



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
AMBIENTAL**

**FELLIPE FARIAS CRISPINIANO**

**AVALIAÇÃO DA FIBRA DO SISAL COMO ADSORVENTE DE CORANTE TÊXTIL,  
PRESENTE EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS DO PROCESSO DE TINGIMENTO**

**CAMPINA GRANDE**

**2020**

**FELLIPE FARIAS CRISPINIANO**

**AVALIAÇÃO DA FIBRA DO SISAL COMO ADSORVENTE DE CORANTE TÊXTIL,  
PRESENTE EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS DO PROCESSO DE TINGIMENTO**

Dissertação apresentado no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental - PPGCTA, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental, na linha de pesquisa: Tecnologias de Tratamento de Água e Resíduos.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira

**CAMPINA GRANDE**

**2020**

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

C932a Crispiniano, Fellipe Farias.

Avaliação da fibra do sisal como adsorvente de corante têxtil, presente em águas residuárias do processo de tingimento [manuscrito] / Fellipe Farias Crispiniano. - 2020.

107 p.

Digitado.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2020.

"Orientação : Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - CCT."

1. Secagem. 2. Adsorção. 3. Sisal. 4. Corante têxtil. I.

Título

21. ed. CDD 660.284 235

FELLIPE FARIAS CRISPINIANO

**AVALIAÇÃO DA FIBRA DO SISAL COMO ADSORVENTE DE CORANTE TÊXTIL,  
PRESENTE EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS DO PROCESSO DE TINGIMENTO**

Dissertação realizada sob orientação do Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Área de concentração: Tecnologias de Tratamento de Água e Resíduos.

Aprovada em: 19 / 02 / 2020.

**BANCA EXAMINADORA**



Professor Dr. Fernando Fernandes Vieira(Orientador)  
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Professora Dra. Geralda Gilvania Cavalcante  
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Professora Dra. Líbia de Sousa Conrado Oliveira  
Universidade Federal de Campina Grande (UFCG)



Professor Dr. Marcelo Maia de Almeida  
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

## AGRADECIMENTO

Agradeço a Deus, por ter me dado forças para completar mais essa etapa da minha vida.

A minha esposa, Andrea Santos Silva Crispiniano, que sempre me deu apoio me incentivando, em todas as minhas escolhas, que ajudou na realização desse sonho.

Aos meus pais, Lindnaldo Vasconcelos e Alba Wilane, que sempre me ajudaram, me aconselhando em minhas decisões para que eu não viesse tomar decisões precipitadas.

A minha avó Hélia e meu avô Emanuel, por terem participado na minha criação, por serem um exemplo de amor, carinho, cuidado e afeto.

A minha tia Alba Valeria, minha enfermeira, que sempre cuida de mim quando estou doente.

Aos meus irmãos, Deborah Caroline, Emanuele, Miguel e Ruth, que amo de coração.

Ao meu orientador, Fernando Fernandes Vieira, pela oportunidade de ser seu orientando e poder aprender com esse grande homem.

Aos professores participantes da banca, Marcelo Maia de Almeida, Geralda Gilvania Cavalcante de Lima e Líbia de Sousa Conrado Oliveira.

A técnica de Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais (LAPECA), Adna, pela convivência e colaboração.

A minha companheira de pesquisa Cinthia Sany França Xavier, por poder dividir seu conhecimento, foi de fundamental importância.

Por fim, agradeço a todas as outras pessoas que contribuíram de alguma forma para essa pesquisa.

## RESUMO

O presente trabalho buscou produzir um adsorvente alternativo a partir da fibra do Sisal. O material foi lavado e seco em estufa em duas temperaturas distintas, 60°C e 80°C. O efeito da temperatura de secagem do Sisal foi avaliado por meio do planejamento fatorial 2<sup>3</sup>. O material foi ativado com ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) com concentração de 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. Os adsorventes foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho com transformação de Fourier (FT – IR) e o Ponto de Carga Zero (PCZ). O efeito das variáveis massa do adsorvente, concentração do corante, pH, tempo de contato e agitação, foram analisados por meio do planejamento Box-Behnken. A cinética e a isotermas de adsorção foram estudadas para cada sistema adsorvente adsorbato. Foi aplicado um teste estatístico para verificar se há diferença entre o material *in natura* e o modificado quimicamente. Os resultados da cinética de adsorção, foram modelados por regressão não linear empregando o modelo de Pseudoprimeira ordem e Pseudosegunda ordem. Os resultados de equilíbrio, foram modelados por regressão linear, onde, se utilizou os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips. A cinética de secagem mostrou ser mais rápida na temperatura de 80°C, onde o equilíbrio foi alcançado em 18 min. Os dados da cinética de secagem, se ajustou bem ao modelo de Newton e Midilli. O teste estatístico F, afirma que os modelos foram significativos e pode ser útil para fins preditivos. O planejamento fatorial 2<sup>3</sup>, mostrou que a temperatura de secagem é significativa para o processo de adsorção. O planejamento Box-Behnken mostrou que as variáveis de controle são significativas para o processo de adsorção. A cinética de adsorção seguiu uma cinética de Pseudosegunda ordem e a capacidade máxima de adsorção para o material *in natura*, ativado com HCl e NaOH foram 14,76 mg.g<sup>-1</sup>, 18,30 mg.g<sup>-1</sup> e 3,58 mg.g<sup>-1</sup>, respectivamente. O modelo de Freundlich, teve os maiores valores de R<sup>2</sup> e razão teste F, sendo este o modelo que melhor representou os dados de equilíbrio de adsorção. Conclui-se que a fibra do Sisal é um material atrativo para ser utilizado como bioadsorvente na adsorção de corante sintético.

**Palavra-chave:** Secagem. Adsorção. Sisal. Corante têxtil.

## ABSTRACT

The present work sought to produce an alternative adsorbent from the Sisal fiber. The material was washed and dried in an oven at two different temperatures of 60°C and 80°C. The effect of Sisal's drying temperature was evaluated by factor planning  $2^3$ . The material was activated with hydrochloric acid (HCl) and sodium hydroxide (NaOH) with a concentration of 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. The adsorbents were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT - IR) and Zero Load Point (PCZ). The effect of the variables adsorbent mass, dye concentration, pH, contact time and agitation were analyzed through Box-Behnken planning. The adsorption kinetics and isotherms were studied for each adsorbent system. The adsorption kinetics followed a Pseudo-second order and the maximum adsorption capacity for the material *in natura*, activated with HCl and NaOH were 14.76 mg.g<sup>-1</sup>, 18.30 mg.g<sup>-1</sup> and 3.58 mg.g<sup>-1</sup>, respectively. The Freundlich model had the highest R<sup>2</sup> values and F test ratio, being this the model that best represented the adsorption equilibrium data. It is concluded that Sisal fiber is an attractive material to be used as a bioadsorbent in the adsorption of synthetic dye.

**Keyword:** Drying. Adsorption. Sisal. Textile dye.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Curva de secagem. ....	20
<b>Figura 2</b> – Formas de isotermas.....	26
<b>Figura 3</b> - Isoterma de Langmuir. ....	28
<b>Figura 4</b> - Tipos de isotermas de Freundlich.....	29
<b>Figura 5</b> – (a) Agave Sisalana, (b) Fibra do Sisal .....	31
<b>Figura 6</b> – Curva da cinética da secagem do Sisal em estufa de recirculação de ar nas temperaturas de 60°C e 80°C.....	45
<b>Figura 7</b> – Curva da taxa de secagem nas temperaturas 60°C e 80°C.....	46
<b>Figura 8</b> – Ajuste dos modelos cinéticos de secagem aos dados experimentais de secagem na temperatura a (a) 60°C e (b) 80°C. ....	47
<b>Figura 9</b> - Espectroscopia no infravermelho para fibra de Sisal <i>in natura</i> e modificada quimicamente com HCl e NaOH. ....	50
<b>Figura 10</b> - Valores do ponto de carga zero do adsorvente para as temperaturas de secagem de 60°C e 80°C.....	51
<b>Figura 11</b> - Ponto de Carga zero para o adsorvente ativado com HCl e NaOH. ....	52
<b>Figura 12</b> - Diagrama de Pareto obtido por meio do planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> para as variáveis resposta: (a) $q$ (mg.g <sup>-1</sup> ) e (b) <i>Remoção</i> (%). ....	53
<b>Figura 13</b> - Valores preditos e observados para a variável resposta: (a) $q$ (mg.g <sup>-1</sup> ) e (b) <i>Remoção</i> (%) analisando as variáveis independentes, concentra, temperatura de secagem e tempo. ....	56
<b>Figura 14</b> - Gráfico de contorno para a variável resposta $q$ (mg.g <sup>-1</sup> ) em função da concentração, temperatura e tempo.....	57
<b>Figura 15</b> - Gráfico de contorno para a variável resposta <i>Remoção</i> (%) em função da concentração, temperatura e tempo.....	58
<b>Figura 16</b> - Diagrama de Pareto para as variáveis resposta $q$ (mg.g <sup>-1</sup> ): (a) adsorvente <i>in natura</i> , (b) adsorvente ativado com HCl e (c) adsorvente ativado com NaOH.....	59
<b>Figura 17</b> - Gráfico de superfície de resposta para a variável $q$ (mg.g <sup>-1</sup> ) em função da concentração, massa e tempo para o adsorvente <i>in natura</i> . ....	64

<b>Figura 18</b> - Gráfico de superfície de resposta para a variável $q$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) em função da concentração, massa, pH, tempo e agitação para o adsorvente ativado com HCl. ....	64
<b>Figura 19</b> - Gráfico de superfície de resposta para a variável $q$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) em função da concentração, massa, pH, tempo e agitação para o adsorvente ativado com NaOH.....	65
<b>Figura 20</b> - Diagrama de Pareto obtido por meio do planejamento Box-Behenk para as variáveis resposta Remoção (%): (a) adsorvente <i>in natura</i> , (b) adsorvente ativado com HCl e (c) adsorvente ativado com NaOH.....	67
<b>Figura 21</b> - Gráfico de superfície de resposta para a eficiência na Remoção (%) de corante em função da massa e tempo, para o adsorvente <i>in natura</i> . ....	70
<b>Figura 22</b> - Gráfico de superfície de resposta para a eficiência na Remoção (%) de corante em função da massa, concentração, pH, tempo e agitação para o adsorvente ativado com HCl. ....	71
<b>Figura 23</b> - Gráfico de superfície de resposta para a eficiência na Remoção (%) de corante em função da massa, concentração, pH, tempo e agitação para o adsorvente ativado com NaOH. ....	72
<b>Figura 24</b> - Cinética de adsorção do corante Tupy 16 bordô para a fibra do Sisal <i>in natura</i> (a), ativado com HCl (b) e NaOH (c). ....	75
<b>Figura 25</b> - Dados experimentais de equilíbrio de adsorção para os materiais: (a) <i>in natura</i> , (b) HCl e (c) NaOH.....	78

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Modelo matemático de secagem de produtos agrícolas.....	22
<b>Tabela 2</b> -Comparação entre adsorção física e química. ....	23
<b>Tabela 3</b> – Intervalo de tempo de secagem para obtenção da umidade da biomassa para cada temperatura. ....	37
<b>Tabela 4</b> – Valores codificados das variáveis independentes planejamento 2 <sup>3</sup> . ....	40
<b>Tabela 5</b> - Valores codificados das variáveis independentes do planejamento experimental Box-Behnken .....	41
<b>Tabela 6</b> – Parâmetros dos modelos obtidos para a temperatura de secagem a 60°C e 80°C em estufa com recirculação de ar.....	48
<b>Tabela 7</b> - Análise de variância e coeficiente de determinação dos modelos dos modelos matemáticos da cinética de secagem do Sisal em estufa de recirculação de ar nas temperaturas de 60°C e 80°C. ....	49
<b>Tabela 8</b> - Tabela ANOVA do planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> para a variável dependente $q$ (mg.g <sup>-1</sup> ). ....	55
<b>Tabela 9</b> - Tabela ANOVA do planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> para a variável dependente Remoção (%). ....	55
<b>Tabela 10</b> - Tabela ANOVA para a variável $q$ (mg.g <sup>-1</sup> ), para o material <i>in natura</i> . ....	62
<b>Tabela 11</b> - Tabela ANOVA para a variável $q$ (mg.g <sup>-1</sup> ), para o material ativado com HCl.....	62
<b>Tabela 12</b> - Tabela ANOVA para a variável $q$ (mg.g <sup>-1</sup> ), para o material ativado com NaOH.....	62
<b>Tabela 13</b> - Tabela ANOVA para a variável remoção, material ativado com <i>in natura</i> . ....	69
<b>Tabela 14</b> - Tabela ANOVA para a variável remoção, material ativado com HCl. ....	69
<b>Tabela 15</b> - Tabela ANOVA para a variável remoção, material ativado com NaOH. ....	69
<b>Tabela 16</b> –Resultado do teste estatístico de análise de dados pareados. ....	73
<b>Tabela 17</b> - Parâmetros cinético para adsorção de corante sintético utilizando a fibra do Sisal <i>in natura</i> e tratado com HCl e NaOH. ....	74
<b>Tabela 18</b> - Parâmetros estimados por regressão linear para os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips.....	77

## LISTA DE ABREVIações E SÍMBOLOS

$C_e$	Concentração de equilíbrio em solução ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
$d$	Média da diferença entre os dados experimentais
$F$	Teste F
$HCl$	Ácido clorídrico
$H_0$	Hipótese nula
$H_a$	Hipótese alternativa
$K, a, b \text{ e } n$	Constantes dos modelos de cinética de secagem
$K_1$	Constante da taxa de adsorção do modelo de Pseudoprimeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ )
$K_2$	Constante da taxa de adsorção do modelo de Pseudosegunda ordem ( $\text{g.min}^{-1}.\text{mg}^{-1}$ )
$K_L$	Constante de Langmuir ( $\text{L.mg}^{-1}$ )
$K_F$	Constante de Freundlich ( $\text{mg.g}^{-1}(\text{mg.L}^{-1})^{-1/n}$ )
$K_S$	Constante de Sips ( $\text{mL.L}^{-1}$ )
$1/n$	Constante de heterogeneidade da superfície do modelo de Freundlich
$N$	Número de dados experimentais
$NaOH$	Hidróxido de sódio
$PCZ$	Ponto de carga zero
$pH_{pcz}$	Potencial hidrogeniônico do ponto de carga zero
$pH$	Potencial hidrogeniônico
$q_e$	Quantidade de adsorbato na fase sólida no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
$q_{máx}$	Quantidade de adsorbato máxima na fase sólida no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
$q_t$	Quantidade de adsorbato na fase sólida em um tempo $t$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
$RU$	Razão de umidade adimensional, para cinética de secagem
$R_L$	Fator de separação de Langmuir
Remoção (%)	Eficiência na remoção (%)
$rpm$	Rotações por minuto
$S_d$	Desvio padrão da diferença entre as médias

$t$	Tempo (min)
$Taxa$	Taxa de secagem ( $\text{g H}_2\text{O} \cdot \text{g}^{-1}$ sólido seco $\cdot \text{min}^{-1}$ )
$TS$	Temperatura de secagem ( $^{\circ}\text{C}$ )
$U_e$	Teor de água do Sisal no equilíbrio
$U_i$	Teor de água inicial do produto
$U_t$	Teor de água do produto no tempo
$\mu_d$	Média das amostras
$\Delta_0$	Valor específico da diferença a ser testado

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVO</b> .....	<b>15</b>
2.1	Objetivo Geral .....	15
2.2	Objetivos Específicos .....	15
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>16</b>
3.1	Indústria têxtil .....	16
3.2	Corante têxtil .....	16
3.3	Secagem .....	19
3.3.1	Curva de secagem e taxa de secagem .....	20
3.3.2	Modelos de cinética de secagem .....	21
3.4	Adsorção .....	22
3.4.1	Cinética de adsorção .....	23
3.4.2	Modelo cinético Pseudoprimeira ordem .....	24
3.4.3	Modelo cinético Pseudosegunda ordem.....	25
3.4.4	Isotermas de adsorção.....	25
3.4.5	Modelos de isotermas .....	26
3.4.6	Modelo de Langmuir .....	27
3.4.7	Modelo de Freundlich.....	28
3.4.8	Modelo de Sips .....	30
3.5	Material adsorvente .....	30
<b>4</b>	<b>ESTADO DA ARTE</b> .....	<b>33</b>
<b>5</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>36</b>
5.1	Preparo do adsorvente .....	36
5.1.1	Determinação das curvas de secagem .....	36
5.1.2	Tratamento dos dados de secagem .....	38
5.1.3	Ativação química do adsorvente .....	38
5.2	Caracterização do adsorvente.....	38
5.2.1	Caracterização por FTIR.....	38
5.2.2	Determinação do ponto de carga zero (PCZ) .....	39
5.3	Preparo da solução com corante .....	39
5.4	Ensaio de adsorção.....	39
5.4.1	Planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> .....	39

5.4.2	Processo adsorptivo em banho finito aplicando o planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> ....	40
5.4.3	Planejamento experimental Box-Behnken.....	41
5.4.4	Processo adsorptivo em banho finito aplicando o planejamento experimental Box-Behnken .....	41
5.5	Teste de dados pareados .....	42
5.6	Cinética de adsorção.....	43
5.7	Equilíbrio de adsorção.....	43
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>45</b>
6.1	Cinética de secagem do Sisal .....	45
6.1.1	Avaliação dos modelos de secagem .....	47
6.2	Caracterização do adsorvente .....	50
6.2.1	Espectroscopia de infravermelho com transformação de Fourier (FTIR).....	50
6.2.2	Ponto de carga zero (PCZ) .....	51
6.3	Análise do planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> .....	53
6.4	Planejamento experimental Box-Behenk.....	58
6.4.1	Análise dos dados obtidos no planejamento experimental Box-Behenk para a variável resposta $q$ (mg.g <sup>-1</sup> ) utilizando o adsorvente <i>in natura</i> e ativados com HCl e NaOH. 59	
6.4.2	Análise dos dados obtidos no planejamento experimental Box-Behenk para a variável resposta <i>Remoção</i> (%) utilizando o adsorvente <i>in natura</i> e ativados com HCl e NaOH.....	66
6.5	Análise do teste de dados pareados.....	73
6.6	Modelagem dos dados de cinética de adsorção .....	73
6.7	Modelagem dos dados de equilíbrio de adsorção .....	76
<b>7</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>80</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>82</b>
	<b>APÊNDICE A.....</b>	<b>89</b>
	<b>APÊNDICE B.....</b>	<b>92</b>
	<b>APÊNDICE C.....</b>	<b>96</b>
	<b>APÊNDICE D.....</b>	<b>104</b>
	<b>APÊNDICE E .....</b>	<b>106</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A indústria têxtil, há muito séculos, é conhecida como uma atividade econômica muito importante no desenvolvimento de um país. Sua importância está relacionada com o desempenho dos têxteis em áreas distintas, tais como, vestuários de vários tipos, têxteis técnicos e de alto desempenho, mobiliários, decoração, entre muitos outros (FERMAM, 2018).

No Brasil, a indústria têxtil possui um papel muito importante no que diz respeito à geração de riquezas e de empregos. Essa atividade se consolidou fortemente, tornando o País um importante produtor mundial de artigos têxteis. Todavia, essa atividade gera diversos problemas ambientais como, por exemplo, a geração de resíduos sólidos e líquidos oriundos dos processos industriais (ZONATTI *et al.*, 2015).

O crescimento do setor têxtil tem gerado uma grande preocupação no que diz respeito a degradação do meio ambiente, tendo em vista, que durante toda a sua cadeia produtiva o setor consome grandes quantidades de água, corantes e outros produtos químicos. Com isso, são gerados grandes volumes de efluentes com composição variada que causam mudanças na qualidade das águas e nos ciclos biológicos (CRUZ *et al.*, 2016).

Os processos de tingimento chegam a consumir mais de 100 litros de água por quilo de material processado, levando em conta toda as etapas de beneficiamento, sendo que, 80% desse volume é descartado como efluente. Esses efluente possuem altas concentrações de sais, sólidos suspensos, e principalmente cor (RIBEIRO *et al.*, 2018).

Várias técnicas são utilizadas no tratamento de águas residuais tais como: adsorção, coagulação, processos oxidativos e separação por membranas. Dentre os métodos mais eficientes destaca-se a adsorção por carvão ativado. No entanto, à forma de produção, seu alto custo e escassez, torna necessário a busca por materiais alternativos que garantam a mesma eficiência (CASTRO *et al.*, 2018). Atualmente, várias pesquisas estão sendo realizadas a fim de estudar o uso de resíduos industrial e vegetais como adsorvente de baixo custo, como por exemplo: bagaço de cana de açúcar, farelo de trigo, casca de amendoim, cascas de arvores etc. (MARCHI *et al.*, 2015).

Nesse contexto a biossorção surge como um processo alternativo ou complementar aos métodos tradicionais de adsorção que geralmente apresentam custo mais elevado (BERTACCO *et al.*, 2019). Segundo Rocker *et al.* (2019) a biossorção é considerada como a propriedade de certas biomoléculas de biomassa mortas em se ligar e concentrar íons ou outras moléculas por meio de soluções aquosas, diferentemente do processo de bioacumulação, que tem por base o transporte metabólico ativo.

Nos últimos 20 anos, materiais fibrosos naturais como: Juta, Cânhamo, Sumáuma e *Agave sisalana*, tornaram-se um dos bioadsorventes mais econômicos e de baixo custo. Isso é devido às suas propriedades, como: morfologia da superfície, boa área superficial, ampla porosidade, alta permeabilidade a gás, bons diâmetros e pequenos poros inter-fibrosos (BENDJEFFAL *et al.*, 2018).

O gênero *Agave* possui mais de 300 espécies distribuídas e cultivadas em regiões tropicais, principalmente em ambientes áridos e semiáridos. Várias espécies dessa família se destacam pela importância econômica, dentre elas a *Agave sisalana* Perrine, popularmente conhecida como Sisal que é a matéria prima para a produção de fibras (NETO e MARTINS, 2012).

O Sisal é composto quimicamente por: 65,8% de celulose, 12,0% de hemicelulose, 9,9% de lignina, 0,8% de pectina e 0,3% de cera e compostos solúveis em água. Com isso, cerca de 78% da estrutura é composta por sacarídeos (MESTRE *et al.*, 2019). Segundo Nascimento *et al.* (2014) um bioadsorvente é um polímero natural constituído principalmente de celulose, hemicelulose e lignina.

Em virtude dessa problemática, objetivou-se a buscar um adsorvente de baixo custo, eficaz e alternativo, para o uso no tratamento de efluentes contaminados com corantes sintéticos provenientes do processo de tingimento. No presente trabalho, optou-se pela utilização da fibra do Sisal, que é um bioadsorvente barato e possui em sua estrutura características importantes para o processo de adsorção.

## **2 OBJETIVO**

### **2.1 Objetivo Geral**

Produzir um adsorvente de baixo custo a partir da fibra do Sisal, para que possa ser utilizado na remoção de corante têxtil sintético.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Estudar a secagem da fibra do Sisal, modelar os dados de secagem e ajustar a modelos empíricos e semi-empíricos da curva de secagem;
- Caracterizar o adsorvente (Sisal) por espectroscopia de infravermelho com transformação de Fourier (FT – IR) e o Ponto de Carga Zero (PCZ);
- Avaliar, através do uso do planejamento experimental, a influência da: massa do adsorvente, concentração do adsorbato (corante sintético), pH da solução, tempo de contato, velocidade de agitação
- Avaliar a influência da ativação química no material adsorvente;
- Aplicar e avaliar quais os melhores modelos, cinéticos e de equilíbrio, na adsorção de corante sintético Tupy 16 bordô por meio da fibra do Sisal.

### **3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

#### **3.1 Indústria têxtil**

Em 2017 a indústria têxtil produziu aproximadamente US\$ 52,2 bilhões, equivalente a 7,0% do valor total da produção da indústria brasileira, excluindo as atividades de extração mineral e a construção civil, que complementa o setor secundário da economia (IEMI, 2018).

Segunda a ABIT (2019), Associação Brasil de Industria Têxtil, em 2018 o faturamento da cadeia têxtil e de confecções foi aproximadamente US\$ 48,3 bilhões. Nesse mesmo período, a indústria têxtil gerou 1,5 milhões de postos de trabalho e 8 milhões de empregos indiretos e efeitos renda, dos quais 75% são de mão de obra familiar.

Essa atividade econômica possui um papel muito importante na geração de empregos, pois vem crescendo nos últimos anos. Segundo IEMI (2018) o mercado têxtil gerou mais de 1,5 milhões de postos de trabalho em 2017, o equivalente a 18,7% do total de trabalhadores alocados na produção industrial no ano, demonstrando que além da sua grande relevância econômica, esse é um segmento de forte impacto social.

Os corantes fabricados, em sua grande maioria, são destinados a indústria têxtil, em seguida vêm as indústrias de artesanatos de couro e de papel, indústria alimentícia, cosméticos, tintas e plásticos. Essa indústria é muito importante para economia, porém, nesse processo são geradas grandes quantidades de efluente que se não tratados adequadamente provocam sérios danos ao meio ambiente (JORGE *et al.*, 2015).

De acordo com Mendes *et al.* (2015) estima que de 10 a 15% da carga orgânica total de corantes entram no meio ambiente por meio dos efluentes industriais. Essa carga orgânica altera o ecossistema, elevando a turbidez do corpo aquático, dificultando a penetração da radiação solar que gera modificação na atividade fotossintética e dificulta o regime de solubilidade dos gases.

#### **3.2 Corante têxtil**

Os corantes são compostos orgânicos sintéticos ou naturais, cuja finalidade é conferir coloração as fibras sintéticas ou naturais. Possuem dois componentes

principais em sua estrutura: um grupo cromóforo, que é responsável pela cor, e um grupo funcional, que promove a fixação nas fibras dos tecidos (CRUZ *et al.*, 2016).

A fixação das moléculas do corante as fibras de celulose são feitas em solução aquosa e podem envolver três tipos de interações, basicamente: ligação iônicas, ligações covalentes e interações de Van der Waals (FLECK *et al.*, 2013).

Os grupos principais de corantes são classificados conforme o método de fixação da fibra têxtil, e dentre as classes de corantes têxteis disponíveis atualmente, se encontra os corantes ácidos, básicos, dispersos, azóicos, diazóicos metalizados e os reativos que são amplamente utilizados na indústria e representam 60% do consumo mundial (MENDES, *et al.* 2015).

No Quadro 1 estão relacionadas as principais classes de corantes com seus respectivos usos na indústria têxtil.

**Quadro 1** – Relação de corantes têxteis e suas principais aplicações.

<b>Tipo de corantes</b>	<b>Principal destino do corante</b>
<b>À Cuba Sulfarados</b>	Fibras naturais e fibras artificiais.
<b>À Tina</b>	Fibras naturais.
<b>Ácidos</b>	Alimentos, couros, fibras naturais, fibras sintéticas, lã e papel.
<b>Ao Enxofre</b>	Fibras naturais.
<b>Azóicos</b>	Fibras naturais e fibras sintéticas.
<b>Básicos</b>	Couro, fibras sintéticas, lã, madeira e papel.
<b>Diretos</b>	Couro, fibras naturais, fibras artificiais e papel.
<b>Dispersos</b>	Fibras artificiais e fibras sintéticas.
<b>Mordentes</b>	Alumínio anodizado, lã, fibras naturais e fibras sintéticas.
<b>Reativos</b>	Couro, fibras naturais, fibras artificiais e papel
<b>Solventes</b>	Ceras, cosméticos, gasolina, madeira, plásticos, solventes orgânicos, tintas de escrever e vernizes.

Fonte: adaptado VELOSO, 2012.

Corantes que em sua estrutura apresentam um anel naftaleno ligado a um segundo anel benzeno por uma ligação azo (-N=N-), são chamados de azo corantes. Esse é um dos corantes mais utilizados e por isso merece maior destaque, pois,

podem ser precursores de intermediários com alto potencial carcinogênico e mutagênicos durante sua metabolização (VELOSO, 2012)

A maior parte dos corantes, que são utilizados na indústria têxtil, pertencem a este grupo, que é caracterizado pelo grupo  $-N=N-$ , ligados a sistemas aromáticos, que inclui os principais tipos de corantes reativos que são utilizados, principalmente em fibras celulósicas. Os corantes diretos são constituídos, principalmente, por corantes que contém mais de um grupo azo (diazo, triazo, etc), onde, essa dupla ligação conjugada promove o aumento da adsorção do corante sobre a fibras (FLECK *et al.*, 2013).

