

1003 - REMOÇÃO DE CÁDMIO (II) E ARSÊNIO (V) EM SOLUÇÕES AQUOSAS UTILIZANDO UM NOVO BIOSORVENTE À BASE DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR BIFUNCIONALIZADO E POR COMBINAÇÃO INÉDITA DE BAGAÇOS MONOFUNCIONALIZADOS

Luide Rodrigo Martins⁽¹⁾

Doutor em Engenharia Ambiental com ênfase em Tecnologias Ambientais (modificação química e aplicação de biossorventes) pela Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Mestre em Engenharia Ambiental com ênfase em Tecnologia Ambiental (modificação química e aplicação de mediador redox em sistemas biológicos de degradação de corantes) (UFOP), Licenciado em Química pela Universidade Federal de São João Del Rei (UFSJ). Trabalhou como Professor Substituto (IFMG), atualmente Estagiário de Pós-Doutorado vinculado ao PROAMB UFOP.

Luisa Cardoso Maia⁽²⁾

Engenheira Ambiental pela Universidade Federal de Itajubá (2011-2015), mestra (2016-2018) e doutora (2018-2022) em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Ouro Preto, ambos na área de concentração de Tecnologias Ambientais. Atualmente é estagiária de pós-doutorado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental (ProAmb) da Universidade Federal de Ouro Preto, na área de concentração de Tecnologias Ambientais.

Laurent Frédéric Gil⁽³⁾

É Graduado em Química Orgânica pela Université de Paris XI (Paris-Sud) (1990), possui um DEA (equivalente ao mestrado) em Química Orgânica pela Université de Paris XI (Paris-Sud) (1992) e um doutorado em Química Orgânica pela Université de Paris XI (Paris-Sud) (1995). Realizou 2 Pós-Doutorados, um na Merck Frosst, Canadá (1996-1997) e um na UFMG (1998). Atualmente é professor titular do departamento de Química da Universidade Federal de Ouro Preto e desenvolve também atividades de pesquisa em parceria com a Universidade Federal de Minas Gerais e de Versailles (França).

Leandro Vinícius Alves Gurgel⁽⁴⁾

Bacharel em Química Industrial (2001-2005) e mestre em Engenharia Ambiental (2005-2007) com ênfase em Recursos Hídricos ambos pela Universidade Federal de Ouro Preto. Doutor em Ciências com ênfase em Físico-Química pela Universidade de São Paulo (2007-2011). Pós-doutorado em Físico-Química pela Universidade de São Paulo (2011-2012). Atualmente é Professor Associado nível III, lotado no Departamento de Química, da Universidade Federal de Ouro Preto.

Liliane Catone Soares⁽⁵⁾

Doutora em Química Analítica (2010-2015), mestre em Química Inorgânica (2008-2010), bacharel em Química (2004-2007) pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) e técnica em Química (2000-2003) pelo Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG). Possui experiência na área de Química Ambiental, com foco em contaminantes inorgânicos. Trabalhou com tratamento de resíduos contendo metais tóxicos e especiação de mercúrio em solos tropicais. Atualmente é professora Adjunto I no Departamento de Química, da Universidade Federal de Ouro Preto.

Endereço⁽¹⁾: Rua M, Número 259- Bairro Jardim dos Inconfidentes - Cidade Mariana - Minas Gerais - CEP: 35422-395 - País Brasil - Tel: +55 (31) 983901388 - e-mail: luidermartins@gmail.

RESUMO

Neste trabalho, foram desenvolvidos dois novos bioadsorventes a partir do bagaço de cana-de-açúcar (BC): o BAE (bifuncionalizado) e o BCST (monofuncionalizado). O BAE foi obtido por eterificação do BC com epiclorigrindrina (EPI), seguida de aminação com trietilamina (TEA) para inserção de grupos amônio quaternário, e posterior esterificação com dianidrido do ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico (DBTCA), gerando também grupos carboxílicos. Ele foi caracterizado por ganho de massa (GM) e FTIR, o BAE apresenta grupos com cargas opostas que podem remover simultaneamente ânions e cátions em solução aquosa. Em sistemas monocomponentes, o BAE adsorveu até 28,7 mg·g⁻¹ de oxianions de As(V) e 4,8 mg·g⁻¹ de Cd(II).

Já o BCST foi produzido por esterificação do BC com anidrido succínico (AS), catalisada por TEA, para inserir grupos carboxílicos pH-dependentes, eficientes na remoção de cátions. A síntese foi otimizada via planejamento experimental Doehlert 2³, considerando as variáveis: massa de AS, tempo e temperatura. As respostas avaliadas foram GM, número de funções carboxílicas (NF) e capacidade de adsorção de Cd(II) (qe). O material BCST 9 apresentou a melhor performance, com qe de 100,57 mg·g⁻¹. As condições otimizadas de síntese foram: 2,85 h de reação, 100 °C e 1,8 g de AS.

PALAVRAS-CHAVE: Bioadsorvente, cádmio, arsênio, bagaço de cana-de-açúcar, tratamento de água.

INTRODUÇÃO

O consumo de água contaminada por arsênio (As) e cádmio (Cd) é um grave problema de saúde pública devido à alta toxicidade desses metais (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2020). Assim, a remoção desses contaminantes da água é essencial para proteger populações expostas. Métodos como coagulação e floculação, precipitação, troca iônica e processos eletroquímicos são comuns no tratamento de água, mas apresentam limitações relacionadas à eficiência, complexidade, custo e geração de resíduos (BUKVA, M. *et al.*, 2023). Em contrapartida, a adsorção tem se mostrado uma alternativa promissora no tratamento de água, pois é eficiente, flexível e simples operacionalmente (Maia, Soares, e Gurgel, 2021).

Neste contexto, o bagaço de cana-de-açúcar (BC), destaca-se como matéria-prima para produção de biosorventes, especialmente quando quimicamente modificado (ELIAS *et al.*, 2023). Maia *et al.* 2023., desenvolveram um biosorvente à base de BC com grupos amônio quaternário (SBTEA-LS), eficiente na adsorção de As(V). A síntese do SBAE-LS introduziu grupos amônio quaternário no BC e foi otimizada por planejamento experimental Doehlert. Por outro lado, Elias *et al.*, 2023 produziram um biosorvente a partir do BC esterificado com o dianidrido do ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico (DBTCA), eficiente na remoção de Cd(II) e Pb(II). Outros estudos como o de Gurgel, Freita e Gil 2008 e de Vitas *et al.*, 2018, investigaram a remoção de Cu(II), Cd(II) e Pb(II) por BC e palha de milho esterificados com anidrido succínico, mas por diferentes rotas sintéticas.

