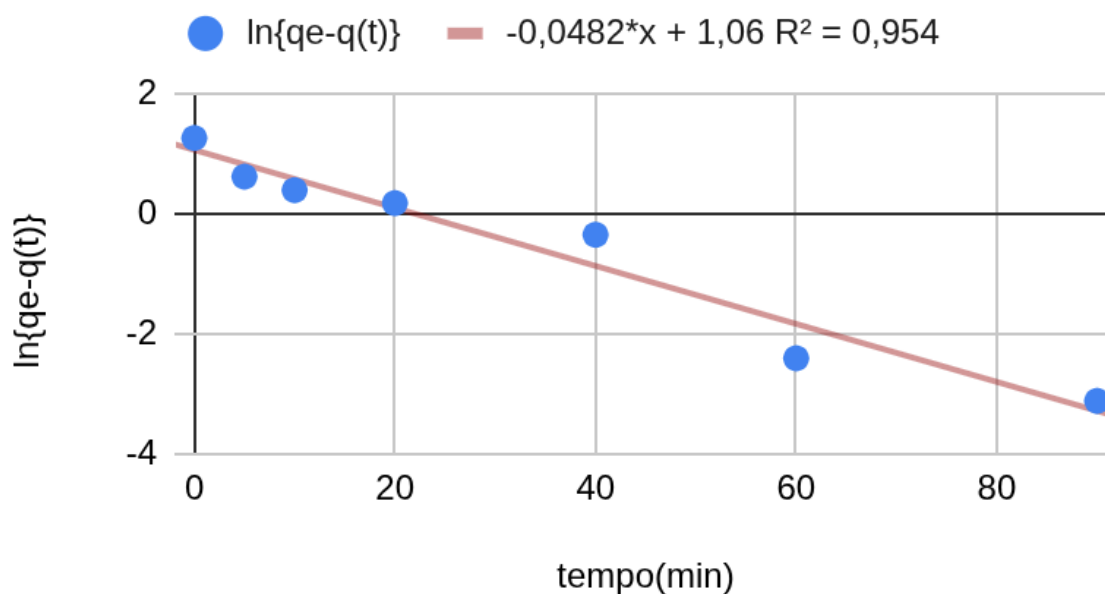
Nesta etapa, os resultados experimentais obtidos para a adsorção de fenol pelas cinzas de bagaço de cana em função do tempo foram ajustados aos modelos cinéticos apresentados anteriormente, especificamente os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (Lagergren, 1898; Ho; McKay, 1999). As equações que representam as soluções dos modelos de primeira e segunda ordem são, respectivamente, as Eq. 10 e 12 da seção 4.10. Reescritas abaixo:

$$\ln[q_e - q(t)] = \ln(q_e) - k_1 t \quad (10)$$

$$\frac{t}{q(t)} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (12)$$

O objetivo dessa análise é verificar qual modelo melhor representa o comportamento cinético das amostras estudadas, considerando a constante cinética, a capacidade adsorvida no equilíbrio e o coeficiente de correlação (R^2) como critérios comparativos da qualidade do ajuste (Aksu, 2005).