Segundo Fleck *et al.* (2013) os corantes diretos caracterizam-se como um composto solúvel em água que é capaz de tingir fibras de celulose por meio de interações de Van der Waals.

Os corantes são tidos como os compostos que causam uma grande quantidade de problemas nos efluentes têxteis devido sua alta solubilidade na água e baixa degradabilidade (PIMENTEL *et al.*, 2015). Esses compostos promovem o fenômeno da bioacumulação e risco de ecotoxicidade, podendo permanecer no ambiente por 50 anos (MENDES *et al.*, 2015).

De acordo com Guaratini e Zononi (2000) a toxicidade dos corantes sintéticos, a saúde humana, estão relacionadas com o modo e tempo de exposição como por exemplo: ingestão por via oral, sensibilidade na pele e sensibilização das vias respiratórias. Estudos biosinéticos mostram que corantes azo ( $N=N$ ) solúveis, se ingeridos, metabolizam na microfibras intestinal e são excretados mais rapidamente do que corante menos solúveis. Os corantes azo, insolúveis em água, não apresentam potencial bioacumulativo, porém, existe o risco crônico desses tipos de corante no que diz respeito aos intermediários, pois possuem propriedades carcinogênicas e mutagênicas.

Segundo Queiros *et al.* (2016) a natureza dos corantes permite que sejam detectados facilmente a olho nu, sendo possível observá-los em pequenas concentrações ( $1 \text{ mg. L}^{-1}$ ), pequenas quantidades lançadas no corpo aquático podem causar mudanças na coloração.

A resolução CONAMA nº357/05 (MINISTERIO DO MEIO AMBIENTE, 2006), o efluente não deve alterar a classificação do corpo receptor, conforme a classificação e o nível que este se encontra, a coloração não deve ser desde virtualmente ausente até no máximo de  $75 \text{ mg Pt Co. L}^{-1}$ .

Devido a ocorrência desses problemas ambientais, atualmente o estudo associado a novas técnicas tem crescido. Segundo Jorge *et al.* (2015) as principais técnicas encontradas na literatura para a remoção de corantes em efluentes são: adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica, fotoquímica e biodegradação. A aplicação da técnica de adsorção, na remoção de corante em efluentes, tem sido amplamente estudada, sendo considerado como uma técnica superior a outras já que envolve baixo custo, simplicidade na operação e apresenta alta eficiência.

### **3.3 Secagem**

De acordo com Rodrigues *et al.* (2016) a secagem deve ser uma das primeiras etapas do processamento que se utiliza de resíduos lignocelulósicos, essencialmente para os que necessitam ser transportados ou armazenados. Esse processo também é importante para reduzir a atividade da água, tendo como objetivo a diminuição da velocidade de reações de decomposição do material, da proliferação de microrganismos, de processos químicos, escurecimento por oxidação e atividade enzimática.

Segundo Oliveira *et al.* (2015) a diminuição da quantidade de água do material, por meio da secagem, reduz a atividade biológica, pois, todos os microrganismos e enzimas como também os mecanismos metabólicos necessitam de água para suas atividades. Essa redução na umidade, reduz a velocidade das reações químicas e, conseqüentemente o desenvolvimento de microrganismos, isso promove uma maior durabilidade ao produto.

A secagem é compreendida como sendo um processo simultâneo de transferência de energia e massa entre o material e o ar de secagem. Durante esse processo, ocorre a remoção do excesso de água contido no interior do material por meio da evaporação, permitindo que o material tenha maior durabilidade (CARVALHO *et al.*, 2018).

Quando o produto entra em contato com o ar de secagem ocorre transferência do calor do ar com o produto sob o efeito da diferença de temperatura entre eles. A diferença de pressão parcial de vapor de água existente entre o ar e a superfície do produto determina a transferência de vapor para o ar, onde, uma parte

desse calor que chega ao produto é utilizada para evaporar a água e a outro serve para elevar sua temperatura (CASTIGLIONI *et al.*, 2013).

Segundo Goneli *et al.* (2014) a secagem consiste em um processo complexo, onde a transferência de calor e massa entre o ar e o produto a ser seco estão envolvidos. Com o aumento da temperatura há um aumento na pressão parcial do vapor no produto, o que promove a redução do teor de água.

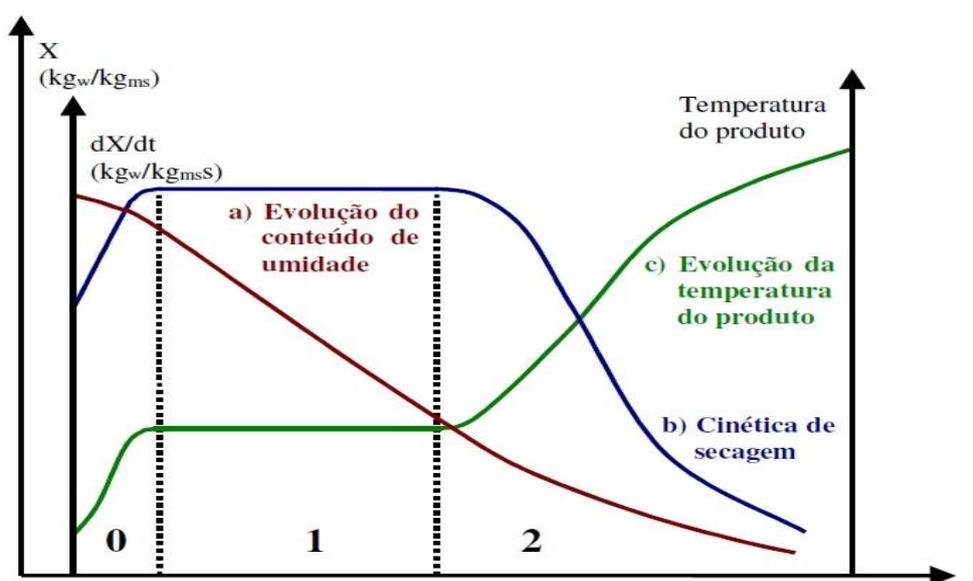
### 3.3.1 Curva de secagem e taxa de secagem

Na secagem de um sólido com alto teor de umidade, mediante um gás a uma dada temperatura e umidade fixa, imediatamente depois do contato entre a amostra e o meio secante, a temperatura do sólido ajusta-se até atingir um regime permanente (GRAEBIN, 2014).

A curva da taxa de secagem é obtida por meio da derivada da curva de secagem. Numericamente a taxa pode ser calculada pela diferença entre as umidades no intervalo considerado (MENEZES *et al.*, 2013).

Na Figura 1 observa-se a taxa de secagem em função do teor de umidade, obtidas a partir da derivação dos dados, considerando o comportamento de transferência de calor e massa ao longo do processo.

**Figura 1 - Curva de secagem.**



Fonte: PARK *et al.*, 2007.

A curva (a) mostra o decréscimo da umidade do produto. Essa curva é obtida pesando o material em intervalos de tempo durante a secagem. A curva (b) apresenta a cinética de secagem ou a taxa de secagem da biomassa, que é a razão da diferencial da umidade pelo tempo. E a curva (c) representa a variação da temperatura do produto em relação ao tempo de secagem (PARK *et al.*, 2014).

De acordo com Graebin (2014) três fases podem ser observadas, fase inicial (0) o sólido e o meio secante atingem o equilíbrio, em termos da temperatura. A segunda fase (1) período de taxa constante, onde a superfície do sólido está saturada de água e a terceira fase (2) período de taxa decrescente, onde a taxa de secagem cai rapidamente.

Pela Lei de Fick, a taxa decrescente de secagem é função do tempo posição do corpo e da difusividade. A difusividade representa a facilidade com que a água é removida do material. No entanto, em algumas situações a teoria da difusividade não é suficiente para prever o comportamento da taxa de secagem devido a interferências no efeito de resistência interna do material. Nestas situações, aplica-se alguns modelos empíricos como o modelo de Page. (PARK *et al.*, 2007).

### **3.3.2 Modelos de cinética de secagem**

A modelagem dos dados da cinética de secagem de um sistema dinâmico, pode ser definida como um conjunto de equações que podem representar a precisão do processo. Os modelos matemáticos apresentam características que são peculiares a cada sistema analisado, e é em função disto que um modelo pode ser mais representativo do que outros (CASTIGLIONI *et al.*, 2013).

Várias teorias foram desenvolvidas para descrever a evolução do processo de secagem de produtos agrícolas, na sua maioria, as relações empíricas e semi-empíricas têm-se mostrado como sendo a melhor opção para se prever esse processo. Os teoremas estão restritos as condições em que os dados experimentais foram obtidos (GRAEBIN, 2014).

Existem três tipos de modelos de secagem, esses são usados na modelagem dos dados experimentais de cinética de secagem de produtos agrícolas. Os modelos teóricos consideram apenas a resistência interna à transferência de calor e água entre o produto e o ar quente, os modelos semi-empíricos e empíricos consideram apenas a resistência externa à temperatura e umidade relativa do ar de secagem

(GONELI *et al.*, 2014). A Tabela 1 apresenta os modelos de cinética de secagem utilizados nesse trabalho.

**Tabela 1** – Modelo matemático de secagem de produtos agrícolas.

<b>Designação do modelo</b>	<b>Modelos</b>
Page (1949)	$RU = e^{(-k.t^n)}$
Henderson e Pabis (1961)	$RU = a. e^{-k.t}$
Newton O'Callaghan (1971)	$RU = e^{(-k.t)}$
Logarítmico	$RU = a. e^{-k.t} + b$
Midilli (2002)	$RU = a. e^{-kt^n} + b. t$

### 3.4 Adsorção

A adsorção é considerada como sendo um fenômeno físico de superfície onde uma substância é removida de uma fase e concentrada em outra. O material removido é intitulado de adsorbato e o material onde o fenômeno de adsorção ocorre e chamado de adsorvente (MARCHI *et al.*, 2015).

Os adsorventes são compreendidos como sendo substâncias sólidas, porosas e que apresentam uma área superficial elevada onde ocorre a adsorção do adsorbato, onde, a substância química (adsorbato) se acumula na superfície do adsorvente (CASTRO *et al.*, 2018)

A adsorção pode ser compreendida como uma operação unitária onde ocorre a transferência de massa do tipo sólido-fluido, tendo como objetivo, avaliar a capacidade de sólidos em concentrar em sua superfície determinada substância contida em solução líquida ou gasosa, variando conforme a massa do adsorvente utilizada e área superficial do mesmo (REIS *et al.*, 2017).

A adsorção ocorre por meio da difusão de partículas presentes em uma fase fluida para um sólido poroso, isso é devido a existência de forças atrativas proveniente da superfície do sólido (ANTUNES *et al.*, 2018).

A adsorção pode ser classificada conforme as forças envolvidas nas interações intermoleculares, que são: fisissorção (adsorção física) e quimissorção (adsorção química). A adsorção física envolve forças fracas entre as moléculas do adsorbato e a superfície do adsorvente, onde, essa força intermolecular pode ser

atribuída, principalmente, à força de interação de Van der Waals (BERTACCO *et al.*, 2019).

Na adsorção química as moléculas ou íons se unem ao adsorvente por ligações químicas, normalmente ligações covalentes, e tende a se depositarem em sítios onde propiciem o maior número de coordenação (SOBRINHO *et al.*, 2015).

Na Tabela 2 temos uma comparação entre as características da adsorção física e adsorção química.

**Tabela 2** -Comparação entre adsorção física e química.

<b>Adsorção Física</b>	<b>Adsorção Química</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Forças de Van der Waals.</li> <li>• Calor de adsorção inferior a 20 kJ/mol.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ligações Químicas.</li> <li>• Calor de adsorção superior a 20 kJ/mol.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• A espécie adsorvida conserva sua natureza.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• A espécie adsorvida sofre transformação e a interação entre as espécies ocorre por meio de ligações fortes como ligações covalente.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• A quantidade adsorvida depende mais do adsorbato do que do adsorvente.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• A quantidade adsorvida depende tanto do adsorbato como do adsorvente.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Especificidade baixa.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Especificidade elevada.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Adsorção apreciável somente abaixo do ponto de ebulição do adsorbato.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• A adsorção pode ocorrer também a temperaturas elevadas.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Energia de ativação baixa.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Energia de ativação pode ser elevada.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Adsorção possível em multicamadas.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Adsorção no máximo em monocamadas.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fácil dessorção.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• A dessorção pode ser difícil ou pode ser acompanhada de transformações químicas.</li> </ul>

Fonte: adaptado de PINO, 2005.

### 3.4.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é descrita como sendo a taxa de remoção do adsorbato na fase fluida em função do tempo, onde estão envolvidos a transferência de massa de um ou mais componentes contidas em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente, onde, devem migrar através dos microporos até as regiões internas do adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Segundo Graebin (2014) o processo de adsorção depende das características físicas e químicas do adsorbato (natureza, massa molar, solubilidade, etc.), do adsorvente (natureza, estrutura dos poros), da solução (pH, temperatura e concentração) e do sistema experimental.

São utilizados vários modelos cinéticos lineares para se estudar os mecanismos controlador do processo de adsorção, entretanto, os modelos que são usados com maior frequência são de Pseudoprimeira ordem e de Pseudosegunda ordem. Quando a difusão superficial é a etapa determinante da taxa de adsorção, a cinética de adsorção é representada pelo modelo de Pseudoprimeira ordem. O modelo de Pseudosegunda ordem considera que a etapa limitante do processo é a adsorção química na superfície (ZIMMERMANN *et al.*, 2016).

### 3.4.2 Modelo cinético Pseudoprimeira ordem

O modelo matemático de Lagergren é muito utilizada para descrever o mecanismo de adsorção de adsorventes em fase líquida. Ele descreve o processo de difusão entre o adsorbato e a superfície do adsorvente (ROYER, 2008).

Este modelo avalia se a cinética de adsorção das espécies químicas é prioritariamente controlada por difusão externa, e este independe da concentração do adsorbato (RODRIGUES *et al.*, 2018).

A Equação (3.1) e (3.2), apresenta o modelo diferencial e não linear:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad 3.1)$$

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad 3.2)$$

Onde:  $k_1$ : constante de Pseudoprimeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ );  $q_e$  e  $q_t$ : são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

### 3.4.3 Modelo cinético Pseudosegunda ordem

O modelo de Pseudosegunda ordem mostra que a velocidade da reação é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio (OLIVEIRA *et al.*, 2018).

Segundo Lacerda *et al.* (2017) a taxa de adsorção é proporcional ao quadrado da diferença da concentração na fase sólida, em qualquer tempo, e da fase líquida no equilíbrio.

Sendo representados pela Equação diferencial (3.3) ou pela Equação não linear (3.4).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad 3.3)$$

$$q_t = \frac{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_2 \cdot t} \quad 3.4)$$

Onde:  $k_2$  representa a constante da taxa de Pseudosegunda ordem ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

### 3.4.4 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são requisitos básicos no planejamento de sistemas de adsorção, pois elas expressam a relação entre a quantidade de adsorbato removida da fase aquosa e a quantidade de adsorbato remanescente no equilíbrio, a uma temperatura constante (CARDOSO, 2012).

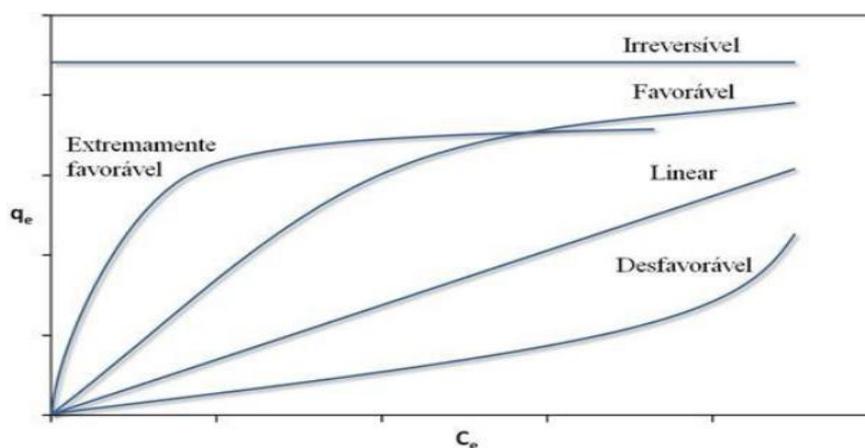
As isotermas são expressas por curvas extremamente úteis, mostram uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá fornecendo assim informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido (COELHO *et al.*, 2014).

A capacidade de adsorção de um adsorvente, quando em contato com o adsorbato, envolve a interação de três propriedades: a concentração do adsorbato na fase fluida, a concentração ( $q$ ) do adsorbato na fase sólida e a temperatura do sistema. Se a temperatura, do sistema, é mantida constante, as outras variáveis

podem ser representadas graficamente, por meio de curvas denominadas de isotermas de adsorção, a fim de que a relação de equilíbrio existente entre as variáveis seja determinada (ANTUNES *et al.*, 2018).

Na Figura 2 estão representadas algumas isotermas. A isoterma linear nos mostra que a massa de adsorbato que fica retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração no equilíbrio do adsorbato na fase líquida. A isoterma favorável indica que a massa do adsorbato que fica retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvente. As isotermas irreversíveis e desfavoráveis informam que a massa de adsorbato retida independe da concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

**Figura 2** – Formas de isotermas



Fonte: MELO, 2015.

### 3.4.5 Modelos de isotermas

As isotermas de equilíbrio de adsorção relacionam a concentração de adsorbato na fase fluida e na fase sólida em uma determinada temperatura (ZIMMERMANN *et al.*, 2016).

As relações do equilíbrio são demonstradas por modelos matemáticos que correlacionam à quantidade adsorvida no equilíbrio com o meio circundante. Os modelos mais conhecidos e utilizados particularmente para a biossorção em fase líquida são os modelos de monocamada de Langmuir e multicamadas de Freundlich (COELHO *et al.*, 2014).

### 3.4.6 Modelo de Langmuir

Langmuir em 1916, desenvolveu um modelo para tentar prever o grau de adsorção de um gás sobre uma superfície uniforme, simples, infinita e não porosa, como uma função da pressão do fluido (PINO, 2005).

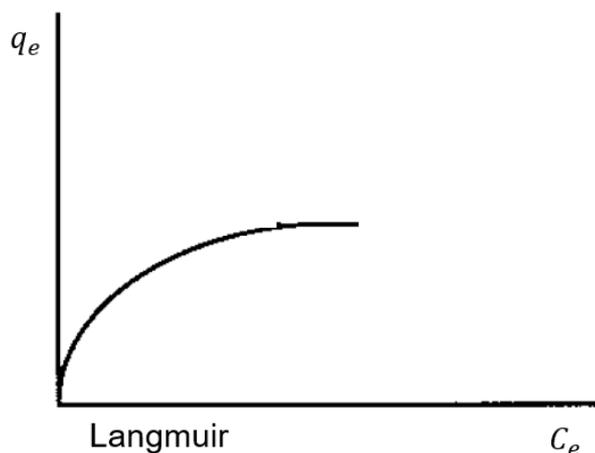
Essa equação é uma isoterma de equilíbrio baseada em um modelo teórico, o qual relaciona a quantidade adsorvida em uma superfície com a concentração do soluto na solução. Ela também se baseia na hipótese de que a máxima adsorção ocorre em uma monocamada saturada com moléculas de adsorbato na superfície do adsorvente que é energeticamente homogênea tendo um número finito de sítios idênticos (Oliveira *et al.*, 2018). A Equação (3.5) mostra o modelo matemático de Langmuir:

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e} \quad (3.5)$$

Onde:  $q_e$  é a quantidade de corante adsorvida ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $q_{m\acute{a}x}$  é a capacidade máxima de adsorção do material ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k_L$  é a constante de afinidade de Langmuir ( $\text{L.mg}^{-1}$ ) e  $C_e$  é a concentração do adsorvente na solução após o sistema atingir o equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ). A linearização da Equação (3.5) fornece a Equação (3.6):

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} + \frac{1}{k_L q_{m\acute{a}x} C_e} \quad (3.6)$$

A construção do gráfico  $1/q_e$  versus  $1/C_e$  fornece o coeficiente angular ( $1/q_e$ ) e linear ( $1/q_{m\acute{a}x} \cdot k_L$ ), que por meio deles é possível obter os valores dos coeficientes  $q_{m\acute{a}x}$  e  $k_L$ . A Figura 3 apresenta a isoterma de Langmuir.

**Figura 3** - Isoterma de Langmuir.

Fonte: adaptado de DELLE-SITE, 2001

As características de uma isoterma de Langmuir podem ser determinadas em termos de um fator de separação adimensional constante ou parâmetro de equilíbrio,  $R_L$ , que está sendo representado pela Equação (3.7), onde,  $C_i$  é a concentração inicial da solução contendo o soluto. Esse valor indica se a isoterma será do tipo desfavorável ( $R_L > 1$ ), linear ( $R_L = 1$ ), favorável ( $0 < R_L < 1$ ) ou irreversível ( $R_L = 0$ ) (OLIVEIRA *et al.*, 2018).

$$R_L = \frac{1}{1 + (k_L C_i)} \quad 3.7)$$

### 3.4.7 Modelo de Freundlich

O modelo proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material removido (adsorvido) e a concentração do material na solução em um modelo com característica empírica (OLIVEIRA *et al.*, 2018). Esse modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfície heterogênea e adsorção em multicamada (REINOSO, 2004).

Esse modelo assume que a concentração do adsorbato na superfície do adsorvente aumenta infinitamente com a concentração do adsorbato. Esse comportamento, teoricamente, é amplamente aplicado a sistemas heterogêneos (CARDOSO, 2012). A Equação (3.8) mostra o modelo matemático de Freundlich.

$$q_e = k_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3.8)$$

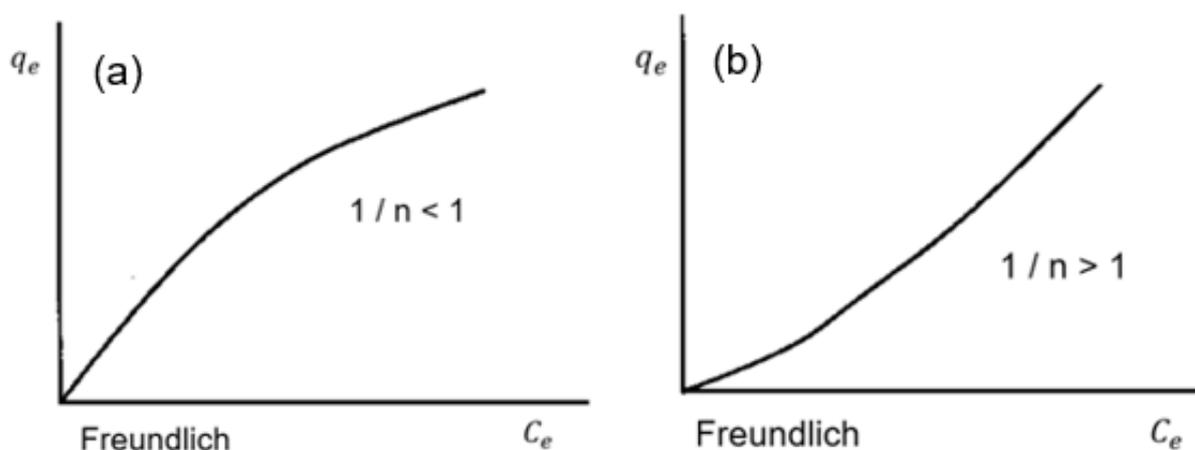
Onde:  $k_F$  é a constante de Freundlich relacionada com a capacidade de adsorção ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{-1/n}$ ) e  $n$  é o expoente adimensional de Freundlich, valores entre 1 e 10 indica adsorção favorável. Essa constante está relacionada a heterogeneidade da superfície.

A linearização da Equação (3.8) fornece a Equação (3.9):

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3.9)$$

Por meio do coeficiente angular e linear, obtidos pela inclinação da reta do gráfico  $\ln q_e$  versus  $\ln C_e$ , obtém-se os valores dos coeficientes  $K_F$  e  $n$ . A Figura 4 apresenta as isotermas de Freundlich.

**Figura 4** - Tipos de isotermas de Freundlich.



Fonte: adaptado de DELLE-SITE, 2001

O valor de  $1/n$  representa a medida da magnitude relativa da diversidade de energia que está associada ao processo de adsorção. Um  $1/n = 1$  corresponde a uma adsorção linear e, por isso, a energia de adsorção é igual em todos os sítios do adsorvente, esse tipo geralmente ocorre em baixas concentrações de soluto. Um valor de  $1/n > 1$ , Figura 4 (a), indica que a energia de adsorção aumenta com o

aumento da concentração da superfície, o que indica que o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente, sugerindo que há uma forte atração intermolecular entre eles. Um valor de  $1/n < 1$ , Figura 4 (b), indica que a energia de adsorção diminui com o aumento da concentração da superfície e que a interação entre adsorbato e adsorvente é forte (DELLE-SITE, 2001).

### 3.4.8 Modelo de Sips

Esse modelo combina as isotermas de Langmuir e Freundlich (SARMENTO, 2017). O modelo matemático de Sips, pode ser observado pela Equação (3.10):

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot k_s \cdot C_e^{\frac{1}{n_s}}}{1 + k_s \cdot C_e^{\frac{1}{n_s}}} \quad (3.10)$$

Onde:  $k_s$  é a constante de equilíbrio de adsorção de Sips ( $\text{mL.L}^{-1}$ ),  $n_s$  é o expoente de Sips (adimensional). Em baixas concentrações de adsorção, esse modelo assume a forma de Freundlich, em quanto que, em altas concentrações, assume a forma de adsorção de Langmuir de mono camada (CARDOSO, 2012).

A linearização a Equação (3.10) fornece a Equação (3.11):

$$\ln \frac{q_e}{q_{m\acute{a}x}} = \frac{1}{n} \ln k_s + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3.11)$$

Através do coeficiente angular e linear, obtido pela inclinação e pelo intercepto da reta no gráfico  $\ln (q_e/q_{m\acute{a}x})$  versus  $\ln C_e$ , obtém-se os coeficientes  $K_s$  e  $n_s$ .

## 3.5 Material adsorvente

O Sisal é uma planta perene, herbácea, quase acaule, semi-xerófita, nativa de regiões semiáridas do hemisfério ocidental. A espécie cultivada no Brasil é a *Agave Sisalana Perrine*, uma monocotiledônea da família das *Agavaceae*, de origem mexicana (PEREIRA *et al.*, 2016).

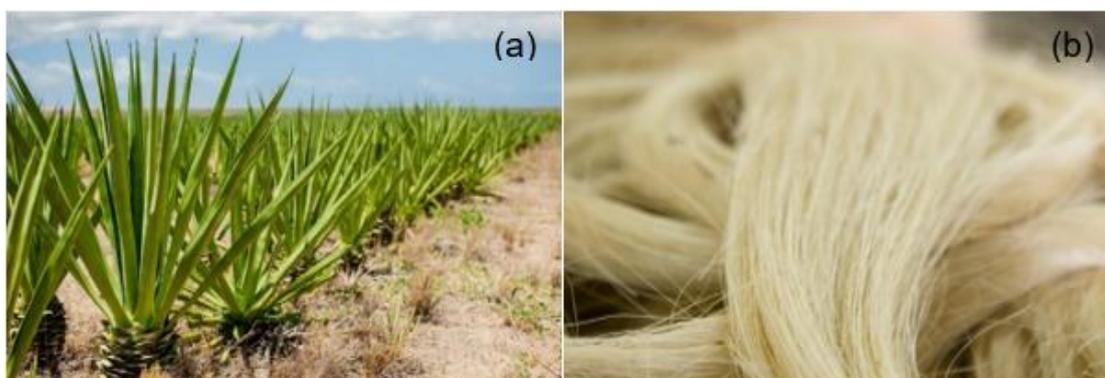
Segundo Silva *et al.* (1999) o Sisal é um vegetal que pertence ao gênero *Agave*, que engloba um grupo bem definido de plantas de consistência herbácea e escapo floral saliente, podendo atingir 12 metros de altura. A nomenclatura *Agave*, que é dada ao gênero é derivada de *agavos* que, em grego, significa admirável, magnífico.

