



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA  
CAMPUS CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
PRÓ-REITORA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

**CINTHIA SANY FRANÇA XAVIER**

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS PRESENTES EM ÁGUAS  
RESIDUÁRIAS UTILIZANDO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR COMO  
ADSORVENTE**

**CAMPINA GRANDE - PB**

**2020**

**CINTHIA SANY FRANÇA XAVIER**

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS PRESENTES EM ÁGUAS  
RESIDUÁRIAS UTILIZANDO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR COMO  
ADSORVENTE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em  
Ciência e Tecnologia Ambiental - PPGCTA, em cumprimento  
às exigências necessárias para obtenção do título de Mestre  
em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Linha de Pesquisa: Tecnologias de Tratamento de Água e Resíduos.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira

Campina Grande - PB

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.

X3a Xavier, Cinthia Sany França.

Avaliação da remoção de corantes têxteis presentes em águas residuárias utilizando bagaço da cana-de-açúcar como adsorvente [manuscrito] / Cinthia Sany França Xavier. - 2020.

76 p. : il. colorido.

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. Bagaço de cana-de-açúcar. 3. Adsorção. I.

Título

21. ed. CDD 660.284 235

**CINTHIA SANY FRANÇA XAVIER**

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS PRESENTES EM ÁGUAS  
RESIDUÁRIAS UTILIZANDO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR COMO  
ADSORVENTE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em  
Ciência e Tecnologia Ambiental - PPGCTA, em cumprimento  
às exigências necessárias para obtenção do título de Mestre  
em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Aprovada em: 03/02/2020

Banca Examinadora:



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



Líbia de Sousa Conrado Oliveira (Examinadora Externa)  
Universidade Federal de Campina Grande



Carlos Antônio Pereira de Lima (Examinador Interno)  
Universidade Estadual da Paraíba

“Determinação, coragem e autoconfiança são fatores decisivos para o sucesso. Não importa quais sejam os obstáculos e as dificuldades. Se estamos possuídos de uma inabalável determinação, conseguiremos superá-los. Independentemente das circunstâncias, devemos ser sempre humildes, recatados e despidos de orgulho.”

(Dalai Lama)

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pois sem Ele nada disso seria possível.

Aos meus pais, pela educação, ensinamentos e amor ao longo da minha vida e por sempre apoiarem minhas decisões.

Ao meu orientador e amigo professor Dr. Fernando Fernandes Vieira por todos os ensinamentos e conhecimentos a mim transmitidos. Não tenho palavras para agradecer ao senhor todo incentivo, paciência e dedicação durante toda minha trajetória acadêmica. Muito obrigada!

Ao professor Marcello Maia pelo auxílio no desenvolvimento da pesquisa, principalmente com relação aos experimentos.

Aos professores Dr. Carlos Antônio Pereira de Lima e Dra. Líbia de Sousa Conrado Oliveira por aceitarem fazer parte da banca avaliadora.

Ao meu namorado Augusto Ponciano pela paciência e apoio ao longo desse período, principalmente nos momentos difíceis.

A querida Adna que muito mais que uma técnica de laboratório foi uma amiga, obrigada por sempre se colocar à disposição para ajudar das mais variadas formas e pela torcida pra tudo dar certo.

A Fellipe Farias, meu companheiro de laboratório nas análises durante toda pesquisa.

Aos amigos que conquistei do PPGCTA por todos os momentos de descontração compartilhados.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa.

Gratidão a todos que contribuíram de alguma maneira durante minha formação e durante a realização desse trabalho.

## RESUMO

Um dos grandes problemas ambientais está relacionado ao descarte inadequado dos rejeitos gerados pelas indústrias têxteis, uma vez que seus contaminantes causam alterações nas condições naturais do meio onde são descartados. Nesse contexto, o processo de adsorção surge como uma técnica de tratamento eficaz no que diz respeito ao custo, flexibilidade e facilidade de operação. Nesta pesquisa avaliou-se a secagem do bagaço da cana-de-açúcar nas temperaturas de 60 e 80°C, bem como seu potencial como adsorvente natural de corantes têxteis. Na primeira etapa da pesquisa foi realizado a secagem do material e a modelagem dos dados experimentais, seguido da caracterização do adsorvente através da determinação do ponto de carga zero –  $pH_{pcz}$  e da Espectroscopia de infravermelho com transformação de Fourier (FTIR) e do estudo da adsorção por meio de um planejamento experimental do tipo fatorial  $2^3$ , dentre os modelos utilizados para descrever a cinética de secagem, o modelo de Page foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. Na avaliação do ponto de carga zero verificou-se que o adsorvente possui um  $pH_{pcz}$  igual a 3,37 para o material seco à 60 °C, já no planejamento fatorial analisou-se a influência da concentração do corante, do tempo de contato e temperatura do adsorvente nas variáveis respostas quantidade de corante adsorvida ( $qt$ ) e redução da concentração do corante (%red) onde todas as variáveis foram estatisticamente significativas ao intervalo de confiança de 95% obtendo-se um valor máximo para a quantidade de corante adsorvido de 8,34 mg.g<sup>-1</sup> e uma porcentagem de redução de corante de até 83,4%. Na segunda etapa da pesquisa foram realizadas ativações ácida e alcalina do material adsorvente e um planejamento experimental do tipo Box-Behnken  $2^5$  para cada material adsorvente tendo como variáveis independentes a massa, concentração, pH, rotação e tempo sendo avaliadas as respostas quantidade adsorvida ( $qt$ ) e redução na concentração de corante (R%). Os ensaios cinéticos foram realizados em pH 3,0 e concentração de 150 mg.L<sup>-1</sup>, sendo coletadas amostras a cada cinco minutos até 60 minutos, para os adsorventes *in natura*, ácido e alcalino. Os dados cinéticos foram ajustados aos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e equação de Elovich, sendo o modelo de Elovich o que melhor se ajustou aos ensaios. As isotermas foram construídas variando a concentração de 25 a 200 mg.L<sup>-1</sup>, com pH 3,0 e a isoterma de Sips obteve maior valor de R<sup>2</sup> e Teste F. O bagaço da cana-de-açúcar mostrou-se atraente na remoção do corante direto Tupy – cor bordô, principalmente quando é realizado o tratamento do adsorvente com HCl.

**PALAVRAS-CHAVE:** Adsorção. Efluentes têxteis. Bagaço de cana-de-açúcar. Secagem.

## ABSTRACT

One of the big environmental problems is related to inappropriate waste disposal generated by the textile industries, once their contaminants cause changes in the natural conditions of the environment where they are disposed of. In this context, the adsorption process emerges as an effective treatment technique with concerning to cost, flexibility and ease operation. In this research evaluated the drying of sugarcane bagasse at temperatures of 60 and 80°C as well as your potential as a natural adsorbent for textile dyes. In the first stage of the research, the material was dried and experimental data modeling, followed by characterization of the adsorbent through the determination zero point of charge (PCZ) and Fourier transform infrared photoacoustic spectroscopy (FTIR) and the study of adsorption through experimental factorial 2<sup>3</sup>. Among the models used to describe the drying kinetics, the Page's model best fit the experimental data. In the evaluation of zero point of charge was verified that the adsorbent has a pH<sub>pcz</sub> equal to 3.37 for the dry material at 60 °C. In factorial design, the influence of dye concentration, contact time and adsorbent temperature was analyzed on the response variables amount of adsorbed dye (qt) and reduction of dye concentration (%red). All variables were statistically significant at the 95% confidence interval giving a maximum value for adsorbed dye of 8.34 mg.g<sup>-1</sup> and a dye reduction percentage of up to 83.4%. In the second stage of the research, acid and alkaline activations of the adsorbent material were performed and a Box-Behnken 2<sup>5</sup> experimental design for each adsorbent material having as independent variables the mass, concentration, pH, rotation and time. Kinetic tests were performed at pH 3.0 and concentration of 150 mg.L<sup>-1</sup>, and samples were collected every five minutes for up to 60 minutes for in natural, acid and alkaline adsorbents. The kinetic data were adjusted to the pseudo first order, pseudo second order and Elovich equation models, with the Elovich model being the best fit for the tests. The isotherms were constructed varying the concentration from 25 to 200 mg.L<sup>-1</sup>, with pH 3.0 and the Sips isotherm obtained higher value of R<sup>2</sup> and Test F. The sugarcane bagasse was attractive in removing the textile dye, especially when HCl adsorbent treatment is performed.

**KEYWORDS:** Adsorption. Textile wastewater. Sugarcane bagasse. Drying.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Exemplo de curva de secagem .....	19
Figura 2: Tipos de isotermas de adsorção .....	24
Figura 3: Adsorção em material adsorvente .....	27
Figura 4: Representação esquemática da planta de cana-de-açúcar: (a) constituição morfológica da cana-de-açúcar e (b) localização do parênquima no colmo .....	28
Figura 5: Cana-de-açúcar após etapa de moagem .....	33
Figura 6: Biomassa durante processo de lavagem.....	34
Figura 7: Bagaço da cana-de-açúcar após o processo de secagem e moagem .....	35
Figura 8: Curvas de cinética de secagem do adsorvente em estufa de recirculação de ar.....	42
Figura 9: Modelos de Midilli, Newton, Logarítmico e Page ajustado aos dados de secagem do bagaço da cana-de-açúcar na temperatura de 60 °C .....	43
Figura 10: Modelos de Midilli, Newton, Logarítmico e Page ajustado aos dados de secagem do bagaço da cana-de-açúcar na temperatura de 80 °C .....	43
Figura 11: Dados experimentais do PCZ para os adsorventes in natura, ácido e alcalino .....	46
Figura 12: FTIR do bagaço de cana-de-açúcar in natura, ativado com HCl e NaOH .....	47
Figura 13: Diagrama de Pareto - efeitos para quantidade de corante adsorvida (qt).....	49
Figura 14: Gráfico de Pareto - efeitos para redução do corante (%red).....	50
Figura 15: Gráficos de contorno para a variável resposta qt analisando as interações entre as variáveis independentes: (a) concentração e temperatura; (b) concentração e tempo.....	51
Figura 16: Gráficos de contorno para a variável resposta %red analisando as interações entre as variáveis independentes: (a) concentração e temperatura; (b) concentração e tempo .....	51
Figura 17: Diagrama de Pareto resultante do modelo Box-Behnken tendo como variável resposta qt para os materiais: (a) in natura, (b) com tratamento ácido, (c) com tratamento alcalino.....	53
Figura 18: Diagrama de Pareto resultante do modelo Box-Behnken tendo como variável resposta redução de corante para os materiais: (a) in natura, (b) com tratamento ácido, (c) com tratamento alcalino .....	54
Figura 19: Superfícies de resposta para o material in natura tendo como variável resposta qt em função da: (a) massa e concentração, (b) massa e pH .....	56
Figura 20: Superfícies de resposta para o material tratado com HCl tendo como variável resposta qt em função da: (a) massa e concentração, (b) massa e pH .....	56
Figura 21: Superfícies de resposta para o material tratado com NaOH tendo como variável resposta qt em função da: (a) massa e concentração, (b) massa e pH .....	57
Figura 22: Superfícies de resposta para o material in natura tendo como variável resposta %red em função da: (a) massa e concentração; (b) massa e pH.....	57
Figura 23: Gráficos de contorno para o material tratado com HCl tendo como variável resposta %red em função da: (a) massa e concentração; (b) massa e pH.....	58
Figura 24: Gráficos de contorno para o material tratado com NaOH tendo como variável resposta %red em função da: (a) massa e concentração, (b) massa e pH.....	58

- Figura 25: Respostas experimentais e previstas pelo modelo Box-Behnken otimizado para as variáveis respostas: a) qt e b) %red ..... 59
- Figura 26: Gráfico da quantidade de corante adsorvido no tempo para o material in natura e para os materiais tratados com solução ácida e com solução alcalina..... 62
- Figura 27: Gráficos do ajuste dos dados aos modelos pseudoprimera ordem, pseudossegunda ordem e equação de Elovich para os bioadsorventes: (a) in natura, (b) tratado com HCl e (c) tratado com NaOH..... 63
- Figura 28: Ajuste das isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips aos dados experimentais com adsorvente: (a) in natura, (b) tratado com HCl, (c) Tratado com NaOH..... 66