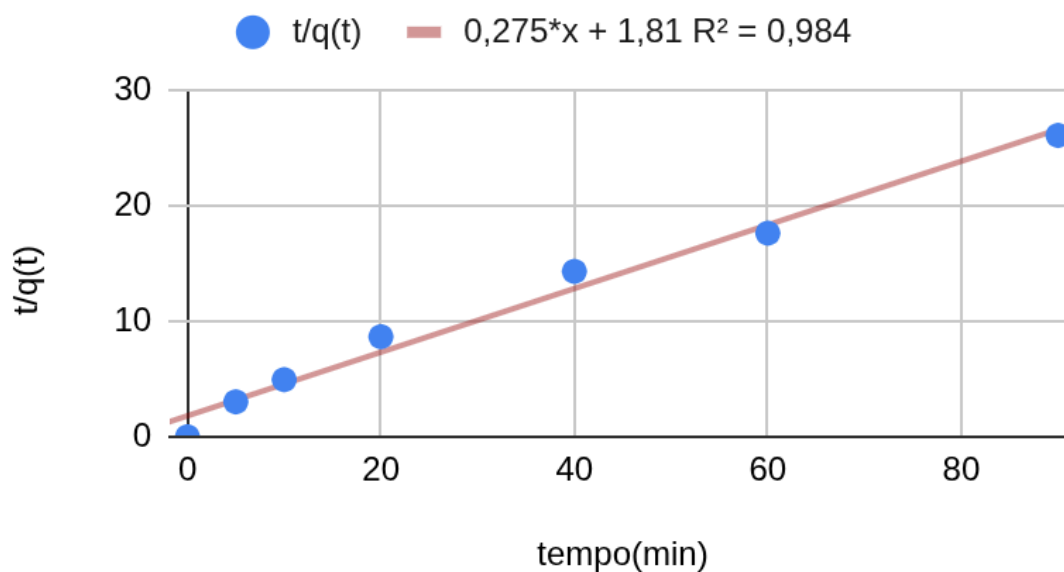
Os Gráficos 10 e 11 apresentam os ajustes dos dados experimentais para a cinética das amostras brutas. Observa-se que o modelo de pseudo-primeira ordem, gráfico 10, proposto por Lagergren (1898), descreve satisfatoriamente a cinética de adsorção.

Gráfico 10: Modelo de primeira ordem para cinzas brutas

Fonte: Autoria própria, 2025

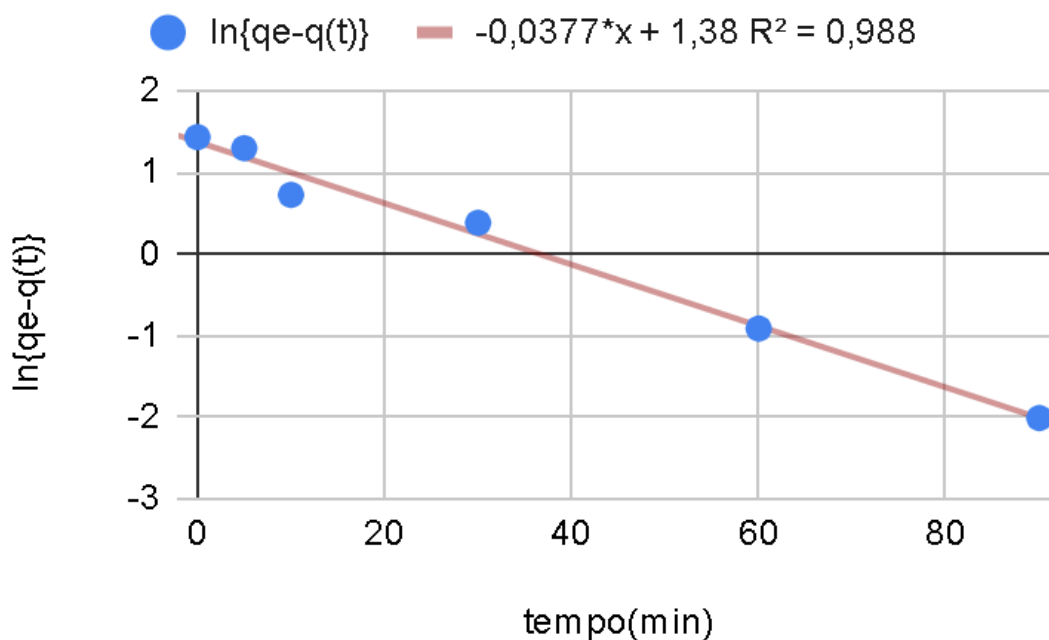
Por outro lado, o modelo de pseudo-segunda ordem, desenvolvido por Ho e McKay (1999), mostrado no gráfico 11, apresentou melhor correlação (R^2 mais elevado), indicando que o processo de adsorção ocorre predominantemente por mecanismos de quimissorção, envolvendo interações eletrônicas e troca de elétrons entre o adsorvato e os grupos funcionais da superfície do adsorvente. Segundo Ho e McKay (1999), esse modelo assume que a taxa de ocupação dos sítios ativos é proporcional ao quadrado do número de sítios disponíveis, refletindo a influência direta das interações químicas na fixação das moléculas do contaminante.