As fibras são extraídas das folhas, que possuem 8 a 10 cm de largura e 150 a 200 cm de comprimento, cerca de 3 a 5 %, do peso das folhas, é composto por fibras. Os 95 a 97%, restante, constituem os chamados resíduos do beneficiamento, que são utilizados como adubo orgânico, ração animal e pela indústria (MARTIN *et al.*, 2009).

Do ponto de vista anatômico, a estrutura das fibras do Sisal tem como função dar sustentação e rigidez às folhas. Deste modo, quando comparado com às demais fibras naturais, as de Sisal apresentam resistência superior, além de possuir boa durabilidade (ARRUDA *et al.*, 2019).

A Figura 5 (a) mostra a planta da espécie *Agave Sisalana*, que por meio do tecido vascular, da planta, se obtêm a fibra do Sisal, que pode ser observado na Figura 5 (b).

**Figura 5** – (a) *Agave Sisalana*, (b) Fibra do Sisal



Fonte: Google, 2018.

As fibras do Sisal, são provenientes da folha, que estão presentes no pseudocaule, sua composição é basicamente formada pela mesma composição presente nas folhas, sendo sua composição química composta por celulose, hemicelulose, lignina e pectina (ARRUDA *et al.*, 2019).

A composição e os percentuais de cada estrutura, foram discutidos em alguns trabalhos como, por exemplo, Bendjeffal *et al.* (2018) que demonstrou que a fibra do

Sisal é composta por 74% de celulose, 12% de lignina, 11% de hemicelulose e 2% de pectina. Segundo Martin *et al.* (2009) as frações das composições químicas das fibras, podem variar ao longo do comprimento das fibras. Em seu estudo ele obteve os seguintes resultados: 77,3% - 84,4% de celulose, 6,9% - 10,3% de hemicelulose e 7,4% - 11,4% de lignina.

#### 4 ESTADO DA ARTE

A busca por se conhecer o comportamento de materiais lignocelulósicos no processo de adsorção, vem crescendo, há uma grande variedade de artigos que tratam sobre esse assunto. Isso está atrelado com à preocupação sobre as questões ambientais e conservação dos recursos hídricos.

Honorato *et al.* (2015) estudou a adsorção do corante azul de metileno utilizando o resíduo proveniente da palha de milho e do palmito pupunha *in natura*, proveniente da agroindústria. O material foi seco, em estufa em temperatura de 60°C, triturado e peneirado em peneira Bertel (malha mesh 42). A caracterização do material, utilizando o (FTIR, Shimadzu), mostrou que os materiais apresentam grupamentos hidroxila, carbonila e grupos carboxílicos. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) mostraram que as superfícies dos materiais apresentam um grande número de irregularidade. O ponde de carga zero foram 4,4 para a palha milho e 3,5 para o palmito pupunha. O modelo de Pseudosegunda ordem foi o que melhor representou a cinética de adsorção, com um coeficiente de correlação de  $R^2 = 0,999$ . No equilíbrio de adsorção, a palha do milha apresentou um  $q_t$  de 102,8  $\text{mg.g}^{-1}$ , cerca de duas vezes maior que o valor obtido para o palmito pupunha que foi de 50,9  $\text{mg.g}^{-1}$ . Os modelos de Langmuir foi que melhor se ajustou aos dados experimentais da palha de milho ( $q_{\text{max}} = 106,383 \text{ mg.g}^{-1}$ ,  $K_L = 0,0482$  e  $R^2 = 0,991$ ), sendo o modelo de Freundlich o que representou melhor os dados experimentais do palmito pupunha ( $K_F = 0,127$ ,  $n = 1,125$  e  $R^2 = 0,939$ ).

Jorge *et al.* (2015) utilizou o bagaço da cana de açúcar como um bioadsorvente de baixo custo, no tratamento de efluente contendo corante azul de metileno. Foi utilizado uma granulometria 2 mm, o material foi lavado e seco em estufa a 90 °C por 24 horas. Os resultados de equilíbrio de adsorção, mostraram que os dados experimentais se comportaram extremamente favorável, mostrando que a adsorção foi mais favorável na concentração de 50  $\text{mg.L}^{-1}$ . Na cinética de adsorção o equilíbrio foi alcançado em torno de 210 min para a concentração de 50  $\text{mg.L}^{-1}$  e 330 minutos para a concentração de 200  $\text{mg.L}^{-1}$ . O modelo de Pseudosegunda ordem, foi o modelo que melhor correlacionou os dados em ambas concentrações.

Vargas *et al.* (2017) investigou o potencial da fibra do Sisal na remoção dos corantes azul de metila (MB) e preto reativo 5 (RB5), e testou os resultados cinéticos aplicando o *Homogeneous Surface Diffusion Model* (HSDM). Os ensaios de

adsorção foram realizados em batelada sob agitação de 200 rpm. Foi utilizado uma massa de 0,025 g do adsorvente e 25 mL da solução contendo o corante, com pH 2 para o corante RB5 e pH 8 para o corante MB. A concentração inicial utilizada foi de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ , e um tempo de contato de 240 min. Foi possível identificar que, a cinética para o corante MB é mais rápida, alcançando o equilíbrio em 20 minutos. Já o corante RB5, atingindo o equilíbrio próximo de 150 min. A capacidade de adsorção no equilíbrio alcançada para o corante MB foi de  $87 \text{ mg.g}^{-1}$  e  $29,8 \text{ mg.g}^{-1}$  para o RB5, com percentual de remoção de 85%. Os dados experimentais, foram bem representados pelo modelo HSDM, com um coeficiente de determinação de 0,9979 para o corante RB5 e 0,9806 para o corante MB.

Lacerda *et al.* (2018) avaliou a utilização do mesocarpo do coco verde como adsorvente do corante azul Cassafix CA – 2G. Em sua pesquisa foi analisado a capacidade de adsorção do MCV *in natura* e com após lavagem com albumina. O material adsorvente, foi seco em estufa com recirculação de ar nas temperaturas de  $60^\circ\text{C}$  e  $80^\circ\text{C}$ . utilizado 25 mL da solução contendo o corante com concentração de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ , foram feitos quatro experimentos em condições distintas de massa (0,25 e 0,5 g), com lavagem e sem lavagem e temperatura de secagem. Os resultados mostraram que o modelo cinético de Pseudoprimeira ordem e Pseudosegunda ordem apresentaram excelente concordância com os dados experimentais. O experimento 4, apresentou os melhores valores para  $q_t$  ( $3,4 \text{ mg.g}^{-1}$ ). No ensaio de equilíbrio o modelo de Sips, foi o que representou melhor os dados experimentais, com um coeficiente de determinação de 0,9742 e uma razão  $F_{\text{cal}}/F_{\text{tab}}$  de 24,41.

Clericuzi *et al* (2018) utilizou a fibra do Sisal como adsorvente para remoção de azul de metileno. O autor utilizou o material cortado em pedaços pequenos, em torno de 0,5 cm, onde esses foram lavados com água destilada e secos em estufa a  $70^\circ\text{C}$  por 24 horas. A caracterização por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho, apresentou bandas que variou de  $3427$  a  $898 \text{ cm}^{-1}$ , onde todas representam a estrutura de material lignocelulósica. O material obteve um ponto de carga zero (PCZ) em pH 5,86. Os ensaios de adsorção, foram realizados em sistema em banho finito, onde, a capacidade máxima de adsorção do material, obtida no equilíbrio, foi de  $q_e = 24,696 \text{ mg.g}^{-1}$ , para a concentração de  $200 \text{ mg.L}^{-1}$ . A maior eficiência na remoção foi obtida na concentração de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  (93,2%). O modelo de Spis se ajustou bem aos dados, com um coeficiente de correlação de 0,9938 ( $q_{\text{max}} = 26,6093 \text{ mg.g}^{-1}$  e  $n_s = 1,2820$ ).

Oliveira *et al.* (2018) avaliou o processo de adsorção utilizando o mesocarpo do coco verde na remoção do corante azul de metileno. O mesocarpo do coco verde foi triturado e lava com água deionizada e seco em estufa com recirculação de ar a 45°C. A biomassa foi tratada quimicamente com HCl, NaOH e hexano. Observou-se, nesse estudo que a adsorção era favorável em pH alcalino. O estudo da cinética foi realizado utilizando 10 mg do adsorvente em 25 mL da solução com o corante em pH 8, os intervalos de tempo foram 5, 20, 40, 60 e 120 min. O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de Pseudosegunda ordem. No estudo do equilíbrio de adsorção, foi utilizado 50 mL da solução com concentrações variando de 6 a 48 mg L<sup>-1</sup> e com pH 8. O tempo de agitação e a massa utilizada para os materiais tratados com HCl e NaOH, foram 60 min e 10 mg. Para o material tratado com hexano o tempo de contato foi de 40 min e massa de 20 mg. O modelo de Freundlich foi o que se ajustou melhor aos dados experimentais.

Silva *et al.* (2018) avaliou o uso da casca do pinhão como adsorvente de baixo custo na remoção de cor de efluente têxtil real. O material foi peneirado utilizando mesh de 9, 16, 24, 28, 32, 42, e 115. O material foi seco em estufa a 70°C, onde, após essa etapa o material passou por um tratamento químico com ácido sulfúrico a 0,5 mol.L<sup>-1</sup>. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) mostrou que o material *in natura* não apresenta uma quantidade significativa de macroporos. A caracterização por titulação de Boehm, mostra que a estrutura do material modificado, mostra características predominantemente ácida, isso é comprovado pelo ponto de carga zero do material que ficou próximo de 4,5. A cinético de adsorção foi representada pelo modelo de Pseudosegunda ordem, sendo o modelo que melhor representou os dados experimentais com um R<sup>2</sup> = 0,989 e q<sub>max</sub> = 5,716 mg.g<sup>-1</sup>.

## 5 METODOLOGIA

Neste capítulo será descrito todos os métodos aplicados no processo de secagem e de ensaios de adsorção. A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais (LAPECA), que pertence ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) localizado no Centro de ciências e Tecnologia (CCT) da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

O trabalho foi dividido em três etapas:

- 1ª etapa – obtenção do adsorvente: secagem e tratamento químico;
- 2ª etapa – estudo do processo de adsorção em banho finito;
- 3ª etapa – estudo da cinética e equilíbrio da adsorção.

### 5.1 Preparo do adsorvente

As fibras do Sisal foram obtidas em uma cooperativa de Sisal, localizado no município de Pocinhos – PB. As fibras do sisal foram cortadas em pequenos pedaços, entre 1 e 2 cm aproximadamente. Após o corte o material foi lavado e deixado em temperatura ambiente por 24 horas, para remoção do excesso de água.

#### 5.1.1 Determinação das curvas de secagem

Primeiramente determinou-se a umidade inicial do Sisal em estufa (Modelo TE – 393/2) a  $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$  por um período de 24 horas.

Para o levantamento dos dados cinéticos necessários ao estudo da secagem, foram realizados experimentos de secagem em duas temperaturas ( $60^{\circ}\text{C}$  e  $80^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ), com o auxílio de uma estufa com recirculação de ar (modelo 400/ND) com fluxo de ar de  $1,0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Foram utilizadas bandejas de alumínio (dimensões: 42x27 cm), para a obtenção dos dados da cinéticos de secagem. O material foi pesado em balança semianalítica (modelo BK 2000), onde, se utilizou 200 g da fibra do Sisal em cada bandeja. Os experimentos foram realizados em triplicata.

Durante o processo de secagem, as bandejas com as amostras foram pesadas periodicamente em intervalos consecutivos de tempo, durante as primeiras horas o material foi pesado a cada 5 minutos. Na segunda hora a pesagem passou a ser a cada 10 minutos. Quando completaram 3 horas, o material passou a ser

pesado há cada 15 minutos. Com 4 horas de experimento, as pesagens passaram a ser a cada 30 minutos até se obter massa constante. Após, a massa ter alcançado peso constante, a pesagem foi interrompida e a biomassa permaneceu na estufa por 24 horas. Na Tabela 3 pode-se observar o esquema dos intervalos de tempo de secagem.

**Tabela 3** – Intervalo de tempo de secagem para obtenção da umidade da biomassa para cada temperatura.

<b>Tempo (horas)</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
<b>Intervalo das pesagens (min)</b>	5	10	15	30

Fonte: próprio autor.

A razão de umidade do produto durante a secagem, para as diferentes temperaturas do ar, foi determinada por meio da Equação (5.1).

$$RU = \frac{X_t - X_e}{X_i - X_e} \quad (5.1)$$

Onde  $RU$  é a razão de umidade do Sisal;  $X_t$  é o teor de água do produto no tempo;  $X_e$  é o teor de água do Sisal no equilíbrio e  $X_i$  é o teor de água inicial do produto.

Com os dados de secagem, foi possível construir o gráfico da curva da taxa de secagem obtido a partir da derivada das curvas de secagem pelo método numérico apresentado pela Equação (5.2)

$$Taxa = \frac{dX_{(b,s)}}{dt} \cong \frac{\Delta X}{\Delta t} \quad (5.2)$$

onde:  $Taxa$ , é a taxa de secagem do material ( $\text{g H}_2\text{O} \cdot \text{g}_{\text{sólido seco}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

### 5.1.2 Tratamento dos dados de secagem

Os dados foram modelados e aplicado teste estatístico para verificar à qualidade do ajuste do modelo de secagem. Os parâmetros dos modelos de secagem, foram obtidos por meio de regressão não-linear (Levenberg-Marquardt), com critério de convergência de 0,000001. O critério de escolha do modelo foi feito com base nos maiores valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e o teste F, obtido na análise de variância (ANOVA). O *software* utilizado para a realização das análises estatísticas foi o Statistica versão 12.

Após essa etapa, o material adsorvente (fibra do Sisal) foi triturado com auxílio de um moinho de facas modelo MA 04 MARCONI, e utilizou-se a malha mesh 20, para se obter um material uniforme. Segundo Rodrigues *et al.* (2016) a etapa de moagem é necessária para aumentar a área de superficial, através da redução do tamanho de partículas, além de diminuir a polimerização do resíduo e uniformizar o tamanho das partículas para melhorar a eficiência dos tratamentos subsequentes.

Posteriormente o material foi lavado com água destilada, com o objetivo de remover a cor liberada pelas fibras trituradas. Após a lavagem o material foi seco, a 60°C e 80°C por 24 horas, e armazenado em caixa térmica de isopor.

### 5.1.3 Ativação química do adsorvente

O material adsorvente foi submetido a diferentes condições de ativação química, onde, este ficou em contato com a solução de HCl e NaOH 0,1 mol. L<sup>-1</sup> por um período de 24 horas (ANTUNES *et al.*, 2016). Foi utilizado uma razão 1:100 entre o adsorvente e a solução (1 g de adsorvente para cada 100 mL de solução). Após essa etapa o material foi lavado com água destilada até pH neutro (7,00) e seco em estufa a 60°C por 24 horas.

## 5.2 Caracterização do adsorvente

### 5.2.1 Caracterização por FTIR

A caracterização do material adsorvente foi feita por espectrometria na região do infravermelho, onde se utilizou um Espectrofotômetro de Infravermelho por transformação de Fourier FTIR. As bandas foram registradas a partir de 4000 a 400

$\text{cm}^{-1}$ . Essa análise é muito importante, pois, nos permite identificar grupos funcionais orgânicos que atuam como sítios ativos na adsorção.

### 5.2.2 Determinação do ponto de carga zero (PCZ)

Na determinação do ponto de carga zero (PCZ) foram pesados 0,25g do adsorvente (Sisal) em balança analítica (balança analítica Fa2104n com precisão de 0,1 mg), o adsorvente foi colocado em erlermeyers (125 mL) e adicionado 25 mL da solução de KCl  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , em faixa de pH variando de 2 a 9, onde, o pH foi corrigido com soluções de HCl e NaOH  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  (GIACOMNI *et al.*, 2017).

Os erlermeyers foram colocados na mesa agitadora orbital, (Marca Nova técnica), e ficaram sob agita com rotação de 120 rpm por um período de 24 horas. Após essa etapa o material foi filtrado, por filtração simples, e com auxílio de um pHmetro (modelo Tec 3MP), mediu-se o pH final de cada amostra. Para se obter o gráfico do ponto de carga zero os resultados de pH final e pH inicial ( $\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$ ) *versus*  $\text{pH}_{\text{inicial}}$  foram plotados (SILVA *et al.*, 2018).

### 5.3 Preparo da solução com corante

Foi preparada uma solução com o corante sintético (Tupy 16 Bordô), com concentração de  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$ , a solução foi armazenada em recipiente âmbar, para posterior utilização. As leituras da concentração, foram realizadas utilizando um espectrofotômetro UV – VIS no comprimento de  $\lambda_{\text{máx}} = 520 \text{ nm}$ , a faixa linear de trabalho foi de 0 a  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ .

### 5.4 Ensaio de adsorção

O fenômeno de adsorção é influenciado por vários fatores, para compreender esse fenômeno, o estudo estatístico se faz necessário para que se identifique quais efeitos são significativos durante o processo de adsorção.

#### 5.4.1 Planejamento fatorial $2^3$

Esse ensaio preliminar, tem como objetivo identificar a fluência da temperatura de secagem (TS) do material adsorvente no processo de adsorção.

A Tabela 4 apresenta os níveis das variáveis independentes que serão utilizados no planejamento fatorial  $2^3$  sem ponto central com três repetição, tendo como variável resposta a quantidade de corante adsorvido por massa de adsorvente (Sisal) e a eficiência na remoção de corante após a adsorção. As variáveis massa e rotação, para esse planejamento, permaneceram fixas.

**Tabela 4** – Valores codificados das variáveis independentes planejamento  $2^3$ .

Variáveis de controle	Níveis	
	(-1)	(+1)
concentração (mg.L <sup>-1</sup> )	25	50
TS (°C)	60	80
tempo (min)	30	60

Fonte: próprio autor.

#### 5.4.2 Processo adsorativo em banho finito aplicando o planejamento fatorial $2^3$

Utilizou-se uma massa de adsorvente *in natura* de 0,25g e uma alíquota de 25 mL da solução com o corante sintético. O material foi pesado em uma balança analítica modelo Fa2104n com precisão de  $\pm 0,1$  mg. O adsorvente e a solução com o corante sintético foram colocados em erlemmeyers (125 mL), onde, permaneceram sobe agitação (120 rpm), em mesa agitadora orbital (Marca Nova técnica), até o término do tempo de contato previsto no planejamento experimental  $2^3$ .

Após o término do experimento de adsorção em banho finito, as amostras foram filtradas, por meio de filtração simples, e centrifugadas sob rotação de 2500 rpm por 30 minutos. A quantidade adsorvida foi analisada em espectrofotômetro UV - Vis em  $\lambda_{\text{máx}} = 520$  nm.

O cálculo da quantidade de corante removida por unidade de massa de adsorvente e a eficiência na remoção, foram calculadas utilizando as Equações (5.3) e (5.4):

$$q = \frac{V*(C_i - C_t)}{m} \quad 5.3)$$

$$\text{Remoção (\%)} = \frac{C_i - C_t * 100}{C_i} \quad 5.4)$$

Onde:  $q$ , é a quantidade de corante removida por unidade de massa de adsorvente ( $\text{mg.g}^{-1}$ );  $V$ , é o volume da solução com o corante (L);  $C_i$ , é a concentração inicial do corante ( $\text{mg.L}^{-1}$ );  $C_t$ , é a concentração no tempo e  $m$  é a massa de adsorvente ( $\text{mg.L}^{-1}$ ); *Remoção (%)*, é a eficiência na remoção de corante.

### 5.4.3 Planejamento experimental Box-Behnken

Os parâmetros massa de adsorvente, concentração do suto, pH da solução, tempo de contado e agitação, foram definidos como variáveis independentes na investigação sobre o efeito gerado nas variáveis quantidade de corante removida por unidade de massa de adsorvente  $q$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) e eficiência na remoção *Remoção (%)*. Essa investigação foi realizada por meio do delineamento experimental Box-Behnken.

A Tabela 5 mostram os valores codificados das variáveis independente.

**Tabela 5** - Valores codificados das variáveis independentes do planejamento experimental Box-Behnken

Variáveis de controle	Níveis		
	(-1)	(0)	(+1)
Massa (g)	0,15	0,25	0,35
Concentração ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	50	75	100
pH	4	5	6
Tempo (min)	20	40	60
Agitação (rpm)	96	120	144

Fonte: próprio autor.

### 5.4.4 Processo adsortivo em banho finito aplicando o planejamento experimental Box-Behnken

Para avaliar o efeito das variáveis massa do adsorvente, concentração da solução, pH, tempo de contado e agitação, no processo de adsorção em banho

finito, utilizou-se o planejamento experimental Box-Behnken. Foram utilizados erlemmeyers (125mL) e 25 mL da solução com o corante sintético. Os valores da massa, concentração, pH, agitação e tempo, seguiram os valores estabelecidos pela matriz de planejamento experimental Box-Behnken. O pH da solução com corante, foram corrigidas utilizando soluções de HCl e NaOH com concentrações de 0,01 mol.L<sup>-1</sup>. Nesse planejamento se optou por utilizar a massa do Sisal seco a 60°C, tendo em vista a diminuir os custos com o preparo do material.

Após o término do tempo de contato, entre o corante e o adsorvente, as amostras foram filtradas, por filtração simples, centrifugadas sob rotação de 2500 rpm por 30 minutos. A quantidade adsorvida foi analisada em espectrofotômetro UV - Vis em  $\lambda_{\text{máx}} = 520 \text{ nm}$ .

O cálculo da quantidade de corante removida por unidade de massa de adsorvente e a eficiência na remoção, foram calculadas utilizando as Equações (5.3) e (5.4).

## 5.5 Teste de dados pareados

Para identificar, se existe diferença entre o material ativado quimicamente e o *in natura*, aplicou-se um teste estatístico de dados pareados. O teste *t* para dados pareados utiliza os mesmos procedimentos utilizado no teste *t* norma, exceto que em dados pareados analisamos pares de dados. Nesse método, se utiliza o desvio padrão de diferença nas médias (SKOOG *et al.*, 2006).

A Equação (5.5), representa o modelo matemático para calcularmos o teste *t*. A Equação (5.6), expressa o cálculo do desvio padrão da diferença entre as médias.

$$t = \frac{d - \Delta_0}{S_d \sqrt{N}} \quad (5.5)$$

$$S_d = \sqrt{\frac{d_i^2 - \frac{d_i^2}{N}}{N - 1}} \quad (5.6)$$

Onde: *d* é a média da diferença entre os dados experimentais (  $d_i$  *N*);  $\Delta_0$  é um valor específico da diferença a ser testado, frequentemente se utiliza o valor

zero;  $S_d$  é o desvio padrão da diferença entre as médias e  $N$  é o número de dados experimentais.

## 5.6 Cinética de adsorção

O estudo da cinética de adsorção das moléculas do corante sintético por meio da fibra do Sisal *in natura* e modificado quimicamente foram realizadas afim de determinar o tempo de equilíbrio para adsorção do corante.

A escolha do ponto de operação, levou em consideração o maior valor de  $q$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ), obtido no pelo planejamento experimental Box-Behnken, para o material *in natura*. O maior valor de  $q$  foi obtido no experimento 3, ver Tabela C2 Apêndice C. Essa mesma condição, foi utilizada para os estudos do equilíbrio dos adsorventes ativados com HCl e NaOH.

Em cada erlemmeyers foram colocados 0,15g do adsorvente, no intervalo de tempo determinado, colocava-se 25 mL da solução estoque, com concentração de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  e pH 5. Os frascos ficaram sob agitação de 120 rpm em mesa agitadora orbita. O tempo de contato inicial utilizado para cada experimento encontram-se na Tabela D1 Apêndice D.

Após o término do experimento, as amostras foram centrifugadas sob rotação de 2500 rpm por 30 minutos e analisada em espectrofotômetro UV - Vis em  $\lambda_{\text{máx}} = 520 \text{ nm}$ . Os parâmetros dos modelos cinéticos, foram obtidos por meio de regressão não-linear (Levenberg-Marquardt), com critério de convergência de 0,000001. A qualidade do ajuste dos modelos, foram testados por meio da análise de variância (ANOVA). O *software* utilizado para a realização das análises estatísticas foi o *Statistica* versão 12.

## 5.7 Equilíbrio de adsorção

Realizados os estudos de planejamento experimental e encontrado o tempo de equilíbrio, para isso, faz-se um estudo variando a concentração do adsorbato com um tempo de contato maior que o obtido pela cinética de adsorção. Com os dados de equilíbrio é possível determinar as isotermas de adsorção e prever um modelo que se ajuste bem aos dados. Os resultados do equilíbrio de adsorção, podem ser consultados na Tabela E1 Apêndice E.

Em cada erlemmeyers foram colocados 0,15g do adsorvente com 25 mL da solução estoque com concentrações variando de 10 a 100 mg.L<sup>-1</sup> com pH 5. Os frascos ficaram sob agitação de 120 rpm até que se atingisse o equilíbrio. O tempo de contato, utilizado no experimento de equilíbrio, foi determinado por meio dos dados de cinética de adsorção, onde, se utilizou um tempo de 60 minutos para os materiais ativados e 180 minutos para o material *in natura*.

Após o término do experimento, as amostras foram centrifugadas sob rotação de 2500 rpm por 30 minutos e analisada em espectrofotômetro UV - Vis em  $\lambda_{\text{máx}} = 520$  nm. Os parâmetros dos modelos de equilíbrio, foram obtidos por meio de regressão linear. Utilizou-se o teste estatístico (ANOVA) para avaliar os resultados, o *software* utilizado foi o *Statistica* versão 12.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

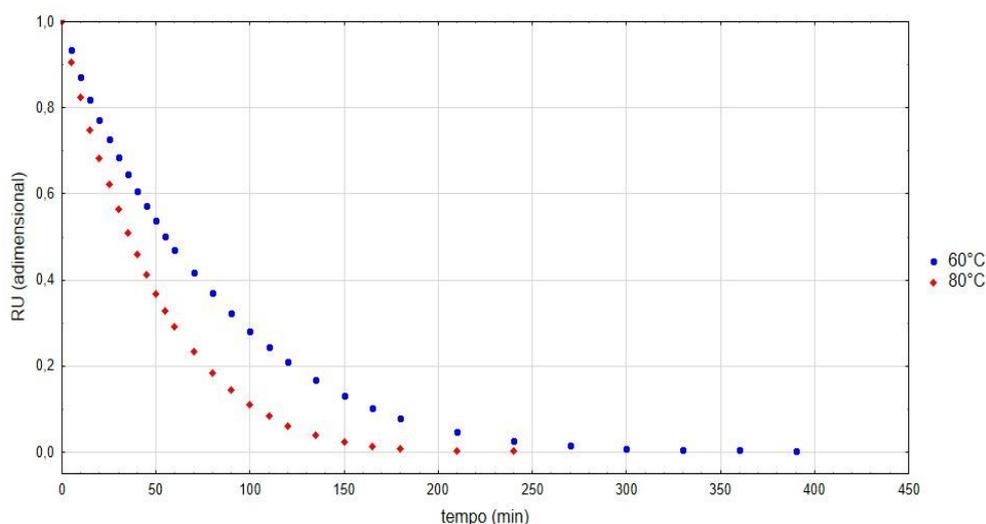
No presente capítulo serão apresentados os resultados experimentais de cinética de secagem da fibra do Sisal, realizados nas temperaturas de secagem de 60°C e 80°C, e da cinética e equilíbrio de adsorção.

### 6.1 Cinética de secagem do Sisal

A umidade inicial da fibra do Sisal foi obtida em estufa a 105 °C, onde, concluiu-se que a água contida na matéria prima representa cerca de 68% de sua massa total, os outros 32% correspondem a sua massa seca.

Por meio das curvas de secagem e da taxa de secagem, foi possível analisar a influência da temperatura e tempo de secagem da fibra do Sisal. Na Figura 6 pode-se observar as curvas de cinética da secagem obtidos nas temperaturas de 60°C e 80°C. Os dados experimentais da cinética de secagem podem ser observados no Apêndice A.

**Figura 6** – Curva da cinética da secagem do Sisal em estufa de recirculação de ar nas temperaturas de 60°C e 80°C.



Fonte: próprio autor, 2019.