Neste trabalho, com base nas pesquisas de Elias *et al.* 2023 e Maia *et al.* 2023, foi desenvolvido um novo biosorvente bifuncionalizado, o bagaço de cana aminado e esterificado. O BAE combina grupos amônio quaternário, carregados positivamente, pH independentes, com grupos carboxílicos, pH dependentes, que podem adquirir cargas negativas ao se desprotonarem conforme o pH. Deste modo, espera-se que este material possa ser capaz de adsorver simultaneamente oxianions de As e cátions de Cd(II) em ambientes aquosos. Além disso, com base nos estudos de Gurgel, Freita e Gil, 2008 e Vitas *et al.* 2018, foi sintetizado o bagaço de cana succinilado catalisado por TEA, um novo material adsorvente contendo grupos carboxílicos. Dependendo do pH do meio, esses grupos podem se encontrar desprotonados, favorecendo a interação com íons Cd(II) e, consequentemente, sua remoção de soluções aquosas por adsorção. A síntese do BCST foi realizada por planejamento experimental Doehlert 2³ com quatro pontos centrais. As variáveis otimizadas foram o tempo, a temperatura, e a massa de anidrido succínico utilizados na reação. A otimização da síntese foi avaliada em termos de três respostas, as capacidades de adsorção de cádmio, os números de funções ácido carboxílico introduzidos e os ganhos de massa dos materiais produzidos conforme a matriz do planejamento experimental. A síntese do BCST foi realizada com o objetivo de possibilitar seu uso combinado com o SBTEA-LS (MAIA *et al.* 2023), e abrir a perspectiva para a remoção simultânea de poluentes aniônicos e catiônicos, como As(V) e Cd(II).

Dessa forma, diante da crescente complexidade da contaminação hídrica, esses estudos representam avanços significativos no desenvolvimento de tecnologias sustentáveis voltadas ao tratamento de água.

OBJETIVOS

Desenvolver um bioissorvente bifuncionalizado a partir do BC, incorporando grupos amônio quaternário e ácido tetracarboxílico, com o objetivo de promover a remoção eficiente de íons Cd(II) e As(V) em meio aquoso. Avaliar o desempenho do material visando sua aplicabilidade em sistemas de fluxo contínuo e seu potencial de escalabilidade para uso em filtros residenciais de tratamento de água.

Produzir, a partir do BC e por meio de uma nova rota sintética, um bioissorvente funcionalizado com grupos ácido carboxílico, visando a remoção de íons Cd(II) em meio aquoso. Avaliar sua integração com o SBTEA-LS em sistemas de fluxo contínuo, e explorar o potencial de escalabilidade do material para aplicação em filtros residenciais voltados à remoção simultânea de Cd(II) e As(V).

METODOLOGIA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO BAE

A aminação do BC com EPI e TEA foi conduzida sob as condições ótimas descritas por Maia *et al.*, 2023. Para a esterificação com DBTCA do BC aminado, utilizou-se um planejamento experimental Doehlert 2², com cinco réplicas no ponto central. As condições experimentais, os fatores tempo (t), temperatura (T) e seus respectivos níveis (Tabela 1), foram definidos com base nos estudos de Elias *et al.*, 2023. As respostas avaliadas incluíram o ganho de massa e as capacidades de adsorção de As(V) e Cd(II) pelo BAE.

Todas as sínteses (Tabela 1) foram realizadas conforme descrito a seguir: inicialmente, o BC foi lavado com água destilada em um béquer, sob agitação magnética (60 minutos a 70 °C), seguida de extração em aparelho soxhlet com uma mistura 1:1 (v/v) de etanol e ciclohexano por 4 horas. A aminação do BC consistiu na reação sob refluxo de 0,5 g de BC em 10 mL de DMF (Synth), tratado com peneira molecular (3 Å) e 6,4 mL de EPI (Sigma-Aldrich), sob aquecimento (100 °C) em banho de óleo e agitação magnética (300 rpm) por 30 minutos. Posteriormente, adicionaram-se lentamente 11 mL de TEA (Sigma-Aldrich), mantendo a reação sob agitação magnética por 2 horas. A etapa seguinte, esterificação do BC aminado, foi realizada consecutivamente no mesmo sistema (reação "one pot"). Foram adicionados 2 g de DBTCA em cada ensaio, com as variáveis t e T ajustadas de acordo com o planejamento experimental. O BAE foi caracterizado por FTIR e ganho de massa.

Tabela 1: Planejamento Doehlert 2² decodificado com GM, qe de As(V)s e Cd(II) para cada ponto experimental de síntese do BAE, com comparação à dados da literatura

| BAE (este trabalho) | | | | As (V) | Cd(II) |
|--------------------------------------|---------|--------|--------|-----------|-----------|
| Ensaio | t (min) | T (°C) | GM (%) | qe (mg/g) | qe (mg/g) |
| 1 | 180 | 85 | 23,4 | 24,88 | 2,01 |
| 2 | 142,5 | 100 | 18,1 | 27,33 | < LD |
| 3 | 30 | 85 | 17,3 | 27,33 | < LD |
| 4 | 67,5 | 70 | 24,7 | 25,1 | 1,94 |
| 5 | 142,5 | 70 | 20,0 | 24,83 | 4,68 |
| 6 | 67,5 | 100 | 24,7 | 24,23 | < LD |
| 7 | 105 | 85 | 22,8 | 23,82 | < LD |
| 8 | 105 | 85 | 23,91 | 26,83 | 2,26 |
| 9 | 105 | 85 | 20,0 | 24,27 | 4,21 |
| 10 | 105 | 85 | 20,1 | 22,44 | 4,8 |
| 11 | 105 | 85 | 21,0 | 28,66 | < LD |
| μ ±DP | | | 21±3 | 25±2 | 3±1 |
| SBTEA-LS (MAIA <i>et al.</i> , 2023) | | | | | |
| | 60,0 | 100,0 | 22,0 | 27,4±0,8 | 2,6±0,5 |
| PSB (ELIAS <i>et al.</i> , 2023) | | | | | |
| | 60,0 | 70,0 | 16,1 | | 62±2 |

Legenda: GM - ganho de massa, qe – capacidade de adsorção no equilíbrio

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO BCST

Inicialmente, o BC foi previamente lavado com água destilada e submetido à extração em aparelho Soxhlet, conforme procedimento adotado para o BAE. o BC foi esterificado com AS (Synth) em dezesseis reações distintas, definidas por planejamento experimental Doehlert ²³, com quatro pontos centrais.

Para todas as reações, utilizou-se 1 g de BC e 15 mL de N,N-dimetilformamida (DMF, Synth) como solvente. A trietilamina (TEA, Sigma-Aldrich) foi empregada como catalisador, mantendo-se uma razão molar de aproximadamente 20% em relação ao AS. As reações foram conduzidas sob refluxo e agitação magnética constante de 300 rpm. As variáveis tempo (t), temperatura (T) e massa de AS foram ajustadas de acordo com o planejamento experimental, cuja matriz decodificada está apresentada juntamente com as respostas avaliadas (qe de Cd(II), NF e GM) na Tabela 2. O NF e o GM também foram utilizados para a caracterização do BCST juntamente com o FTIR.

ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Todos os ensaios de adsorção foram realizados em triplicatas, utilizando frascos erlenmeyer de 250 mL, agitados por 16 horas em incubadora agitadora orbital (Marconi, modelo MA-830), operando a 25°C e 200 rpm. A massa de adsorvente e o volume de adsorvato em cada erlenmeyer foram, respectivamente, 0,02 g ± 0,001 g e 100 mL. Após o tempo de contato, os materiais adsorventes foram separados das soluções problema por filtração simples, com papel de filtro (JP-41). As concentrações residuais de As(V) e Cd(II) nos filtrados foram determinadas por ICP-OES (Agilent®, Model 725).