Assim, o melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem reforça que o processo de adsorção do fenol sobre as cinzas principalmente após o tratamento com NaOH é governado por etapas de natureza química, compatíveis com a formação de ligações mais fortes entre o soluto e a superfície modificada do adsorvente.

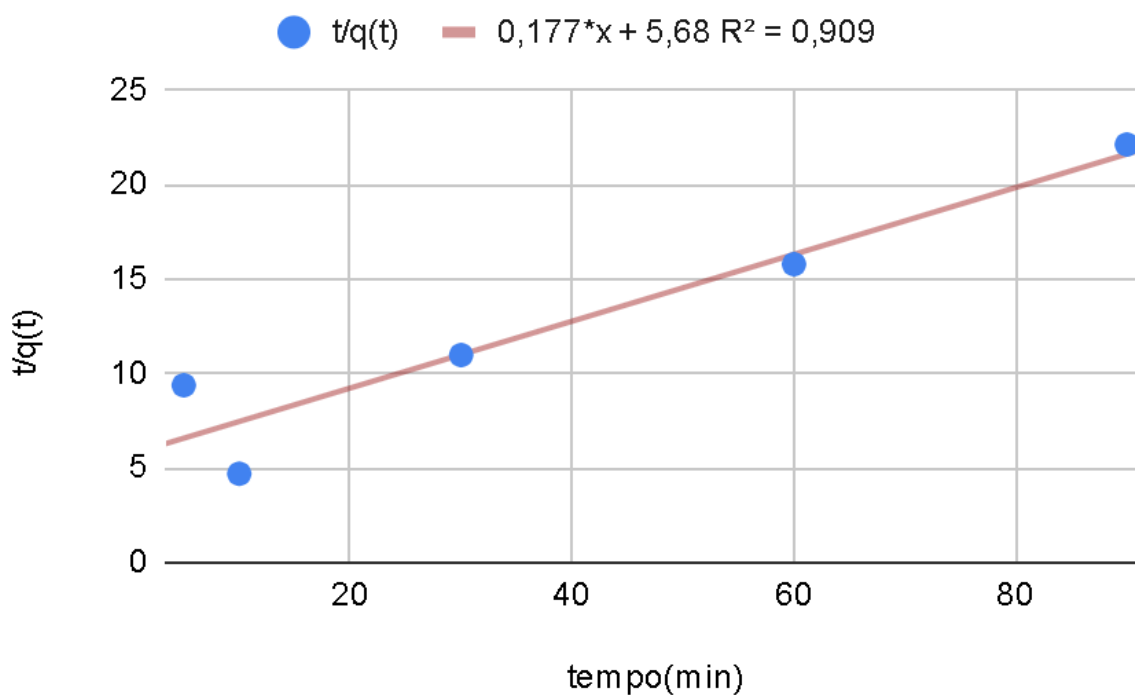
Gráfico 11: Modelo de segunda ordem para cinzas brutas

Fonte: Autoria própria, 2025

Os gráficos 12 e 13 mostram os ajustes das equações dos modelos às cinzas tratadas. Observa-se pelo gráfico 12 que o ajuste pela equação de ordem 1 apresentou excelente concordância com os valores experimentais apresentando valor de R^2 muito próximo de 1. O melhor desempenho do modelo de pseudo-primeira ordem também está associado ao aumento da disponibilidade de sítios ativos e à modificação química superficial promovida pelo tratamento alcalino (Dias et al., 2014).

Gráfico 12: Modelo de primeira ordem para cinzas tratadas

Fonte: Autoria própria, 2025

Gráfico 13: Modelo de segunda ordem para cinzas tratadas

Fonte: Autoria própria, 2025

Pode-se concluir que o tratamento modificou as características superficiais das cinzas, promovendo maior homogeneidade dos poros e melhor disponibilidade de

sítios ativos, o que fez o processo seguir cinética de pseudo-primeira ordem, associada principalmente à adsorção física.