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Modelos matemáticos mais utilizados na secagem de produtos agrícolas .....	20
Tabela 2: Intervalo de tempo utilizado para pesagem do material durante a secagem .....	34
Tabela 3: Valores das variáveis independentes (temperatura, concentração e tempo) .....	38
Tabela 4: Matriz do planejamento fatorial $2^3$ .....	38
Tabela 5: Valores codificados e reais das variáveis operacionais do planejamento $2^5$ .....	39
Tabela 6: Matriz do modelo Box-Behnken para cinco fatores codificados .....	40
Tabela 7: Comparação dos parâmetros dos modelos de secagem do bagaço da cana-de-açúcar com os dados da média obtida nos experimentos realizados a 60 e 80°C .....	44
Tabela 8: ANOVA e coeficiente de determinação dos modelos de Midilli, Page, Newton e Logarítmico para a secagem do bagaço da cana-de-açúcar em estufa de recirculação de ar à 60°C .....	44
Tabela 9: ANOVA e coeficiente de determinação dos modelos de Midilli, Page, Newton e Logarítmico para a secagem do bagaço da cana-de-açúcar em estufa de recirculação de ar à 80°C .....	45
Tabela 10: Planejamento fatorial $2^3$ realizado em triplicata com variáveis de resposta.....	49
Tabela 11: ANOVA e coeficiente de determinação do planejamento fatorial tendo como variável dependente o qt e a %red .....	52
Tabela 12: Análise de variância e coeficiente de determinação ( $R_2$ ) do planejamento Box-Behnken para os materiais <i>in natura</i> , com tratamento ácido e alcalino com a variável resposta qt.....	60
Tabela 13: Análise de variância e coeficiente de determinação ( $R_2$ ) do planejamento Box-Behnken para os materiais <i>in natura</i> , com tratamento ácido e alcalino com a variável resposta %red.....	61
Tabela 14: ANOVA da cinética de adsorção, utilizando o bioadsorvente <i>in natura</i> para os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Equação de Elovich. ....	64
Tabela 15: ANOVA da cinética de adsorção, utilizando o bioadsorvente tratado com HCl para os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Equação de Elovich. ....	64
Tabela 16: ANOVA da cinética de adsorção, utilizando o bioadsorvente tratado com NaOH para os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Equação de Elovich. ..	64
Tabela 17: Valores dos parâmetros dos modelos da cinética de adsorção para os materiais <i>in natura</i> , tratado com HCl e com NaOH.....	65
Tabela 18: Constantes de adsorção segundo os modelos de Freundlich, Langmuir e Sips para remoção do corante Tupy utilizando o bagaço de cana <i>in natura</i> e tratado. ....	67
Tabela 19: ANOVA das isotermas de adsorção, utilizando o bioadsorvente <i>in natura</i> para os modelos de Freundlich, Langmuir e Sips. ....	67
Tabela 20: ANOVA das isotermas de adsorção, utilizando o bioadsorvente tratado com HCl para os modelos de Freundlich, Langmuir e Sips.....	68
Tabela 21: ANOVA das isotermas de adsorção, utilizando o bioadsorvente tratado com NaOH para os modelos de Freundlich, Langmuir e Sips.....	68

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Classificação dos corantes sintéticos.....	17
Quadro 2: Classificação dos corantes pelo modo de fixação .....	17
Quadro 3: Diferenças entre a adsorção física e adsorção química .....	22

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	13
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	15
2.1. OBJETIVO GERAL .....	15
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	15
<b>3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	16
3.1. INDÚSTRIA TÊXTIL E CORANTES .....	16
3.2. SECAGEM .....	18
<b>3.2.1. Curvas de secagem e da taxa de secagem</b> .....	19
<b>3.2.2. Modelagem da Cinética de Secagem</b> .....	20
3.3. ADSORÇÃO .....	21
<b>3.3.1. Cinética da adsorção</b> .....	22
3.3.1.1. Pseudoprimeira ordem .....	22
3.3.1.2. Pseudossegunda ordem .....	23
<b>3.3.2. Isotermas de adsorção</b> .....	24
3.3.2.1. Modelo de Langmuir .....	25
3.3.2.2. Modelo de Freundlich .....	26
3.3.2.3. Modelo de Sips .....	26
<b>3.3.3. Bagaço de cana-de-açúcar como material adsorvente</b> .....	27
<b>4. ESTADO DA ARTE</b> .....	30
<b>5. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	33
5.1. PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE (BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR) .....	33
<b>5.1.1 Determinação da umidade inicial</b> .....	34
<b>5.1.2 Estudo da cinética de secagem do adsorvente</b> .....	34
<b>5.1.3 Tratamento do bioadsorvente</b> .....	35
5.2. ADSORVATO .....	36
5.3. CARACTERIZAÇÃO DO BIOADSORVENTE .....	36
<b>5.3.1 Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ)</b> .....	36
<b>5.3.2 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)</b> .....	37
5.4. ENSAIOS DE ADSORÇÃO .....	37
<b>5.4.1 Ensaios preliminares</b> .....	37
<b>5.4.2 Planejamento Experimental Box-Behnken</b> .....	39
<b>5.4.3 Cinética de adsorção</b> .....	40
<b>5.4.4 Isotermas de adsorção</b> .....	41
<b>6. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	42
6.1. CINÉTICA DE SECAGEM DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR .....	42

<b>6.1.1. Avaliação dos modelos de secagem.....</b>	<b>43</b>
<b>6.2.1. Ponto de Carga Zero (PCZ) .....</b>	<b>46</b>
<b>6.3. ESTUDO DA ADSORÇÃO.....</b>	<b>48</b>
<b>6.3.1. Ensaios preliminares.....</b>	<b>48</b>
<b>6.3.2. Planejamento Experimental Box-Behnken.....</b>	<b>52</b>
<b>6.3.3. Cinética de adsorção .....</b>	<b>62</b>
<b>6.3.4. Isotermas de equilíbrio .....</b>	<b>65</b>
<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>69</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>71</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O rápido desenvolvimento tecnológico e científico das últimas décadas vem contribuindo significativamente para o aumento excessivo de poluentes, principalmente advindos do descarte inadequado de rejeitos gerados pelas indústrias que em geral não podem ser assimilados pela natureza, causando alterações nas condições naturais do meio onde são descartados.

De acordo com a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção - ABIT (2018), o Brasil é o quarto maior produtor têxtil do mundo, tendo como média de produção têxtil no ano de 2017 1,3 milhão de toneladas. Segundo Rodrigues e Henkes (2018) e Barakat (2011), a indústria têxtil se destaca dentre as indústrias responsáveis pela geração desses rejeitos, pois além de gerar grandes volumes de efluentes ricos em matéria orgânica e ainda fortemente tingidos pelos corantes que acabam não se fixando as fibras dos tecidos, consomem grandes quantidades de água e de insumos químicos.

Dado o exposto, um dos grandes problemas ambientais enfrentados pelas indústrias têxteis está relacionado ao tratamento e eliminação de seus efluentes pois, os corantes apresentam diferentes grupos funcionais, inclusive anéis aromáticos que são bastante estáveis e de baixa biodegradabilidade, oferecendo riscos à estabilidade dos ecossistemas aquáticos e a saúde pública (HOLANDA *et al.*, 2015).

O lançamento de substâncias químicas com potencial de toxicidade nos sistemas atribui coloração e acaba afetando o valor estético dos corpos d'água gerando interferência na penetração da luz solar no meio aquático retardando a fotossíntese, inibindo o crescimento da biótica aquática e interferindo na solubilidade de gases em corpos d'água. Além disso, ao longo do tempo, alguns contaminantes vão entrando na cadeia alimentar dos organismos, o que representa um enorme risco à saúde e à biodiversidade. Pesquisas têm mostrado que algumas classes de corantes podem causar irritação na pele, nas vias aéreas e, se ingeridos, podem gerar substâncias com propriedades carcinogênicas e mutagênicas (ALMAGUER *et al.*, 2018; COSTA e MELO, 2018).

A fim de controlar os problemas causados pelo descarte desses efluentes, minimizando os impactos ambientais, as legislações têm se tornado mais restritivas e isso tem motivado à comunidade científica a desenvolver pesquisas visando buscar novos métodos de tratamento para águas residuais industriais. Conforme a Resolução CONAMA n° 430/11, complementar a Resolução CONAMA n° 357/11, o efluente descartado não pode alterar a classificação do corpo

receptor, e de acordo com a classificação e o nível que este se encontra, a coloração no efluente deve ser desde virtualmente ausente até o máximo de 75 mg.Pt.L<sup>-1</sup>.

É nessa perspectiva que os processos de tratamento para a remoção de corantes vêm ganhando espaço, tanto na implantação em indústrias quanto no desenvolvimento de novos produtos e tecnologias para tratamento. Entre as possibilidades de tratamento de águas residuais o processo de adsorção se destaca, pois tem sido considerada uma melhor técnica se comparada com as demais por possuir baixo custo, flexibilidade de operação e não sofrer influência da composição do efluente com relação a toxicidade e a degradabilidade (RAMOS *et al.*, 2017).

Segundo Albornoz *et al.* (2018), o carvão ativado é o adsorvente mais adequado devido à sua grande capacidade de adsorção decorrente de sua grande área superficial e sua estrutura microporosa. Contudo, Bertacco, Ceron e Liks (2019) afirmaram que o uso do carvão ativado como adsorvente muitas vezes necessita de um alto investimento, elevando de forma significativa o custo final do tratamento. Nesse sentido, tem-se investigado vários adsorventes com eficiência na remoção de corantes de efluentes industriais e que sejam de baixo custo, derivados de resíduos agrícolas, industriais ou materiais naturais como alternativa ao uso do carvão ativado, como a casca da laranja (NASCIMENTO *et al.*, 2019), o mesocarpo do coco verde (LACERDA *et al.*, 2018) e o caroço de abacate (BAZZO, 2015).

Dessa forma, o tratamento de efluentes utilizando resíduos agrícolas e de agroindústrias vem sendo testado a fim de ajudar as empresas a se enquadrarem adequadamente aos padrões das leis ambientais vigentes, de tal modo que os resíduos gerados sejam aceitáveis pelos padrões exigidos, sem encarecer o processo produtivo, e, principalmente sem causar danos ambientais.

Nesse contexto, o presente trabalho busca produzir e avaliar a utilização do bagaço da cana-de-açúcar, como adsorvente na remoção de corantes têxteis em efluentes oriundos da indústria têxtil.



## 2. OBJETIVOS

### 2.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar o uso do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e ativado com solução de HCl e de NaOH no tratamento de águas residuárias do processo de tingimento através do processo de adsorção.

### 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar a secagem do bagaço da cana-de-açúcar nas temperaturas de 60 e 80 °C e modelar os dados obtidos durante a secagem, utilizando modelos empíricos e teóricos;
- Realizar ativações químicas na superfície do material bioadsorvente;
- Realizar a caracterização física e química do bagaço da cana-de-açúcar *in natura* e modificado, através das determinações do Potencial de Carga Zero (PCZ) e Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR);
- Verificar a influência da temperatura de secagem, da concentração do corante e do tempo de contato entre adsorvente/adsorvato, sobre a redução da concentração do corante da solução aquosa e sobre a quantidade de corante adsorvida por unidade de massa de adsorvente *in natura* utilizando um planejamento experimental fatorial;
- Aplicar a técnica do planejamento experimental do tipo *Box-Behnken* para estudar a influência das variáveis massa do adsorvente, tempo de contato, pH, concentração e velocidade de agitação, sobre a redução da concentração do corante da solução aquosa e sobre a quantidade de corante adsorvida por unidade de massa de adsorvente *in natura* e tratado;
- Realizar o estudo da cinética e de equilíbrio com as condições ótimas obtidas no planejamento experimental, ajustando os resultados experimentais a modelos disponíveis na literatura.

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1. INDÚSTRIA TÊXTIL E CORANTES

Segundo a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção – ABIT (2018), a indústria têxtil e de confecção brasileira destacam-se no cenário mundial o que pode ser comprovado através dos dados gerais do setor referente ao ano de 2017, onde teve um faturamento anual de US\$ 51,58 bilhões, as exportações sem fibra de algodão chegaram a US\$ 1,0 bilhão, enquanto as importações foram de US\$ 5,0 bilhões, além disso foram investidos no setor cerca de US\$ 3,1 milhões, onde foram produzidos aproximadamente 8,9 bilhões de peças na confecção e a produção média têxtil chegou a 1,3 milhão de toneladas. O setor chegou a empregar cerca de 1,5 milhão de empregados diretos e 8 milhões de indiretos, dos quais 75% são de mão de obra feminina, sendo o 2º maior empregador da indústria de transformação, perdendo apenas para alimentos e bebidas, juntos.

Apesar do setor têxtil brasileiro possuir grande potencial econômico, diversos segmentos industriais destacam-se no cenário ambiental como grandes poluidores. Além disso, representa um dos maiores consumidores de água do mundo, em que são necessários em média de 70 a 250 litros de água para produzir 1 Kg de tecido, sendo que 80% deste volume é descartado como efluente de composição bastante variada (SANTOS, BARCELLOS e PICCOLI, 2017).