Nos ensaios com o BAE, as concentrações iniciais (Ci) das soluções de As(V) e Cd(II) foram, respectivamente, 30,40 mg/L e 27,40 mg/L. Os valores de pH inicial foram 7,0 para a solução de As(V) e 5,75 para a de Cd(II). Após a adição das soluções aos frascos de erlenmeyer, as massas de adsorvente foram incorporadas. Ao término do tempo de contato, o adsorvente foi separado das soluções por filtração simples.

Para investigar preliminarmente o desempenho do BCST, foi feito um estudo de adsorção exploratório com o material derivado do terceiro ponto do planejamento experimental (BCST 3). Esse material foi escolhido por apresentar os melhores GM e NF dentre aqueles obtidos no conjunto experimental.

Para os ensaios de adsorção dos pontos do planejamento experimental, inicialmente foram adicionados 50 mL de água deionizada com pH 9,15 aos frascos erlenmeyer, seguidos da adição do adsorvente. A mistura foi então agitada por 30 minutos. Posteriormente, adicionaram-se 50 mL da solução de Cd(II), com pH 7,0 e concentração de 42,32 mg/L, resultando em uma concentração inicial de Cd(II) nos ensaios de 21,26 mg/L. Esse procedimento foi adotado para garantir que o pH inicial das soluções nos ensaios permanecesse em torno de 7, conforme indicado por estudos preliminares.

OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DO BCST POR PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DOEHLERT E METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

Para otimizar a síntese do BCST, foi elaborado um planejamento experimental Doehlert ²³, com quatro pontos centrais, totalizando dezesseis experimentos. O objetivo da otimização foi minimizar o uso de reagentes, visando uma síntese de menor impacto ambiental, economicamente viável e que resultasse em um material com o melhor desempenho possível na remoção de Cd(II). As variáveis independentes tempo, temperatura e massa de AS, foram selecionadas com base nos estudos de Gurgel, Freita e Gil 2008, Vitas *et al.* 2018 Elias *et al.*, 2023. As respostas avaliadas foram o GM, o NF e o (qe) de Cd(II). As condições ótimas de síntese foram determinadas por meio da metodologia de superfície de resposta e da função de desejabilidade. A análise estatística dos dados foi conduzida por análise de variância (ANOVA).

A matriz Doehlert é mostrada Tabela 2 com os níveis das variáveis codificados e decodificados.

Tabela 2: Matriz Doehlert 2³ com níveis das variáveis codificados e decodificados

| Variáveis | | Níveis da variável tempo | | | | | |
|--------------------------------|-----|--------------------------|--------------|--------|-------------|----------|-----|
| t(h) | | -1 0,5 | -0,5 1,75 | 0 3 | 0,5 4,25 | 1 5,5 | |
| Níveis da variável massa de AS | | | | | | | |
| m _{AS} (g) | - | | | | | | |
| | 0,8 | -0,577 | -0,289 | 0 | 0,289 | 0,577 | 0,8 |
| | 66 | 0,8337 | 1,1662 | 1, | 1,833718 | 2,1662 | 66 |
| | 0,5 | 18 | 82 | 5 | 24 | 82 | 2,5 |
| Níveis da variável Temperatura | | | | | | | |
| T (°C) | | | | 0 | | | |
| | | | -0,817 | 7 | 0,817 | | |
| | | | 50 | 5 | 100 | | |

Legenda: t – tempo, m_{AS} – massa de anidrido succínico, T - temperatura

Resultados e discussão

Síntese e caracterização do BAE

Espectros FTIR do BC e do BAE

A figura 1 a mostra que a introdução dos grupos amônio quaternário na estrutura do BC, por meio do processo de aminação com TEA, resultou em alterações no espectro FTIR do BAE em comparação ao do BC como: o alargamento da banda em 2889 cm⁻¹, atribuída à vibração νN-CH₃ característica de grupos amina (SMITH. 2018), e a presença de uma banda em 729 cm⁻¹ no espectro do BAE que pode ser associada à vibrações de ligações C-Cl, indicando que parte das unidades de EPI não reagiram completamente com o TEA. Isso sugere que o átomo de cloro não foi substituído pela TEA via mecanismo SN2, como era esperado (MAIA *et al.*, 2023). As alterações decorrentes da introdução das unidades de ácido 1,2,3,4-butiltetracarboxílico (BTCA), na estrutura do BC aminado incluem: alargamento e aumento da intensidade da banda em 3332 cm⁻¹, atribuída às vibrações νO-H (álcool) e νO-H (ácido carboxílico); surgimento de uma nova banda em 2994 cm⁻¹, associada à vibração νC-H (alifático, metino); alargamento da banda em 1731 cm⁻¹, relacionada às vibrações νC-O (éster) e νC-O (ácido carboxílico); e divisão da banda em 1372 cm⁻¹, correspondente à vibração νCOO (carboxilato) (SMITH. 2018). Cabe destacar que a complexidade da composição do BC pode resultar em sobreposição de picos entre os grupos orgânicos introduzidos (EPI, TEA e BTCA) e os picos do BC bruto (ELIAS *et al.*, 2023 e MAIA *et al.*, 2023)

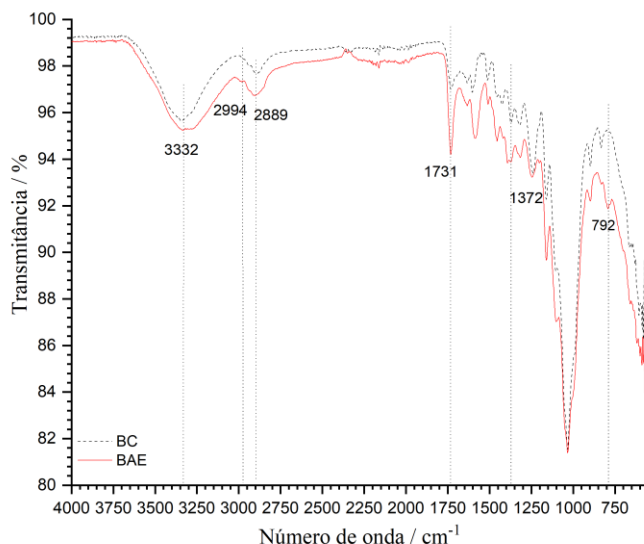


Figura 1: Espectros FTIR do BC e do BAE
 Fonte: autoria própria

GANHO DE MASSA BAE

A Tabela 1 mostra que, em todas as condições experimentais avaliadas, os materiais produzidos (BAE) apresentaram aumento de massa em relação ao BC de partida. Esse resultado indica que as reações químicas promoveram a introdução de grupos funcionais na estrutura do material. Também observa-se, que maioria dos valores GM do BAE não apresentou variações significativas em função das diferentes condições de síntese, sendo que a média das respostas foi igual a $21 \pm 3\%$. Assim, considerando os desvios padrão, os valores de GM do BAE foram próximos àqueles relatados para o SBTEA-LS. O que pode ser um indício de uma baixa eficiência nas reações de esterificação do material aminado.

ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE As(V) E Cd(II) POR BAE

De modo geral, os valores de capacidade de adsorção para As(V) e Cd(II) apresentaram pequenas variações em função das diferentes condições de síntese, com médias de 25 ± 2 mg/g e 3 ± 1 mg/g, respectivamente. Os baixos desvios padrão apontam que a adsorção de As(V) não foi sensivelmente afetada pelas condições experimentais. No entanto, algumas condições experimentais não promoveram a remoção Cd(II). Apesar dos valores de q_e para As(V) e Cd(II) serem próximos aos observados para o SBTEA-LS, a capacidade de adsorção de Cd(II) foi muito inferior à do PSB. Isso também indica que a esterificação com DBTCA pode não ter sido tão eficiente quanto se esperava. Essa limitação pode estar relacionada à presença dos grupos amônio quaternário na estrutura, promovendo além de um impedimento estérico ao acesso das moléculas de DBTCA aos grupos hidroxila não modificados do BC, uma menor reatividade desses grupos na reação de esterificação. Outros fatores que podem ter contribuído para a baixa capacidade de adsorção de Cd(II) incluem:

- (i) a ocorrência de reações de diesterificação entre os grupos carboxílicos do BAE com grupos hidroxila remanescentes do BC de partida, formando estruturas mais rígidas e menos flexíveis para interação com cátions os metálicos;
- (ii) a geração de um potencial repulsivo na superfície do BAE, devido à presença de grupos amônio quaternário carregados positivamente, o que poderia dificultar a aproximação dos íons Cd^{2+} por repulsão eletrostática.

ESPECTROS FTIR DO BC E DO BCST

Foram realizadas análises de FTIR em todos os materiais sintetizados para o planejamento experimental, evidenciando modificações em cada um deles. No entanto, para fins práticos, a discussão será focada nos espectros dos materiais com os maiores e menores GM e NF, correspondentes ao terceiro e quarto pontos experimentais, BCST-3 e BCST-4, respectivamente.

No espectro FTIR do BCST3 (Figura 2), as principais mudanças em relação ao BC incluem duas bandas intensas em 1728 cm^{-1} e 1712 cm^{-1} , indicativas da presença de dois tipos de carbonilas: ácido carboxílico e éster (KARNITZ *et al.*, 2007). No BCST-4 essas bandas aparecem em 1725 cm^{-1} e 1717 cm^{-1} também apontando para a efetividade das modificações químicas. Essas bandas evidenciam a esterificação do BC pelo AS e a liberação de grupos funcionais ácido carboxílico na estrutura do material. Há também o alargamento e a intensificação da banda em 3340 cm^{-1} , atribuída às vibrações $\nu\text{O-H}$ de álcool e $\nu\text{O-H}$ de ácido carboxílico (SMITH. 2018), que reforçam a modificação química do BCST3.

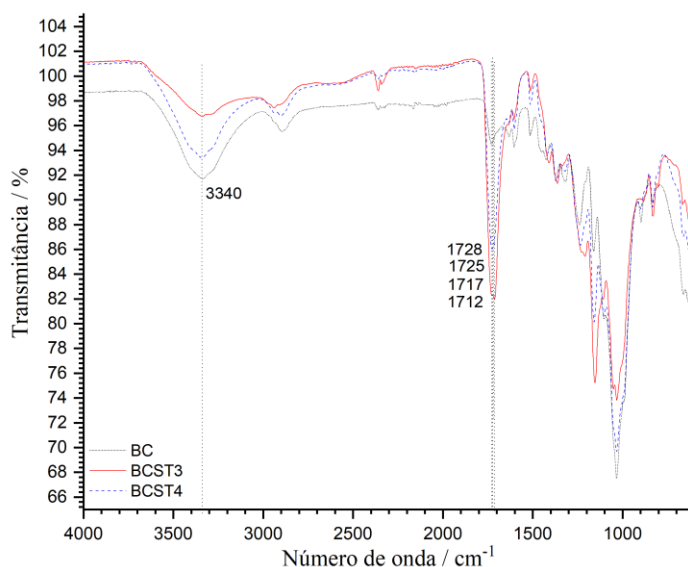


Figura 2: Espectros FTIR do BC, do BCST3 e do BCST4
Fonte: autoria própria

GANHO DE MASSA BCST

Apesar das variações, todos os materiais sintetizados para o planejamento experimental, apresentaram ganho de massa, confirmando a efetividade das esterificações e a introdução bem-sucedida dos grupos carboxílicos na estrutura do material. Os valores de GM variaram entre 12,45% e 45,56% (Tabela 3), refletindo variações significativas na incorporação do agente modificador em função das condições reacionais. Esse comportamento evidencia a influência das variáveis independentes sobre a resposta GM.

Os maiores valores de GM foram associados a maiores tempos de reação e maiores proporções de anidrido succínico, indicando que esses parâmetros favorecem a esterificação da matriz. Por outro lado, os menores valores de GM ocorreram sob condições com menor tempo de reação e menor quantidade de AS, sugerindo menor funcionalização, possivelmente devido à interação limitada entre os reagentes e os grupos hidroxila na superfície do BC de partida.

Gurgel, Freitas e Gil, 2008, relataram GM de 89,6 % para o BC esterificado com AS em refluxo de piridina (SCB 1). Embora tenham alcançado GM 1,96 vezes maior que o resultado mais expressivo deste trabalho (BCST3), Gurgel, Freitas e Gil, 2008, precisaram de 24 h para alcançar este resultado enquanto a síntese do BCST 3 foi concluída em apenas 4,25 h resultando em um processo mais viável e economicamente interessante para aplicações em escala.

NÚMERO DE FUNÇÕES CARBOXÍLICAS INTRODUZIDAS NO BCST

Embora em proporções distintas, devido às diferentes condições de síntese, todos os materiais produzidos para o planejamento experimental apresentaram funções carboxílicas em suas estruturas, confirmando o sucesso das sínteses. Os valores de NF variaram entre $2,32\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ e $4,00\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ (Tabela 3), evidenciando que a variação

nas condições de síntese também impactou diretamente a inserção de grupos ácido carboxílico na estrutura dos materiais.

Os resultados também demonstram que tempos ou massa de anidrido succínico elevados, não necessariamente resultaram em maiores valores de NF, tal resposta, pode estar relacionada ocorrência de esterificações intramoleculares entre grupos ácido carboxílico introduzidos e hidroxilas ainda disponíveis na superfície do BC (Figura 3), (GELLERSTEDT e GATENHOLM, 1999, MARCHETTI *et al.*, 2000)

Nesse contexto, o SCB 1 de Gurgel *et al.*, alcançou 5,6 mmol de funções carboxílicas introduzidas. Contudo, conforme discutido anteriormente, com um tempo de síntese muito maior do que a do BCST3, deste trabalho, que alcançou NF igual a 4,00 mmol/g. Esse contraste reforça a relevância do método proposto neste estudo, apontando para uma alternativa mais ágil e potencialmente mais viável em termos de escalabilidade e aplicação industrial.

ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE Cd(II) POR BCST

ESTUDO DE ADSORÇÃO EXPLORATÓRIO

A capacidade de adsorção de Cd(II) pelo BCST3 no estudo exploratório foi de 18,4 mg/g, aproximadamente 3,4 vezes inferior à do PSB (62 mg/g) (ELIAS *et al.*, 2023) essa diferença pode ser atribuída principalmente ao tipo de anidrido utilizado: o anidrido succínico introduz apenas um grupo carboxílico por unidade esterificada, enquanto o DBTCA pode adicionar até quatro. Gurgel, Freitas e Gil, 2008, estudaram a adsorção de Cd(II) por SCB 1 tratado com solução saturada de bicarbonato de sódio, originando o material denominado SCB 2, com grupos carboxilato no lugar dos carboxílicos protonados. O SCB 2 apresentou capacidade máxima de adsorção de Cd(II) de 212,8 mg/g, portanto, superior à do BCST3.

Essa diferença pode ser explicada por fatores como: (i) maior número de funcionalidades no SCB 2; (ii) presença de grupos carboxilato (desprotonados) no SCB 2, mais reativos, em contraste com os grupos carboxílicos (protonados) do BCST3; e (iii) pH das soluções: os ensaios com SCB 2 foram conduzidos em pH 6,1, enquanto nos ensaios com BCST3 o pH do sistema reduziu de 5,8 para $4,56 \pm 0,075$, provavelmente devido à liberação de prótons das funções ácidas, prejudicando a adsorção. Estudos de Gurgel *et al.*, 2008 demonstraram que a adsorção de Cd(II) por BC succinilado em refluxo de piridina já é desfavorecida em $\text{pH} < 5,75$, com redução acentuada abaixo de 4,75, e que melhores desempenhos foram alcançados entre pH 5,75 e 6,25.

ESTUDOS DE ADSORÇÃO DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Os estudos de adsorção conduzidos com os materiais sintetizados para o planejamento experimental demonstraram o elevado potencial do bioissorvente BCST3 na remoção de Cd(II) de soluções aquosas. Os valores de q_e variaram de $29,33 \pm 4,04\%$ a $100,58 \pm 8,96\%$ (Tabela 3), indicando uma dependência significativa da eficiência do processo em relação às condições reacionais aplicadas. Esses resultados também demonstram a influência do pH na performance dos bioissorventes, especialmente quando comparados aos dados obtidos no teste exploratório. Destaca-se, nesse contexto, a eficácia da estratégia de pré-tratamento dos materiais em meio aquoso com pH ajustado para 9,15 antes do contato com o íon metálico. Essa abordagem evitou a acidificação acentuada do sistema durante a adsorção, mantendo o pH final entre 5,26 e 6,42, favorecendo a capacidade de adsorção do material (GURGEL *et al.*, 2008).

Os resultados dos dezesseis ensaios realizados no planejamento experimental, estão apresentados na Tabela 3, juntamente com os dados de GM e NF.

Tabela 3: Planejamento experimental decodificado e resultados das variáveis dependentes para cada ensaio

| Ensaio | Variáveis independentes | | | Variáveis resposta | | |
|--------|-------------------------|----------|--------|--------------------|----------------------------|--------------------------------------|
| | t (h) | m AS (g) | T (°C) | GM (%) | NF (mmol.g ⁻¹) | q _e (mg.g ⁻¹) |
| 1 | 5,5 | 1,5 | 75 | 35,26179 | 3,8367 ± 0,058 | 42,9250 |
| 2 | 4,25 | 2,5 | 75 | 44,60667 | 3,7990 ± 0,074 | 40,2250 |
| 3 | 4,25 | 1,833718 | 100 | 45,55578 | 4,0049 ± 0,115 | 41,2190 |
| 4 | 0,5 | 1,5 | 75 | 12,4502 | 2,3164 ± 0,131 | 31,6250 |
| 5 | 1,75 | 0,5 | 75 | 14,86217 | 2,5301 ± 0,051 | 30,5780 |
| 6 | 1,75 | 1,166282 | 50 | 26,88975 | 3,0329 ± 0,015 | 29,3270 |
| 7 | 4,25 | 0,5 | 75 | 22,36463 | 2,7502 ± 0,004 | 33,7250 |
| 8 | 4,25 | 1,166282 | 50 | 21,80166 | 2,8500 ± 0,099 | 53,4250 |
| 9 | 1,75 | 2,5 | 75 | 32,75331 | 3,7099 ± 0,001 | 100,5770 |
| 10 | 3 | 2,166282 | 50 | 29,26586 | 3,3242 ± 0,123 | 94,5910 |
| 11 | 1,75 | 1,833718 | 100 | 40,52653 | 3,6717 ± 0,025 | 97,4200 |
| 12 | 3 | 0,833718 | 100 | 31,51751 | 3,3881 ± 0,020 | 95,5430 |
| 13 | 3 | 1,5 | 75 | 34,20842 | 3,8041 ± 0,150 | 94,2680 |
| 14 | 3 | 1,5 | 75 | 31,98401 | 3,5381 ± 0,192 | 97,2450 |
| 15 | 3 | 1,5 | 75 | 35,87756 | 3,8531 ± 0,053 | 75,7460 |
| 16 | 3 | 1,5 | 75 | 32,27355 | 3,8054 ± 0,126 | 93,9950 |

Legenda: t – tempo, m_{AS} – massa de anidrido succínico, T – temperatura, GM – ganho de massa, NF – número de funções ácido carboxílico, q_e – capacidade de adsorção no equilíbrio.

OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DO BCST POR PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DOEHLERT E METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

A tabela 4 mostra os resultados da ANOVA para o conjunto de dados experimentais relacionados à resposta capacidade de adsorção (q_e). O coeficiente de regressão (R²) igual a 0,91120 mostra que o modelo é capaz de descrever com precisão 91,12 % das variações das respostas em função das variáveis independentes estudadas. A ANOVA mostra ainda que o modelo avaliado teve uma regressão significativa (p < 0,05) e uma falta de ajuste não significativa (p > 0,05) portanto, pode ser utilizado para estimar e descrever uma região ótima para valores da resposta em função das variáveis independentes dentro dos níveis estudados.

Tabela 4: ANOVA para o conjunto de dados da resposta capacidade de adsorção

| Fonte de Variação | Soma Quadrática | Nº de Graus de Liberdade | Média Quadrática | F _{calculado} | p-valor |
|-------------------|---------------------|--------------------------|------------------|------------------------|-------------|
| Regressão | 12135,6259 | 9 | 1348,402883 | 6,841147015 | 0,014771149 |
| Resíduos | 1182,61123 | 6 | 197,1018719 | | |
| Falta de ajuste | 893,161971 | 3 | 297,7206568 | 3,085728972 | 0,189737386 |
| Erro puro | 289,449261 | 3 | 96,483087 | | |
| SQ Total | 13.318,23718 | 15 | | | |
| R ² | 0,91120 | | | | |

A figura 3 mostra os gráficos de valores observados versus valores previstos e de valores observados versus os valores residuais. Nos gráficos, nota-se uma distribuição aleatória dos valores observados em torno dos previstos e dos residuais. Além disso, os valores observados se distribuem próximos aos valores previstos, indicando um bom ajuste do modelo. Dessa forma, esses resultados reforçam que o modelo ajustado fornece previsões confiáveis para a capacidade de adsorção dentro das condições avaliadas.