Nas cinzas brutas, o melhor ajuste ao modelo de segunda ordem indica interações mais complexas, provavelmente devido à presença de impurezas e heterogeneidade na superfície.

5.6 Comparação dos nossos resultados com outros materiais adsorventes

Os valores de capacidade máxima de adsorção obtidos neste estudo ($q_{\max} = 19,8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para as cinzas moídas e $34,0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para as cinzas tratadas com NaOH) encontram-se dentro da faixa relatada para biochars não ativados ou quimicamente modificados de forma simples, que geralmente apresentam capacidades de adsorção entre 20 e 50 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para fenol. Resultados semelhantes foram observados por Elbidi et al. (2021), que relataram q_{\max} de aproximadamente $32 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ em biochar modificado, e por Chandola (2021), que obteve valores entre 30 e 42 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para diferentes tipos de biochar produzidos sob condições moderadas.

Quando comparados a biochars ativados termicamente ou quimicamente (com KOH, CO_2 ou outras rotas de ativação), os valores obtidos no presente trabalho são inferiores, uma vez que esses materiais podem atingir capacidades acima de 100 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, como reportado por Yu et al. (2021). Entretanto, isso é esperado, pois o tratamento com NaOH empregado aqui é menos agressivo e visa um processo de baixo custo e menor impacto ambiental, mantendo ainda uma boa eficiência de adsorção.

A redução do parâmetro K_L (de 0,24 para 0,14 $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$), mesmo com o aumento de q_{\max} , está de acordo com observações feitas por Komnitsas et al. (2016) e Murtaza et al. (2022), que associaram esse comportamento à criação de novos sítios de adsorção de afinidade moderada após modificações químicas. Assim, o aumento na quantidade de sítios disponíveis (q_{\max} maior) pode vir acompanhado de uma leve diminuição na afinidade média do adsorvente.

Além disso, Murtaza et al. (2022) destacam que os parâmetros experimentais, como pH, temperatura e concentração inicial de fenol, influenciam significativamente os valores de q_{\max} e K_L relatados na literatura. Dessa forma, as diferenças observadas entre este trabalho e outros estudos se devem também às condições específicas de ensaio, que variam amplamente entre pesquisas.

De modo geral, os resultados obtidos neste estudo se enquadram entre os valores reportados para biochars modificados quimicamente, demonstrando que o tratamento alcalino com NaOH aumentou de forma significativa a capacidade adsorviva das cinzas, sem a necessidade de ativação térmica intensa. Assim, as cinzas tratadas apresentam desempenho promissor como adsorvente alternativo e sustentável para a remoção de fenol em solução aquosa.

Carvões ativados obtidos a partir de casca de arroz têm apresentado capacidades máximas de adsorção de fenol relativamente altas quando submetidos a ativação eficiente: estudos relatam q_{\max} na faixa de $\approx 100\text{--}145 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para carvões ativados com procedimentos térmicos/químicos bem otimizados, atribuídas à elevada área superficial e à microporosidade desenvolvida. (Shen et al., 2018).

Talos e palha de cereais também podem gerar biochars de carvão ativado com capacidades muito elevadas após pré-lavagem e ativação em CO_2 ou KOH; trabalhos recentes reportam valores excepcionais (ex.: $\approx 471 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para palha de trigo ativada sob condições específicas), evidenciando que pré-tratamentos e ativação em alta temperatura podem expor grupos funcionais e criar microporosidade de alta qualidade. (Zhou et al., 2023).

Casca de coco é um precursor clássico para carvão ativado comercial; valores de q_{\max} para fenol relatados variam conforme o preparo, com muitos estudos reportando capacidades entre ≈ 20 e $100 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, enquanto alguns materiais otimizados alcançam $\geq 90 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, mostrando boa performance por conta da estrutura altamente carbonosa e poros finos do material. (Yu et al., 2021).