O alto consumo de água requerida por essa tipologia industrial advém, basicamente, da lavagem ou pré-tratamento, alvejamento, tingimento ou estamparia e acabamento, onde o tingimento é uma operação fundamental no processamento dos substratos têxteis, tendo como consequência a produção de efluentes com alta carga orgânica e com coloração forte devido à utilização de corantes nos processos de tingimento (SANTOS, BARCELLOS e PICCOLI, 2017). De acordo com Duarte Neto *et al.* (2018), a coloração de uma solução de corante com concentração com cerca de 1 mg.L<sup>-1</sup> é visível a olho nu e ao final do processo de tingimento à concentração de corantes nas águas residuais pode variar de 10 a 200 mg.L<sup>-1</sup>.

Os corantes são substâncias intensamente coloridas que possuem a propriedade de conferir cor às fibras de tecidos e podem ser classificados como aniônicos, catiônicos ou como não iônicos, como pode ser observado no Quadro 1.

Quadro 1: Classificação dos corantes sintéticos

CLASSE DO CORANTE	SUBSTRATO	CARGA	SOLUBILIDADE EM ÁGUA
Catiônico	Poliéster, acrílico e <i>nylon</i>	Positiva	Solúvel
Aniônico	<i>Nylon</i> , seda e algodão	Negativa	Solúvel
Não iônico	Linho, poliéster e algodão	Neutra	Pouco solúvel ou insolúvel

Fonte: Fideles *et al.*, 2018

Além disso, podem ser classificados de acordo com a sua estrutura química ou com o modo de fixação. De acordo com Guaratini e Zanoni, (2000), os principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação estão dispostos no Quadro 2:

Quadro 2: Classificação dos corantes pelo modo de fixação

Tipos de corantes	Características
Corantes reativos	Alta solubilidade em água, resistentes à lavagem, aplicados principalmente em algodão e linho.
Corantes diretos	Compostos solúveis em água e adequados às fibras de celulose, possuem mais de um grupo azo, alto grau de exaustão durante a aplicação e diminuição do conteúdo do corante nas águas de rejeito.
Corantes azoicos	Insolúveis em água, alto padrão de fixação e alta resistência contra a luz e a umidade.
Corantes ácidos	Corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos, solúvel em água e pouco resistente à lavagem
Corantes de enxofre	Altamente insolúveis em água, utilizados, principalmente, na tintura de fibras celulósicas, apresentam resíduos altamente tóxicos.
Corantes dispersos	Pouco solúveis em água e bem resistentes à lavagem, utilizados principalmente para tinturas de fibras sintéticas.
Corantes pré-metalizados	Corantes aniônicos, baixa solubilidade e bem resistentes à lavagem, possuem alto conteúdo de metal.
Corantes branqueadores	Diminuem a aparência amarelada das fibras têxteis através da oxidação da fibra com alvejantes químicos ou corantes brancos.
Corantes à cuba	Excelente fixação, custo alto, estrutura química complicada, tingimento com excepcional resistência à luz, à lavagem cáustica, a transpiração e até ao cloro.

Fonte: Guaratini e Zanoni, 2000

Dentre os corantes comumente utilizados nas indústrias têxteis, o corante da marca Tupy® é um corante direto que não possui venda restrita, sendo de fácil obtenção no comércio. De acordo com Tupy (2013), principal fabricante deste tipo de corante, o corante Tupy® cor bordô é composto por um corante direto, cloreto de sódio e um tensoativo, possui aparência

sólida, em forma de pó, e tem pH entre 6 e 10,5 além disso, não é considerado perigoso e não contém substâncias perigosas, no entanto, por ser um corante direto geralmente possuem mais de um grupo azo (diazó, triazo, etc.) que são substâncias orgânicas com a presença da ligação dupla entre dois átomos de nitrogênio (-N=N-) ligado a anéis aromáticos, na presença de estruturas funcionais, como o grupamento amino (NH<sub>2</sub>) ou sulfônico (SO<sub>3</sub>H).

Os corantes azo são os principais grupos de pigmentos no mundo, visto que são os mais produzidos e possuem uma ampla utilização na fabricação de itens, tanto na indústria têxtil quanto em outros setores, como alimentício e cosmético. Chung (2016), estima que a produção mundial de corantes azo consista em cerca de um milhão de toneladas por ano, existindo mais de 2.000 tipos diferentes desses pigmentos em uso, o que determina que mais da metade de todos os corantes no mundo seja dessa classe química.

O êxito da aplicação dessas substâncias tem sido atribuído a estabilidade diante de algumas variáveis, como luz, pH e temperatura, além de proverem um maior espectro de cores e serem mais viáveis economicamente, difundindo o uso desse grupo de corantes pelo mundo. Contudo, durante os processos de tingimento parte dessas substâncias é dispensada na água de descarte, causando o acúmulo nos corpos de águas naturais determinando efeitos tóxicos para a fauna e flora, além de impedir a penetração e difusão da luz e a solubilidade de gases no meio aquático. Aliado a isso, os corantes azo vêm sendo estudados por possíveis efeitos tóxicos à saúde humana e de seres vivos em geral. Trabalhadores da indústria têxtil e afins, relataram problemas como tumores na bexiga, fígado e rins, surgimento de asma, eczema, dermatite de contato, irritação dos olhos e anomalias cromossômicas podendo haver ainda muitos outros casos que não foram reportados (CHUNG, 2016).

### 3.2. SECAGEM

O processo de secagem é uma operação unitária empregada nas indústrias químicas e de alimentos que visa remover, significativamente, um líquido volátil dos produtos *in natura*, reduzindo assim o seu peso, volume e o teor de umidade no material de forma que o tempo de conservação e a vida útil do produto aumente e facilite o seu transporte, manuseio e armazenamento (CARVALHO *et al.*, 2018).

O tipo de secagem a ser utilizado depende, principalmente, do produto a ser desidratado, da sua constituição química, das características físicas finais desejadas para o produto, bem como das propriedades do ar de secagem, dos limites de temperatura e do meio de transferência

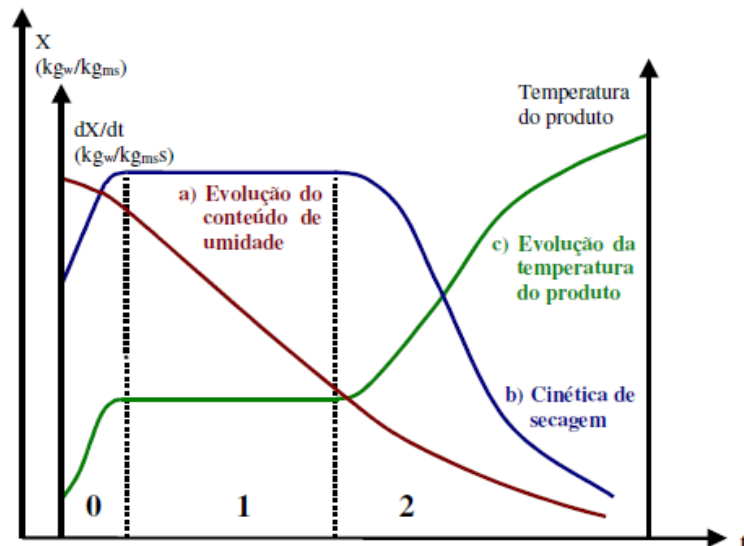
de calor adotados em função da sensibilidade dos compostos químicos, de forma a se evitar a perda ou a degradação desses compostos (FIORENTIN *et al.*, 2010).

Segundo Fiorentin *et al.* (2012), adsorventes oriundos de resíduos agrícolas que possuam elevado teor de umidade requerem a remoção parcial ou total da umidade presente em seus poros, nesse sentido, a passagem de ar forçado pela amostra, denominado se secagem convectiva forçada, pode acelerar o processo de secagem assegurando a qualidade e a estabilidade do produto e diminuindo a atividade biológica e as mudanças químicas e físicas que possam ocorrer durante o processo de armazenamento do material.

### 3.2.1. Curvas de secagem e da taxa de secagem

As curvas de secagem analisam a retirada de umidade do produto com relação ao tempo, podendo assim caracterizar a operação. Na Figura 1, são apresentadas as curvas de umidade do produto ( $X$ ), de sua temperatura ( $T$ ) e da velocidade de secagem ( $dX/dt$ ), também chamada de taxa de secagem, ao longo do tempo, para um experimento utilizando ar de propriedades constantes.

Figura 1: Exemplo de curva de secagem



Fonte: Park *et al.*, 2007

A curva (a) representa a diminuição do teor de água do produto durante a secagem, isto é, é a curva obtida pesando o produto durante a secagem numa determinada condição de secagem. A curva (b) representa a taxa de secagem do produto e a curva (c) representa a variação da temperatura do produto durante a secagem.

Segundo Brod *et al.* (1999), três fases distintas podem ser analisadas, o período inicial (0) onde o sólido e o meio secante atingem o equilíbrio das temperaturas, o período de taxa constante (1) onde a superfície do sólido está saturada de água e o período de taxa decrescente (2) onde a quantidade de água começa a ser deficiente na superfície, diminuindo assim a velocidade de secagem.

Para a obtenção destas curvas é necessário que as amostras sejam retiradas em intervalos de tempo pré-determinados a fim de se determinar o teor de umidade do material através da Equação 1, onde representa a quantidade de água por massa seca de material.

$$U_{base\ seca} = \frac{Massa\ inicial - Massa\ final}{Massa\ final} \quad (1)$$

As curvas de secagem variam com a espécie, variedade, condições ambientais, métodos de preparo pós-colheita, entre outros fatores, visto que as características dos produtos (composição, estrutura e dimensão) e as condições de secagem são muito diversas. Nesse sentido, diversos modelos matemáticos têm sido utilizados para descrever o processo de secagem de produtos agrícolas (BOTELHO *et al.*, 2018).

### 3.2.2. Modelagem da Cinética de Secagem

Os modelos matemáticos são ferramentas utilizadas para estimar o tempo necessário para redução da umidade do produto sob diferentes condições de secagem de forma a auxiliar nas tomadas de decisão e contribuir na melhoria da eficiência do processo (CARVALHO *et al.*, 2018). Esses modelos podem ser divididos em empíricos, semiempíricos, difusivos e baseados na termodinâmica dos processos irreversíveis.

Na Tabela 1 são apresentados alguns modelos matemáticos amplamente utilizados na secagem de produtos agrícolas.

Tabela 1: Modelos matemáticos mais utilizados na secagem de produtos agrícolas

Page (1949)	$Y = e^{(-k t^n)}$
Henderson e Pabis (1961)	$Y = a. e^{(-k t)}$
Newton O'Callaghan (1971)	$Y = e^{(-k t)}$
Logarítmico	$Y = a. e^{(-k t)} + c$
Midilli <i>et al.</i> (2002)	$Y = a. e^{(-k t^n)} + bt$

Fonte: adaptada de Souza *et al.*, 2019.

Em que o  $Y$  representa a quantidade de água por massa seca do material,  $t$  o tempo de secagem (s),  $k$  a constante de secagem e  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e  $n$  os coeficientes dos modelos.

### 3.3. ADSORÇÃO

Conforme Paz, Garnica e Curbelo (2018), a adsorção é um processo de separação físico-químico em que o componente em uma fase fluida é transferido para uma superfície sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados de adsorvatos, enquanto que a fase sólida que retém o adsorvato é chamada de adsorvente. A remoção das moléculas a partir da superfície é chamada de dessorção e o soluto adsorvido permanece na superfície ou nos poros do sólido (FOUST *et al.*, 2012). Além disso, a capacidade de remoção do soluto está relacionada com a área superficial disponível no material e com o tamanho da molécula do adsorvato.

De acordo com Paz, Garnica e Curbelo (2018) e Lee & Yang (1997), a interação entre o soluto e o adsorvente dá-se por meio de ligações físicas (fisissorção) ou químicas (quimissorção). Na adsorção física, o adsorvato liga-se à superfície do adsorvente por meio de uma interação que pode ser atribuída às forças de repulsão e dispersão de Van der Waals. Neste caso o equilíbrio é atingido rapidamente e o processo é sempre reversível e exotérmico e se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorvato sobre a superfície do adsorvente.

Já na quimissorção ocorre uma troca de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química e essencialmente uma nova ligação química, portanto, esse processo é bem mais forte que no caso da fisissorção. Nesse fenômeno ocorre a formação de uma única camada sobre a superfície sólida, irreversibilidade e liberação de energia da mesma ordem de grandeza dos calores de reação. A adsorção química é denominada dissociativa quando ocorre a ruptura de ligações entre os átomos da molécula adsorvida (LEE e YANG, 1997).