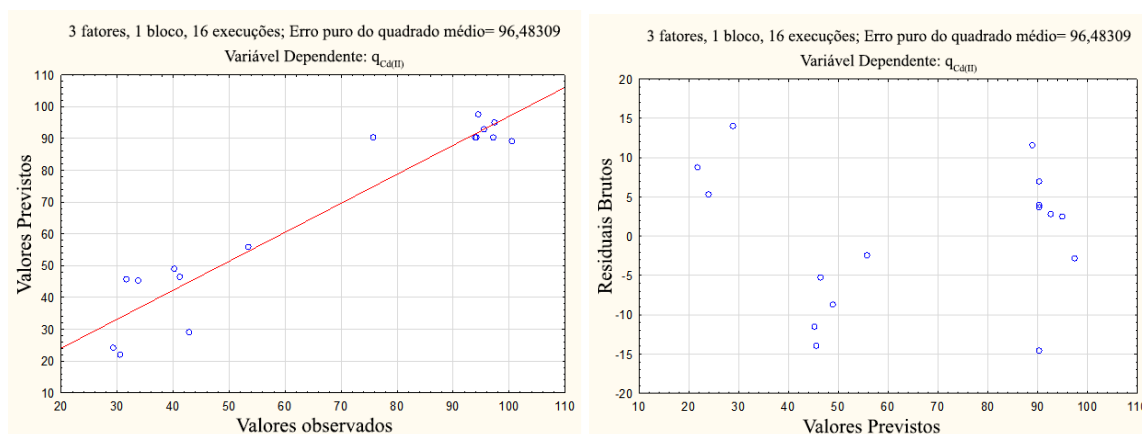


Figura 3: Gráficos de valores observados versus valores previstos (esquerda) e de valores observados versus os valores residuais (direita).

Os diagramas de Pareto (Figura 4) apresentam os efeitos padronizados das variáveis independentes sobre as respostas: q_e de Cd(II), NF e GM dos BCSTs produzidos. Essa análise permite identificar os fatores mais influentes e as suas interações significativas no sistema.

Para a resposta q_e , o fator de maior impacto foi o tempo de reação quadrático (t/h (Q)), com efeito negativo significativo (-6,23), indicando influência não linear do tempo sobre a capacidade de adsorção. Isso indica que tempos de síntese muito curtos ou muito longos podem reduzir a capacidade de adsorção. Isso porque, tempos muito curtos podem limitar a inserção dos grupos carboxílicos. Já tempos excessivos podem favorecer reações de esterificação intramolecular entre grupos carboxílicos introduzidos e hidroxilas do BC que não reagiram (GELLERSTEDT E GATENHOLM, 1999, MARCHETTI *et al.* 2000). Desse modo esses extremos podem comprometer a disponibilidade de grupos funcionais para adsorverem os cátions metálicos.

A massa de AS (mAS/g) apresentou efeitos significativos linear (4,16) e quadrático (-4,04), sugerindo a existência de uma proporção ótima do reagente. As interações com efeitos significativos negativos entre mAS/g (L) x T (L) (-3,91) e mAS/g (L) x t (L) (-3,23) evidenciam que combinação dessas variáveis em seus níveis máximos reduzem a eficiência de adsorção, indicando a importância de um balanço adequado entre quantidade de AS e as variáveis t e T para aprimorar o q_e .

Para a resposta NF, o fator mais influente foi a massa de AS linear ($m_{AS}/g(L)$), com efeito positivo expressivo (8,5), indicando impacto direto da quantidade de AS na inserção de grupos carboxílicos. O tempo de reação linear ($t/h(L)$) também teve influência positiva significativa (6,18), sugerindo que maiores tempos favorecem a funcionalização. Em contraste, a temperatura linear ($T/^{\circ}C(L)$) apresentou efeito negativo (-5,46), revelando que temperaturas elevadas podem limitar a introdução de grupos ácido carboxílico, possivelmente devido a reações secundárias, como esterificações intramoleculares. A interação $T \times t(L)$ também foi negativa (-4,18), indicando que a combinação de altas temperaturas e tempos prolongados pode comprometer a eficiência da funcionalização, sendo necessária uma combinação equilibrada dessas variáveis.

No caso do GM, o fator mais relevante foi novamente a massa de AS linear ($m_{AS}/g(L)$), com forte efeito positivo (12,04), indicando que maiores quantidades de AS favorecem a incorporação de material. Esse resultado é consistente com o aumento no NF introduzidos. O tempo de reação linear ($t/h(L)$) (8,83) e a temperatura linear ($T/^{\circ}C(L)$) (8,80) também influenciaram positivamente o GM, sugerindo que o aumento desses parâmetros promove maior modificação da estrutura. No entanto, o efeito quadrático da temperatura ($T/^{\circ}C(Q)$) foi negativo (-6,10), apontando um limite superior para a temperatura, além do qual a síntese pode ser prejudicada. Esse efeito é atribuído à degradação térmica ou à formação de diésteres por esterificações intramoleculares, que reduzem a disponibilidade de grupos hidroxila na superfície do BC para novas reações com AS (ELIAS *et al.*, 2023).

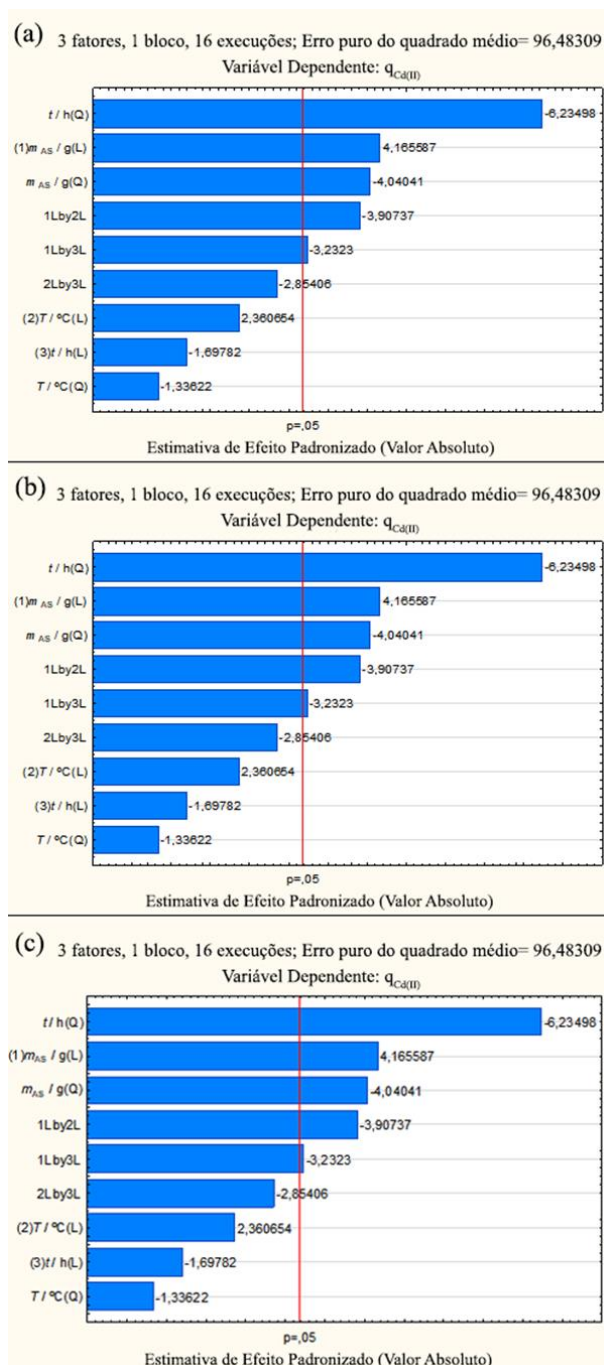


Figura 4 :Diagramas de Pareto para as respostas (a) q_e , (b) NF e (c) GM.