Para casca de amendoim, trabalhos recentes mostram desempenhos também expressivos após modificação química/ativação: capacidades na faixa de $\approx 50\text{--}130 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ foram reportadas, dependendo do agente ativante e das condições de carbonização; isso evidencia que resíduos oleaginosos podem gerar adsorventes com elevada afinidade por fenol quando bem tratados. (Hashem et al., 2024).

Em síntese, a comparação evidencia que: (i) a capacidade de adsorção de fenol depende fortemente do tipo de precursor e do método de ativação; (ii) tratamentos simples como o empregado neste trabalho (NaOH para aumentar carbono disponível e porosidade) podem aumentar significativamente a capacidade, porém materiais ativados em alta temperatura ou com agentes químicos (KOH, CO_2 , H_3PO_4 , HF pré-lavagem) frequentemente alcançam q_{\max} muito superiores aos valores observados aqui. Para uma comparação justa, recomenda-se confrontar não apenas o q_{\max} mas

também as condições experimentais (pH, C0, dose de adsorvente, temperatura), pois esses parâmetros alteram fortemente os resultados. (Fu et al., 2019; Shen et al., 2018).

6. CONCLUSÕES

O presente trabalho demonstrou o potencial das cinzas provenientes da queima do bagaço de cana-de-açúcar como um adsorvente alternativo e sustentável para a remoção de fenol em solução aquosa, contribuindo para o aproveitamento de resíduos agroindustriais e para o desenvolvimento de tecnologias ambientalmente corretas no tratamento de efluentes.

Embora inferiores aos carvões ativados, os resultados obtidos comprovaram que o tratamento alcalino com hidróxido de sódio (NaOH) promoveu modificações significativas na estrutura e nas propriedades superficiais das cinzas. Observou-se aumento expressivo na área superficial, que passou de $275 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para $387 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, acompanhado de crescimento nos volumes de microporos (de 0,06 para $0,10 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) e no volume total (de 0,19 para $0,26 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). Esses dados, aliados aos valores de número de iodo (de $222 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ para $390,1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) e número de azul de metileno (de $20,6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ para $43,5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$), confirmam a ampliação da microporosidade e o aumento da quantidade de sítios ativos disponíveis após o tratamento.

Os ensaios das isotermas de adsorção de fenol mostraram que a capacidade máxima de adsorção (q_{max}) aumentou de $19,8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ nas cinzas brutas para $34,0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ nas cinzas tratadas, representando um incremento de aproximadamente 72% na eficiência adsortiva. A constante de equilíbrio $RL = 0,17$, obtida para ambas as amostras, indica que o processo é favorável, enquanto os ajustes cinéticos demonstraram que o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou o melhor coeficiente de correlação (R^2) para as amostras brutas, sugerindo predominância de quimissorção como mecanismo principal de interação entre o fenol e os grupos funcionais. No entanto, para a amostra tratada, o modelo de primeira ordem foi o mais adequado. Indicando um R^2 mais próximo de 1, o que indica um melhor resultado.

Além disso, verificou-se que a porcentagem de fenol removido foi superior em todas as concentrações testadas para o material tratado, indicando maior eficiência e estabilidade do processo. O comportamento observado evidencia que a

modificação química com NaOH removeu impurezas, aumentou a fração carbonosa e gerou novos sítios de adsorção, resultando em desempenho superior sem necessidade de ativação térmica intensiva.

Quando comparadas aos valores reportados na literatura, as cinzas tratadas apresentaram desempenho compatível com biochars de baixo custo e sem ativação severa, cujas capacidades de adsorção de fenol variam entre 20 e 50 mg·g⁻¹. Embora inferiores aos carvões ativados termicamente (que podem ultrapassar 100 mg·g⁻¹), os resultados obtidos neste estudo confirmam que as cinzas de bagaço de cana tratadas com NaOH representam uma rota promissora, de baixo custo e ambientalmente sustentável para o tratamento de águas contaminadas por compostos fenólicos.