Na Quadro 3 estão descritas as diferenças entre o processo de fisissorção e quimissorção com relação a variação de temperatura, a entalpia de adsorção, a natureza de adsorção, ao nível de saturação e a cinética de adsorção.

Quadro 3: Diferenças entre a adsorção física e adsorção química

<b>ADSORÇÃO FÍSICA</b>	<b>ADSORÇÃO QUÍMICA</b>
Significante a baixas temperaturas	Ampla faixa de temperatura
Rápida, não ativada e reversível. Não há transferência de elétrons	Ativada, lenta e irreversível. Ocorre a transferência de elétrons, formando ligação entre o adsorvato e o adsorvente.
Não específica	Altamente específica
Baixo calor de adsorção	Alto calor de adsorção
Monocamada ou multicamada	Somente monocamada
Não dissociativa	Pode ocorrer dissociação de espécies adsorvadas

Fonte: Adaptado de Nascimento *et al.* (2014)

Em condições favoráveis ambos os processos podem ocorrer simultaneamente ou alternadamente, no entanto, enquanto a fisissorção é um processo exotérmico, pois é acompanhada por uma diminuição na energia livre de Gibbs e entropia do sistema, a quimissorção é um processo endotérmico, pois requer energia para ocorrer (ALBORNOZ *et al.*, 2018).

Antunes *et al.* (2018) destacaram que a adsorção tem sido considerada superior a outras técnicas tanto com relação a reutilização de águas quanto com relação a regeneração de adsorventes após utilização. No entanto, para que o processo de adsorção torne-se eficiente é necessário que se utilize um adsorvente com alta capacidade de adsorção e elevada eficiência de remoção do adsorvato.

### 3.3.1. Cinética da adsorção

A cinética de adsorção permite investigar a possibilidade de uso de um determinado adsorvente em um processo de separação a partir da obtenção da velocidade do processo, da variação da concentração do adsorvato e do tempo de equilíbrio (HO e MACKAY, 1999). Para a realização dessa análise alguns modelos cinéticos podem ser utilizados, como os de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Elovich (NAEEM *et al.*, 2018).

#### 3.3.1.1. Pseudoprimeira ordem

O modelo de pseudoprimeira ordem proposto por Lagergren em 1898 tem por objetivo descrever a cinética de adsorção em sistemas de interface líquido-sólido e considera que a taxa de variação da captação do soluto com relação ao tempo é proporcional a diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida em qualquer tempo (LACERDA



*et al.*, 2018). A representação da equação de pseudoprimeira ordem é expressa pela Equação 2 (LAGERGREN, 1898):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

Em que:

- $q_t$  representa a quantidade de corante adsorvido por grama de adsorvente em um tempo  $t$  (min) ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ );
- $q_e$  quantidade de corante adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ );
- $K_1$  a constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ );
- $t$  o tempo (min).

### 3.3.1.2. Pseudosegunda ordem

A cinética de pseudosegunda ordem inicialmente proposto por Blanchard em 1984 e difundido por Ho e McKay (1999) considera que a taxa de variação da captação do soluto com relação ao tempo é proporcional ao quadrado da diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida em qualquer tempo. A etapa limitante da adsorção para este modelo é a quimissorção.

A Equação 3 consiste na representação da equação de pseudosegunda ordem, na qual  $k_2$  é a constante da taxa de adsorção de pseudosegunda ordem ( $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$ ) (HO e MCKAY, 1999):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Em que:

- $q_t$  representa a quantidade de corante adsorvido por grama de adsorvente em um tempo  $t$  (min) ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ );
- $q_e$  quantidade de corante adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ );
- $K_2$  a constante da taxa de adsorção de pseudosegunda ordem ( $\text{min}^{-1}$ );
- $t$  o tempo (min).

Segundo Gupta e Jeyasselan (2016), a constante  $k_2$  depende das considerações assumidas como a concentração inicial do corante em solução, o pH, a temperatura e a velocidade de agitação do sistema. Desta forma, quanto mais concentrado estiver o meio, maior será o tempo para que o equilíbrio seja estabelecido, e conseqüentemente, menor será o valor dessa constante.

### 3.3.1.3. Equação de Elovich

De acordo com Coenen *et al.* (2019), a Equação de Elovich, representada pela Equação 4, tem sido aplicada satisfatoriamente em alguns modelos de quimiossorção, além disso a equação cinética é adequada para sistemas cujas superfícies de adsorção são heterogêneas.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \cdot \beta \cdot t) \quad (4)$$

Em que:

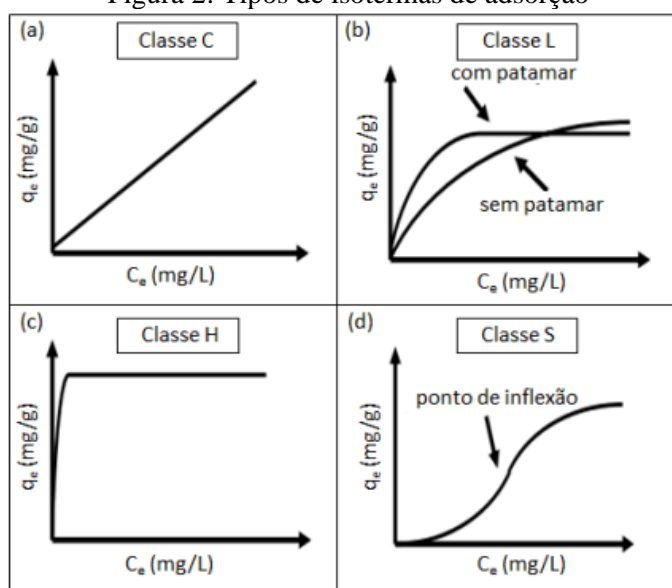
$\alpha$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) é a taxa de adsorção inicial e  $\beta$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) representa a constante de dessorção.

### 3.3.2. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção expressam a relação entre a quantidade de adsorvato (mg) removido da fase sólida por unidade de massa do adsorvente (g) em uma temperatura constante. Além disso, auxiliam a descrição do mecanismo de adsorção entre os vários tipos de poluentes e os materiais adsorventes permitindo a determinação dos parâmetros relacionados ao equilíbrio do processo, como a constante de adsorção (k) e a quantidade máxima de adsorvato retido na superfície do material ( $q_{\text{max}}$ ) (RAMOS *et al.*, 2015).

As isotermas podem ser classificadas em quatro classes principais em função da inclinação inicial onde são nomeadas de acordo com as categorias apresentadas na Figura 2, na qual  $q_e$  representa a quantidade de soluto retido no adsorvente no tempo de equilíbrio e  $C_e$  é a concentração de equilíbrio.

Figura 2: Tipos de isotermas de adsorção



Fonte: Adaptado de Nascimento *et al.* (2014)

De acordo com Giles *et al.* (1974) a isoterma do tipo C (partição constante), Figura 3a, é constituída por uma reta que se inicia na origem e sugere uma afinidade relativa constante das moléculas do adsorvato com o adsorvente. A isoterma do tipo L (Langmuir), Figura 3b, apresenta uma inclinação não linear e côncava em relação a abscissa, ocorrendo uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção com o aumento da concentração da solução. Por outro lado, a isoterma do tipo H (alta afinidade), Figura 3c, descreve um caso especial de isoterma classe L, esta classe de isoterma consiste em uma elevada adsorção inicial, sendo o equilíbrio atingido logo em seguida. Já na isoterma do tipo S (Sigmoidal), Figura 3d, a adsorção no início é baixa e aumenta com a quantidade de moléculas adsorvidas. Neste tipo de isoterma a afinidade entre adsorvente e adsorvato é baixa.

A análise dos modelos das isotermas de adsorção torna-se importante, pois permite quantificar a capacidade de adsorção do adsorvente e prediz os principais mecanismos relacionados ao processo de adsorção. Além disso, seus parâmetros são fundamentais para a análise e dimensionamento dos sistemas de adsorção (NAG *et al.*, 2017).

Muitos modelos matemáticos de ajustes de isotermas já foram propostos, sendo os mais conhecidos e utilizados os de Langmuir, Freundlich e Sips (PARK *et al.*, 2007). Neste trabalho foram testados os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips.

### 3.3.2.1. Modelo de Langmuir

A isoterma proposta por Langmuir em 1918 baseia-se nas suposições de que os adsorvatos são quimicamente adsorvidos em um número fixo de sítios bem definidos e cada sítio só pode reter uma única espécie adsorvente que não interagem entre si. Para que o modelo seja válido as condições a seguir devem ser atendidas (ATKINS e JONES, 2006):

- i) Os sítios disponíveis para a adsorção devem ser equivalentes em termos energéticos e com superfície uniforme, e a capacidade de adsorção de uma molécula em um determinado sítio independe da ocupação dos sítios vizinhos;
- ii) A adsorção deve seguir o recobrimento de uma monocamada;
- iii) Presume-se que não haja interação entre as moléculas que são adsorvidas.

A Equação 5 está apresentado o modelo proposto por Langmuir:

$$q_e = \frac{Q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (5)$$

Onde,  $C_e$  é a concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ );  $K_L$  é a constante de afinidade de Langmuir ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ) e  $Q_{\text{max}}$  é a capacidade máxima de adsorção do material ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) assumindo uma monocamada do adsorvato sobre o adsorvente.

### 3.3.2.2. Modelo de Freundlich

O modelo proposto por Freundlich em 1906 descreve a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas e pode ser aplicado em sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada.

A Equação de Freundlich implica que a energia de adsorção decresce de forma logarítmica, à medida que a superfície vai se recobrando pelo soluto, em concordância com Equação 6.

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (6)$$

Na qual,  $n$  é o expoente adimensional de Freundlich e  $K_F$  é a constante de Freundlich relacionada com a capacidade de adsorção [ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}(\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$ ].

Para uma adsorção ser considerada favorável o valor de  $n$  deve ser entre 1 e 10. Quanto maior o valor de  $n$  mais forte a interação entre adsorvente e adsorvato, caso o valor de  $n$  seja igual a 1 indica que a adsorção é linear, ou seja, as energias são iguais para todos os sítios de adsorção (SILVA e SIMONI, 2019).

### 3.3.2.3. Modelo de Sips

O modelo proposto por Sips em 1948 combina as isotermas do tipo de Langmuir e Freundlich, resultando na Equação 7.

$$q_e = \frac{Q_{\text{max}} \cdot K_S \cdot C_e^{1/n}}{1 + K_S \cdot C_e^{1/n}} \quad (7)$$

Onde,  $K_S$  é a constante de Sips relacionada com a constante de afinidade.

Em baixas concentrações, o modelo de Sips apresenta características da isoterma de Freundlich, e em altas concentrações do adsorvato é exatamente a capacidade de adsorção de monocamada, sendo esta uma característica da isoterma de Langmuir (LACERDA *et al.*, 2018).

O estudo das isotermas possibilita a obtenção de informações importantes como a possibilidade e viabilidade de utilização de determinado adsorvente, bem como a estimativa da quantidade de adsorvato que pode ser retido pelo adsorvente.

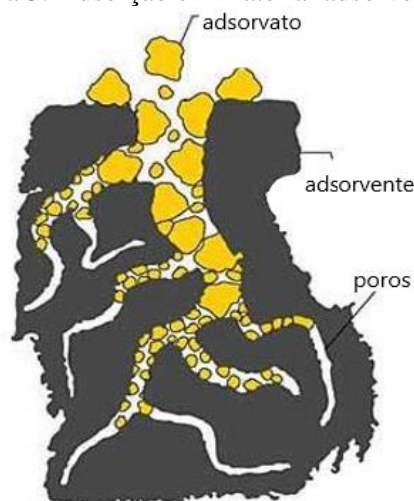
### 3.3.3. Bagaço de cana-de-açúcar como material adsorvente

Adsorventes são sólidos com elevada porosidade, onde a maior parte de sua área superficial está localizada em seu interior. Esses sólidos devem possuir características de pequena queda de pressão e boa resistência mecânica para suportar o manuseio.

Uma característica importante para materiais adsorventes é o Ponto de Carga Zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) que refere-se ao valor de pH no qual a superfície de partículas sólidas tem carga nula, sendo esta informação importante para o estudo de fenômenos de superfície, como a adsorção, pois fornece noções úteis sobre o comportamento das cargas na superfície do adsorvente em função do pH do meio permitindo avaliar o porquê da adsorção ocorrer de maneira mais eficiente em determinados pH (GUIZA, 2017).