Na Figura 6 observa-se que a fibra do Sisal seca na temperatura de 60°C, atingiu a umidade de equilíbrio após 300 min, enquanto que o material seco a 80°C teve uma cinética de secagem mais rápido levando apenas 180 min para atingir a

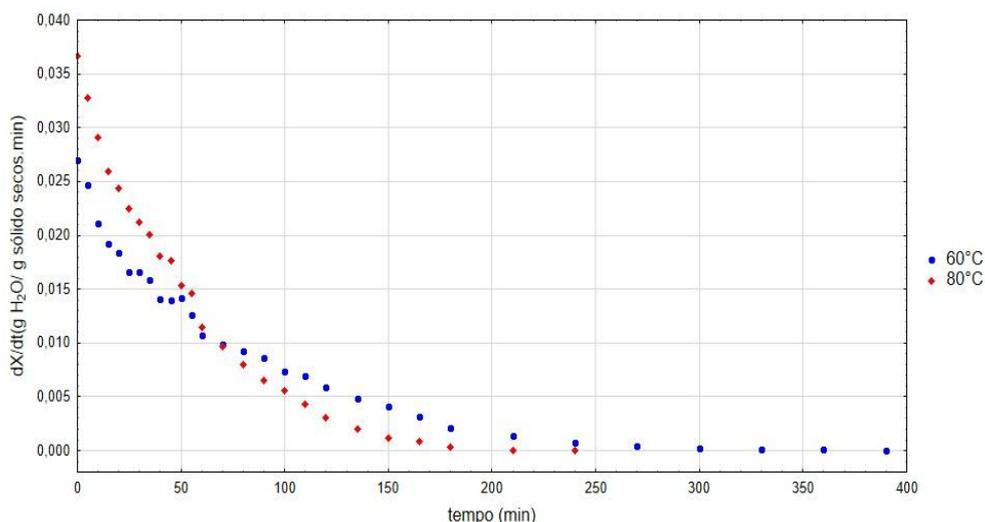
umidade de equilíbrio. Nota-se que o aumento da temperatura do ar dentro da estufa, acelera o processo de secagem da fibra do Sisal.

O aumento da temperatura proporciona uma maior troca de umidade entre o ar dentro da estufa e o material. Isso é provocado pela transferência de calor entre a estufa e o material, que faz com que haja um aumento na velocidade de migração do vapor de água do interior do material para sua superfície e posteriormente para o ambiente (BOTELHO *et al.*, 2018).

Segundo Leite *et al.* (2017) isso é devido ao fato de que a maior taxa de remoção de água do produto é influenciada pela maior transferência de energia na forma de calor.

Na Figura 7 são representadas as curvas de taxa de secagem, que são obtidas por meio da derivada da umidade em base seca em relação ao tempo, para o material seco nas temperaturas de 60°C e 80°C.

**Figura 7** – Curva da taxa de secagem nas temperaturas 60°C e 80°C.



Fonte: próprio autor, 2019.

Observa-se pela Figura 7 que as curvas de secagem não apresentam os períodos inicial nem o período de taxa constante, as curvas apresentam apenas os períodos de taxa decrescente até chegar à umidade de equilíbrio.

De acordo com Park (2007) neste período a resistência interna passam a predominar e a taxa de secagem diminui. Segundo Menezes *et al.* (2013) no período que corresponde a taxa decrescente, a difusão é o mecanismo físico dominante que rege o movimento da umidade no material. Geralmente esse comportamento é

característico de materiais biológicos, onde, é possível identificar apenas o período de taxa decrescente.

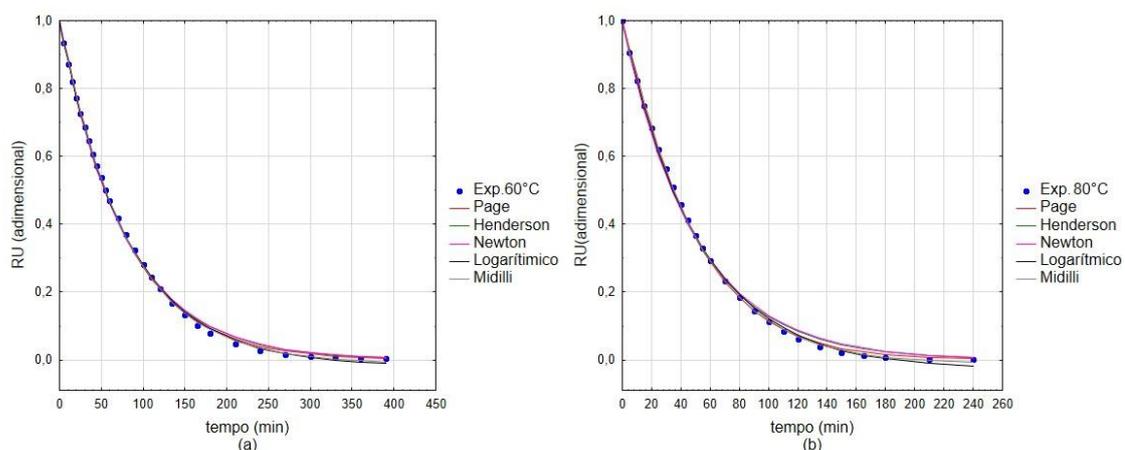
Esse comportamento é determinado pela migração interna de umidade para a superfície do material. A evaporação da água dentro do material é influenciada por diversos fenômenos, como: capilaridade, ligação físico-química da água às substâncias sólidas presentes no alimento, migração de solutos, deformação do produto, nota-se que tais fenômenos oferecem grande resistência a perda de umidade (SANJINEZ-ARGANDOÑA *et al.*, 2011).

Van Brackel (1980 apud PARK *et al.*, 2014) resumiu e classificou, as curvas características de secagem em doze categorias, uma grande quantidade de curvas que representam a taxa de secagem de materiais publicados na literatura. E concluiu que, a categoria de curvas de taxa de secagem que representam os materiais biológicos, é aquela que apresentaram apenas o período de taxa decrescente.

### 6.1.1 Avaliação dos modelos de secagem

A Figura 8 apresenta os modelos de cinética de secagem de Page, Henderson, Newton, Logarítmico e Midilli ajustados aos dados experimentais de secagem do Sisal, em estufa com recirculação de ar, para as temperaturas de 60°C e 80°C.

**Figura 8** – Ajuste dos modelos cinéticos de secagem aos dados experimentais de secagem na temperatura a (a) 60°C e (b) 80°C.



Fonte: próprio autor, 2019.

Pode-se observar que os modelos utilizados, apresentam boa concordância com os dados experimentais o que torna difícil determinar qual modelo que se ajusta melhor aos dados experimentais, apenas observando-se o gráfico.

Menezes *et al.* (2013) sugere utilizar o teste estatístico de análise de variância (ANOVA), para determinar o melhor modelo. A escolha do melhor modelo será baseada nos maiores valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e da razão do teste F, obtidos no teste de análise de variância.

Os dados de secagem da fibra do Sisal, foram ajustados conforme os modelos empíricos de Page e Henderson, e os semi-empíricos de Newton, Logarítmico e Midilli.

Na Tabela 6 pede-se observar os parâmetros dos modelos, de cinética de secagem, que foram obtidos por meio de regressão não linear utilizando o método de Levenberg-Marquardt, para os materiais que secos nas temperaturas de 60°C e 80°C.

**Tabela 6** – Parâmetros dos modelos obtidos para a temperatura de secagem a 60°C e 80°C em estufa com recirculação de ar.

Designação dos modelos	Parâmetros dos modelos	Temperatura de secagem	
		60°C	80°C
Page (1949)	$k (min^{-1})$	0,010900	0,014159
	$n$	1,037502	1,092130
Henderson e Pabis (1961)	$a$	1,004249	1,020540
	$k (min^{-1})$	0,012890	0,020808
Newton O'Callaghan (1971)	$k (min^{-1})$	0,012817	0,020322
	$a$	1,016966	1,038868
Logarítmico	$k (min^{-1})$	0,012282	0,019344
	$b$	0,019264	0,028870
Midilli (2002)	$a$	0,985378	0,987340
	$k (min^{-1})$	0,010010	0,013470
	$n$	1,050714	1,097950
	$b$	0,000028	0,000051

Fonte: próprio autor.

A Tabela 7 apresenta os resultados estatístico do teste F, obtidos por meio da análise de variância (ANOVA), e o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) para um nível de significância de 5%, para os modelos matemáticos de secagem. As análises de variância aplicadas nos modelos de secagem, podem ser consultadas no Apêndice B

**Tabela 7** - Análise de variância e coeficiente de determinação dos modelos dos modelos matemáticos da cinética de secagem do Sisal em estufa de recirculação de ar nas temperaturas de 60°C e 80°C.

Designação do modelo	Temperatura			
	60°C		80°C	
	$F_{cal}/F_{tab}$	$R^2$	$F_{cal}/F_{tab}$	$R^2$
Page (1949)	13922,26	0,9996	11478,67	0,9997
Henderson e Pabis (1961)	9543,53	0,9994	3424,296	0,9989
Newton O'Callaghan (1971)	15458,23	0,9994	4689,68	0,9986
Logarítmico	14896,68	0,9997	6469,107	0,9996
Midilli <i>et al.</i> (2002)	13466,95	0,9998	12044,46	0,9998

Fonte: próprio autor.

Todos os modelos, de cinética de secagem, podem representar satisfatoriamente o fenômeno de secagem, por apresentarem coeficiente de determinação ( $R^2$ ) superiores a 0,95%, entretanto, o modelo de Newton é o que melhor representa os dados de secagem para a temperatura de 60°C e Midilli para a temperatura de secagem a 80°C.

O coeficiente de determinação ( $R^2$ ), representa uma medida da quantidade de variância de uma variável que é explicada pela outra (FIELD, 2009).

Pode-se observar que, a relação entre o  $F_{cal}/F_{tab}$ , apresentam valores muito altos, maiores que dez vezes o valor do  $F_{tab}$ , mostrando que os modelos são uteis para fins preditivos. De acordo com Neto *et al.* (2001) uma regra prática que pode ser empregada é considerar a regressão como sendo útil para fins preditivos se o valor da razão entre  $F_{cal}/F_{tab}$  for, pelo menos, cerca de dez vezes maior que o valor do  $F_{tab}$ , no nível de confiança escolhido.

Goneli *et al.* (2014) estudou a modelagem matemática e difusividade efetiva da folha de aroeira durante a secagem nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70, e obteve resultados semelhantes, tendo o modelo de Midilli como o modelo que melhor representou os dados experimentais da cinética de secagem.

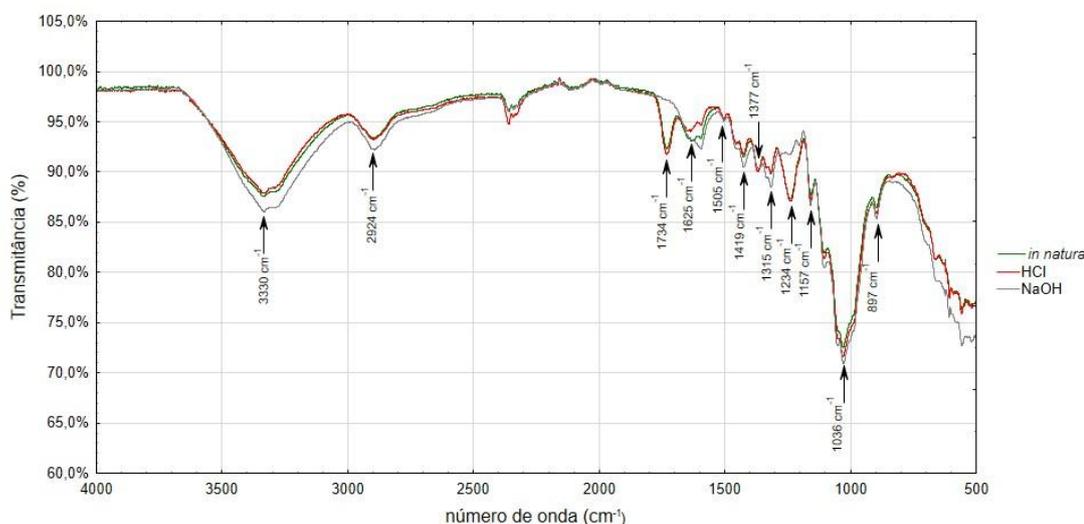
## 6.2 Caracterização do adsorvente

### 6.2.1 Espectroscopia de infravermelho com transformação de Fourier (FTIR)

A análise por infravermelho nos possibilita identificar os grupos funcionais orgânicos que podem atuar como sítios ativos na adsorção.

A Figura 9 apresenta o gráfico com os dados do espectro de FTIR para a fibra do Sisla *in natura* e modificada.

**Figura 9** - Espectroscopia no infravermelho para fibra de Sisal *in natura* e modificada quimicamente com HCl e NaOH.



Fonte: próprio autor, 2019.

A banda em  $3330\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a vibrações de estiramento, de grupos hidroxilas, pertencentes a estrutura de celulose e hemicelulose, que é o principal componente que constitui os materiais lignocelulósicos. As bandas que ocorrem em  $2924\text{ cm}^{-1}$ , alcanos (C–H), e  $1315\text{ cm}^{-1}$ , são atribuídas às vibrações do grupo  $\text{CH}_2$  presente na celulose e hemicelulose (OLIVEIRA *et al.*, 2018).

O estiramento do grupo aldeído (C=O) pode ser observado em na banda  $1734\text{ cm}^{-1}$ , no qual é atribuído ao grupo aldeídos e cetonas pertencentes ao grupo carboxilas presentes nas hemicelulose e lignina. As pequenas bandas em 1625,

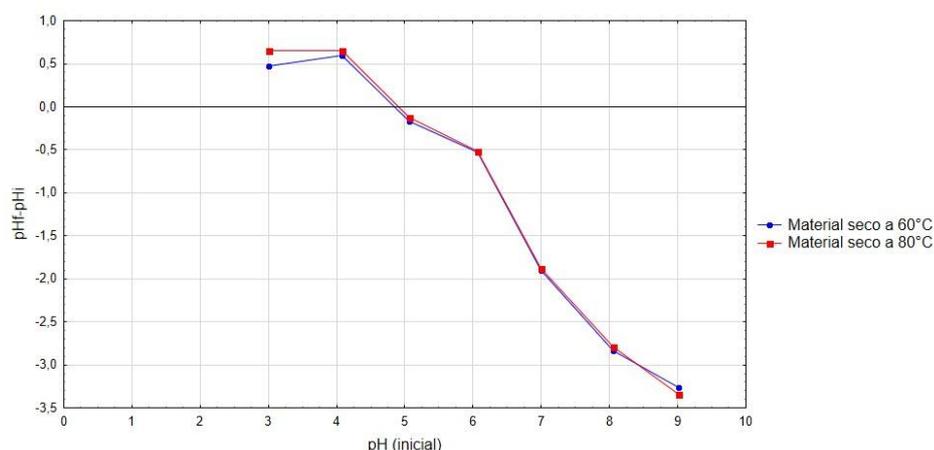
1505, 1419  $\text{cm}^{-1}$  representam a região de absorção de núcleos aromáticos. Essas bandas correspondem as vibrações do esqueleto aromático, e o alongamento da ligação C–O do anel presente na lignina. As bandas em 1377 e 1234  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas à absorção por C–H e C–O devido ao alongamento do grupo acetil nas moléculas de hemicelulose. A banda forte em 1036  $\text{cm}^{-1}$  é representa a região do alongamento C–O em celulose e hemicelulose. A banda em 897  $\text{cm}^{-1}$  é originada por meio da ligação  $\beta$ -glicosídicas entre as unidades de açúcar na hemicelulose e celulose (CLERICUZI, *et al.*, 2018).

O material ativado com NaOH apresentou um desaparecimento de bandas características de lignina e hemicelulose 1734 e 1234  $\text{cm}^{-1}$ . Segundo Júnior *et al.*, (2009) esse deslocamento de banda é provocado pela dissolução de parte da lignina que é provocada pela ativação química com NaOH. Além disso, o tratamento alcalino carrega a superfície do material com grupos hidroxilas, onde, essa carga pode ser atribuída a formação de celulose do tipo II (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

### 6.2.2 Ponto de carga zero (PCZ)

Para identificar a carga superficial do adsorvente, foi utilizado a técnica de potencial de carga zero (PCZ), é ponto onde o pH se mantém constante após o sistema ter atingido o equilíbrio. A Figura 10, apresenta o gráfico ( $\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$ ) versus o  $\text{pH}_{\text{inicial}}$ .

**Figura 10** - Valores do ponto de carga zero do adsorvente para as temperaturas de secagem de 60°C e 80°C.



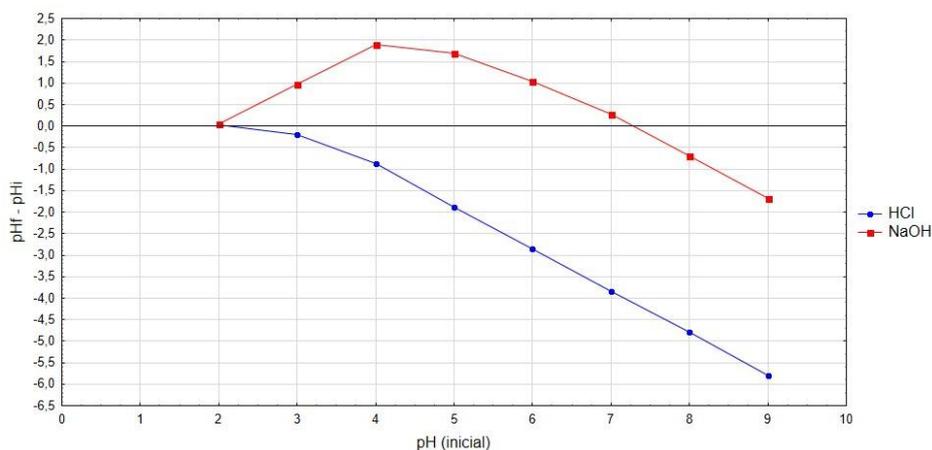
Fonte: próprio autor, 2019.

O ponto de carga zero (PCZ), para o material seco na temperatura de 60°C foi  $\text{pH}_{\text{pcz } 60^\circ\text{C}} = 4,92$  e para a temperatura de 80°C foi  $\text{pH}_{\text{pcz } 80^\circ\text{C}} = 4,97$ . Pode-se observar que não há muita diferença significativa, entres os pontos de carga zero, de ambos os materiais. O adsorvente quando entra em contato com uma solução com pH abaixo do ponto de carga zero (PCZ), a sua superfície será carregada positivamente o que irá favorecer a adsorção de substancias aniônicas. Em pH acima do PCZ, a superfície do material adsorvente é carregada negativamente o que favorece a adsorção de substancias catiônicas (FREITAS *et al.*, 2016).

Segundo Reinoso (2004) para valores de  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$  a superfície do material estará carregada negativamente o que irá favorecer a adsorção de espécies catiônicas por meio de mecanismos de natureza eletroestática, enquanto que para valores de  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$  a superfície estará carregada positivamente favorecendo a adsorção de espécies aniônicas.

A Figura 11 apresenta o resultado do ponto de carga zero (PCZ) do Sisal ativado com HCl e NaOH a  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

**Figura 11** - Ponto de Carga zero para o adsorvente ativado com HCl e NaOH.



Fonte: próprio autor, 2019.

A interação entre a intercessão das curvas com o eixo horizontal da escala de  $\text{pH}_{\text{inicial}}$ , está ocorrendo em um valor de pH igual a 2,5 para o material ativado com HCl, e um pH igual a 7,2 para o material ativado com NaOH, esses pontos correspondem ao pH do ponto de carga zero do sisal ativado.

Quando o material sólido entra em contato com uma solução com pH abaixo do PCZ, a superfície do adsorvente fica carregada com carga positiva, isso faz com

que uma grande quantidade de ânions seja adsorvida para balancear as cargas positivas (DEOLIN *et al.*, 2018).

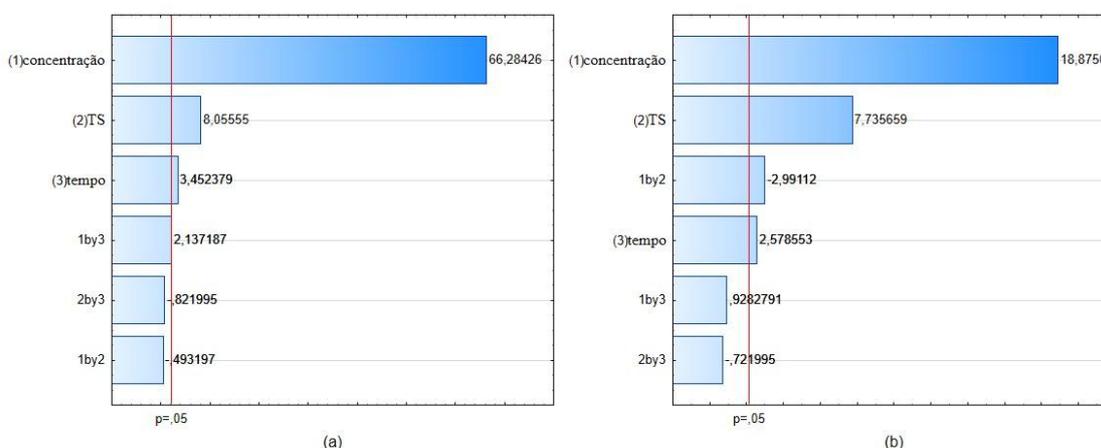
Oliveira *et al.* (2018) no estudo de adsorção utilizando mesocarpo do coco verde como adsorvente de corante azul de metila, identificou que, para valores de pH abaixo de 7 há uma redução na capacidade de adsorção em meio ácido devido a presença de íons  $H^+$  em excesso que competem com os grupos catiônicos do corante e dos sítios do adsorvente. Em regiões alcalinas a superfície do material adsorvente favorece o processo de adsorção de corantes catiônicos.

### 6.3 Análise do planejamento fatorial $2^3$

Esse planejamento teve como objetivo avaliar a influência da temperatura de secagem, da fibra do Sisal, sobre o processo de adsorção. Por meio do diagrama de Pareto, foi possível avaliar os efeitos principais e suas interações entre fatores com seus respectivos erros padrões, para um nível de confiança de 95%. Os resultados obtidos no planejamento fatorial  $2^3$ , podem ser consultados no Apêndice C.

A Figura 12 apresenta o diagrama de Pareto tendo como resposta: a)  $q$  ( $mg.g^{-1}$ ) e b) *Remoção* (%) de corante com influência dos fatores independentes para um nível de confiança de 95%.

**Figura 12** - Diagrama de Pareto obtido por meio do planejamento fatorial  $2^3$  para as variáveis resposta: (a)  $q$  ( $mg.g^{-1}$ ) e (b) *Remoção* (%).



Fonte: próprio autor, 2019.

Pode-se observar que as variáveis concentração, temperatura de secagem (TS) e tempo, para as variáveis resposta  $q$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) e eficiência na *Remoção* (%), foram significativas estatisticamente para um nível de confiança de 95 %.

O material, seco na temperatura de 80°C, proporcionou uma maior capacidade de adsorção do corante, isso é observado nos valores obtidos pelas variáveis dependentes  $q$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) e *Remoção* (%).

Segundo Nascimento *et al.* (2014) o aumento da temperatura pode produzir desobstruções de poros no interior da estrutura do adsorvente, permitindo que as moléculas maiores do corante possam penetrar no adsorvente.

O aumento na capacidade de adsorção do corante, pode estar associado com aumento nas áreas específicas da superfície das fibras. Segundo Canciam *et al.* (2017) o aumento das áreas específicas pode ser gerado pelo aumento da temperatura de secagem (TS), que gera uma diminuição na umidade presente no material, como também, pode estar associado a uma certa rigidez dos sítios pertencentes a parede celular do material. Com menos água adsorvida e uma estrutura de poro mais preservada do efeito de encolhimento, mais poros podem estar livres.

O aumento da concentração do corante de 25  $\text{mg.L}^{-1}$  para 50  $\text{mg.L}^{-1}$ , proporcionamos um aumento em  $q$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) e na *Remoção* (%). Isso quer dizer que, ao aumentar a concentração, proporcionamos um aumento na eficiência da adsorção. Isso é explicado pelo fato de que em baixas concentrações, ainda existe uma grande quantidade de sítios disponíveis para que ocorra a adsorção (LEAL *et al.*, 2012).

Quando a concentração é aumentada, há uma maior distribuição das espécies, que compõem o corante, na superfície do adsorvente o que contribui para uma maior formação de ligações químicas na superfície (MATIAS *et al.*, 2018).

Marchi *et al.* (2015) estudou a adsorção do corante básico azul de metileno por casca de *Eucalyptus grandis*, e concluiu que as quantidades de corante adsorvidas por grama de adsorvente foram mais elevadas em concentrações mais altas de corante.

Partindo dos efeitos significativos, foi possível construir os modelos empíricos para as variáveis dependentes  $q$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) e *Remoção* (%). As Equações (6.1) e (6.2) apresentam esses modelos com os fatores codificados conforme o planejamento experimental:

$$q = 2,011608 + 0,961460X_1 + 0,116847X_2 + 0,050077X_3 + 0,031000X_1X_3 \quad 6.1)$$

$$Rem. \% = 50,73365 + 8,72773X_1 + 3,57694X_2 + 1,19231X_3 - 1,38308X_1X_2 \quad 6.2)$$

onde:  $q$ , quantidade de corante adsorvida por unidade de massa de adsorvente utilizada ( $\text{mg.g}^{-1}$ );  $Rem. \%$ , eficiência na remoção do corante (%);  $X_1$ , Concentração ( $\text{mg.L}^{-1}$ );  $X_2$ , temperatura de secagem (TS) ( $^{\circ}\text{C}$ );  $X_3$ , tempo (min).

Entretanto, para que o modelo proposto tenha significância estatística e possa ser utilizado em previsões, se faz necessário a aplicação de um teste estatístico de análise de variância (ANOVA). As Tabelas 8 e 9 apresentam os resultados do teste estatístico.

**Tabela 8** - Tabela ANOVA do planejamento fatorial  $2^3$  para a variável dependente  $q$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

Fonte	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	$F_{\text{cal}}$	$F_{\text{cal}}/F_{\text{tab}}$
<b>Regressão</b>	22,60131	6	3,7669	791,26	293,21
<b>Resíduos</b>	0,08093	17	0,0048		
<b>Falta de ajuste</b>	0,00014	1	0,0001	0,03	0,006
<b>Erro puro</b>	0,08079	16	0,005049		
<b>Total</b>	22,68224	23			
$R^2 = 0,99643$	Qual. do ajuste = 0,99517		$F_{\text{tab}} = 2,7$	$F_{\text{tab F.aj.}} = 4,49$	

Fonte: próprio autor, 2019.

**Tabela 9** - Tabela ANOVA do planejamento fatorial  $2^3$  para a variável dependente Remoção (%).

Fonte	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	$F_{\text{cal}}$	$F_{\text{cal}}/F_{\text{tab}}$
<b>Regressão</b>	2222,35	6	370,3917	76,64	28,40

<b>Resíduos</b>	82,158	17	4,8328		
<b>Falta de ajuste</b>	0,055	1	0,0550	0,01	0,002
<b>Erro puro</b>	82,103	16	5,131438		
<b>Total</b>	2304,508	23			
R <sup>2</sup> = 0,96435	Qual. do ajuste = 0,95177		F <sub>tab</sub> =2,7	F <sub>tab F.aj.</sub> = 4,49	

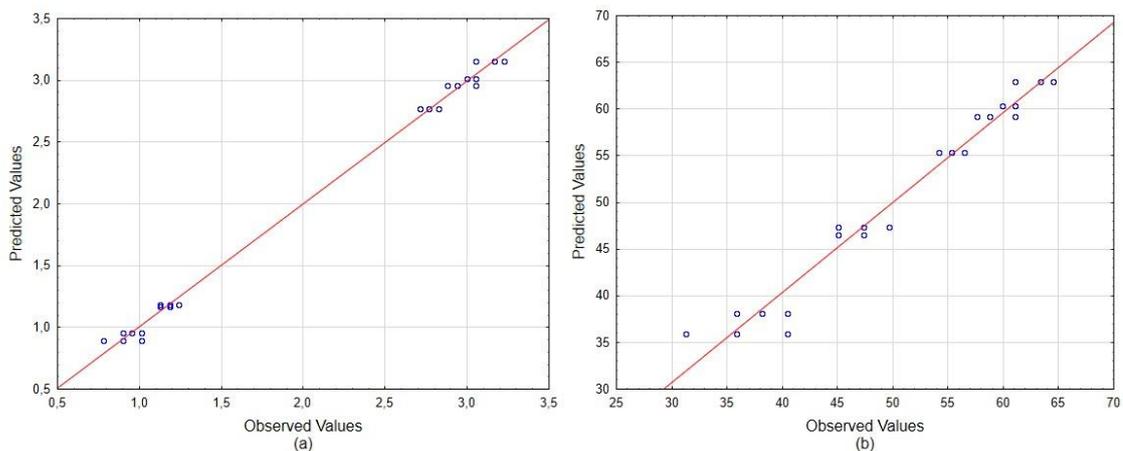
Fonte: próprio autor, 2019.