Dessa forma, conclui-se que a cinza tratada com NaOH é um adsorvente eficiente, acessível e de fácil obtenção, apresentando propriedades físico-químicas favoráveis à remoção de fenol. O processo desenvolvido combina simplicidade operacional, reaproveitamento de resíduos e efetividade técnica, destacando-se como uma alternativa viável à utilização de carvões ativados comerciais.

Como perspectivas futuras, recomenda-se a realização de estudos voltados à regeneração e reuso do material adsorvente, bem como à aplicação em efluentes reais, avaliando parâmetros como pH, temperatura e coexistência de outros contaminantes. Além disso, investigações com outras técnicas de modificação química e térmica podem ampliar ainda mais a capacidade adsortiva e consolidar o uso das cinzas de bagaço de cana como um material de relevância ambiental e tecnológica para o tratamento de efluentes industriais.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKSU, Z. **Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review.** *Process Biochemistry*, v. 40, n. 3–4, p. 997–1026, 2005.

ALMEIDA, F. **Efeitos do fenol no sistema respiratório humano.** São Paulo: Edusp, 2018.

ARAÚJO, L. S. **Química ambiental aplicada: tratamento de poluentes.** 2. ed. São Paulo: Edusp, 2019.

ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Atkins' physical chemistry**. 10. ed. London: Oxford University Press, 2014.

BAYATI, M. et al. **Adsorption of atrazine by laser induced graphitic material: an efficient, scalable and green alternative for pollution abatement**. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 8, n. 5, p. 104407, 2020.

BENJELLOUN, M. **Recent advances in adsorption kinetic models: their application to dye types**. *Arabian Journal of Chemistry*, 2021.

CARMO, D. **Comportamento ambiental e toxicidade dos herbicidas atrazina e simazina**. *Revista Ambiente & Água*, v. 8, p. 133–143, 2013.

CARVALHO, J. R.; ALMEIDA, C. M.; SANTANA, R. F. **Caracterização dos microporos de carvão ativado e suas implicações na adsorção**. *Revista Brasileira de Engenharia Química*, v. 15, n. 3, p. 270–279, 2020. DOI: 10.1590/1679-343920201537.

CHANDOLA, D. **Removal of phenol from aqueous solution using biochar**. *Research Square*, 2021.

CHANG, J. et al. **Toxicological effects, environmental behaviors and remediation technologies of herbicide atrazine in soil and sediment: a comprehensive review**. *Chemosphere*, p. 136006, 2022.

COELHO, E. R. C.; VAZZOLER, H.; LEAL, W. P. **Emprego do carvão ativado para remoção de atrazina em água de abastecimento público**. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 17, n. 4, p. 421–428, 2012.

CONAB – COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Safra brasileira de cana-de-açúcar**. CONAB, 2024. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana>. Acesso em: 18 jul. 2024.

COSTA, L. A.; SILVA, J. T.; MOREIRA, H. B. **Impactos do fenol em organismos aquáticos: revisão de literatura.** *Revista Brasileira de Ecotoxicologia*, v. 14, n. 1, p. 23–34, 2021.

CYCOŃ, M.; MROZIK, A.; PIOTROWSKA-SEGET, Z. **Bioaugmentation as a strategy for the remediation of pesticide-polluted soil: a review.** *Chemosphere*, v. 172, p. 52–71, 2017.

DAS, S. **Atrazine toxicity: the possible role of natural products for effective treatment.** *Plants*, v. 12, n. 12, 2023.

ELBIDI, M. et al. **Comparative study between activated carbon and biochar for phenol removal from aqueous solution.** *BioResources*, v. 16, n. 4, p. 6781–6790, 2021.

ELBOUGHDIRI, N.; KRIAA, K.; BARAH, O. O.; SANUSI, Y. S.; ALANEME, G. U.; MAATKI, C. **Optimized NaOH and KOH treatments for interfacial and mechanical enhancement of agro-marine ash reinforced aluminum composites.** *Scientific Reports*, v. 15, p. 37226, 2025. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41598-025-21038-x>.