O carvão ativado tem sido amplamente utilizado na remoção de uma série de substâncias poluidoras de fluidos, no entanto, devido ao seu custo elevado pode tornar o processo de adsorção inviável economicamente com isso, tem-se buscado novos materiais de baixo custo, que possam substituir o carvão ativado (SAROJ *et al.*, 2015). A Figura 3 ilustra a operação de adsorção em um material adsorvente.

Figura 3: Adsorção em material adsorvente



Fonte: Adaptado de Smart Carbon, 2018

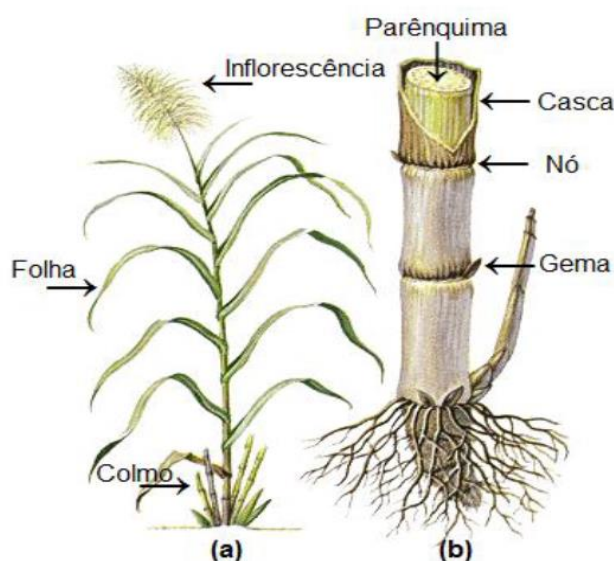
De acordo com Araújo *et al.* (2018), o carvão ativado é um material rico em carbono que pode ser substituído por materiais provenientes de resíduos agroindustriais, por serem

provenientes de fontes renováveis com alto teor de carbono e baixo teor de compostos inorgânicos. Esses resíduos além de apresentarem em sua composição um elevado teor de matérias voláteis, característica que permite a obtenção, e um adsorvente com uma estrutura altamente porosa, são matérias primas de baixo custo e renováveis.

Adsorventes alternativos têm sido identificados como atuantes na remoção de corantes de efluentes têxteis devido à sua capacidade de adsorver poluentes, como a casca do abacaxi (ANTUNES *et al.*, 2018), o mesocarpo do coco verde (OLIVEIRA, COELHO e MELO, 2018), a casca da laranja (NASCIMENTO *et al.*, 2019) e a casca do limão Taiti (COSTA e MELO, 2018). Esses resíduos apresentam morfologia porosa, elevado teor de matéria orgânica, grande quantidade de celulose, hemicelulose e lignina, que são biopolímeros ricos em grupos funcionais, como por exemplo, carboxila, hidroxila, carbonila dentre outros, responsáveis pela adsorção, que podem ser facilmente aplicados para remoção de corantes (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A cana-de-açúcar, originária da Indonésia e Nova Guiné, é uma gramínea pertencente à família das Poáceas do gênero *Saccharum*. Compõe-se essencialmente de duas partes: uma subterrânea constituída pelos rizomas e pelas raízes e, outra, aérea, pelo colmo, folhas e flores, como mostra a Figura 4a. O colmo é constituído pelos gomos, nós e pelas gemas, como mostra a Figura 4b, e seu tecido fundamental é chamado de parênquima que é onde se encontram as células com a principal função de armazenar o líquido açucarado da planta (MENDES *et al.*, 2015).

Figura 4: Representação esquemática da planta de cana-de-açúcar: (a) constituição morfológica da cana-de-açúcar e (b) localização do parênquima no colmo



Fonte: adaptado de Oliveira *et al.*, 2017

Segundo a União da Indústria de Cana-de-Açúcar (UNICA, 2019), uma tonelada de cana-de-açúcar produz em média 280 kg de bagaço. No processamento da cana-de-açúcar, após a moagem, há a geração do bagaço onde parte é queimado para a geração de energia para a própria usina. No entanto, devido a sua composição (50% celulose, 27% hemicelulose e 23% lignina) o bagaço da cana-de-açúcar tem-se apresentado como um ótimo adsorvente de corante têxteis (MENDES *et al.*, 2015).

Portanto, a escolha do bagaço de cana-de-açúcar, neste trabalho, se justifica pelo fato desta biomassa possuir características favoráveis que podem contribuir para este ser um bom adsorvente na remoção de corantes têxteis em efluentes. Assim, a utilização deste material pode ser uma excelente alternativa, como forma de reaproveitamento de resíduos agrícolas gerados.

#### 4. ESTADO DA ARTE

Diversas pesquisas vêm sendo realizadas a fim de se obter resíduos agroindustriais para serem aplicados ao processo de adsorção no tratamento de efluentes.

Honório *et al.* (2014) avaliaram a capacidade de adsorção da casca de soja *in natura* na remoção do corante reativo azul BF-5G. A biomassa foi moída manualmente e peneirada, obtendo uma granulometria média de 0,725mm. Para o estudo da cinética de adsorção, 50mL da solução de corante com pH 2 e concentração de 400mg.L<sup>-1</sup> permaneceu em contato com 0,3g da biomassa pelo período de 24h variando a velocidade de agitação em 0, 50, 100, 140 e 180 rpm onde sob rotação de 100 rpm o processo de adsorção apresentou melhores resultados para remoção do corante, aproximadamente 57,47 mg.g<sup>-1</sup>. Para as isotermas de adsorção, variou-se as concentrações iniciais entre 25 e 1000 mg.L<sup>-1</sup>, em pH 2 e temperaturas de 20, 30, 40 e 50°C a 100 rpm e os dados obtidos se ajustaram melhor a isoterma de Langmuir, apresentando uma capacidade máxima de adsorção de 72,42 mg.g<sup>-1</sup>.

O estudo realizado por Bazzo (2015) utilizou o caroço de abacate triturado e aquecido em água deionizada a 80°C durante 4 horas para remoção do corante violeta cristal. Inicialmente, foram simulados dois efluentes, A e B, com concentrações de 10 e 20mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente. Para os experimentos de adsorção foram pesados de 10 a 300 mg da biomassa em tubos de 50mL contendo 25mL da solução de corante violeta cristal. Os tubos foram deixados sob agitação reciprocamente em intervalos de tempo entre 3 e 360 minutos e diferentes temperaturas. O pH da solução variou de 2 a 10. Verificou-se que a maior quantidade de corante removida foi obtida para pelo menos 100mg do adsorvente. Para realizar o estudo cinético de adsorção variou-se o tempo de contato de adsorção e manteve-se o pH 7, a dosagem de 100 mg e concentrações iniciais de corante de 50 e 100 mg.L<sup>-1</sup>. A cinética de adsorção do corante foi melhor descrita pelo modelo de ordem geral e o modelo de Liu foi o que melhor explicou a biossorção do corante pelo adsorvente em questão, apresentando uma capacidade de adsorção de 95,98 mg.g<sup>-1</sup> a 328 K. O pó do caroço de abacate removeu 92,9% e 84,4% do corante nos efluentes simulados A e B, respectivamente.

Albornoz *et al.* (2018), mostraram em seu trabalho capacidades máximas teóricas de adsorção do bagaço de maçã de 51,03 mg.g<sup>-1</sup> e 23,28 mg.g<sup>-1</sup> para os corantes *Reactive Blue* 203 e *Reactive Red* 195, respectivamente, determinadas por meio de isotermas. A partir do planejamento experimental verificou-se que os parâmetros que teve influência significativa no processo de adsorção dos corantes foram pH, granulometria, temperatura e a interação pH x granulometria, com as melhores condições em um pH 2 e um tamanho de partícula de 0,125mm.



Os ensaios cinéticos foram realizados com 600mL do corante e 6g do adsorvente; foram preparadas soluções padrões com concentrações iniciais de 20, 40 e 80mg.L<sup>-1</sup> onde em intervalos de tempo pré-determinados eram retiradas 5mL da amostra a fim de se analisar a concentração da solução corante remanescente. Para a obtenção das isotermas de adsorção dos corantes foram utilizadas concentrações iniciais entre 40 e 500mg.L<sup>-1</sup>, com volume de 50mL e massas constantes de adsorvente (200mg) a 150 rpm. O modelo cinético que obteve o melhor ajuste aos dados experimentais da adsorção dos dois corantes foi o modelo de pseudossegunda ordem e o bagaço de maçã apresentou uma eficiência de remoção dos corantes entre 94,2% e 95,1%.

Lacerda *et al.* (2018), realizaram pesquisa utilizando o mesocarpo do coco verde *in natura* e modificado para remoção do corante reativo Azul Cassafix – CA 2G. O material foi seco à 60 e 80 °C, triturado e parte foi colocado em contato com uma solução de Albumina durante 24h, a umidade de equilíbrio foi atingida mais rapidamente à 80°C e o modelo de Midili demonstrou melhor eficiência na representação dos dados observados. O planejamento fatorial 2<sup>4</sup> analisou as variáveis massa, concentração, pH e tempo no processo de adsorção e apontou uma capacidade máxima de corante removido de 2,378 mg.g<sup>-1</sup>. Já o planejamento 2<sup>5</sup> teve como variáveis a massa, concentração, pH, tempo e lavagem com Albumina para analisar a influência da lavagem do adsorvente na adsorção onde observou-se que a lavagem do adsorvente com Albumina apresentou uma melhora baixa, porém significativa no processo. No estudo da cinética de adsorção, observou-se que o experimento que possuía um volume de 25mL da solução com corante, concentração de 100 mg.L<sup>-1</sup>, temperatura de 80 °C e 0,25g do mesocarpo do coco verde lavado obteve melhor eficácia na adsorção com uma capacidade máxima de corante removido de 3,41 mg.g<sup>-1</sup>, este resultado pode estar relacionado com as sucessivas lavagens, o tratamento com a albumina e a secagem na temperatura de 80°C. Já no estudo do equilíbrio a isoterma de Sips foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais apresentando uma capacidade máxima de adsorção de 1,62 mg.g<sup>-1</sup>.

Costa Junior *et al.* (2018) realizaram o estudo de investigação da capacidade de remoção do corante reativo azul 5G utilizando a casca de arroz e a casca da soja, ambos *in natura* e sem prévias lavagens. Para avaliar a eficiência no processo de adsorção foram realizados estudos cinéticos e de equilíbrio buscando obter modelos que descrevessem o comportamento desse método. Com relação a cinética de adsorção, a casca da soja apresentou uma eficiência de remoção de 80,97% no tempo de 120 min enquanto que a casca de arroz apresentou a melhor eficiência para o tempo de 5min, obtendo cerca de 18,5% de remoção e o modelo que melhor se ajustou aos dados foi o modelo de pseudossegunda ordem, indicando que o processo trata-se

de uma adsorção química. Tratando-se da isoterma de adsorção, o modelo de Langmuir apresentou melhor ajuste aos dados experimentais para ambos os materiais biossorbentes, indicando que a adsorção ocorreu em monocamadas. Portanto, as cascas de soja e de arroz são potenciais biossorbentes para remoção do corante azul 5G.

Silva *et al.* (2018) produziram e avaliaram a palha de azevém (*Lolium multiflorum Lam.*) para o tratamento de efluente com o corante têxtil azul de metileno, o material foi ativado quimicamente com NaOH na proporção 3:1. Para os ensaios da cinética de adsorção utilizou-se 0,5 g do carvão em 25 mL de solução na concentração de 150 mg/L e os dados experimentais foram ajustados aos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e difusão intrapartícula, verificou-se que os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem apresentaram bons ajustes aos dados experimentais, no entanto o modelo de pseudoprimeira ordem ajustou-se ligeiramente melhor aos dados experimentais. Para o ensaio de isotermas foram utilizadas diferentes concentrações de solução do azul de metileno (50, 100, 150, 200, 250, 300, 400 e 500 mg/L) onde foram pesados 0,5 g do carvão e colocadas em Erlenmeyers com 25 mL de solução, as amostras foram colocadas em mesa agitadora por 2 h a 150 rpm. Os dados das isotermas foram ajustadas aos modelos de Freundlich, Sips e Redlich-Peterson, sendo que os modelos de Sips e Redlich-Peterson apresentaram melhores ajustes aos dados, tendo o modelo de Sips demonstrado um  $q_{max}$  de 25,7 mg/g. As eficiências de remoção do corante variaram entre 99% e 80% para as concentrações testadas.