É sugerido para que uma regressão possa ser considerada significativa, não apenas do ponto estatístico, mas que possa ser útil para fins preditivos, o valor de F calculado para a regressão deve ser, no mínimo, de quatro a cinco vezes maior que o valor de F tabelado. Para que o modelo possa ser utilizado para fins preditivos a razão entre  $F_{cal}/F_{tab}$ , da falta de ajuste, deve ser menor que o  $F_{tab}$  (MACIEL *et al.*, 2012).

A análise ANOVA, para variável  $q$  e *Remoção*(%), mostram que os modelos propostos tem significância estatística, além de possuir um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) alto, indica que o modelo consegue explicar bem os dados de entrada. Os modelos também podem ser considerados preditivos, pois a relação do teste F para a falta de ajuste foi menor que o  $F_{tab}$ , indicando que o modelo se ajuste bem aos dados experimentais.

Os valores preditos e observados para a variável  $q$  ( $mg.g^{-1}$ ) e *Remoção* (%) podem ser observados na Figura 13.

**Figura 13** - Valores preditos e observados para a variável resposta: (a)  $q$  ( $mg.g^{-1}$ ) e (b) *Remoção* (%) analisando as variáveis independentes, concentra, temperatura de secagem e tempo.

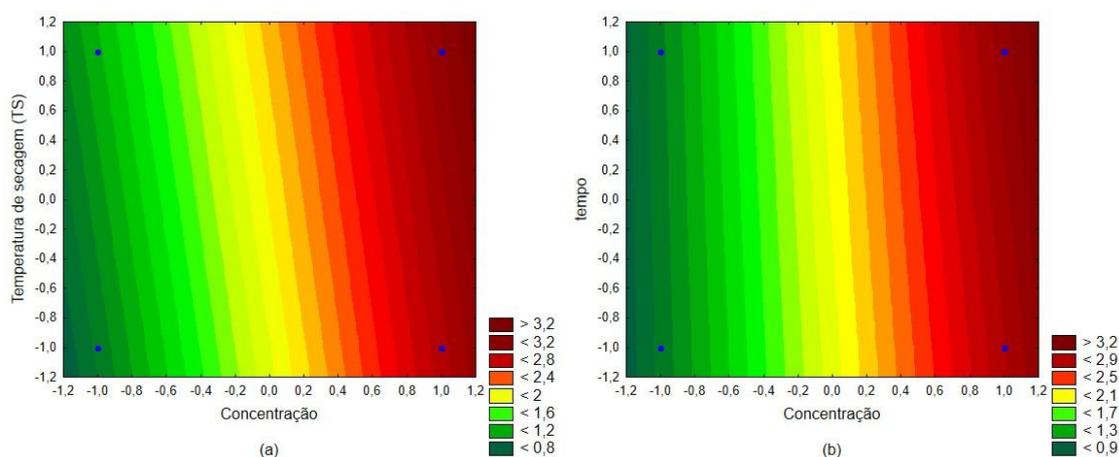


Fonte: próprio autor, 2019.

A Figura 13 compara as respostas observadas com os valores previstos pelo modelo. Pode-se observar que os dados experimentais, obtidos no planejamento fatorial  $2^3$ , se ajustam bem aos valores preditos pelos modelos estatístico, os valores do coeficiente de determinação e a razão do teste F, corroboram para essa afirmação, pois, apresentaram altos valores para esses coeficientes obtidos na ANOVA.

A partir dessas equações, foi possível construir os gráficos de contorno. As Figuras 14 e 15 apresentam os gráficos de contorno para as variáveis dependentes  $q$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) e *Remoção* (%).

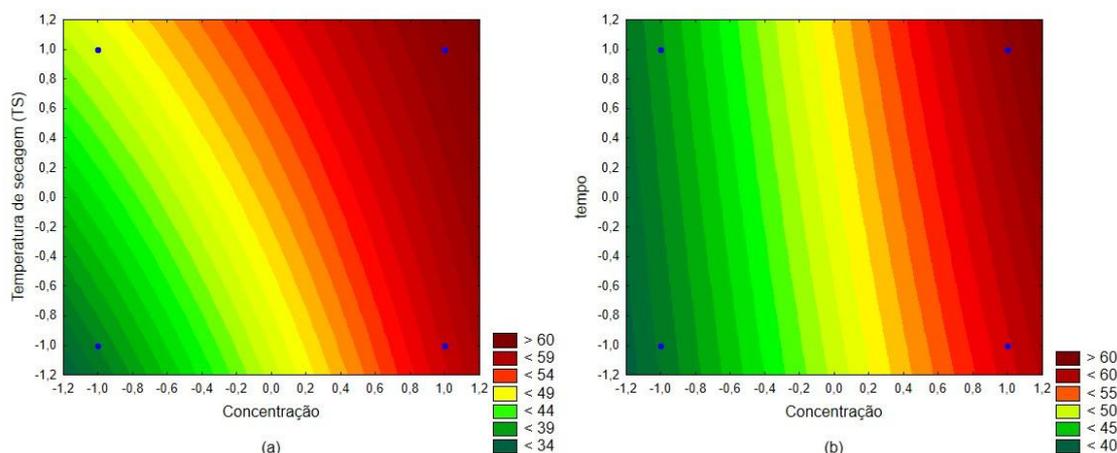
**Figura 14** - Gráfico de contorno para a variável resposta  $q$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) em função da concentração, temperatura e tempo.



Fonte: próprio autor, 2019.

A Figura 14 ilustra as regiões ótimas de adsorção para se obter uma maior remoção de corante por unidade de massa de adsorvente. Observa-se que os pontos ótimos de operação estão localizados nos maiores níveis da concentração, temperatura de secagem (TS) e tempo de contato, onde, o  $q$  máximo obtido nessas condições foi de  $3,226 \text{ mg.g}^{-1}$ .

**Figura 15** - Gráfico de contorno para a variável resposta Remoção (%) em função da concentração, temperatura e tempo.



Fonte: próprio autor, 2019.

A Figura 15 ilustra a região ótima para a eficiência na remoção corante em função da concentração, temperatura e tempo. Observa-se que o ponto ótimo para a remoção do corante, se localiza nos maiores níveis das variáveis de controle (concentração, temperatura de secagem (TS) e tempo de contato), e nessas condições a máxima remoção obtida foi de 64,15 %.

Nota-se que os maiores níveis de temperatura tiveram influência positivo para o processo de adsorção, isso pode ser observado em ambas as variáveis analisadas. Essa resposta favorável ao processo de adsorção, pode estar associado ao aumento da área específica do material. Segundo Canciam *et al.*, (2017) a área específica da superfície do material, determina a acessibilidade aos sítios ativos do adsorvente.

#### 6.4 Planejamento experimental Box-Behenk

O planejamento experimental Box-Behenk, foi utilizado para avaliar os efeitos das variáveis, massa do adsorvente, concentração do corante, pH, tempo e agitação, no processo de adsorção. O planejamento tem como finalidade avaliar os

efeitos significativos das variáveis de controle, dentro dos limites estudados. Segundo Neto *et al.* (2001), o planejamento experimental, em uma análise, é de fundamental importância, pois, o mesmo ajuda o pesquisador a atingir seus objetivos em um menor tempo e com um menor custo possível.

O planejamento experimental Box-Behenk, seleciona pontos de um planejamento fatorial de três níveis com a finalidade de ser mais eficiente e econômico na estimativa dos coeficientes de primeira e segunda ordem do modelo matemático ajustado (NOVAES *et al.*, 2017).

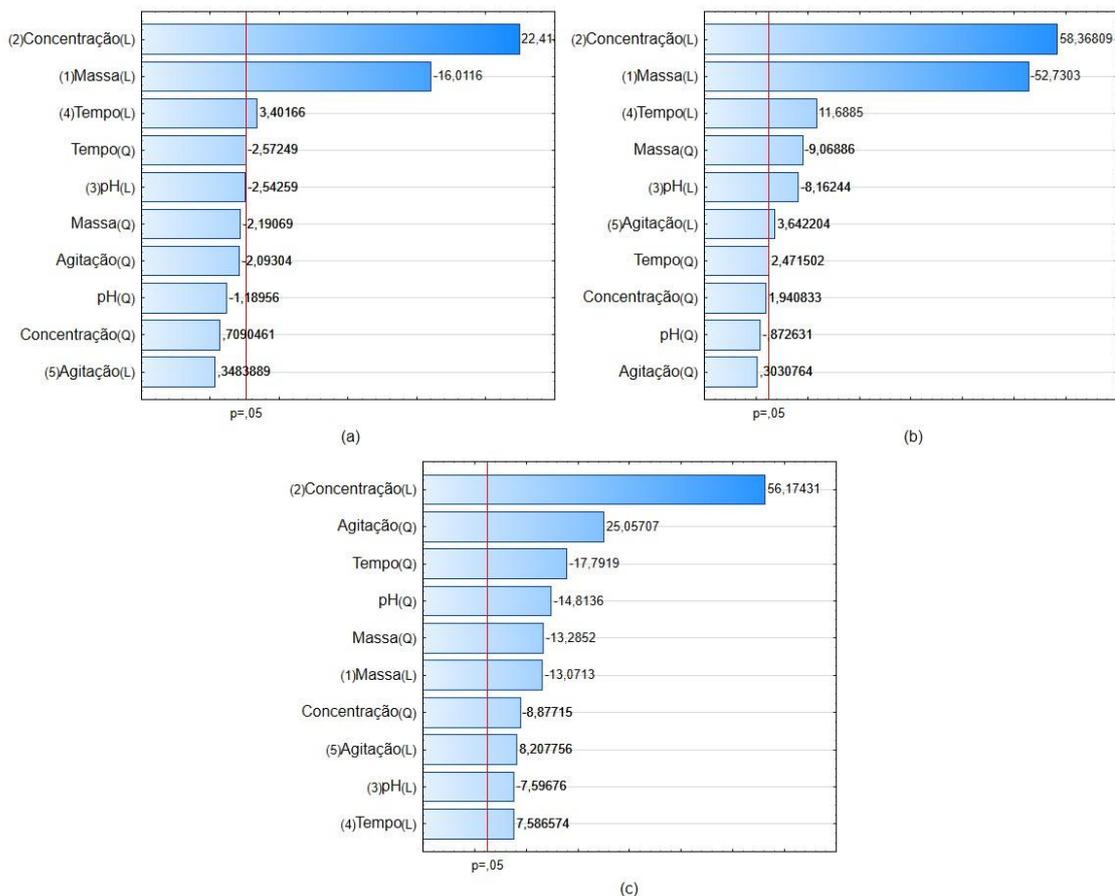
#### **6.4.1 Análise dos dados obtidos no planejamento experimental Box-Behenk para a variável resposta $q$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) utilizando o adsorvente *in natura* e ativados com HCl e NaOH.**

De posse dos dados, obtidos no ensaio do planejamento experimental Box-Behenk, foi possível avaliar os efeitos principais dos fatores massa do adsorvente, concentração do corante, pH, tempo de contato e agitação.

Por meio do diagrama de Pareto, foi possível analisar a influência dos efeitos principais das variáveis de controle. A matriz de planejamento experimento Box-Behenk com os resultados experimentais, pode ser consultado no Apêndice C.

A Figura 16 apresenta o diagrama de Pareto, para a quantidade de corante removida por unidade de massa de adsorvente para os materiais *in natura* e ativados com HCl e NaOH.

**Figura 16** - Diagrama de Pareto para as variáveis resposta  $q$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ): (a) adsorvente *in natura*, (b) adsorvente ativado com HCl e (c) adsorvente ativado com NaOH.



Fonte: próprio autor, 2019.

Na Figura 16 (a), os parâmetros significativos foram os termos lineares concentração, massa e tempo e o termo quadrático tempo, foram estatisticamente significativas. Na Figura 16 (b), pode-se observar que os termos lineares significativos foram massa, concentração, pH, tempo, agitação e o termo quadrático massa. Na Figura 16 (c), observa-se que todas as variáveis de controle foram estatisticamente significativas, para um nível de confiança de 95%.

O aumento da concentração, produz um efeito positivo na a adsorção do corante a medida em que se aumenta esse nível. Nota-se que essa variável tem uma maior influência na adsorção, se comparado com as demais variáveis, isso é ocasionado pela saturação do meio que favorece uma maior transferência de massa entre o adsorvente e o adsorbato.

Oliveira *et al.* (2018) estudou o processo de adsorção utilizando o mesocarpo do coco, e identificou que em concentrações mais elevada há um aumento na adsorção do corante à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta.

Segundo Antunes *et al.* (2018) o aumento da massa do adsorvente, no processo de adsorção, gera um efeito negativo na adsorção de corante. Isso pode ser explicado pelo fato de que a massa de adsorvente é inversamente proporcional a concentração do corante (adsorbato/adsorvente).

Um tempo maior de contato, entre adsorvente e adsorbato, promove um aumento na capacidade de adsorção, isso é explicado pelo fato de que o sistema ainda não atingido o equilíbrio e ainda está adsorvendo corante.

Segundo Tabak *et al.* (2010) a diminuição na adsorção em pH alcalino é devido à presença em excesso de grupos hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ) que competem, com os grupos aniônicos do corante, pela superfície do adsorvente.

Na Figura 16 (b) e (c), observa-se que a variável agitação foi significativa. Segundo Antunes *et al.* (2018) o aumento da agitação tem influência na adsorção, a medida em que aumentamos o grau de agitação, entre adsorvente e adsorbato, proporcionamos um aumento na turbulência, o que diminui a espessura da camada limite entre eles, isso favorece a transferência de massa entre o adsorbato e adsorvente.

A determinação da condição ótima do processo de adsorção pode ser definida a partir das equações, que foram obtidas por meio do planejamento Box-Behnken. Os termos significativos para a regressão, para um nível de confiança de 95%, são apresentados pelas Equações (6.3) (adsorvente *in natura*), (6.4) (adsorvente ativado com HCl) e (6.5) (adsorvente ativado com NaOH). Esses modelos apresentam os fatores codificados conforme o planejamento experimental.

$$q = 5,89169 - 2,77161X_1 + 3,88065X_2 + 0,58883X_4 - 0,30147X_4^2 \quad (6.3)$$

$$q = 6,86166 - 2,19293X_1 + 2,42739X_2 - 0,33946X_3 + 0,48610X_4 + 0,15147X_5 + 0,51067X_1^2 \quad (6.4)$$

$$q = 1,091495 - 0,202052X_1 + 0,868326X_2 - 0,117428X_3 + 0,117271X_4 + 0,126873X_5 + 0,278057X_1^2 + 0,185797X_2^2 + 0,310047X_3^2 + 0,372381X_4^2 - 0,524440X_5^2 \quad (6.5)$$

Onde:  $q$ , quantidade de corante adsorvida por unidade de massa de adsorvente utilizada ( $\text{mg.g}^{-1}$ );  $X_1$ , Massa (g);  $X_2$ , Concentração ( $\text{mg.L}^{-1}$ );  $X_3$ , pH;  $X_4$ , Tempo (min);  $X_5$ , Agitação (%).

As Tabelas 10, 11 e 12 apresentam os resultados obtidos no teste estatístico de análise de variância (ANOVA) para o adsorvente *in natura* e ativados.

**Tabela 10** - Tabela ANOVA para a variável  $q$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ), para o material *in natura*.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	$F_{\text{cal}}$	$F_{\text{cal}}/F_{\text{tab}}$
Regressão	94,9037	10	9,4904	67,71	32,02
Resíduos	4,9059	35	0,1402		
Falta de ajuste	4,3066	30	0,1436	1,20	0,27
Erro puro	0,5993	5	0,1198		
<b>Total</b>	<b>99,8095</b>	<b>45</b>			
$R^2 = 0,9508$	Qual. do ajuste = 0,9368		$F_{\text{tab}} = 2,11$		$F_{\text{tab F.aj.}} = 4,50$

Fonte: próprio autor, 2019.

**Tabela 11** - Tabela ANOVA para a variável  $q$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ), para o material ativado com HCl.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	$F_{\text{cal}}$	$F_{\text{cal}}/F_{\text{tab}}$
Regressão	180,6121	10	18,0612	58,79	27,81
Resíduos	10,7522	35	0,3072		
Falta de ajuste	10,6138	30	0,3538	12,78	2,84
Erro puro	0,1384	5	0,0277		
<b>Total</b>	<b>191,3643</b>	<b>45</b>			
$R^2 = 0,9438$	Qual. do ajuste = 0,9278		$F_{\text{tab}} = 2,11$		$F_{\text{tab F.aj.}} = 4,50$

Fonte: próprio autor, 2019.

**Tabela 12** - Tabela ANOVA para a variável  $q$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ), para o material ativado com NaOH.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	$F_{\text{cal}}$	$F_{\text{cal}}/F_{\text{tab}}$
Regressão	20,2700	10	2,0270	34,61	16,37

<b>Resíduos</b>	2,0498	35	0,0586		
<b>Falta de ajuste</b>	2,0307	30	0,0677	17,70	3,94
<b>Erro puro</b>	0,0191	5	0,0038		
<b>Total</b>	22,3199	45			
R <sup>2</sup> = 0,9082	Qual. do ajuste = 0,8819		F <sub>tab</sub> = 2,11	F <sub>tab F.aj.</sub> = 4,50	

Fonte: próprio autor, 2019.

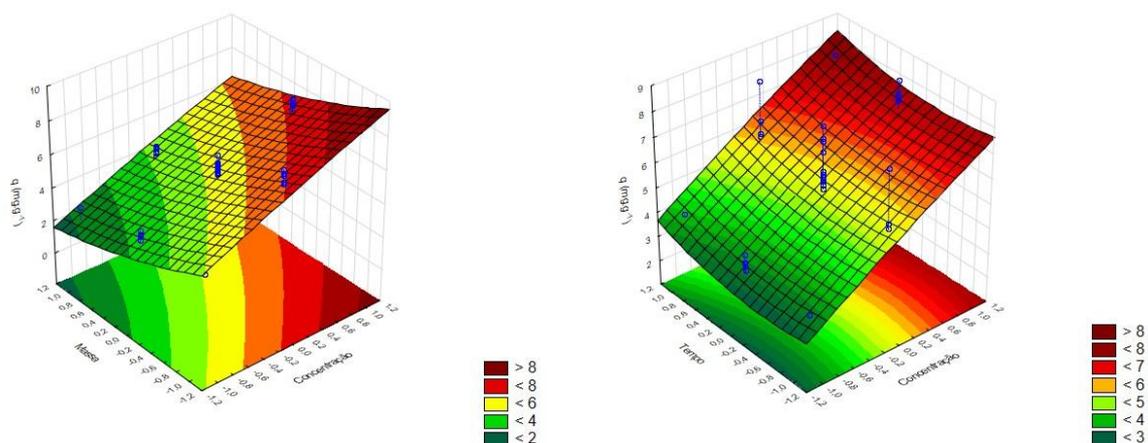
Como já vimos anteriormente, Neto et al (2001) define que, para uma regressão ser significativa e útil para fins preditivos o valor da razão  $F_{cal}/F_{tab}$  deve ser pelo menos cerca de dez vezes maior do que o valor do  $F_{tab}$ , com o número apropriado de graus de liberdade no nível de significância estudado. E a razão para a falta de ajuste, deve ser menor que o  $F_{tab}$ , para avaliar se o modelo está bem ajustado às observações.

Nota-se que o modelo que expressa  $q$  apresenta uma razão  $F_{cal}/F_{tab}$ , para a regressão, maior que dez vezes o valor do  $F_{tab}$  para ambos os modelos, o que indica que os modelos são significativos do ponto de vista estatístico. Nota-se que apenas o modelo para o material *in natura*, não apresenta falta de ajuste, pois, a razão  $F_{cal,ajust}/F_{tab}$ , apresenta um valor menor que o  $F_{tab}$  indicando que o modelo pode ser utilizado para fins preditivos. Observa-se que os modelos, para o material ativado com HCl e NaOH, apresenta falta de ajuste, pois, a razão  $F_{cal,ajust}/F_{tab}$ , apresenta um valor maior que o  $F_{tab}$  para a falta de ajuste o que indica que estes modelos não são preditivos.

A máxima variação explicada pelo modelo, que expressa a remoção do corante por meio do adsorvente *in natura* e ativado com HCl e NaOH é, 95,08%, 94,38% e 90,81%, respectivamente.

Esses modelos estatísticos têm por função permitir a construção das superfícies de resposta. Segundo Novais *et al.* (2017) essa é uma forma mais rudimentar de se analisar as condições ótimas de operação. As Figuras 17, 18 e 19 apresentam os gráficos de superfície de resposta para a variável  $q$ , para o adsorvente *in natura* e ativado.

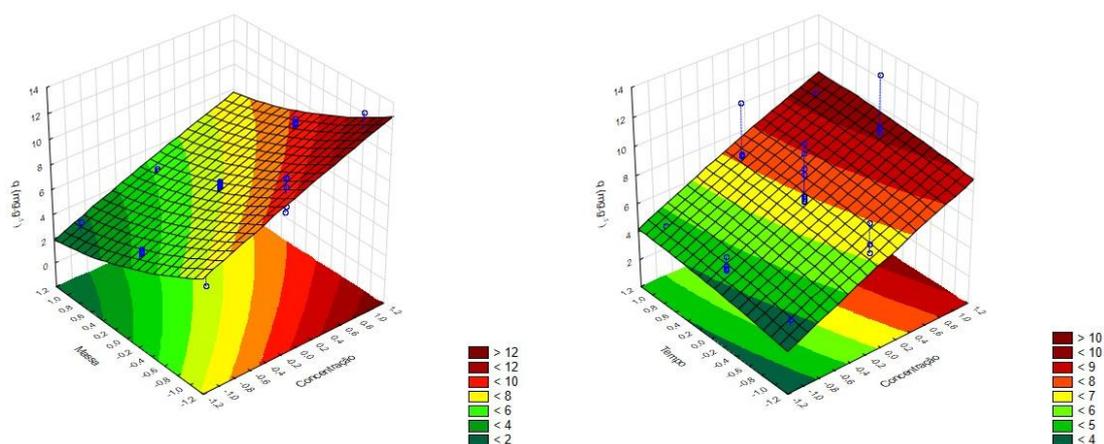
**Figura 17** - Gráfico de superfície de resposta para a variável  $q$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) em função da concentração, massa e tempo para o adsorvente *in natura*.

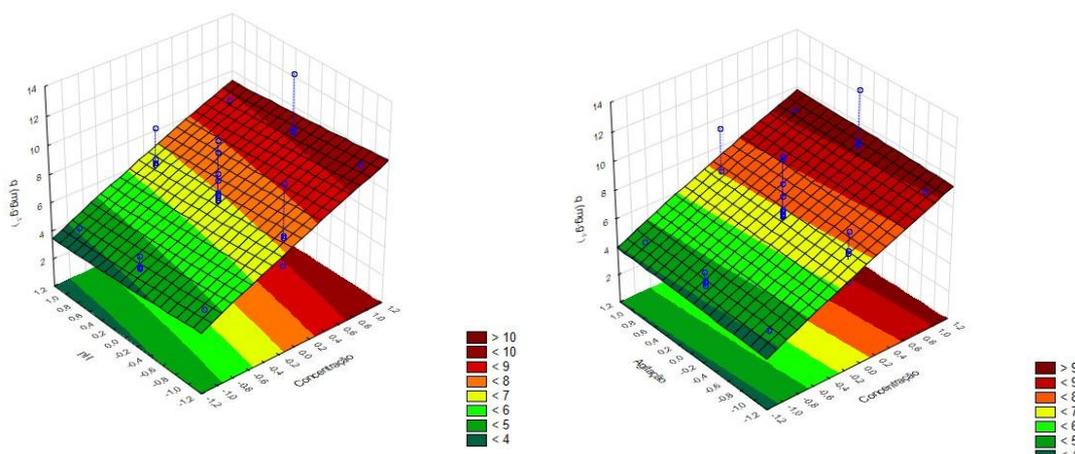


Fonte: próprio autor, 2019.

Na Figura 17 pode-se observar as regiões ótimas de operação para adsorção de corante na variável dependente  $q$ . Os máximos valores de  $q$  se localizam nas regiões em vermelho. É possível notar que o maior valor de  $q$ , em ambos os gráficos, está no maior nível de concentração ( $100 \text{ mg.L}^{-1}$ ) do corante, massa ( $0,35 \text{ g}$ ) do adsorvente e tempo ( $60 \text{ min}$ ) de contato entre o corante e o adsorvente. O valor máximo de  $q$  obtido nessas condições é de  $8,28 \text{ mg.g}^{-1}$ .

**Figura 18** - Gráfico de superfície de resposta para a variável  $q$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) em função da concentração, massa, pH, tempo e agitação para o adsorvente ativado com HCl.

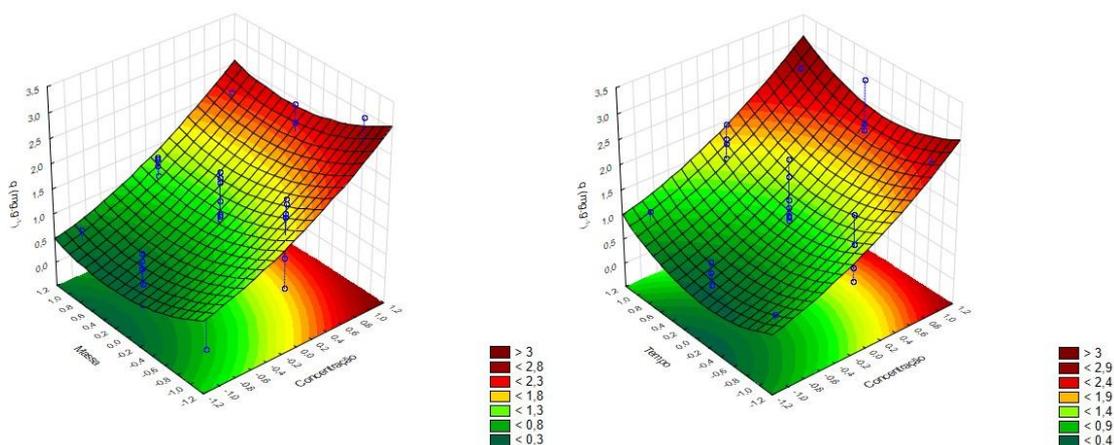


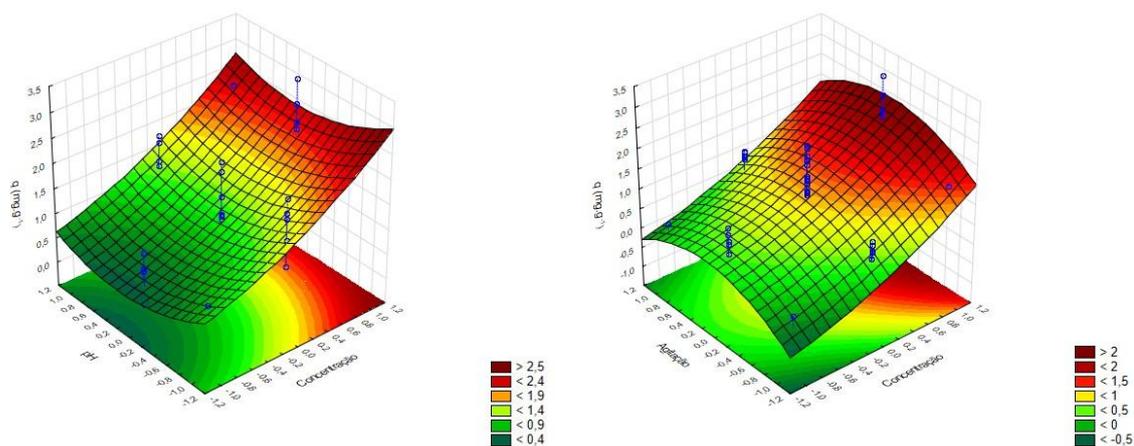


Fonte: próprio autor, 2019.