Fonte: autoria própria

Os gráficos de superfície de resposta avaliam a influência da massa de AS (m_{AS}/g), temperatura ($T/^{\circ}C$) e tempo de reação (t/h) na capacidade de adsorção de Cd(II) em equilíbrio (q_e), revelando um comportamento não linear das variáveis e indicando a existência de condições ótimas para a funcionalização do material (ELIAS *et al.*, 2019).

Na Figura 5a ($m_{AS}/g \times T/^{\circ}C$), observa-se que baixas temperaturas e menores quantidades de AS resultam em menor capacidade de adsorção, atribuída à funcionalização insuficiente da celulose. O aumento dessas variáveis melhora a capacidade de adsorção, sugerindo modificação química mais eficiente; no entanto, em valores elevados, ocorre queda no desempenho, possivelmente devido à diesterificação de grupos carboxílicos, que reduz os sítios ativos.

Na Figura 5b ($\text{mAS/g} \times \text{t/h}$), tempos curtos e baixa massa de AS geram baixa adsorção, indicando modificação ineficiente. A adsorção aumenta com o tempo até um ponto ótimo, mas tempos excessivos e alta massa de AS levam à redução da eficiência, associada à degradação estrutural ou transformação de grupos funcionais em formas menos reativas.

Na Figura 5c ($\text{T}/^\circ\text{C} \times \text{t/h}$), baixas temperaturas e tempos curtos resultam em adsorção limitada. O desempenho é máximo em condições intermediárias, que favorecem maior densidade de grupos ácido carboxílicos. Por outro lado, altas temperaturas e tempos prolongados comprometem a adsorção.

Assim, a análise conjunta dos gráficos indica que a adsorção de Cd(II) é fortemente influenciada pela interação entre as variáveis estudadas, havendo uma faixa ótima de operação. Valores muito baixos comprometem a funcionalização, enquanto excessos podem causar efeitos adversos e perda de eficiência.

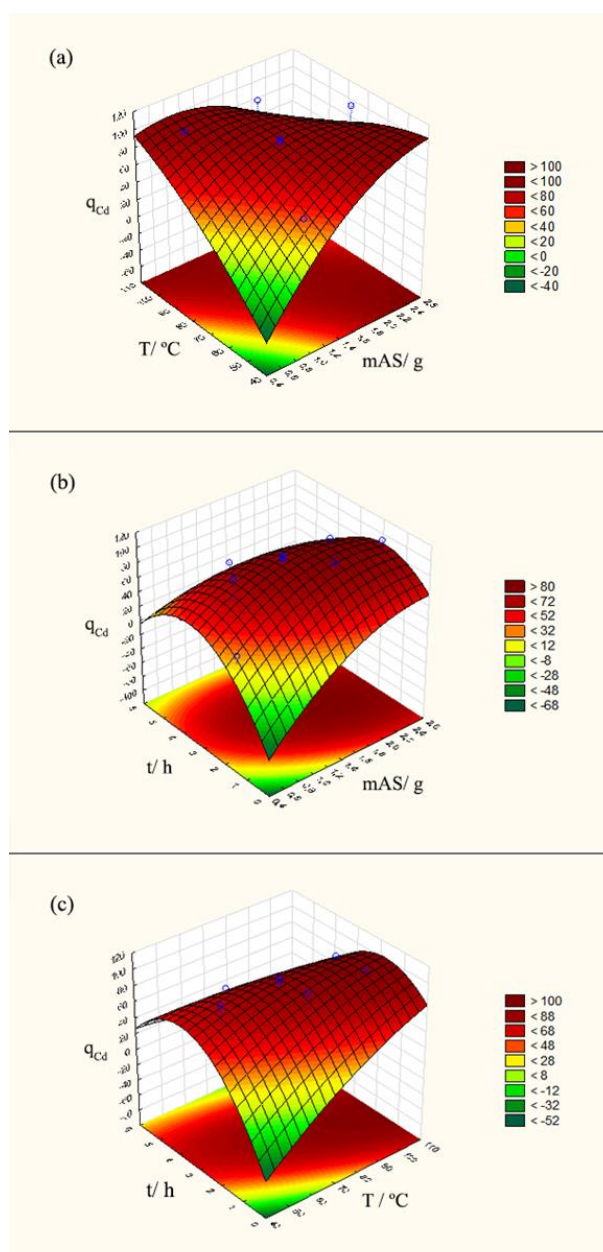


Figura 5: gráficos de superfície para resposta capacidade de adsorção de Cd.

Como observado no estudo multivariado, as três variáveis avaliadas no planejamento da síntese do BCST influenciam a sua capacidade de adsorção de cádmio. Para determinar a condição ótima de síntese, uma abordagem eficiente é o uso da função de desejabilidade. Essa função permite ajustar um modelo para cada

variável individualmente e combiná-los, resultando em um único indicador, denominado desejabilidade global (DG). A desejabilidade varia de 0 a 1, sendo que valores próximos de 1 indicam uma melhor adequação das variáveis à resposta desejada (CANDIOTI *et al.*, 2014).

Neste estudo, uma DG com valor de 0,92 apontou para as seguintes condições ótimas: 1,8 g de anidrido succínico, 100 °C e 2,875 h de tempo de reação (Figura 6). De acordo com a desejabilidade, nessas condições de síntese, é possível produzir um biosorvente com capacidade de remoção de cádmio de até 100,58 mg/g.