Nascimento *et al.* (2019), avaliaram o potencial da casca da laranja pera (*Citrus sinensis L. osbeck*), *in natura* e com ativação com ácido clorídrico - HCl 0,1 molar, como adsorvente natural para remoção do corante têxtil Tupy. O  $pH_{PCZ}$  para o material seco foi de 3,5 e para o material modificado com HCl foi 2,5. Aplicou-se o planejamento fatorial  $2^5$  completo com as variáveis massa, concentração, pH, tempo de contato e ativação ácida a fim de se avaliar as respostas quantidade adsorvida (qt) e redução na concentração de corante (R%), onde o qt máximo (19,05 mg.g<sup>-1</sup>) foi obtido para menor massa, maior concentração inicial, pH 4,0 e maior tempo de contato apresentando R% de 76,19%. Os ensaios cinéticos foram realizados em pH 4,0 e concentração de 200 mg.L<sup>-1</sup>, durante 60 minutos. As isotermas foram construídas variando a concentração de 25 a 200 mg.L<sup>-1</sup>, com pH 4,0. A isoterma de Sips obteve melhores valores de R<sup>2</sup> e Teste F para os dados obtidos com material sem ativação química enquanto que com material modificado, a isoterma de Freundlich descreveu de maneira mais satisfatória.

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Engenharia bioquímica (LEB), no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMac), pertencentes a UFCG e no Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais (LAPECA) pertencente ao Centro de Ciências e Tecnologia (CCT) da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

### 5.1. PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE (BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR)

O bagaço da cana-de-açúcar utilizado para estudo foi adquirido no comércio da cidade de Campina Grande – PB. A coleta do material foi realizada logo após a etapa de moagem da cana, como apresentado na Figura 5, de forma que não ocorresse a degradação microbológica das amostras do bagaço.

Figura 5: Cana-de-açúcar após etapa de moagem



Inicialmente, a biomassa foi cortada em pedaços uniformes de aproximadamente 1,0 cm de comprimento com o intuito de se ter um material homogêneo durante a secagem. Em seguida, a mesma foi lavada por três vezes em um recipiente contendo 4,0 L de água destilada para a retirada de possíveis impurezas, de acordo com a Figura 6, e reservada para secagem.

Figura 6: Biomassa durante processo de lavagem



### 5.1.1 Determinação da umidade inicial

Para análise da umidade inicial do produto foram pesados 10g da biomassa em balança analítica marca Marconi, modelo AL500C na qual foram submetidas à secagem em balança de infravermelho, tal processo foi realizado em triplicata.

### 5.1.2 Estudo da cinética de secagem do adsorvente

Para construção da curva de secagem foram utilizadas duas temperaturas distintas (60°C e 80°C) e uma massa inicial do bagaço da cana-de-açúcar *in natura* de aproximadamente 400g. Foi utilizado uma estufa da marca Marconi, modelo MA 035/3IN250, com circulação de ar forçada até que a biomassa atingisse peso constante. Durante as sete primeiras horas o material foi retirado da estufa em determinados intervalos de tempo, conforme Tabela 2, para realização de pesagem em balança analítica da marca Marconi, modelo AL500C com o objetivo de se determinar o teor de umidade em função do tempo, completas sete horas de experimento, atingiu-se massa constante.

Tabela 2: Intervalo de tempo utilizado para pesagem do material durante a secagem

<b>Tempo</b>	<b>Pesagem</b>
Primeira hora	5 em 5 minutos
Segunda hora	10 em 10 minutos
Terceira hora	15 em 15 minutos
Quarta à sétima hora	30 em 30 minutos

O procedimento foi realizado em triplicata para cada temperatura e em seguida o material foi moído em um moinho de facas modelo MA 048 Marconi Brasil, utilizando telas mesh 20 = 0,85mm e 32 = 0,5mm, em aço inox, com a finalidade de se obter um material com granulometria uniforme, como observado na Figura 7, e em seguida, armazenado em potes plásticos e depositados em um recipiente de isopor para controle da umidade.

Figura 7: Bagaço da cana-de-açúcar após o processo de secagem e moagem



Para ajustar os dados experimentais foram utilizados os modelos matemáticos de Midilli, Newton, Logarítmico e Page. A estimativa dos parâmetros dos modelos cinéticos foi obtida por regressão não linear com o auxílio do *software* STATISTICA.

### 5.1.3 Tratamento do bioadsorvente

A fim de se avaliar as possíveis mudanças no processo de adsorção realizaram-se dois tratamentos químicos no material adsorvente de forma que fosse possível comparar os materiais *in natura* e após os tratamentos químicos.

O primeiro tratamento deu-se com solução ácida, onde o material seco e triturado foi submetido ao tratamento em solução de ácido clorídrico ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) na proporção de 25 g de bagaço de cana-de-açúcar para 1000 mL de ácido, onde o mesmo permaneceu sob constante agitação mecânica, durante um período de 24 horas à temperatura ambiente. Após o período pré-estabelecido, o bagaço de cana-de-açúcar tratado com ácido foi lavado com água destilada até a total remoção dos íons de cloreto, sendo esta remoção monitorada por meio de nitrato de prata até que a solução não se apresentasse turva na presença deste.

O segundo tratamento do adsorvente foi realizado em solução de hidróxido de sódio ( $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ ) e seguiu-se a mesma metodologia utilizada no tratamento ácido, no entanto para monitorar a remoção do NaOH monitorou-se a água de lavagem com auxílio de pHmetro modelo TEC-3MP até que a mesma atingisse  $\text{pH } 7 \pm 0,5$ .

Por fim, ambos os materiais adsorventes passaram, novamente, pelo processo de secagem em estufa de recirculação de ar, durante 24 horas.

## 5.2 ADSORVATO

Para avaliar a capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente preparado foi simulado um efluente contaminado pelo corante têxtil da marca Tupy cor bordô n° 16.

A solução estoque foi preparada com concentração de  $1.000 \text{ mg.L}^{-1}$  para posterior utilização. A determinação da concentração do corante na amostra foi realizada por espectrofotometria de absorção molecular da marca BEL, modelo Spectrophotometer SP 2000 UV. Inicialmente, realizou-se uma varredura no espectrofotômetro a fim de se determinar o comprimento de onda no qual o composto a ser quantificado absorve a máxima radiação, sendo  $520 \text{ nm}$  o comprimento que apresentou maior absorção. Em seguida, uma curva de calibração para o corante foi construída utilizando concentrações do corante entre 0 e  $200 \text{ mg.L}^{-1}$ , variando em  $20 \text{ mg.L}^{-1}$ .

## 5.3 CARACTERIZAÇÃO DO BIOADSORVENTE

Com o intuito de avaliar as características da superfície do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e tratado utilizado no processo de adsorção foi realizado a análise do Ponto de Carga Zero (PCZ) e da Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).

### 5.3.1 Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ)

A determinação do Ponto de Carga Zero das amostras foi realizada segundo metodologia descrita por Freitas *et. al* (2015). Inicialmente, foi adicionado  $25 \text{ mL}$  da solução de cloreto de potássio (KCl)  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  em uma série de Erlenmeyers, em seguida o pH da solução de KCl foi ajustado entre 2 e 8 (variando de um em um), com ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) com concentração  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Após esse procedimento foi adicionado a cada Erlenmeyer  $0,25 \text{ g}$  do material adsorvente. Os Erlenmeyers foram agitados em mesa agitadora

modelo Orbital de Bancada da marca Novatecnica® pelo período de 24 horas a uma rotação de 120 rpm. Em seguida, a solução foi filtrada e o pH final foi aferido em um medidor de pH modelo TEC-3MP da marca Tecnal. Por fim, produziu-se gráficos de pH inicial versus pH final-pH inicial para o adsorvente *in natura* nas temperaturas de 60 e 80°C e para os adsorventes tratados com solução ácida e alcalina na temperatura de 60°C.

### 5.3.2 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Para determinar os grupos funcionais presentes no bagaço da cana-de-açúcar *in natura* e com tratamento químico, foi utilizada a técnica de espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier. As análises de FTIR foram realizadas no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMac) da Universidade Federal de Campina Grande com o auxílio de um espectrofotômetro modelo Vertex 70 da marca BRUKER, entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

## 5.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os ensaios de adsorção em batelada foram realizados a partir da obtenção do bioadsorvente obtidos através dos experimentos de secagem e trituração do bagaço da cana-de-açúcar *in natura*, com tratamento ácido e com tratamento alcalino.

### 5.4.1 Ensaios preliminares

Inicialmente, para determinar a influência da temperatura da secagem do bagaço de cana-de-açúcar *in natura*, da concentração do corante e do tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato realizou-se testes preliminares onde foi empregado um planejamento fatorial do tipo  $2^3$  fornecendo como resposta 8 ensaios. Os experimentos de adsorção foram realizados em frascos de Erlenmeyers de 125mL na proporção de 1:100, ou seja, 25mL da solução de corante e 0,25g do adsorvente, já as variáveis independentes utilizadas no presente trabalho são apresentadas da Tabela 3 com valores codificados e reais.

Tabela 3: Valores das variáveis independentes (temperatura, concentração e tempo)

<b>Pontos</b>	<b>(-1)</b>	<b>(1)</b>
<b>Temperatura de secagem (°C)</b>	60	80
<b>Concentração do corante (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	50	100
<b>Tempo de contato (min)</b>	30	60

O planejamento 2<sup>3</sup>, apresentado na Tabela 4, foi desenvolvido em triplicata, totalizando 24 experimentos de adsorção.

Tabela 4: Matriz do planejamento fatorial 2<sup>3</sup>

<b>Experimentos</b>	<b>Temperatura</b>	<b>Concentração</b>	<b>Tempo</b>
<b>1</b>	-1	-1	-1
<b>2</b>	1	-1	-1
<b>3</b>	-1	1	-1
<b>4</b>	1	1	-1
<b>5</b>	-1	-1	1
<b>6</b>	1	-1	1
<b>7</b>	-1	1	1
<b>8</b>	1	1	1

Os ensaios foram mantidos sob agitação de 120 rpm em temperatura ambiente. Após o tempo de contato estabelecido, as amostras foram filtradas com auxílio de peneiras e em seguida separadas por centrifugação com uma rotação de 2500rpm pelo período de 30min, as concentrações do corante nas soluções foram determinadas por espectrofotometria UV-VIS. A porcentagem de redução do corante e a quantidade de corante adsorvida por massa de adsorvente utilizada foram calculadas pela Equação 8 e Equação 9, respectivamente.

$$\%Red = \frac{C_o - C_t}{C_o} \cdot 100\% \quad (8)$$

$$q_t = \frac{V \cdot (C_o - C_t)}{m} \quad (9)$$

Em que, %red é a porcentagem de redução da concentração do corante (%);  $q_t$  é a quantidade de corante adsorvido pelo bagaço (mg.g<sup>-1</sup>);  $C_o$  é a concentração inicial do corante colocada em contato com o adsorvente (g.L<sup>-1</sup>);  $C_t$  é a concentração do corante em um instante



de tempo  $t$  ( $\text{g.L}^{-1}$ );  $m$  é a massa do adsorvente em base seca (g) e  $V$  é o volume da solução do corante (L).

A influência das variáveis independentes foi avaliada utilizando a análise estatística com o auxílio do *software* STATISTICA, disponibilizado pelo Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental (PPGCTA/UEPB).

#### 5.4.2 Planejamento Experimental Box-Behnken

O Box-Behnken é um planejamento rotacional, onde cada variável apresenta 3 níveis e os pontos experimentais estão distribuídos de forma equidistantes do ponto central, o número de experimentos ( $N$ ) é definido a partir de  $N = 2k.(k - 1) + C_0$ , em que  $C_0$  é o número de pontos centrais e  $k$  são as variáveis independentes. Estes experimentos possibilitam uma estimativa eficiente dos coeficientes de primeira e de segunda ordem.

Com a finalidade de otimizar o processo de adsorção do bioadsorvente foram realizados planejamentos experimentais do tipo Box-Behnken para o adsorvente *in natura* e para os adsorventes tratados tanto com solução ácida e quanto com solução alcalina.

Para tanto, foi utilizado o material seco na temperatura de  $60^\circ\text{C}$  e analisou-se as variáveis independentes: massa do adsorvente, tempo de contato, concentração do corante, rotação e pH. No estudo, os fatores foram codificados em nível mínimo (-1), ponto central (0) e máximo (+1), como apresentado na Tabela 5.

Tabela 5: Valores codificados e reais das variáveis operacionais do planejamento 2<sup>5</sup>

Fatores	Níveis		
	-1	0	1
Massa (g)	0,1	0,25	0,4
Tempo (min)	30	45	60
Concentração ( $\text{mL.g}^{-1}$ )	100	150	200
Rotação (rpm)	96	120	144
pH	3	5	7

A matriz do planejamento experimental, com os valores codificados das variáveis independentes, é apresentada a seguir na Tabela 6. Já a eficiência de adsorção dos adsorventes *in natura* e tratados foi avaliada através da quantidade de corante adsorvido por massa do adsorvente ( $qt$ ) e da redução da concentração de corante (%Rem), sendo estas as variáveis resposta dos experimentos.