O maior valor de  $q$ , está no maior nível de concentração ( $100 \text{ mg.L}^{-1}$ ), tempo (60 min), agitação ( $60\% = 144 \text{ rpm}$ ) e menores níveis de massa (0,15 g) e pH (4). Em maior concentração existem uma grande quantidade de moléculas no meio isso favorece um maior número de ligações entre adsorvente e adsorbato. Há uma diminuição na variável  $q$ , pois, em pH mais alcalino a superfície do material adsorvente está carregada com cargas negativas. Isso pode ser explicada pelo fato de que a os grupos aniônicos do corante passam a competir com os íons  $\text{OH}^-$  do meio, o que acaba gerando uma diminuição da adsorção nessas condições.

**Figura 19** - Gráfico de superfície de resposta para a variável  $q$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) em função da concentração, massa, pH, tempo e agitação para o adsorvente ativado com NaOH.





Fonte: próprio autor, 2019.

Na Figura 19 pode-se observar que o maior valor para a variável  $q$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) estão nos maiores níveis de concentração ( $100 \text{ mg.L}^{-1}$ ), tempo (60 min) e menores níveis de massa (0,15 g) e pH (4). Como mencionado anteriormente, em altas concentração o meio fica saturado pelo soluto, que é a força motriz do processo de adsorção, o que favorece um maior número de ligações entre adsorvente e adsorbato, é o tempo é uma outra variável que também favorece esse processo de adsorção, já que ele permite que haja mais ligações entre adsorvente adsorbato. Em pH mais alcalino temos uma diminuição na remoção do corante, pois, os grupos hidroxilas, presentes na solução, competem com o corante pela superfície do adsorvente.

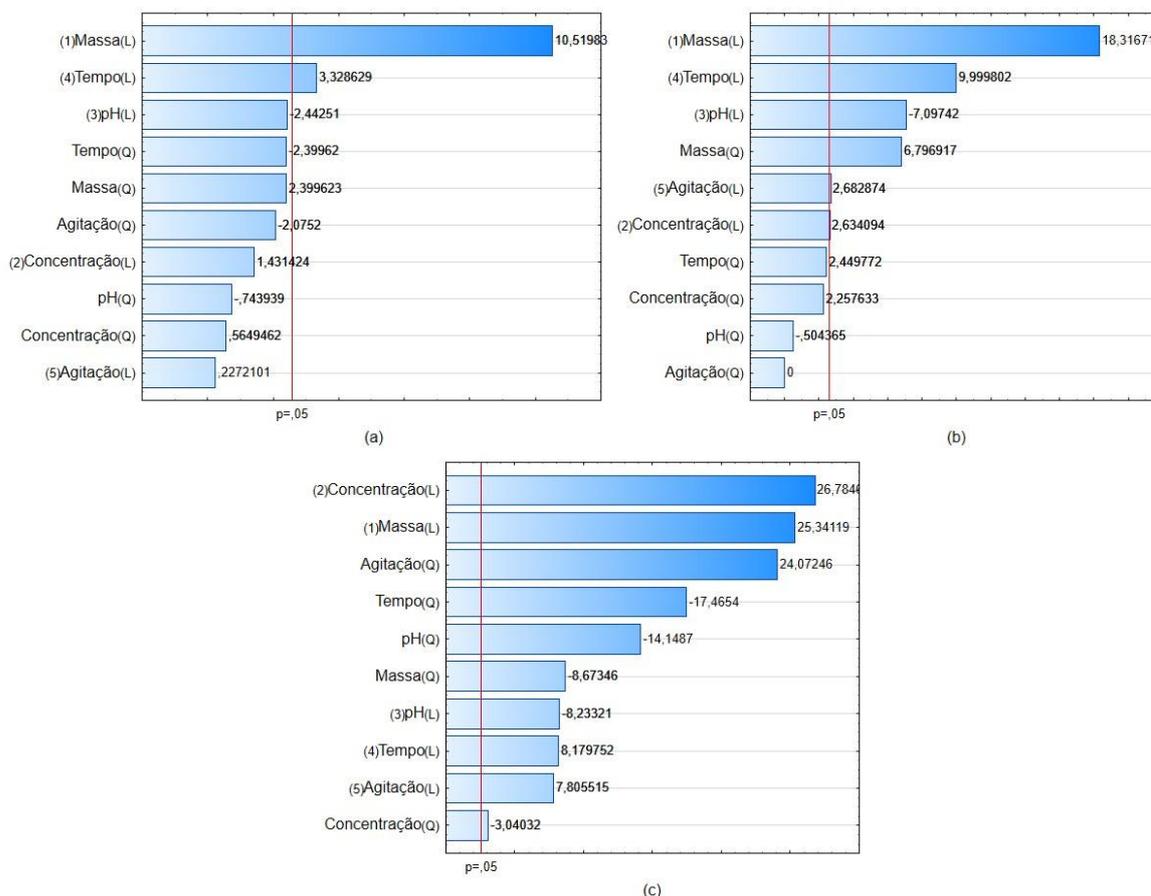
#### 6.4.2 Análise dos dados obtidos no planejamento experimental Box-Behenk para a variável resposta *Remoção (%)* utilizando o adsorvente *in natura* e ativados com HCl e NaOH.

No estudo da eficiência na remoção do corante sintético, utilizou-se análise estatística dos dados obtidos no planejamento Box-Behenk, onde, foram avaliados os efeitos principais dos fatores massa do adsorvente, concentração do corante, pH, tempo de contato e agitação.

Por meio do diagrama de Pareto, foi possível analisar a influência dos efeitos principais das variáveis de controle. A matriz de planejamento experimento Box-Behenk com os resultados experimentais, pode ser consultado no Apêndice C.

A Figura 20 apresenta o diagrama de Pareto, obtido para a variável *Remoção (%)* do corante para o adsorvente *in natura* e ativado com HCl e NaOH.

**Figura 20** - Diagrama de Pareto obtido por meio do planejamento Box-Behenk para as variáveis resposta Remoção (%): (a) adsorvente *in natura*, (b) adsorvente ativado com HCl e (c) adsorvente ativado com NaOH.



Fonte: próprio autor, 2019.

Na Figura 20 (a), nota-se apenas os termos lineares, massa e tempo, foram significativos. Na Figura 20 (b), pode-se observar que os termos lineares significativos foram massa, pH, tempo, e o termo quadrático massa. Na Figura 20 (c) pode-se observar que todas as variáveis de controle, tanto linear como quadrático, foram estatisticamente significativas, para um nível de confiança de 95%.

Pode-se observar que com o aumento da massa do adsorvente há uma maior eficiência na Remoção (%), isso ocorre devido a massa do adsorvente ser diretamente proporcional a eficiência de remoção de corante.

Antunes *et al.* (2018) no estudo da remoção de corante têxtil utilizando casca de abacaxi como adsorvente natural, identificou que a eficiência na remoção do corante foi favorecida quando se aumentou a massa de adsorvente de 0,1g (38,80% de remoção) para 0,5g (77,25% de remoção).

O efeito, na variável tempo, também gera um aumento na capacidade de adsorção, isso é explicado pelo fato de que o sistema ainda está adsorvendo corante e ainda não atingido o equilíbrio de adsorção.

Na Figura 20 (b) e (c) observa-se que a eficiência na adsorção é favorecida com o aumento da velocidade de agitação. Segundo Silva *et al.*, (2018) quando aumentamos a velocidade de agitação, a resistência à transferência de massa externa se torna desprezível, de forma a minimizar o tamanho da camada limite que está em volta do adsorvente.

A determinação da condição ótima de operação, para o processo de adsorção, pode ser determinada por meio das equações empíricas obtidas por meio do planejamento experimental Box-Behenk.

Os termos significativos dos modelos, para um nível de confiança de 95%, são apresentados pelas Equações (6.6) (adsorvente *in natura*), (6.7) (adsorvente ativado com HCl) e (6.8) (adsorvente ativado com NaOH). Esses modelos apresentam os fatores codificados conforme o planejamento experimental.

$$Rem. \% = 73,26143 + 24,27972X_1 + 7,68246X_4 \quad 6.6)$$

$$Rem. \% = 91,48879 + 10,15665X_1 - 3,93553X_3 + 5,54491X_4 - 5,10312X_1^2 \quad 6.7)$$

$$Rem. \% = 14,55327 + 5,22289X_1 + 5,52039X_2 - 1,69689X_3 + 1,68587X_4 \\ + 1,60874X_5 + 2,42045X_1^2 + 0,84844X_2^2 + 3,94839X_3^2 \\ + 4,87396X_4^2 - 6,71776X_5^2 \quad 6.8)$$

Onde: Rem.%, eficiência na remoção do corante (%);  $X_1$ , Massa (g);  $X_2$ , Concentração ( $\text{mg.L}^{-1}$ );  $X_3$ , pH;  $X_4$ , Tempo (min);  $X_5$ , Agitação (%).

Para verificar a qualidade do ajuste dos modelos empíricos, obtidos no planejamento experimental, aplicou-se o teste estatístico de análise de variância (ANOVA).

As Tabelas 13, 14 e 15, apresentam os resultados dos testes (ANOVA) para a variável repostada *Remoção (%)*, para um nível de confiança de 95%.

**Tabela 13** - Tabela ANOVA para a variável remoção, material ativado com *in natura*.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F <sub>cal</sub>	F <sub>cal</sub> /F <sub>tab</sub>
Regressão	3235,6940	10	323,5694	20,39	9,64
Resíduos	555,4850	35	15,8710		
Falta de ajuste	448,9480	30	14,9649	0,70	0,16
Erro puro	106,5370	5	21,3074		
<b>Total</b>	<b>3791,1790</b>	<b>45</b>			
R <sup>2</sup> = 0,8535		Qual. do ajuste = 0,8116		F <sub>tab</sub> = 2,11	F <sub>tab F.aj.</sub> = 4,50

Fonte: próprio autor, 2019.

**Tabela 14** - Tabela ANOVA para a variável remoção, material ativado com HCl.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F <sub>cal</sub>	F <sub>cal</sub> /F <sub>tab</sub>
Regressão	2742,3520	10	274,2352	21,88	10,35
Resíduos	438,5790	35	12,5308		
Falta de ajuste	413,9810	30	13,7994	2,80	0,62
Erro puro	24,5980	5	4,9196		
<b>Total</b>	<b>3180,9310</b>	<b>45</b>			
R <sup>2</sup> = 0,8621		Qual. do ajuste = 0,8227		F <sub>tab</sub> = 2,11	F <sub>tab F.aj.</sub> = 4,50

Fonte: próprio autor, 2019.

**Tabela 15** - Tabela ANOVA para a variável remoção, material ativado com NaOH.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F <sub>cal</sub>	F <sub>cal</sub> /F <sub>tab</sub>
Regressão	2104,4370	10	210,4437	38,96	18,43
Resíduos	189,0440	35	5,4013		
Falta de ajuste	185,6460	30	6,1882	9,11	2,03
Erro puro	3,3980	5	0,6796		
<b>Total</b>	<b>2293,4810</b>	<b>45</b>			
R <sup>2</sup> = 0,9176		Qual. do ajuste = 0,8940		F <sub>tab</sub> = 2,11	F <sub>tab F.aj.</sub> = 4,50

Fonte: próprio autor, 2019.

Pode-se observar que ambos os modelos apresentam uma razão  $F_{cal}/F_{tab}$ , maior que o  $F_{tab}$ , indicando que esses modelos são significativos do ponto de vista estatísticos, nas condições estudadas. Com isso pode-se considerar que os modelos propostos para a eficiência na remoção do corante (*Remoção %*), podem ser úteis para fins preditivos.

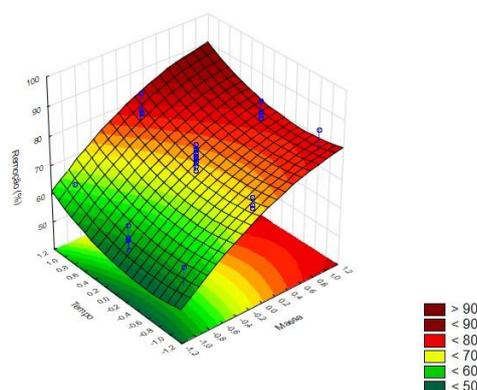
Os modelos apresentam uma razão  $F_{cal}/F_{tab}$  maior que o  $F_{tab}$ , isso parra a regressão, o que indica que o modelo é estatisticamente significativo. Observa-se que os modelos, para o material *in natura* e ativado com HCl, apresentam bons ajustes aos dados experimentais, pois, isso pode ser observado por meio da análise da razão  $F_{cal,ajust}/F_{tab,ajust}$  que apresenta um valor menor que o  $F_{tab}$  para a falta de ajuste. Observa-se que o modelo, para o material ativado com NaOH, apresentou falta de ajuste aos dados experimentais o que indica que esse modelo não pode ser considerado como um modelo preditivos.

A máxima variação explicada pelos modelos que expressão a eficiência na *Remoção (%)* de corante para o adsorvente *in natura*, ativado com HCl e NaOH é: 85,35%, 86,12% e 91,75%, respectivamente.

Por meio das Equações (6.6), (6.7) e (6.8), pode-se construir as superfícies de resposta para a obtenção das condições ótimas de operação de adsorção de corante.

As Figuras 21, 22 e 23 apresentam as superfícies de resposta para *Remoção (%)*. A matriz de planejamento experimento Box-Behenk, para o adsorvente *in natura* e ativados quimicamente com HCl e NaOH, podem ser consultados no Apêndice C.

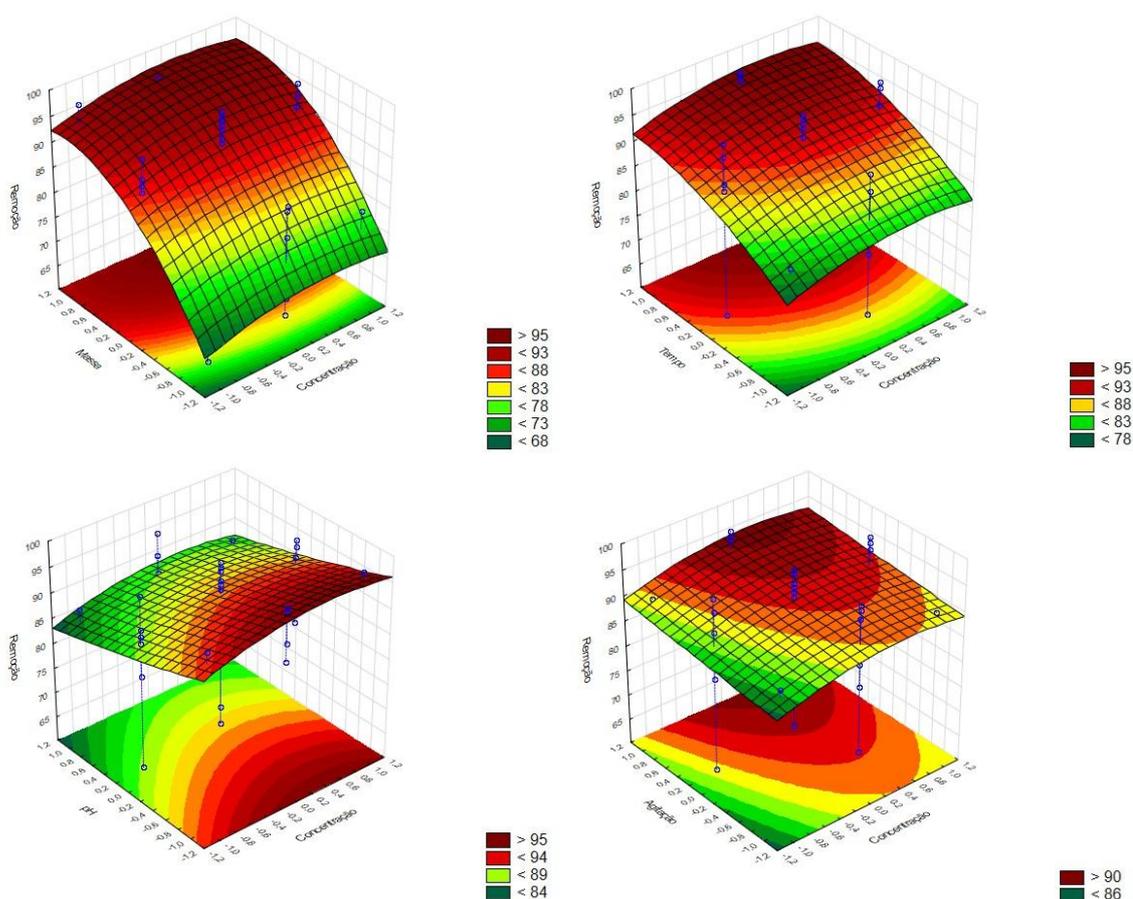
**Figura 21** - Gráfico de superfície de resposta para a eficiência na Remoção (%) de corante em função da massa e tempo, para o adsorvente *in natura*.



Fonte: própria autoria, 2019.

A Figura 21 apresenta o gráfico de superfície de resposta para as condições ótimas de operação da variável eficiência na remoção do corante em função do tempo e da massa de adsorvente. Pode-se observar que o ponto ótimo para a variável *Remoção (%)*, se encontra nos maiores níveis de tempo (60 min) de contanto e massa (0,35 g) de adsorvente. O valor máximo obtido para a eficiência na remoção, nessas condições, é 86,58 %.

**Figura 22** - Gráfico de superfície de resposta para a eficiência na Remoção (%) de corante em função da massa, concentração, pH, tempo e agitação para o adsorvente ativado com HCl.

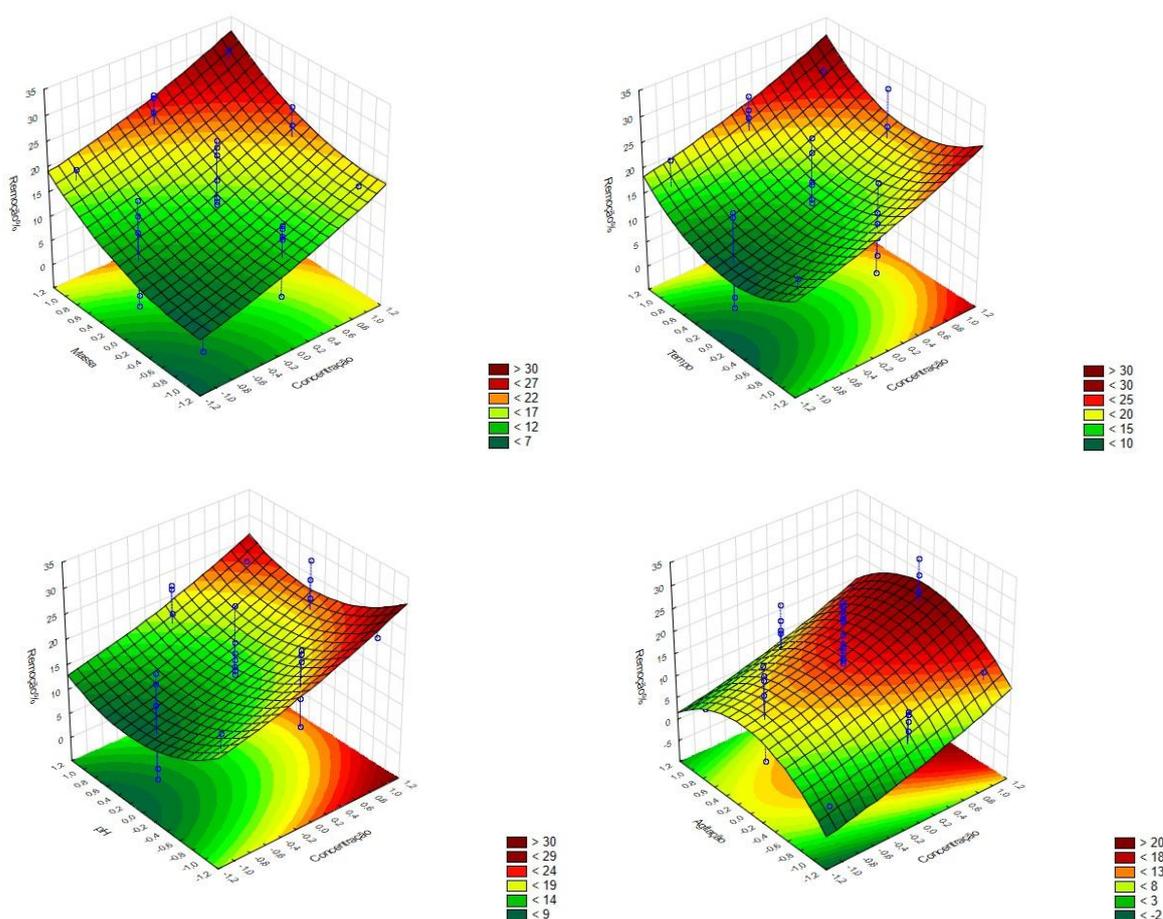


Fonte: própria autoria, 2019.

As condições ótimas para a remoção, está no maior nível de concentração ( $100 \text{ mg.L}^{-1}$ ), massa (0,35g), tempo (60 min), agitação (60% = 144 rpm) e menor nível do pH (pH = 4). Pode-se observar que no maior nível da concentração e de massa, há um aumento na resposta da variável *Remoção (%)*. Isso é explicado pelo fato de que essa variável é diretamente proporcional a massa do adsorvente. Nota-

se que, a região ótima para a adsorção é favorecida em pH ácido (menor nível do planejamento Box-Behenk). O valor máximo obtido para a eficiência na remoção, nessas condições, é 97,40%.

**Figura 23** - Gráfico de superfície de resposta para a eficiência na Remoção (%) de corante em função da massa, concentração, pH, tempo e agitação para o adsorvente ativado com NaOH.



Fonte: própria autoria, 2019.

Por meio da Figura 23 pode-se observar as condições ótimas de operação para se obter a máxima capacidade de adsorção do corante sintético utilizando o Sisal como adsorvente. Nota-se que os maior valor, obtidos pela variável independente *Remoção (%)*, são obtidos quando o sistema está nos maiores níveis das variáveis massa (0,35 g de Sisal), concentração (100 mg.L<sup>-1</sup>) e de tempo (60 min). O valor máximo para a eficiência na remoção, é de 30,71%.

## 6.5 Análise do teste de dados pareados

Os resultados obtidos, no planejamento experimental, mostram que a fibra do Sisle *in natura* e tratado com ácida (HCl) promoveram uma maior remoção do corante, quando comparado com a fibra do Sisle ativada com NaOH. O teste de dados pareados corroboram para essa afirmação.

A Tabela 16 apresenta o resultado do teste estatístico de dados pareados entre os materiais *in natura* e ativado.

**Tabela 16** –Resultado do teste estatístico de análise de dados pareados.

	<i>q</i> (mg.g <sup>-1</sup> )			Remoção (%)		
	<i>d</i>	<i>S<sub>d</sub></i>	<i>t<sub>cal</sub></i>	<i>d</i>	<i>S<sub>d</sub></i>	<i>t<sub>cal</sub></i>
<b><i>In natura</i> e ativado com HCl</b>	1,3465	0,8118	11,2487	16,4778	5,4130	20,6461
<b><i>In natura</i> e ativado com NaOH</b>	-4,3098	1,1062	-26,4239	-55,7160	8,9478	-42,2321
$\alpha = 0,05$	GL = (46 - 1) = 45			$t_{tab} = \pm 2,413$		

Fonte: próprio autor, 2019.

Foi utilizado um teste bicaudal, onde, se utilizou as seguintes hipóteses: para a hipótese nula temos  $H_0 : \mu_d = 0$  ; para a hipótese alternativa temos  $H_a : \mu_d \neq 0$ . Se  $t_{cal} \geq t_{tab}$  ou  $t_{cal} \leq -t_{tab}$ , rejeita a hipótese nula  $H_0$ .

O teste t para as variáveis *q* (mg.g<sup>-1</sup>) e *Remoção* (%), em ambos os materiais, mostram que os valores de  $t_{cal}$  se encontra na região de rejeição, que indica que as medias são diferentes de zero ( $\mu_d \neq 0$ ), para um nível de significância de 5%. Com isso pode-se afirmar estatisticamente que, existe uma diferença na resposta obtida pelos materiais *in natura* e tratados quimicamente com HCl e NaOH no processo de adsorção.

## 6.6 Modelagem dos dados de cinética de adsorção

Para uma melhor compreensão dos mecanismos que regem o fenômeno de adsorção, os dados experimentais foram modelados mediante aos modelos cinéticos de Pseudoprimeira ordem e Pseudosegunda ordem.

Na Tabela 17 estão apresentados os parâmetros obtidos por regressão não linear e teste F.

**Tabela 17** - Parâmetros cinético para adsorção de corante sintético utilizando a fibra do Sisal *in natura* e tratado com HCl e NaOH.

Designação do modelo	Unidade	<i>in natura</i>	HCl	NaOH
<b>Pseudoprimeira ordem</b>	$q_e$ (mg.g <sup>-1</sup> )	9,9084	13,0961	1,7497
	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,0824	0,3685	0,3050
	$F_{cal}/F_{tab}$	157,1921	496,6296	280,8844
	$R^2$	0,9267	0,9674	0,9448
<b>Pseudosegunda ordem</b>	$q_e$ (mg.g <sup>-1</sup> )	11,2763	13,7146	1,8647
	$K_2$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	0,0102	0,0476	0,2414
	$F_{cal}/F_{tab}$	372,6390	958,9063	563,0453
	$R^2$	0,9695	0,9832	0,9728
$F_{tab} = 3,68$			$\alpha = 5\%$	

Fonte: próprio autor, 2019.

Os resultados da análise estatística, mostram que o modelo de Pseudosegunda ordem é o modelo que melhor representa os dados de cinética de adsorção, com um coeficiente de determinação maior que 95%, para ambos os materiais. O teste F corrobora para essa afirmação, já que o teste apresentou um  $F_{cal}$  superior a  $F_{tab}$ .

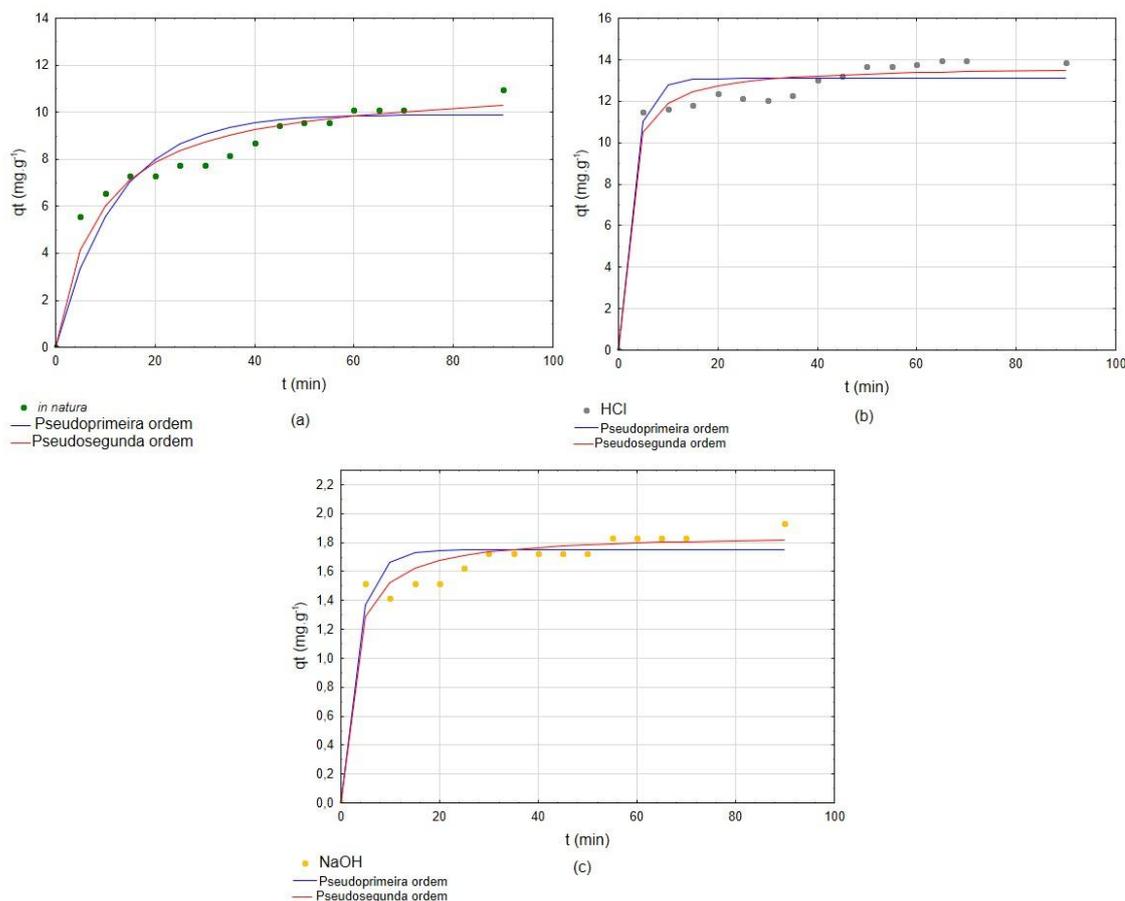
Com isso pode-se afirmar estatisticamente, para um nível de significância de 5%, que o modelo de Pseudosegunda ordem é o modelo que melhor representa os dados experimentais de cinética de adsorção utilizando a fibra do Sisal como material adsorvente na remoção do corante sintético.