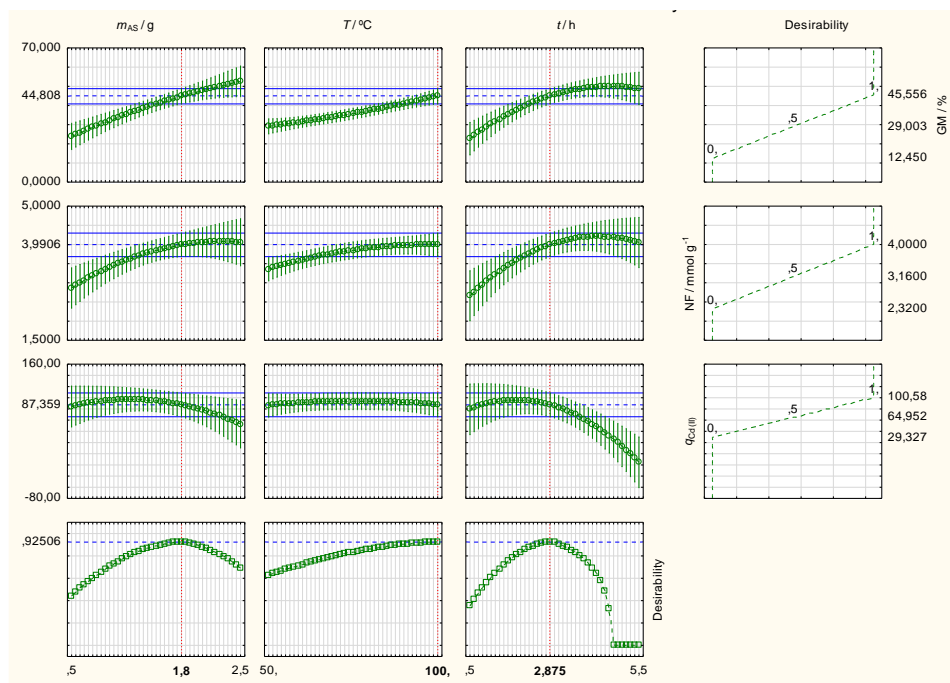


Figura 6: Perfil de desejabilidade das respostas otimizadas

CONCLUSÃO

O bioadsorvente zwitteriônico BAE, foi produzido com sucesso a partir da eterificação do BC com EPI, seguida de aminação com TEA e esterificação com DBTCA. Este adsorvente apresentou desempenho semelhante ao SBTEA-LS reportado por Maia *et al.*, 2003. O BAE também demonstrou que é capaz de remover Cd(II) em soluções aquosas contaminadas por este metal, demonstrando potencial como um adsorvente bifuncionalizado para o tratamento de águas contaminadas com espécies tóxicas, como oxianions de As(V) e cátions metálicos de Cd(II). Contudo, para melhorar o desempenho do BAE, principalmente na remoção de cátions metálicos, é preciso investigar outras estratégias de síntese e condições reacionais que serão testadas em trabalhos futuros.

Os resultados das caracterizações demonstram que o BCST também foi sintetizado com sucesso. Os ensaios de adsorção mostraram que o controle do pH é condição fundamental para a boa eficiência do material. O planejamento experimental, revelou a importância do equilíbrio entre o tempo, a temperatura de reação e a massa de anidrido succínico para produzir um biosorvente com boa capacidade de adsorção. Conforme o planejamento experimental este balanço pode ser alcançado ao realizar a síntese com 1,8 g de anidrido succínico, 100 °C e 2,875 h de tempo de reação, e com essas condições produzir um material com uma ótima capacidade de adsorção, de até 100,58 mg/g. Portanto, estes estudos demonstram a viabilidade da utilização do BCST em conjunto com o BTEA-LS afim de promover a remoção simultânea de oxianions de As(V) e cátions de Cd(II) em meio aquoso. Então, essa metodologia mostra-se promissora para produzir um meio filtrante eficaz para filtros residenciais partir do aproveitamento de um resíduo industrial abundante que tem origem numa matriz renovável que é o bagaço de cana de açúcar.

RECOMENDAÇÕES

Explorar novas estratégias de síntese e diferentes condições reacionais para aprimorar o desempenho do BAE principalmente para adsorção de Cd(II).

Validar experimentalmente as condições otimizadas para a síntese do BCST, assegurando a reprodutibilidade e a eficiência do processo.

Investigar a influência do pH, além de realizar estudos cinéticos e de isotermas para a adsorção de Cd(II) pelo BCST, visando compreender os mecanismos envolvidos.

Conduzir experimentos de dessorção de Cd(II) a partir do BCST, avaliando a possibilidade de regeneração e reutilização do material.

Ampliar a escala de produção do BCST, visando aplicações em maior escala e a viabilidade industrial do biossorbente.

Realizar testes de adsorção em sistemas em batelada e em colunas contínuas, para remoção simultânea de Cd(II) e As(V), utilizando os materiais BCST e BTEA-LS em combinação.

Desenvolver um meio filtrante composto por BCST e BTEA-LS, com vistas à sua aplicação prática em filtros domésticos para purificação de águas contaminadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bukva M., Soares LC, Maia LC, Costa CSD, Gurgel LVA. A review on the use of lignocellulosic materials for arsenic adsorption. *J Water Process Eng* 2023; 53:103636.

Candioti, L. V., Zan, M. M., Cámara, M. S. e Goicoechea, H. C.. Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development. *Talanta Elsevier B.V.*, 15 jun. 2014.

Elias M.M.C, Soares L.C., Maia L.C., Taylor J.G., Adarme O.F.H., Ferreira G.M.D., Azevedo E.R., Siervo A., Silva L.H.M., Gurgel L.V.A. Batch and continuous adsorption of Cd(II) and Pb(II) on polycarboxylated sugarcane bagasse. *J Water Process Eng* 2023; 54: 103947.

Elias, M. M. C. et al. Synthesis and application of sugarcane bagasse cellulose mixed esters. Part I: Removal of Co^{2+} and Ni^{2+} from single spiked aqueous solutions in batch mode using sugarcane bagasse cellulose succinate phthalate. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 533, p. 678–691, 1 jan. 2019

Gellerstedt, F., Gatenholm, P. Surface properties of lignocellulosic fibers bearing carboxylic groups. *Cellulose*, 6, 103–121 (1999)

Gurgel, LVA, Freitas, RP, Gil LF. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by sugarcane bagasse and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with succinic anhydride. *Carbohydrate Polymers* 2008; 74; 922–929.

Gurgel LVA, Karnitz Jr O, Gil RPF, Gil LF. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by cellulose and mercerized cellulose chemically modified with succinic anhydride *Bioresource Technology* 99 (2008) 3077–3083

Karnitz Jr., O, Gurgel, LVA, Melo, JCP, Botaro, VR, Melo, TMS, Freitas RPG, Gil LF. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. *Bioresource Technology* 2007; 98; 1291–1297

Maia LC, Soares LC, Carvalho MMCE, Santos GR, Azevedo ER, Soares JS, Gurgel LVA. Synthesis and application of an unprecedented bioadsorbent for removing arsenic from aqueous systems. *Sep Purif* 2023; 324:124495

Maia LC, Soares, LC, Gurgel LVA. A review on the use of lignocellulosic materials for arsenic adsorption. J Environ Manag 2021; 288:112397.

Marchetti, V., Clément, A., Gérardin, P., B. Loubinoux. Synthesis and use of esterified sawdusts bearing carboxyl group for removal of cadmium(II) from water. Wood Science and Technology 34, 167–173 (2000).

Smith B. Infrared spectral interpretation: a systematic approach. 2018; CRC Press

Vitas S, Keplinger, T, Reichholf N, Figi R, Cabane E. Functional lignocellulosic material for the remediation of copper(II) ions from water: Towards the design of a wood filter. Journal of Hazardous Materials 2018; 355; 119–127.

World Health Organization. 10 chemicals of public health concern. WHO, 2020. Available at: <https://www.who.int/news-room/photo-story/photostory-detail/10-chemicals-of-public-health-concern>