Tabela 6: Matriz do modelo Box-Behnken para cinco fatores codificados

Experimento	Massa	Tempo	Concentração	Rotação	pH
1	-1	-1	0	0	0
2	1	-1	0	0	0
3	-1	1	0	0	0
4	1	1	0	0	0
5	0	0	-1	-1	0
6	0	0	1	-1	0
7	0	0	-1	1	0
8	0	0	1	1	0
9	0	-1	0	0	-1
10	0	1	0	0	-1
11	0	-1	0	0	1
12	0	1	0	0	1
13	-1	0	-1	0	0
14	1	0	-1	0	0
15	-1	0	1	0	0
16	1	0	1	0	0
17	0	0	0	-1	-1
18	0	0	0	1	-1
19	0	0	0	-1	1
20	0	0	0	1	1
21	0	0	0	0	0
22	0	0	0	0	0
23	0	0	0	0	0
24	0	-1	-1	0	0
25	0	1	-1	0	0
26	0	-1	1	0	0
27	0	1	1	0	0
28	-1	0	0	-1	0
29	1	0	0	-1	0
30	-1	0	0	1	0
31	1	0	0	1	0
32	0	0	-1	0	-1
33	0	0	1	0	-1
34	0	0	-1	0	1
35	0	0	1	0	1
36	-1	0	0	0	-1
37	1	0	0	0	-1
38	-1	0	0	0	1
39	1	0	0	0	1
40	0	-1	0	-1	0
41	0	1	0	-1	0
42	0	-1	0	1	0
43	0	1	0	1	0
44	0	0	0	0	0
45	0	0	0	0	0
46	0	0	0	0	0

### 5.4.3 Cinética de adsorção

Para o estudo cinético dos adsorventes *in natura*, com tratamento ácido e com tratamento alcalino foram utilizadas as condições obtidas no experimento 13 do apêndice A,

que forneceu o melhor valor para a quantidade de corante adsorvido do material *in natura* de forma que fosse possível comparar os resultados cinéticos. Portanto, para a avaliação desse estudo foram utilizados 0,1g de massa do adsorvente, 25mL da solução de corante com concentração de  $150\text{mg.L}^{-1}$ , pH 3 e sob agitação na mesa agitadora de 120rpm.

Os ensaios foram realizados em 12 Erlenmeyers e as amostras permaneceram sob agitação pelo período de 60 minutos. As amostras líquidas foram retiradas da mesa agitadora em intervalos de 5 minutos e separadas da fase sólida por filtração. O material sobrenadante foi centrifugado sob uma velocidade de rotação de 2500rpm durante 30 minutos, de forma que ocorresse a separação dos sólidos em suspensão. Por fim, foi realizada a concentração remanescente de cada amostra por meio de leitura de absorbância em espectrofotômetro. A quantidade de material adsorvido pelo bagaço foi calculada utilizando a Equação 9.

Para representar a cinética de adsorção dos ensaios experimentais, os dados experimentais foram ajustados aos modelos matemáticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e de Elovich. Os parâmetros dos modelos foram estimados com auxílio do software STATISTICA.

#### **5.4.4 Isotermas de adsorção**

Assim como na cinética, o estudo do equilíbrio foi realizado utilizando a melhor resposta obtida no planejamento experimental para o material *in natura*. Os ensaios experimentais foram realizados em Erlenmeyers utilizando 0,10g do material adsorvente, 25mL da solução corante, com pH ajustado em 3 e com a concentração do corante variando de 25 a  $200\text{mg.L}^{-1}$ , em intervalos de  $25\text{mg.L}^{-1}$ . Os Erlenmeyers foram colocados em agitação com rotação constante de 120rpm por 150minutos. O tempo de equilíbrio de 150 min foi determinado a partir do modelo que melhor ajustou os dados da cinética de adsorção.

Ao final dos ensaios experimentais, o material foi separado por filtração e o sobrenadante foi centrifugado sob velocidade de rotação de 2500rpm por 30minutos, de forma que ocorresse a separação dos sólidos em suspensão. Por fim, foi realizada a determinação da concentração de equilíbrio de cada amostra por meio de leitura de absorbância em espectrofotômetro. A quantidade de corante adsorvido por massa de adsorvente foi expressa pela Equação 9 e os dados experimentais foram ajustados aos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Sips.

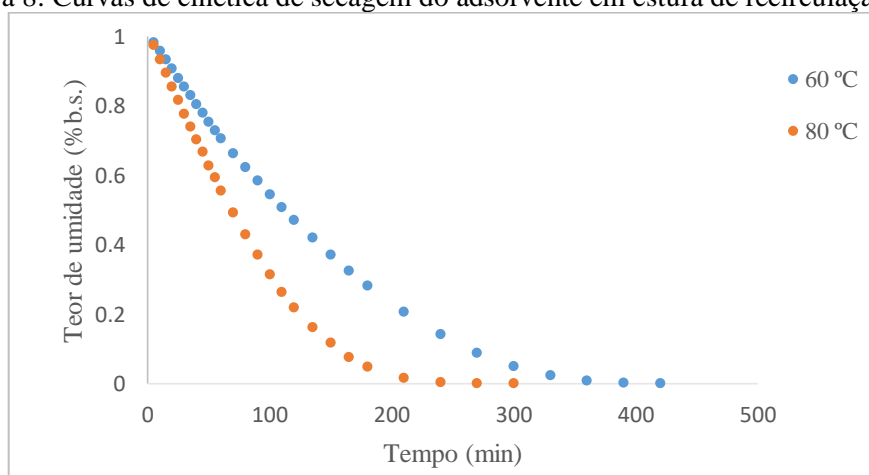
## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos da cinética de secagem para analisar o efeito da umidade final do bagaço de cana-de-açúcar, da caracterização do material bioadsorvente e da influência das diferentes condições operacionais sobre o processo de adsorção através do planejamento experimental fatorial e Box-Benhken, além do estudo cinético e de equilíbrio realizado a partir das melhores condições obtidas no planejamento experimental para o material *in natura*.

### 6.1. CINÉTICA DE SECAGEM DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Na Figura 8 são apresentados os teores de umidade adimensional em função do tempo dos experimentos de bagaço de cana-de-açúcar em estufa com recirculação de ar nas temperaturas de 60 e 80 °C, onde foram utilizadas as medidas de umidade em base seca obtidas para as amostras retiradas em diferentes intervalos de tempo.

Figura 8: Curvas de cinética de secagem do adsorvente em estufa de recirculação de ar



Observa-se que o aumento da temperatura de secagem do bagaço-de-açúcar influencia na secagem do material, acelerando o processo. Além disso, a umidade de equilíbrio também é afetada pela temperatura de secagem, apresentando menores valores para temperaturas mais elevadas.

Graebin *et al.* (2014) estudou a secagem do bagaço de cana-de-açúcar em estufa com circulação forçada de ar nas temperaturas de 60, 70, 80, 90 e 100°C e verificou que o aumento no parâmetro temperatura promove uma diminuição no tempo de secagem.

A umidade em inicial do bagaço de cana-de-açúcar foi obtida em balança de infravermelho e concluiu-se que a água contida na matéria-prima lavada representa cerca de 90,97% de sua massa total.

### 6.1.1. Avaliação dos modelos de secagem

Os dados experimentais da cinética de secagem a 60 e 80 °C foram ajustados aos modelos empíricos de Midilli, Newton, Logarítmico e Page, como pode ser observado nas Figuras 9 e 10, respectivamente.

Figura 9: Modelos de Midilli, Newton, Logarítmico e Page ajustado aos dados de secagem do bagaço da cana-de-açúcar na temperatura de 60 °C

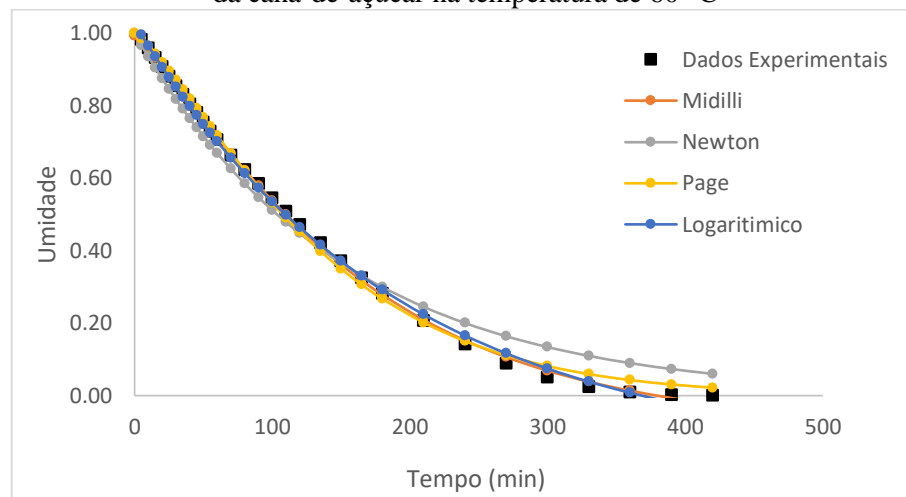
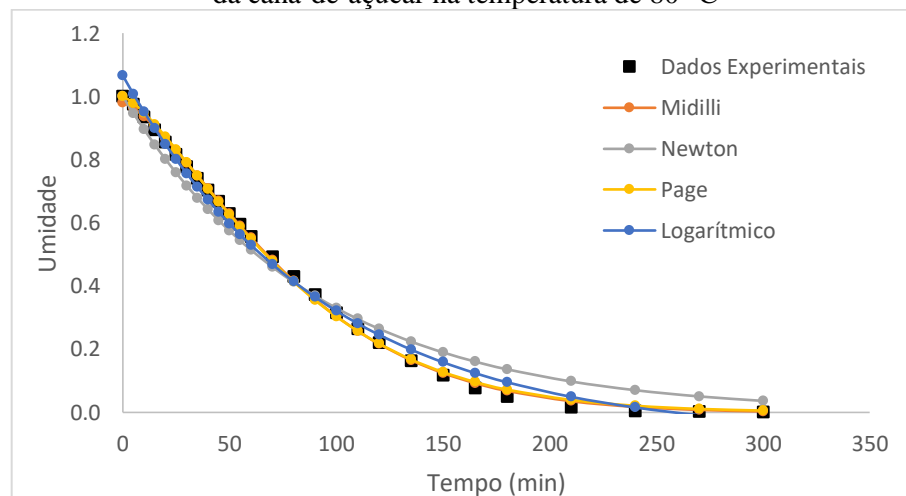


Figura 10: Modelos de Midilli, Newton, Logarítmico e Page ajustado aos dados de secagem do bagaço da cana-de-açúcar na temperatura de 80 °C



Os dados cinéticos experimentais de secagem do bagaço foram ajustados aos modelos matemáticos de Midilli, Newton, Page e Logarítmico onde observou-se que para todas as temperaturas o modelo de Page obteve o melhor ajuste. Goyalde *et al.* (2009) realizou a secagem da cana-de-açúcar nas temperaturas de 50 e 60°C e ajustou os dados experimentais aos modelos de Midilli, Henderson e Pabis, Logarítmico e Page, onde o modelo de Midilli foi o que melhor se ajustou aos dados de secagem da cana-de-açúcar picada.

Na Tabela 7 encontram-se os parâmetros obtidos a partir dos resultados experimentais ajustados para cada um dos modelos utilizados.

Tabela 7: Comparação dos parâmetros dos modelos de secagem do bagaço da cana-de-açúcar com os dados da média obtida nos experimentos realizados a 60 e 80°C

Temperatura	Modelo	a (adm)	k (min <sup>-1</sup> )	n (adm)	b (min <sup>-1</sup> )	c (adm)
60°C	Midilli	0,9922	0,0023	1,19	-1,467x10 <sup>-4</sup>	-
	Page	-	0,0019	1,2553	-	-
	Newton	-	0,0067	-	-	-
	Logarítmico	1,1971	0,0052	-	-	-0,1708
80°C	Midilli	0,9850	0,0021	1,3600	-7,279x10 <sup>-5</sup>	-
	Page	-	0,0024	1,3477	-	-
	Newton	-	0,0110	-	-	-
	Logarítmico	1,1755	0,0096	-	-	-0,1205

A análise de variância dos modelos a partir do ajuste das equações matemáticas por regressão não linear aos dados de cinética de secagem do bagaço de cana-de-açúcar e o coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) com nível significância de 5% podem ser observadas nas Tabelas 8 e 9.