FERNANDES, L. C. et al. **Hybrid separation techniques for coal processing: a review.** *Journal of Cleaner Production*, v. 350, p. 131450, 2022. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.131450.

FERREIRA, L. C.; VIEIRA, A. M.; CARVALHO, R. M. **Adsorção de azul de metileno em resíduos de biomassa: otimização e modelagem.** *Química Nova*, v. 43, n. 2, p. 230–238, 2020.

FREITAS, M. A.; MARTINS, A. L. **Determinação do número de iodo como indicador da capacidade de adsorção de carvão ativado.** *Revista de Engenharia e Pesquisa*, v. 12, n. 1, p. 45–52, 2018.

GAR, P. S.; SURESH, N.; BINDIGANAVILE, V. **Sugar cane bagasse ash as a**

pozzolanic admixture in concrete for resistance to sustained elevated temperatures. *Construction and Building Materials*, v. 153, p. 929–936, 2017.

GHOSH, S. et al. **Adsorption of heavy metals from wastewater: a review.** *Environmental Science and Pollution Research*, v. 21, n. 5, p. 2954–2969, 2014.

GONÇALVES, A. R.; SILVA, J. P. **Characterization of biomass ash from sugarcane bagasse.** *Waste Management*, v. 89, p. 150–158, 2019.

GONÇALVES, C. L.; SILVA, R. F.; NUNES, A. P. **Avaliação da capacidade de adsorção de diferentes carvões ativados pelo número de iodo.** *Química Nova*, v. 43, n. 4, p. 540–547, 2020.

HANSEN, S. P.; MESSER, T. L.; MITTELSTET, A. R. **Mitigating the risk of atrazine exposure: identifying hot spots and hot times in surface waters across Nebraska, USA.** *Journal of Environmental Management*, v. 250, p. 109424, 2019.

HO, S. **Low-cost adsorbents for the removal of phenol, pesticides and dyes from wastewater systems: a review.** *Water*, 2022.

HO, Y. S.; MCKAY, G. **The sorption of lead (II) ions on peat.** *Water Research*, v. 33, n. 2, p. 578–584, 1999.

ITODO, A. U. **Application of methylene blue and iodine adsorption in the measurement of specific surface area by activated carbons.** *New York Science Journal*, p. 25–33, 2010.

KATARE, V. D.; MANGESH, V. **Experimental characterization of sugarcane biomass ash: a review.** *Construction and Building Materials*, v. 152, p. 1–15, 2017.

KHAN, M. I. et al. **Advances in biosorption of heavy metals: a review.** *Environmental Science and Pollution Research*, v. 27, n. 7, p. 7343–7355, 2020.

KOMNITSAS, K. A. et al. **Morphology of modified biochar and its potential**

for phenol removal from aqueous solutions. *Frontiers in Environmental Science*, 2016.

KUMAR, A. et al. **Advances in gravity separation technologies for coal beneficiation: a review.** *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, v. 39, n. 5, p. 285–305, 2019.

KUMAR, P.; RANI, A. **Recent advances in biosorption: a review.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 365, p. 682–691, 2019.

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.

LANGMUIR, I. **The constitution and fundamental properties of solids and liquids.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 38, n. 11, p. 2221–2295, 1916.

OLIVEIRA, A. R.; MARTINS, J. M. **Análise do bagaço de cana-de-açúcar: potencialidades e usos.** *Journal of Cleaner Production*, v. 229, p. 255–263, 2019.

PAULA, M. O. **Potencial da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como material de substituição parcial de cimento Portland.** *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 13, p. 353–357, 2009.

PEREIRA, E. S.; OLIVEIRA, F. S. **Adsorption of atrazine using sugarcane bagasse ash: a sustainable approach.** *Environmental Science and Pollution Research*, v. 29, n. 11, p. 15673–15684, 2022.

ZHU, S. **Meta-analysis and experimental validation identified atrazine as a toxicant in the male reproductive system.** *Environmental Science and Pollution Research*, v. 28, p. 37482–37497, 2021.