Como a razão do teste F foi maior que cerca de dez vezes o valor do  $F_{tab}$ , pode-se afirmar que o modelo de Pseudosegunda ordem pode ser utilizado para fins preditivos.

Os valores de  $q_e$  calculado para este modelo, estão próximo dos valores obtidos experimentalmente ( $q_{e\_in\ natura} = 11,0821$  mg.g<sup>-1</sup>,  $q_{e\_HCl} = 13,9743$  mg.g<sup>-1</sup> e  $q_{e\_NaOH} = 2,0382$  mg.g<sup>-1</sup>).

A Figura 24 apresenta os modelos cinéticos ajustados aos dados experimentais.

**Figura 24** - Cinética de adsorção do corante Tupy 16 bordô para a fibra do Sisal *in natura* (a), ativado com HCl (b) e NaOH (c).



Fonte: próprio autor, 2019.

Observa-se pela Figura 24 que a quantidade de moléculas de corante adsorvida aumenta com o passar do tempo, após um certo tempo de contato, entre adsorvente e o corante, a capacidade máxima de adsorção é alcançada nesse instante o sistema alcançado o equilíbrio.

As maiores quantidades de corante removida por unidade de massa de adsorvente ( $q_t$ ), foram obtidas com os materiais ativado com ácido clorídrico (HCl) e *in natura*. Os valores obtidos foram  $q_t = 14,29 \text{ mg.g}^{-1}$  e  $q_t = 11,82 \text{ mg.g}^{-1}$ , respectivamente.

O material ativado com hidróxido de sódio (NaOH), Figura 25 (c), teve uma baixa remoção que pode ser atribuída aos grupos  $\text{OH}^-$ , que estão presentes na superfície do material tratado com NaOH, que acabam repelindo os grupos

funcionais do corante. O máximo valor de corante removida por unidade de massa de adsorvente para o material ativado com NaOH foi de  $q_t = 2,03 \text{ mg.g}^{-1}$ .

O modelo de Pseudosegunda ordem considera que a etapa limitante do processo é predominantemente governada pelo processo de adsorção química que ocorre na superfície do adsorvente, onde, esse modelo costuma ser representativo durante todo o processo de adsorção (ZIMMERMANN *et al.*, 2016).

Oliveira *et al.* (2018) em sua pesquisa utilizou o mesocarpo do coco verde, como material adsorvente do corante azul de metileno, e pode identificar que o modelo de Pseudosegunda ordem foi o modelo que melhor representou seus dados. Ele também observou que os valores de  $q_e$ , calculado, apresentaram boa concordância com os valores de  $q_e$  experimental.

Lacerda *et al.* (2017) avaliou a adsorção do corante Cassafix CA – 2A utilizando o mesocarpo do coco verde como material adsorvente. Os resultados, da análise estática, mostraram que o modelo de Pseudosegunda ordem foi o que melhor representou os dados experimentais.

Antunes *et al.* (2016) obteve resultados semelhantes ao analisar a adsorção de corante azul marinho, que possui características aniônica, por meio da *Luffa cylindrica* (bucha vegetal). O material ativado com solução ácida (HCl) obteve um bom resultado na remoção do corante, quando comparado com o material *in natura* e ativado com NaOH.

Honorato *et al.* (2015) aplicou os modelos de Pseudoprimeira e Pseudosegunda ordem nos dados de cinética de adsorção do corante azul de metileno utilizando resíduo agroindustriais. O modelo de Pseudosegunda ordem foi o modelo que melhor representou os dados experimentais, com  $R^2$  0,999 para ambos os materiais.

## 6.7 Modelagem dos dados de equilíbrio de adsorção

Os dados experimentais de equilíbrio de adsorção, foram ajustados aos modelos linearizados de Langmuir, Freundlich e Sips. Os valores de  $R_L$  (fator de separação) foram calculados pela média aritmética dos valores de  $R_L$  calculados para cada concentração.

A Tabela 18 apresenta os coeficientes dos modelos de equilíbrio de adsorção e teste F, para os materiais *in natura* e ativados.

**Tabela 18** - Parâmetros estimados por regressão linear para os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips.

<b>Modelos</b>	<b>Unidade</b>	<b><i>in natura</i></b>	<b>HCl</b>	<b>NaOH</b>
<b>Langmuir</b>	$q_{m\acute{a}x} (mg.g^{-1})$	14,7575	18,3055	-
	$K_L (L.mg^{-1})$	0,0856	0,0274	-
	$F_{cal}/F_{tab}$	82,9066	47,8843	-
	$R^2$	0,9792	0,9646	-
	$R_L$	0,2255	0,4474	-
<b>Freundlich</b>	$K_F (mg^{(1-1/n)} . L^{1/n} .g^{-1})$	1,4171	0,6245	0,0122
	$n$	1,5602	1,2960	0,7639
	$F_{cal}/F_{tab}$	199,2103	80,9277	150,9912
	$R^2$	0,9913	0,9787	0,9885
	$q_{m\acute{a}x} (mg.g^{-1})$	20,6238	17,6428	6,5991
<b>Sips</b>	$k_s$	0,0365	0,0274	0,0123
	$n_s$	1,5602	1,2960	0,7639
	$F_{cal}/F_{tab}$	30,0360	16,8133	16,9490
	$R^2$	0,9447	0,9053	0,9060
	$F_{tab} = 5,12$			$\alpha = 5\%$

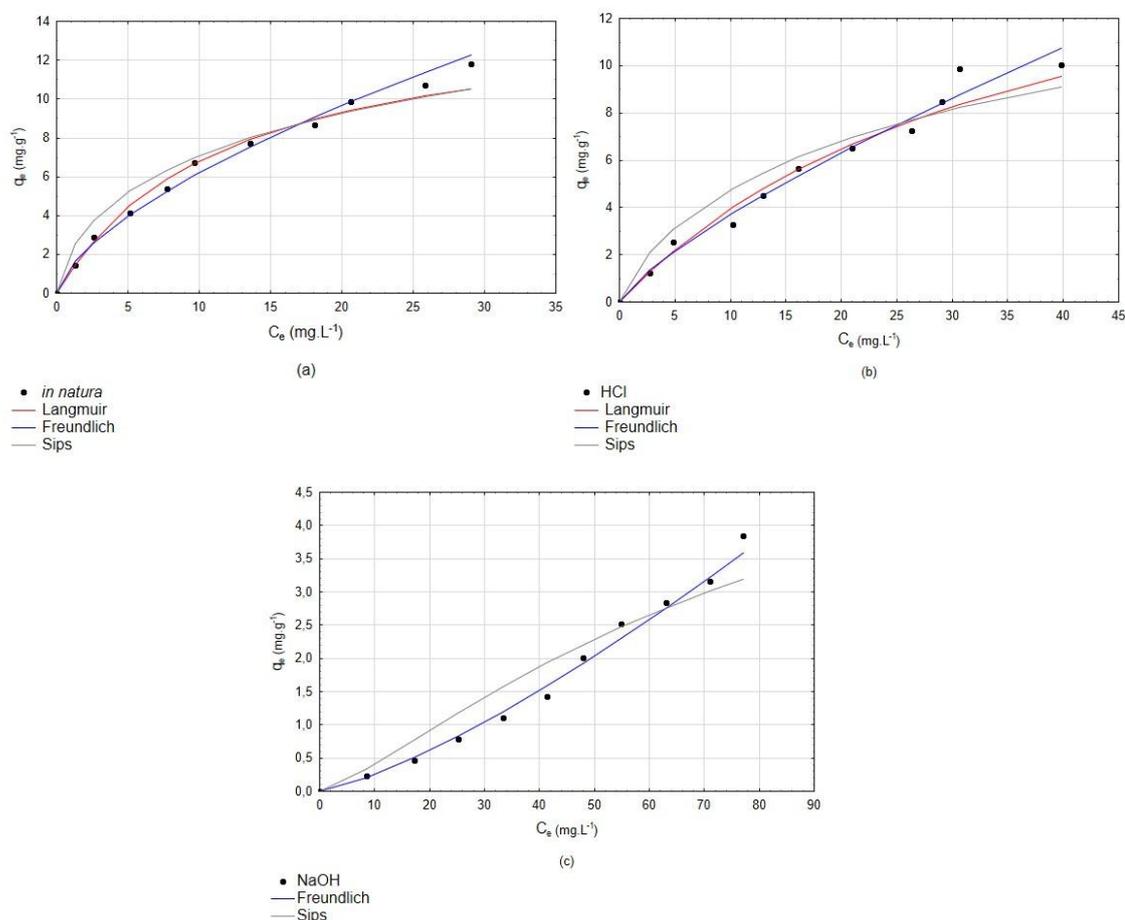
Fonte: próprio autor, 2019.

Os modelos de Langmuir e Freundlich foram os modelos que tiveram os melhores ajustes, sendo o modelo de Freundlich o com maior representatividade, isso pode ser observado pela análise de variância (ANOVA) apresentada na Tabela 18. Observa-se que o modelo de Langmuir, não representou bem os dados de equilíbrio para o material ativado com NaOH. O coeficiente de determinação expressa a relação entre a porcentagem da variação explicada o teste F demonstra a qualidade do ajuste do modelo aos dados experimentais (NETO *et al.*, 2001).

O modelo de Freundlich apresentou os maiores valores de coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e teste F, para ambos os materiais. A razão do teste F, apresenta os maiores valores, quando comparado aos outros modelos, afirmando que esse modelo é o que se ajusta melhor aos dados experimentais.

A Figura 25 apresenta os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips ajustados aos dados experimentais de equilíbrio de adsorção para o material *in natura* ativado.

**Figura 25** - Dados experimentais de equilíbrio de adsorção para os materiais: (a) in natura, (b) HCl e (c) NaOH.



Fonte: próprio autor, 2019.

Segundo Reinoso (2004) as isotermas do tipo Freundlich são típicas de superfícies heterogêneas e, talvez, as mais frequentemente encontradas, consequentemente esse modelo não assume a capacidade de monocamada.

Os valores de  $n$ , para os materiais *in natura* e ativado com HCl, apresentaram um coeficiente ( $n > 1$ ) maior que um, o que indica que o processo de adsorção é favorável. O material ativado com NaOH, apresentou um coeficiente ( $n < 1$ ) menor que um, indicando que o processo de adsorção é desfavorável.

A razão do coeficiente de Freundlich ( $1/n$ ), para o material *in natura* e ativado com HCl, indica que a energia de adsorção está diminuindo com a aumento da concentração da superfície ( $1/n < 1$ ). Pode-se observar que, as isotermas obtidas experimentalmente para esses materiais, Figura 25 (a) e (b), condizem com as isotermas apresentadas pela Figura 4 (b). O material ativado com NaOH, possui um valor maior que 1 ( $1/n > 1$ ), o que indica que o adsorvente tem mais afinidade pelo

solvente. A isoterma obtida experimentalmente, Figura 25 (c), condiz com a isoterma apresentada na Figura 4 (b).

De acordo com Ribeiro *et al.* (2018) a teoria de Langmuir assume que adsorção se desenvolve em sítios específicos e homogêneos na superfície do adsorvente, onde cada sítio é responsável pela adsorção apenas de uma molécula do adsorbato, não podendo ocorrer nenhuma adsorção adicional.

O material *in natura* e ativado com HCl, obtiveram os maiores valores de  $q_{máx}$  e ( $k_L$ ), para o modelo de Langmuir. Segundo Nascimento *et al.* (2014) adsorventes com boa eficiência costumam apresentar altos valores de  $q_{máx}$  e  $k_L$ . A constante  $k_L$  representa a energia livre de adsorção, que relaciona o quanto a superfície do material adsorvente tem afinidade pelo adsorbato.

Uma forma de definir o perfil da isoterma de Langmuir, é pelo fator de separação apresentado pela Equação (3.9), que indica se o processo de adsorção é favorável ou desfavorável. Na Tabela 19 pode-se observar que os materiais *in natura* e ativado com HCl, apresentaram valores de  $R_L$  menores que um, o que indica que o processo de adsorção ocorre de forma favorável, o adsorbato prefere a fase sólida à líquida.

Oliveira *et al.* (2018) utilizou o mesocarpo do coco verde como adsorvente de corante azul de metileno, *in natura* e tratado quimicamente. O material ativado com HCl foi o que obteve o maior de  $q_{máx} = 166,67 \text{ mg.g}^{-1}$ . Os modelos de Langmuir e de Freundlich se ajustaram bem aos dados experimentais.

Cruz *et al.* (2016) utilizou o capim-elefante na adsorção do corante Remazol Black, e obteve resultados semelhantes para o equilíbrio de adsorção. Sendo o modelo de Langmuir o que melhor representou os dados de equilíbrio, com um coeficiente de determinação de 0,999.

Honorato *et al.* (2015) no estudo do equilíbrio de adsorção, utilizando a palha de milho e a bainha do palmito *in natura* como adsorvente, por meio da análise dos dados obtidos, concluiu que o modelo de Langmuir foi o que melhor representou os dados experimentais para a palha de milho.

## 7 CONCLUSÃO

A presente dissertação apresenta os resultados importantes para a cinética de secagem da fibra do Sisal, secos a 60°C e 80°C em estufa com circulação de ar, assim como os resultados da cinética e equilíbrio de adsorção de corante têxtil.

O material apresentou uma umidade inicial de 68% de sua massa total. A temperatura de secagem a 80°C proporcional uma secagem mais rápida, onde, o equilíbrio levou 180 min para ser alcançado. As curvas de secagem da fibra do Sisla apresentaram apenas o período de taxa decrescente, que é característico de matérias lignocelulósicos. O modelo de Newton representou bem os dados de cinética de secagem a 60°C e Midilli a 80°C, podendo ser utilizados para fins preditivos na faixa de condições estudados. O planejamento fatorial 2<sup>3</sup> mostrou que a temperatura de secagem a 80°C, é um fator que melhora a estrutura das fibras do Sisal, potencializando a adsorção de corante têxtil.

Com o propósito de produzir um biossorvente barato, utilizou-se a biomassa seca na temperatura de 60°C nos ensaios de adsorção. O planejamento experimental Box-Behenk mostrou que os fatores estudados, massa, concentração, pH, tempo e agitação, são fatores que influenciam o processo de agitação. O planejamento experimental mostrou que o processo de adsorção é favorecido em pH ácido. O material ativado com ácido Clorídrico teve bons resultados, quando comparados com o material *in natura* e ativado com hidróxido de sódio. A ativação ácida carregou a superfície do adsorvente com cargas positivas que favoreceram a adsorção do corante.

O modelo de Pseudosegunda ordem apresentou bons ajustes aos dados experimentais de cinética de adsorção, podendo ser utilizados para fins preditivos na faixa e condições estudadas. O material ativado com ácida, apresentou uma quantidade máxima de corante adsorvida por unidade de massa de adsorvente ( $q_{máx}$ ), maior que a material *in natura* e ativado com hidróxido de sódio. A cinética de adsorção foi mais raptada para os materiais ativados quimicamente, onde, o equilíbrio foi atingiu em 60min. O material *in natura* atingiu o equilíbrio após 150 minutos.

O modelo de Freundlich apresentou bons ajustes aos dados experimentais de equilíbrio de adsorção, podendo ser utilizado para fins preditivos na faixa estudada.

O material ativado com ácido Clorídrico e *in natura*, apresentaram uma capacidade de adsorção maior que o material ativado com hidróxido de Sódio.

Do ponto de vista técnico, o material ativado quimicamente com ácido Clorídrico, promoveu uma melhoria na estrutura do material adsorvente. Conclui-se, portanto, que os resultados do presente trabalho mostraram que a fibra do Sisal pode ser considerada como um bioadsorvente atrativo, podendo ser empregado no tratamento de efluentes com corante têxtil sintético.

## REFERÊNCIAS

- ABIT. Dados gerais do setor referentes a 2018. Disponível em: <https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>. Acessado em: 12 de Jan. 2020.
- ANTUNES, E. C. E. S.; PEREIRA, J. E. S.; FERREIRA, R. L. S.; MEDEIROS, M. F. D.; BARROS NETO, E. L. Remoção De Corante Têxtil Utilizando A Casca Do Abacaxi Como Adsorvente Natural. **Holos**, Rio Grande do Norte, v. 03, n. 34, p.81-97, 30 ago. 2018.
- ANTUNES, A.; MELLO, F. T.; ARPINI, C. A. de A.; PIASSON, J.; FICANHA, A. M. M.; VENQUIARUTO, L. D.; DALLAGO, R. M. Avaliação da potencialidade de adsorção da bucha vegetal (*Luffa cylindrica*) para remoção de corante de meios aquosos. **Tecno-Lógica**, Santa Cruz do Sul, v. 20, n. 2, p.72-79, 22 fev. 2016.
- ARRUDA, A. J. V. de. ARRUDA, E. C. P.; ARAÚJO, R. B. de. Investigação de estratégias de leveza e resistência das fibras de agave para Material de impressão 3d bioinspirado. **Mix Sustentável**, Florianópolis, v. 5, n. 1, p. 53-65, Mar-Jan. 2019.
- ARAÚJO, C. da S.; MACEDO, L. L.; VIMERCATI, W. C.; SARAIVA, S. H.; OLIVEIRA, A. do N.; TEIXEIRA, L. J. Q. Cinética de secagem de acerola em leito de espuma e ajuste de modelos matemáticos. **Brazilian Journal: Food Technology**. Campinas, p. 1-9. 28 Jan. 2017.
- NETO, B. de B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Campinas - SP: Editora da Unicamp. 2001.
- BENDJEFFAL, H.; DJEBLI, A.; MAMINE, H; METIDJI, T.; DAHAK, M.; REBBANI, N.; BOUHEDJA, Y. Effect of the chelating agents on bio-sorption of hexavalent chromium using *Agave sisalana* fibers. **Chinese Journal Of Chemical Engineering**. China, p. 984-992. 3 out. 2018.
- BERTACCO, T. de C.; CERON, L. P.; LIKS. L. A. dos S. Verificação da capacidade de adsorção da cinza da casca de arroz em efluente de cromo hexavalente em fluxo contínuo. **Engevista**, v. 21, n. 1, p.114-125, Fev. 2019.
- BOTELHO, F. M.; HOSCHER, R. H.; HAUTH, M. R.; BOTELHO, S. de C. C. Cinética de secagem de grão de soja: Influência varietal. **Revista Engenharia na Agricultura**, Mato Grosso, v. 26, n. 01, p. 13-25, 2018.
- CARVALHO, J. M. G.; BUENO, S. G. S.; OLIVEIRA, D. E. C. de; RESENDE, O. Modelagem matemática e propriedades termodinâmicas da secagem do grão de girassol. **Global Science And Technology**, Rio Verde, v. 11, n. 02, p.136-149, Ago. 2018.
- CANCIAM, C. A.; DIÓRIO, A.; PEREIRA, N. C. Influência da temperatura de secagem nas propriedades texturais de alguns materiais lignocelulósicos: *In*. XXXVIII CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS, 25 a 26 de

Out., 2017. Maringá PR, 2017. **Anais** [...]. Maringá, 2017.

CARVALHO, T. E. M. de; FUNGARO, D. A.; IZIDORA, J. de C. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. **Quim. Nova**, v. 33, n. 02, p. 358-363, Jan. 2010.

CASTIGLIONI, G. L.; SILVA, F. A. da; CALIARI, M.; JÚNIOR, M. S. S. Modelagem matemática do processo de secagem da massa fibrosa de mandioca. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande - Pb, v. 17, n. 9, p.987-994, 14 Jun. 2013.

CARDOSO, N. F., **Adsorção de corantes têxteis utilizando biossorventes alternativos**. 2012. Tese (Doutor em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - RS, 2012.

CASTRO, A. da S.; FRANCO, C. R.; CIDADE, M. J. A. Adsorção de Corantes Azul Indosol, Laranja Indosol e Vermelho Drimaren em Solução Aquosa por Argila Branca. **Resista Virtual de Química**, Boa Vista, v. 10, n. 5, p.1-14, 26 Set. 2018.

COELHO, G. F.; GONÇALVES JR, A. C.; SOUSA, R. F. B. de; SCHWANTES, D.; MIOLA, A. J.; DOMINGUES, C. V. R. Uso de técnicas de Adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em água. **Journal of Agronomic Sciences**, Umuarama, v.3, n. especial, p. 291-317, 2014.

CLERICUZI, G. Z.; GALVÃO NETO, J. Q.; ARAÚJO, A. J. P. D; de SOUZA, K. S. M. G. Utilização da fibra do sisal como adsorvente na remoção do corante azul de metileno: *In*. 12º ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, 23 a 25 de abril, 2018. Gramada RS, 2018. **Anais** [...]. Gramado, 2018.

CRUZ, I. J.; MARQUES, L. M.; SOUZA, K. C. de; LIMA, V. F. de; MARQUES, O. M.; JUNIOR, A. J. do N. Remoção do corante Remazol Black b pelo uso da biomassa mista de *Aspergillus niger* e capim elefante (*Pennisetum purpureum schum*) Removal of Remazol Black B by use of mixed biomass of *Aspergillus niger* and elephant grass (*Pennisetum purpureum Schum*). **Engevista**, Niterói, v. 18, n. 2, p.265-279, Dez. 2016.

DEOLIN, M. H. da S.; FAGNANI, H. M. C.; ARROYO, P. A.; BARROS, M. A. S. D. de. Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes. *In*. ENCONTRO INTERNACIONAL DE PRODUÇÃO CIENTÍFICA, 7, 2018. Maringá. **Anais** [...]. Maringá: CESUMAR, 2018.

DELLE-SITE, A. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 30, p. 187-439, 2001. Disponível em: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.464.5823&rep=rep1&type=pdf>. Acesso em: 15 Nov. 2019.

FIELD, A. Descobrimos a estatística usando o SPSS. 2 ed. Porto Alegre: Artmed,

2009.

FERMAM, R. K. S. Identificação de tendências protecionistas para o setor têxtil, por meio da análise das notificações ao acordo TBT/WTO. **Revista Internacional de Ciências**, Rio de Janeiro, v. 08, n. 01, p.47-61, 30 Jan. 2018.

FLECK, L.; TAVARES, M. H. F.; EYNG, E. Utilização da técnica de eletrofloculação para o tratamento de efluentes têxteis: uma revisão. **Revista EIXO**, Brasília - DF, v.2 n.2, p. 27-36, 2013.

FREITAS, F. B. A. de; CÂMARA, M. Y. F.; MARTINS, D. F. F. Obtenção do pcz de adsorventes naturais. **Congresso Brasileiro de Engenharia Química**. Fortaleza, 2016.

GIACOMNI, F.; MENEGAZZO, M. A. B.; SILVA, M. G. de; SILVA, A. B. da; BARROS, M. A. S. D. de. Importância da determinação do ponto de carga zero como característica de tingimento de fibras proteicas. **Revista Matérias**, v. 22, n. 02, 2017.

GONELI, A. L. D.; VIEIRA, M. do C.; VILHASANTI, H. da C. B.; GONCALVES, A. A.. Modelagem matemática e difusividade efetiva de folhas de aroeira durante a secagem. **Redalyc**, v.44, n.1, p. 56-64, Fev. 2014.

GRAEBIN, G. O. **Secagem do bagaço de Cana-De-Açúcar e Estudo da sua aplicação na remoção de metal pesado**. Dissertação (Mestre em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Paraná, 2014.

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

HONORATO, A. C.; MACHADO, J. M.; CELANTE, G.; BORGES, W. G. P.; DRAGUNSKI, D. C.; CAETANO, J. Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais. **Revista Brasileira de engenharia Agrícola e Ambiental**. v. 19, n. 7, p. 705-710, 2015 - ISSN 1807-1929.

IEMI – INSTITUTO DE ESTUDOS E MARKETING INDUSTRIAL. **Relatório Setorial da Indústria Têxtil Brasileira – Brasil Têxtil 2014**. 14ª edição. São Paulo, 2018

JORGE, I. R.; TAVARES, F. P.; SANTOS, K. G. dos. Remoção do corante azul de metileno no tratamento de efluentes por adsorção em bagaço de cana de açúcar. *In*: Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados – ENEMP. São Paulo, p. 491-500., 2015.

LACERDA, K. D. R.; VIEIRA, F. F.; ALMEIDA, M. M. de; SANTOS, W. B. dos. Avaliação do mesocarpo do coco verde como adsorvente do corante azul Cassafix CA - 2G. **Revista DAE**, v. 66, n. 213, p. 124-134, 2018.

LEAL, P. V. B; GREGÓRIO, A. M.; OTONI, E.; SILVA, P. R. da; KRAUSER, M. de O.; HOLZBACH, J. C. Estudo da adsorção do corante azul de metileno em resíduos

de babaçu. **Journal of Biotechnology and Biodiversity**. v. 3, n. 4, p. 166 – 171, Nov. 2012.

LEITE, D. D. de F.; SANTOS, F. S. dos; SANTOS, D. da C.; LISBÔA, J. F.; FERREIRA, J. P. de L.; QUEIROZ, A. J. de M. Modelagem matemática da cinética de secagem da casca do abacaxi. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**. Pombal – PB, v. 12, n. 4, p. 769 – 774, 2017.

MACIEL, R. de A.; VIANA, C. M. C.; SIMEÕES, M. G.; FONTELLES, M. J. P. Desidratação osmótica de filés de Pirarucu (*Arapaima gigas*). **Revista Brasileira de tecnologia Agroindustrial**, Paraná, v. 06, n. 01, p.618-629, 2012.

MARCHI, H. F. DE; SOEIRO, T. N; HALASZ, M. R. T. Estudo da adsorção do corante básico azul de Metileno por cascas de *eucalyptus grandis* lixiviadas. In: XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em iniciação Científica, 2015, Campinas. **Anais** [...]. Campinas: Unicamp; São Paulo, 2015.

MATIAS, C. A.; VILELA, P. B.; PAULINO, A. T. Efeito da concentração inicial na adsorção de corante catiônico utilizando bráctea estéril de Araucaria angustifolia. In: Simpósio de Integração da Pós-Graduação Ciência, Técilogia e Inovação, 2018, Santa Catarina. **Anais** [...]. Santa Catarina: SIGA, 2018.

MARTIN, A. R.; MARTINS, M. A.; MATTOSO, L. H. C.; SILVA, O. R. R. F. Caracterização química e estrutural de fibra de sisal da variedade *Agave sisalana*. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 19, nº 1, p. 40-46, 2009.

MELO, D. Q. **Uso de Resíduos Lignocelulósicos Ativados como Adsorventes na Remoção de Íons Metálicos Tóxicos: Estudos de Batelada e Coluna Utilizando Planejamento Experimental**. 2015. 172 f. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, Ceará, 2015.

MENEZES, M. L. de; STRÖHER, A. P.; PEREIRA, N. C.; BARROS, S. T. D. de. Análise da cinética e ajustes de modelos matemáticos aos dados de secagem do bagaço do maracujá-amarelo. **Engevista**, Rio de Janeiro, v. 15, n. 2, p.176-186, 2013.

MENDES, C. R.; DILARRI, G.; PELEGRINI, R. T. Aplicação da biomassa *Saccharomyces cerevisiae* como agente adsorvente do corante Direct Orange 2GL e os possíveis mecanismos de interações adsorbato/adsorvente. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 20, n. 4, p.898-908, 2015.

MESTRE, A. S.; HESSE, F.; FREIRE, C.; ANIA, C. O.; CARVALHO, A. P. Chemically activated high grade nanoporous carbons from low density renewable biomass (*Agave sisalana*) for the removal of pharmaceuticals. **Journal of Colloid and Interface Science**, p. 681–693, 2019.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária - CE, 2014. Disponível em: [http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/10267/1/2014\\_liv\\_rfdnascimento.pdf](http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/10267/1/2014_liv_rfdnascimento.pdf).

Acesso em: 5 mar. 2018.

NETO, B. da B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimento: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2001.

NOVAES, C. G.; YAMAKI, R. T.; de PAULA, V. F.; do NASCIMENTO JÚNIOR, B. B.; BARRETO, J. A.; VALESCA, G. S.; BEZERRA, M. A. Otimização de métodos analíticos usando metodologia de superfícies de resposta - parte i: variáveis de processo. **Rev. Virtual Quim.**, v. 9, n. 3, 2017. Disponível em: <http://rvq.sbq.org.br/imagebank/pdf/v9n3a19.pdf>. Acesso em: 01 Jul. 2019.

OLIVEIRA, F. M. de; COELHO, L. M.; MELO, E. I. de. Avaliação de processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante azul de metileno. **Revista Matéria**, v. 23, n. 4, 2018.

OLIVEIRA, G. H. H. de; ARAGÃO, D. M. S.; OLIVEIRA, A. P. L. R. de; SILVA, M. G.; GUSMÃO, A. C. A. Modelagem e propriedades termodinâmicas na secagem de morangos. **Braz. J. Food Technol**, Campinas, v. 18, n. 4, p.314-321, Dez. 2015.

PARK, K. J. B.; PARK, K. J. ALONSO, L. F. T.; CORNEJO, F. E. P.; FABBRO, I. M. D. Secagem: Fundamentação e equações. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 16, n. 1, p. 93-127, 2014.

PARK, K. J.; ANTONIO, G. C.; OLIVEIRA, R. A.; PARK, K. J. B. Conceitos de Processo Equipamentos de Secagem. Campinas, Mar. 2007.

PEREIRA, A. V.; OLIVEIRA, F. M.; MACHADO, T. G.; MONTEIRO, F. M. Estudo do potencial das fibras de sisal da macrorregião da chapada Diamantina-BA para produção de compósito. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2016, Natal. **Anais eletrônico [...]**. Natal: CBECiMaT, 2016. Disponível em : <http://www.metallum.com.br/22cbecimat/anais/PDF/219-040.pdf>. Acesso em: 04 de Out. 2019.

PIMENTEL, J. G.; BICALHO, S. F.; GANDOLFI, O. R. R.; BONOMO, R. C. F.; FONTAL, R. C. I. RODRIGUES, L. B. Obtenção de dados de equilíbrio de sistemas aquosos bifásicos formados por álcool e sais para extração de corantes têxteis. *In*: Congresso brasileiro de sistemas particulados, 2015, São Carlos. **Anais [...]**. São Carlos: ENEMP, 2015. Disponível em: <http://pdf.blucher.com.br/s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/enemp2015/PS-755.pdf>. Acesso em 20 de nov. 2019.

PINO, G. A. H. **Biossorção de metais pesados utilizando Pó da Casca de Coco Verde (*Cocos nucifera*)**. 2005. 113f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Pontifca Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

QUEIROZ, M. T. A.; LIMA, L. R. P.; ALVIM, L. B.; LEÃO, M. M. D.; AMORIM, C. C. Gestão de resíduos na indústria têxtil e sua relação com a qualidade da água: estudo de caso. **Iberoamerican Journal of Industrial Engineering**, Florianópolis,

SC, Brasil, v. 8, n. 15, p. 114-135, 2016.

REIS, M. A.; REIS, J. V. da R.; CHIQUIM, M. S.; ABAIDE, E. R.; NUNES, I. dos S. Avaliação da adsorção do corante violeta cristal empregando bagaço de malte como biosorvente. *In: Congresso Regional de Iniciação Científica e Tecnológica em engenharia, 2017, Rio Grande do Sul. Anais [...].* Rio Grande do Sul: CRICTE, 2017. p. 1-4.

REINOSO, F.R. Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales. Madrid: CYTED, 2004.

RIBEIRO, G. C. de S. H.; AGUIAR, C. R. L. de. Avaliação da adsorção do corante azul reativo ci 222 com adsorvente de resíduo sólido industrial seco e ativado quimicamente com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *In: Fórum internacional de resíduos sólidos, 2018, Porto Alegre. Anais [...].* Porto Alegre: Instituto Venture, p. 1-6, 2018.

ROCKER, C.; CAETANO, J.; JÚNIOR, A. C. G.; MEES, J. B. R.; DRAGUNSKI, D. C. Biossorção de íons Cr(III) de soluções aquosas sintéticas e efluente de curtume utilizando a macrófita aquática *Pistia stratiotes*. **Eng Sanit Ambient**, v.24, n.2, p. 335-346, 2019.

RODRIGUES, C.; WOICIECHOWSKI, A. L.; LETTI, L. A. J.; KARP, S. G.; GOELZER, F. D.; SOBRAL, K. C. A.; CORAL, J. D.; CAMPIONI, T. S.; MACENO, M. A. C.; SOCCOL, C. R. Materiais lignocelulósicos como matéria-prima para a obtenção de biomoléculas de valor comercial. **Biotecnologia aplicada a agroindústria: fundamentos e aplicações**. São Paulo: Brucher, 2016. *E-book* (1070 p.). ISBN 978-85-212-1115-0. Disponível em: <https://openaccess.blucher.com.br/article-list/biotecnologia-aplicada-a-agro-e-industria-326/list#undefined>. Acesso em: 28 de Set. 2019.

ROYER, B. **Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de Araucaria angustifolia como biossorvente**, Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, 2008.

SANJINEZ-ARGANDONA, E. J.; BRANCO, I. G.; BITTENCOURT, T. U.; MUNHOZ, C. L. Influência da geometria e da temperatura na cinética de secagem de tomate (*Lycopersicon esculentum*). **Cienc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, p. 308-312, 2011.

SARMENTO, É. B. **Avaliação Do Uso Do Mesocarpo De “Coco Verde” Como Adsorvente De Íons Cobre (Cu 2+) Presente Em Águas Residuárias Industriais**. 2017. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologias Ambientais) – Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, PB, 2017.

SILVA, D. da; DOMENICO, M. Di; SOUZA, F. B. de. Obtenção de adsorvente de baixo custo a partir da casca de pinhão. *In: Fórum Internacional De Resíduos Sólidos, 2018, Porto Alegre. Anais [...].* Porto Alegre, 2018.

SILVA, T.; BARBOSA, C.; GAMA, B.; NASCIMENTO, G.; DUARTE, M. Agregação

de valor à resíduo agroindustrial: remoção de fenol utilizando adsorvente preparado a partir de casca de amendoim. **Matérias**, v. 23, n. 1, Rio de Janeiro, 2018.

SILVA, O. R. R. F.; BELTRÃO, N. E. M. O agronegócio do sisal no Brasil. Serviço de Produção de Informação - SPI. Embrapa – CNPA, Brasília – DF, p., 1999.

SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH, Fundamentos de Química Analítica, Tradução da 8ª Edição norte-americana, Editora Thomson, São Paulo, 2006.

SOBRINHO, O. P. L.; SILVA, L. F. B. da; PEREIRA, Á. I. S.; CANTANHEDE, E. de K. P.; CARLOS, M. da A. S.; SILVA, J. R. da; SIQUEIRA, L. F. S. Uma proposta de aula experimental utilizando mesocarpo de babaçu (*Orbignya speciosa*) na remoção do azul de metileno de soluções aquosas. **Educación Química**, México, p.314-318, 11 Ago. 2015.

TABAK, A.; BALTAS, N.; AFSIN, B.; EMIRIK, M.; CAGLAR, B.; EREN, E.; J. Adsorption of Reactive Red 120 from Aqueous Solutions by Cetylpyridinium Bentonite. **Chem. J Chem Technol Biotechnol.**, v. 85, p. 1199-1207, 2010.

VARGAS. V. H.; PAVÉGLIO, R. R.; SALAU, N. P. G.; DOTTO, G. L. Adsorção dos corantes reativo preto 5 e azul de metileno por fibras de sisal: aplicação do modelo HSDM. *In: XII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*, 2017, São Carlos. **Anais [...]**. São Carlos, 2017.

VELOSO, L. A. **Dossiê Técnico** (Corantes e Pigmentos). Instituto de tecnologia do Paraná, 2012.

WAN NGAH, W. S.; HANAFIAH, M. A. K. M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. **Bioresource Technology**, Malásia, v. 99, p. 3935–3948, jul. 2008. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852407005068>. Acesso em: 10 Abr. 2018.

ZIMMERMANN, E.; CORREIA, J.; VASQUES, A. R.; VALLE, J. A. B.; VALLE, R. de C. S. C.; AGUIAR, C. R. L. de; BERTOLLI, S. L. Equilíbrio e cinética de adsorção do corante reativo red 141. *In: Inovar Para Crescer*, 2016, Santa Catarina. **Anais [...]**. Santa Catarina, 2016.

ZONATTI, W. F.; AMARAL, M. C. do; GASI, F.; RAMOS, J. B.; DULEBA, W. Reciclagem de resíduos do setor têxtil e confeccionista no Brasil: panorama e ações relacionadas. **Sustentabilidade em Debate**, Brasília, v. 6, n. 3, p. 50 – 69, 2015.

## APÊNDICE A

**Tabela A1 – Dados de secagem obtidos na secagem à 60°C.**

<b>Tempo (min)</b>	<b>Umidade</b>
0	1,000
5	0,933
10	0,872
15	0,820
20	0,773
25	0,727
30	0,687
35	0,645
40	0,606
45	0,571
50	0,537
55	0,502
60	0,471
70	0,418
80	0,369
90	0,324
100	0,281
110	0,245
120	0,211
135	0,167
150	0,132
165	0,101
180	0,078
210	0,047
240	0,027
270	0,016
300	0,009
330	0,006
360	0,004
390	0,003

**Tabela A2 – Dados de secagem obtidos na secagem à 80°C.**

<b>Tempo (min)</b>	<b>Umidade</b>
0	1,000
5	0,907
10	0,823
15	0,749
20	0,683
25	0,621
30	0,564
35	0,510
40	0,459
45	0,413
50	0,368
55	0,329
60	0,292
70	0,234
80	0,185
90	0,144
100	0,111
110	0,083
120	0,062
135	0,038
150	0,023
165	0,014
180	0,008
210	0,002
240	0,002

## APÊNDICE B

**Tabela B1** – Análise de variância e coeficiente de determinação do modelo de Page para secagem de sisal em estufa de recirculação de ar.

	Fonte	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F <sub>cal</sub>	F <sub>tab</sub>	R <sup>2</sup>
60°C	Regressão	7,438614	2,00000	3,719307	46505,71	3,34	0,99962 2
	Erro	0,002239	28,00000	0,000080	F <sub>cal</sub> /F <sub>tab</sub>		
	Total	7,440853	30,00000		13922,26		
	Fonte	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F <sub>cal</sub>	F <sub>tab</sub>	R <sup>2</sup>
80°C	Regressão	5,337135	2,00000	2,668567	39281,54	3,42	0,99966
	Erro	0,001562	23,00000	0,000068	F <sub>cal</sub> /F <sub>tab</sub>		
	Total	5,338697	25,00000		11478,67		

**Tabela B2** – Análise de variância e coeficiente de determinação do modelo de Henderson e Pabis para secagem de sisal em estufa de recirculação de ar.

	Fonte	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F <sub>cal</sub>	F <sub>tab</sub>	R <sup>2</sup>
60°C	Regressão	7,437587	2,00000	3,718794	31879,07	3,34	0,99944
	Erro	0,003266	28,00000	0,000117	F <sub>cal</sub> /F <sub>tab</sub>		
	Total	7,440853	30,00000		9543,53		
	Fonte	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F <sub>cal</sub>	F <sub>tab</sub>	R <sup>2</sup>
80°C	Regressão	5,333463	2,00000	2,666732	11718,40	3,42	0,99889
	Erro	0,005234	23,00000	0,000228	F <sub>cal</sub> /F <sub>tab</sub>		
	Total	5,338697	25,00000		3424,30		

**Tabela B3** – Análise de variância e coeficiente de determinação do modelo de Newton para secagem de sisal em estufa de recirculação de ar.

	Fonte	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F <sub>cal</sub>	F <sub>tab</sub>	R <sup>2</sup>
60°C	Regressão	7,437518	1,00000	7,437518	64661,21	4,18	0,99943
	Erro	0,003336	29,00000	0,000115	F <sub>cal</sub> /F <sub>tab</sub>		
	Total	7,440853	30,00000		15458,23		
	Fonte	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F <sub>cal</sub>	F <sub>tab</sub>	R <sup>2</sup>
80°C	Regressão	5,332291	1,00000	5,332291	19976,53	4,26	0,99864
	Erro	0,006406	24,00000	0,000267	F <sub>cal</sub> /F <sub>tab</sub>		
	Total	5,338697	25,00000		4689,68		

**Tabela B4** – Análise de variância e coeficiente de determinação do modelo Logarítmico para secagem de sisal em estufa de recirculação de ar.

	Fonte	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F <sub>cal</sub>	F <sub>tab</sub>	R <sup>2</sup>
60°C	Regressão	7,439335	3,00000	2,479778	44099,41	2,96	0,99974
	Erro	0,001518	27,00000	0,000056	F <sub>cal</sub> /F <sub>tab</sub>		
	Total	7,440853	30,00000		14896,68		
	Fonte	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F <sub>cal</sub>	F <sub>tab</sub>	R <sup>2</sup>
80°C	Regressão	5,336713	3,00000	1,778904	19725,12	3,05	0,99957
	Erro	0,001984	22,00000	0,000090	F <sub>cal</sub> /F <sub>tab</sub>		
	Total	5,338697	25,00000		6469,11		

**Tabela B5** – Análise de variância e coeficiente de determinação do modelo Midilli para secagem de sisal em estufa de recirculação de ar.

	<b>Fonte</b>	<b>Soma dos Quadrados</b>	<b>Graus de Liberdade</b>	<b>Média dos Quadrados</b>	<b>F<sub>cal</sub></b>	<b>F<sub>tab</sub></b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>60°C</b>	<b>Regressão</b>	7,439544	4,00000	1,859886	36934,38	2,74	0,99977
	<b>Erro</b>	0,001309	26,00000	0,000050	<b>F<sub>cal</sub>/F<sub>tab</sub></b>		
	<b>Total</b>	7,440853	30,00000		13466,95		
	<b>Fonte</b>	<b>Soma dos Quadrados</b>	<b>Graus de Liberdade</b>	<b>Média dos Quadrados</b>	<b>F<sub>cal</sub></b>	<b>F<sub>tab</sub></b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>80°C</b>	<b>Regressão</b>	5,337878	4,00000	1,334470	34207,47	2,84	0,99982
	<b>Erro</b>	0,000819	21,00000	0,000039	<b>F<sub>cal</sub>/F<sub>tab</sub></b>		
	<b>Total</b>	5,338697	25,00000		12044,46		

## APÊNDICE C

**Tabela C1** – Matriz de Planejamento fatorial 2<sup>3</sup>, realizado em triplicata.

<b>Experimentos</b>	<b>concentração</b>	<b>TS</b>	<b>tempo</b>	<b>remoção%</b>	<b>q(mg.g<sup>-1</sup>)</b>
1	-1	-1	-1	35,901	0,898
2	1	-1	-1	55,360	2,768
3	-1	1	-1	47,347	1,184
4	1	1	-1	59,938	2,997
5	-1	-1	1	35,901	0,898
6	1	-1	1	57,649	2,882
7	-1	1	1	47,347	1,184
8	1	1	1	63,372	3,169
9	-1	-1	-1	31,323	0,783
10	1	-1	-1	56,504	2,825
11	-1	1	-1	45,058	1,126
12	1	1	-1	59,938	2,997
13	-1	-1	1	38,191	0,955
14	1	-1	1	61,083	3,054
15	-1	1	1	45,058	1,126
16	1	1	1	61,083	3,054
17	-1	-1	-1	40,480	1,012
18	1	-1	-1	54,215	2,711
19	-1	1	-1	47,347	1,184
20	1	1	-1	61,083	3,054
21	-1	-1	1	40,480	1,012
22	1	-1	1	58,794	2,940
23	-1	1	1	49,637	1,241
24	1	1	1	64,517	3,226

Fonte: próprio autor.

**Tabela C2** - Matriz de Planejamento experimental Box-Behenk, realizado para o adsorvente in natura.

<b>N° experimento</b>	<b>massa (g)</b>	<b>concentração (mg/L)</b>	<b>pH</b>	<b>temp o (min)</b>	<b>agitação %</b>	<b>remoção %</b>	<b>q (mg.g- 1)</b>
1	-1	-1	0	0	0	48,40	4,03
2	1	-1	0	0	0	81,12	2,90
3	-1	1	0	0	0	49,66	8,28
4	1	1	0	0	0	78,60	5,61
5	0	0	-1	-1	0	73,99	5,55
6	0	0	1	-1	0	66,44	4,98
7	0	0	-1	1	0	85,74	6,43
8	0	0	1	1	0	77,35	5,80
9	0	-1	0	0	-1	73,57	3,68
10	0	1	0	0	-1	76,72	7,67
11	0	-1	0	0	1	74,83	3,74
12	0	1	0	0	1	77,98	7,80
13	-1	0	-1	0	0	62,24	7,78
14	1	0	-1	0	0	79,86	4,28
15	-1	0	1	0	0	53,85	6,73
16	1	0	1	0	0	74,83	4,01
17	0	0	0	-1	-1	67,28	5,05
18	0	0	0	1	-1	79,02	5,93
19	0	0	0	-1	1	71,47	5,36
20	0	0	0	1	1	79,02	5,93
21	0	0	0	0	0	70,63	5,30
22	0	0	0	0	0	64,76	4,86
23	0	0	0	0	0	66,44	4,98
24	0	-1	-1	0	0	68,54	3,43
25	0	1	-1	0	0	75,46	7,55
26	0	-1	1	0	0	60,98	3,05

Continua...

**Tabela C2** - Matriz de Planejamento experimental Box-Behenk, realizado para o adsorvente *in natura*.

N° experimento	massa (g)	concentração (mg/L)	pH	temp o (min)	agitação %	remoção%	q (mg.g- 1)
27	0	1	1	0	0	74,83	7,48
28	-1	0	0	-1	0	61,40	7,68
29	1	0	0	-1	0	86,58	4,64
30	-1	0	0	1	0	63,92	7,99
31	1	0	0	1	0	84,06	4,50
32	0	0	-1	0	-1	78,18	5,86
33	0	0	1	0	-1	74,83	5,61
34	0	0	-1	0	1	79,86	5,99
35	0	0	1	0	1	75,67	5,68
36	-1	0	0	0	-1	57,21	7,15
37	1	0	0	0	-1	84,90	4,55
38	-1	0	0	0	1	58,05	7,26
39	1	0	0	0	1	79,02	4,23
40	0	-1	0	-1	0	68,54	3,43
41	0	1	0	-1	0	70,42	7,04
42	0	-1	0	1	0	79,86	3,99
43	0	1	0	1	0	78,60	7,86
44	0	0	0	0	0	72,31	5,42
45	0	0	0	0	0	76,51	5,74
46	0	0	0	0	0	74,83	5,61

Fonte: próprio autor.

**Tabela C3** - Matriz de Planejamento experimental Box-Behenk, realizado para o adsorvente ativado quimicamente com HCl.

N° experimento	massa (g)	concentração (mg/L)	pH	temp o (min)	agitação %	remoção%	q (mg.g- 1)
1	-1	-1	0	0	0	63,65	5,30
2	1	-1	0	0	0	97,40	3,48
3	-1	1	0	0	0	79,23	13,20
4	1	1	0	0	0	95,46	6,82
5	0	0	-1	-1	0	89,61	6,72
6	0	0	1	-1	0	77,50	5,81
7	0	0	-1	1	0	96,54	7,24
8	0	0	1	1	0	91,34	6,85
9	0	-1	0	0	-1	88,32	4,42
10	0	1	0	0	-1	89,61	8,96
11	0	-1	0	0	1	89,61	4,48
12	0	1	0	0	1	92,21	9,22
13	-1	0	-1	0	0	86,15	10,77
14	1	0	-1	0	0	95,67	5,13
15	-1	0	1	0	0	72,30	9,04
16	1	0	1	0	0	95,67	5,13
17	0	0	0	-1	-1	81,82	6,14
18	0	0	0	1	-1	97,40	7,31
19	0	0	0	-1	1	89,61	6,72
20	0	0	0	1	1	95,67	7,18
21	0	0	0	0	0	89,61	6,72
22	0	0	0	0	0	93,94	7,05
23	0	0	0	0	0	88,75	6,66
24	0	-1	-1	0	0	94,81	4,74
25	0	1	-1	0	0	96,75	9,68
26	0	-1	1	0	0	87,02	4,35

Continua...

**Tabela C3** - Matriz de Planejamento experimental Box-Behenk, realizado para o adsorvente ativado quimicamente com HCl.

N° experimento	massa (g)	concentração (mg/L)	pH	temp o (min)	agitação %	remoção %	q (mg.g- 1)
27	0	1	1	0	0	88,32	8,83
28	-1	0	0	-1	0	65,38	8,17
29	1	0	0	-1	0	93,08	4,99
30	-1	0	0	1	0	87,02	10,88
31	1	0	0	1	0	95,67	5,13
32	0	0	-1	0	-1	94,81	7,11
33	0	0	1	0	-1	86,15	6,46
34	0	0	-1	0	1	94,81	7,11
35	0	0	1	0	1	87,88	6,59
36	-1	0	0	0	-1	68,84	8,61
37	1	0	0	0	-1	96,54	5,17
38	-1	0	0	0	1	80,96	10,12
39	1	0	0	0	1	96,54	5,17
40	0	-1	0	-1	0	81,82	4,09
41	0	1	0	-1	0	81,17	8,12
42	0	-1	0	1	0	90,91	4,55
43	0	1	0	1	0	94,16	9,42
44	0	0	0	0	0	90,48	6,79
45	0	0	0	0	0	92,21	6,92
46	0	0	0	0	0	93,94	7,05

Fonte: próprio autor.

**Tabela C4** - Matriz de Planejamento experimental Box-Behenk, realizado para o adsorvente ativado quimicamente com NaOH.

N° experimento	massa (g)	concentração (mg/L)	pH	temp o (min)	agitação %	remoção %	q (mg.g- 1)
1	-1	-1	0	0	0	0,57	0,05
2	1	-1	0	0	0	19,61	0,70
3	-1	1	0	0	0	19,08	3,18
4	1	1	0	0	0	30,71	2,19
5	0	0	-1	-1	0	26,66	2,00
6	0	0	1	-1	0	18,90	1,42
7	0	0	-1	1	0	25,25	1,89
8	0	0	1	1	0	23,84	1,79
9	0	-1	0	0	-1	0,57	0,03
10	0	1	0	0	-1	14,32	1,43
11	0	-1	0	0	1	2,68	0,13
12	0	1	0	0	1	15,38	1,54
13	-1	0	-1	0	0	18,20	2,27
14	1	0	-1	0	0	27,36	1,47
15	-1	0	1	0	0	15,38	1,92
16	1	0	1	0	0	24,54	1,31
17	0	0	0	-1	-1	9,03	0,68
18	0	0	0	1	-1	11,14	0,84
19	0	0	0	-1	1	12,56	0,94
20	0	0	0	1	1	15,38	1,15
21	0	0	0	0	0	14,67	1,10
22	0	0	0	0	0	13,97	1,05
23	0	0	0	0	0	14,67	1,10
24	0	-1	-1	0	0	18,55	0,93
25	0	1	-1	0	0	23,31	2,33
26	0	-1	1	0	0	9,03	0,45

Continua...

**Tabela C4** - Matriz de Planejamento experimental Box-Behenk, realizado para o adsorvente ativado quimicamente com NaOH.

<b>N° experimento</b>	<b>massa (g)</b>	<b>concentração (mg/L)</b>	<b>pH</b>	<b>temp o (min)</b>	<b>agitação %</b>	<b>remoção %</b>	<b>q (mg.g- 1)</b>
<b>27</b>	0	1	1	0	0	23,31	2,33
<b>28</b>	-1	0	0	-1	0	16,08	2,01
<b>29</b>	1	0	0	-1	0	21,02	1,13
<b>30</b>	-1	0	0	1	0	17,49	2,19
<b>31</b>	1	0	0	1	0	28,07	1,50
<b>32</b>	0	0	-1	0	-1	12,56	0,94
<b>33</b>	0	0	1	0	-1	9,03	0,68
<b>34</b>	0	0	-1	0	1	12,56	0,94
<b>35</b>	0	0	1	0	1	13,26	0,99
<b>36</b>	-1	0	0	0	-1	4,09	0,51
<b>37</b>	1	0	0	0	-1	13,26	0,71
<b>38</b>	-1	0	0	0	1	9,03	1,13
<b>39</b>	1	0	0	0	1	18,90	1,01
<b>40</b>	0	-1	0	-1	0	15,38	0,77
<b>41</b>	0	1	0	-1	0	23,31	2,33
<b>42</b>	0	-1	0	1	0	21,72	1,09
<b>43</b>	0	1	0	1	0	27,01	2,70
<b>44</b>	0	0	0	0	0	15,38	1,15
<b>45</b>	0	0	0	0	0	13,26	0,99
<b>46</b>	0	0	0	0	0	15,38	1,15

Fonte: próprio autor.

**APÊNDICE D**

**Tabela D1** – Dados experimentais de cinética de adsorção para os materiais *in natura* e ativado.

	<i>in natura</i>	HCl	NaOH
<b>Tempo (min)</b>	<i>qt</i>	<i>qt</i>	<i>qt</i>
<b>180</b>	11,82046667	14,29741333	2,038152
<b>90</b>	10,95892	13,86664	1,934403
<b>70</b>	10,09737333	13,97433333	1,830655
<b>65</b>	10,09737333	13,97433333	1,830655
<b>60</b>	10,09737333	13,75894667	1,830655
<b>55</b>	9,558906667	13,65125333	1,830655
<b>50</b>	9,558906667	13,65125333	1,726907
<b>45</b>	9,451213333	13,22048	1,726907
<b>40</b>	8,69736	13,00509333	1,726907
<b>35</b>	8,158893333	12,25124	1,726907
<b>30</b>	7,72812	12,03585333	1,726907
<b>25</b>	7,72812	12,14354667	1,623158
<b>20</b>	7,297346667	12,35893333	1,51941
<b>15</b>	7,297346667	11,82046667	1,51941
<b>10</b>	6,543493333	11,60508	1,415662
<b>5</b>	5,574253333	11,49738667	1,51941

**APÊNDICE E**

**Tabela E1** – Dados experimentais de equilíbrio de adsorção para os materiais *in natura* e ativado.

<b>Concentração(mg.L<sup>-1</sup>)</b>	<b><i>In natura</i></b>		<b>HCl</b>		<b>NaOH</b>	
	<i>C<sub>e</sub></i>	<i>q<sub>e</sub></i>	<i>C<sub>e</sub></i>	<i>q<sub>e</sub></i>	<i>C<sub>e</sub></i>	<i>q<sub>e</sub></i>
<b>10</b>	1,2903	1,4516	2,6910	1,2182	8,6112	0,2315
<b>20</b>	2,5806	2,9032	4,8438	2,5260	17,2224	0,4629
<b>30</b>	5,1613	4,1398	10,2258	3,2957	25,2954	0,7841
<b>40</b>	7,7419	5,3763	12,9168	4,5139	33,3684	1,1053
<b>50</b>	9,6774	6,7204	16,1460	5,6423	41,4414	1,4264
<b>60</b>	13,5484	7,7419	20,9898	6,5017	47,8998	2,0167
<b>70</b>	18,0645	8,6559	26,3718	7,2714	54,8964	2,5173
<b>80</b>	20,6451	9,8925	29,0628	8,4895	62,9694	2,8384
<b>90</b>	25,8064	10,6989	30,6774	9,8871	71,0424	3,1596
<b>100</b>	29,0322	11,8280	39,8268	10,0289	76,9626	3,8396