Tabela 8: ANOVA e coeficiente de determinação dos modelos de Midilli, Page, Newton e Logarítmico para a secagem do bagaço da cana-de-açúcar em estufa de recirculação de ar à 60°C

	FONTE	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	Teste F	R <sup>2</sup>
Midilli	Regressão	12,1429	4	3,0357	4395,95	0,9980
	Residual	0,0071	28	0,0002	-	
	Total	12,1500	32	-	-	
Page	Regressão	12,14052	2	6,070262	5764,75	0,9974
	Residual	0,00954	30	0,000318	-	
	Total	12,15007	32	-	-	
Newton	Regressão	12,0885	1	12,0885	1460,30	0,9833
	Residual	0,0615	31	0,0019	-	
	Total	12,1500	32	-	-	
Logarítmico	Regressão	12,1297	3	4,0432	1965,46	0,9945
	Residual	0,0203	29	0,0007	-	
	Total	12,1500	32	-	-	

Tabela 9: ANOVA e coeficiente de determinação dos modelos de Midilli, Page, Newton e Logarítmico para a secagem do bagaço da cana-de-açúcar em estufa de recirculação de ar à 80°C

	FONTE	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	Teste F	R <sup>2</sup>
<b>Midilli</b>	Regressão	8,9966	4	2,2491	6128,38	0,9990
	Residual	0,0031	24	0,0001	-	
	Total	8,9997	28	-	-	
<b>Page</b>	Regressão	8,9955	2	4,4977	8125,32	0,9986
	Residual	0,0042	26	0,0001	-	
	Total	8,9997	28	-	-	
<b>Newton</b>	Regressão	8,9239	1	8,9239	754,54	0,9768
	Residual	0,0758	27	0,0028	-	
	Total	8,9997	28	-	-	
<b>Logarítmico</b>	Regressão	8,9711	3	2,9903	872,72	0,9912
	Residual	0,0286	25	0,0011	-	
	Total	8,9997	28	-	-	

Todos os modelos analisados apresentaram uma boa concordância com os dados experimentais, no entanto, os modelos Page e Midilli apresentaram melhores resultados segundo critérios estatísticos R<sup>2</sup> tanto para a temperatura de 60 °C quanto para a de 80 °C. No entanto, o coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) não constitui sozinho um bom critério para seleção de modelos não lineares portanto, de acordo com o teste F, o modelo de Page foi o que melhor se ajustou aos dados de secagem do bagaço de cana-de-açúcar.

Segundo Neto *et al.* (2001), um modelo pode ser considerado estatisticamente significativo se  $F_{cal} > F_{tab}$  e preditivo se essa relação for superior a 10. Observa-se que a razão entre  $F_{cal}$  e o  $F_{tab}$  foi superior a 10 confirmando que para um nível de confiabilidade de 95% os modelos utilizados são estatisticamente significativos e preditivos para representar a secagem do bagaço da cana-de-açúcar em estufa de recirculação de ar e a porcentagem de variação explicada pelos modelos (R<sup>2</sup>) é considerada muito satisfatória, acima de 99,7%, para ambas as temperaturas.

## 6.2. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE

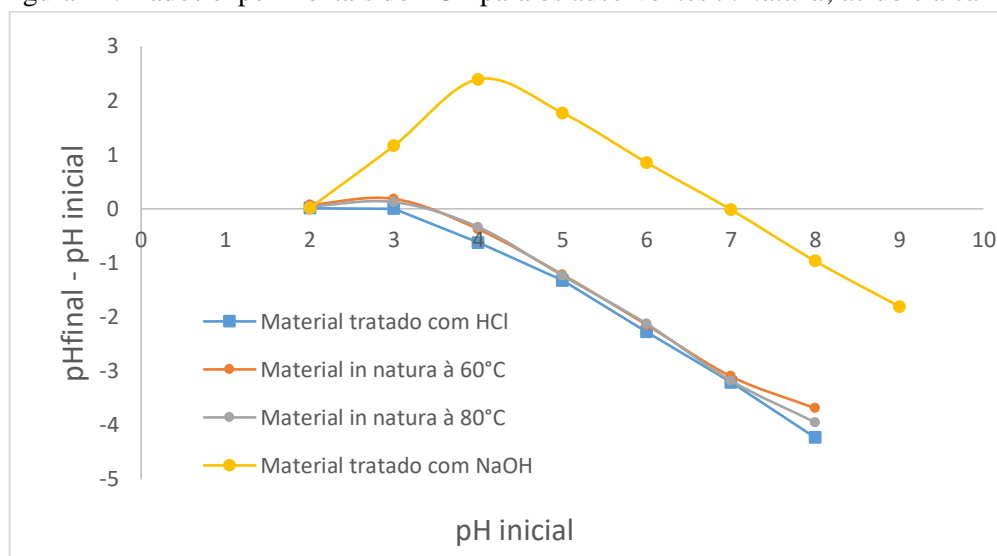
Várias técnicas são utilizadas para a caracterização do material adsorvente, no presente trabalho verificou-se o Ponto de Carga Zero – PCZ e a Espectroscopia no Infravermelho – FTIR para o adsorvente *in natura*, tratado com solução ácida e com solução alcalina.

### 6.2.1. Ponto de Carga Zero (PCZ)

O cálculo do PCZ foi realizado utilizando os valores de  $pH_{inicial}$  e  $pH_{final}$ , onde foram produzidos os gráficos de  $pH_{inicial}$  em função de  $pH_{final} - pH_{inicial}$  para cada amostra.

O valor obtido para o  $pH_{PCZ}$  do adsorvente bagaço de cana-de-açúcar *in natura* a 60 °C e 80 °C foram respectivamente, 3,40 e 3,35, não apresentando diferença significativa para a temperatura de secagem. Já para o material ativado com ácido clorídrico (HCl) o  $pH_{PCZ}$  do material adsorvente foi 2,69, enquanto que o  $pH_{PCZ}$  para o bagaço ativado com hidróxido de sódio (NaOH) foi 6,83, como representado na Figura 11.

Figura 11: Dados experimentais do PCZ para os adsorventes *in natura*, ácido e alcalino



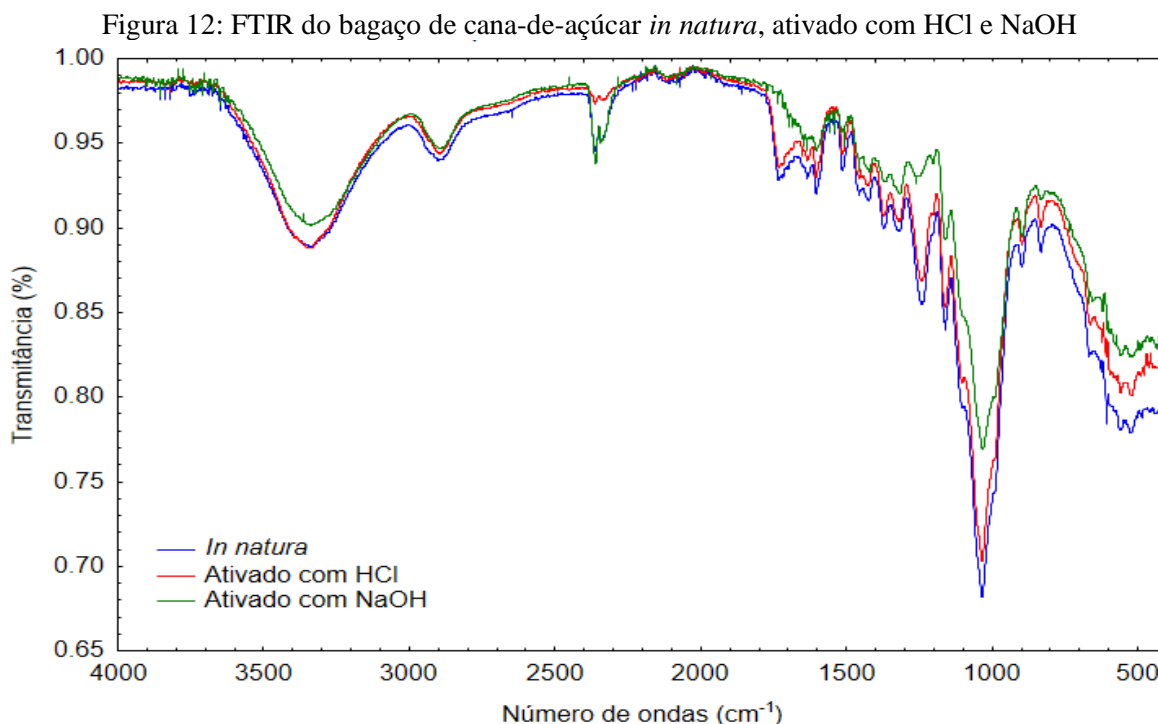
Com base em estudos realizados por Nascimento *et al.* (2019) e de acordo com os dados fornecidos pelo fabricante através do FISPQ, conclui-se que o corante em estudo é classificado como aniônico onde a adsorção é favorecida em  $pH < pH_{PCZ}$ . Assim, quando o bagaço de cana-de-açúcar entra em contato com soluções líquidas que possuam pH abaixo do  $pH_{PCZ}$  a superfície é carregada positivamente e uma quantidade considerável de ânions é adsorvido para balancear as cargas positivas, ou seja, a superfície do material favorece a adsorção de corantes com características aniônicas. Já em soluções com pH acima do  $pH_{PCZ}$  a superfície é carregada negativamente e o adsorvente adsorve, preferencialmente, corantes catiônicos. Silva e Oliveira (2012) avaliaram o  $pH_{PCZ}$  do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e obtiveram um  $pH_{PCZ}$  de 4,04, após a secagem do adsorvente a 80 °C, enquanto Oliveira *et al.* (2017) obteve um  $pH_{PCZ}$  igual a 4,6 para o mesmo material.



## 6.2.2. Espectroscopia no Infravermelho – FTIR

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) permite a identificação de grupamentos funcionais orgânicos que podem atuar como sítios de adsorção. Esta é uma técnica utilizada em laboratório em que cada grupo funcional absorve um comprimento de onda específico de radiação na região infravermelha, permitindo a identificação dos grupos funcionais que compõem os materiais avaliados (VIAPINA *et al.*, 2014).

Na Figura 12 está apresentado a espectroscopia do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e ativado com HCl e com NaOH, onde observa-se um grande número de picos indicando a presença de diferentes tipos de grupos funcionais nos materiais. Além disso, é possível observar que com relação aos grupos funcionais do material *in natura* e ativado não há muita diferença nas bandas do material no entanto, a intensidade dos picos entre os materiais difere, fato este também observado nos estudos de Oliveira *et al.* (2018) e Nascimento *et al.* (2019).



A extensa absorção da banda em torno de 3350cm<sup>-1</sup> é resultante da associação polimérica e corresponde a vibrações de estiramento dos grupos hidroxilas O-H em virtude da interação inter e intra molecular da ligação H com os compostos poliméricos, das associações macromoleculares, como álcoois, fenóis e ácidos carboxílicos, assim como também da pectina,

celulose e lignina (OLIVEIRA *et al.*, 2018), mostrando a presença de grupos hidróxido livres na superfície do adsorvente.

As bandas que ocorrem entre 2900 e 3000  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas às vibrações de grupos metilo e metileno presente na celulose e hemicelulose. O estiramento do grupo aldeído (C=O) pode ser observado nas bandas aproximadas a 1750  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto que as bandas em aproximadamente 1300  $\text{cm}^{-1}$ , são atribuídas às vibrações do grupo  $\text{CH}_3$  conforme observado com Nascimento *et al.* (2019).

As pequenas bandas entre 1600 e 1400  $\text{cm}^{-1}$  representam a região de absorção de núcleos aromáticos correspondente as vibrações do esqueleto aromático e ao alongamento C-O do anel presente na lignina. Já a banda forte observada em aproximadamente 1050  $\text{cm}^{-1}$  pode ser referente à vibração de alongamento de C-O de álcoois e fenóis, assim como observado por Nascimento *et al.* (2014). É possível observar que houve um deslocamento de bandas características de lignina e hemicelulose para o material ativado com NaOH entre as bandas 1100 e 1500  $\text{cm}^{-1}$ .

Portanto, a análise de FTIR confirmou a presença dos principais grupos funcionais disponíveis na superfície do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e ativada com HCl e com NaOH. Resultados semelhantes aos grupos identificados foram obtidos nos estudos de Nascimento *et al.* (2019), Lengowski *et al.* (2013) e Oliveira *et al.* (2018),

### 6.3. ESTUDO DA ADSORÇÃO

#### 6.3.1. Ensaio preliminares

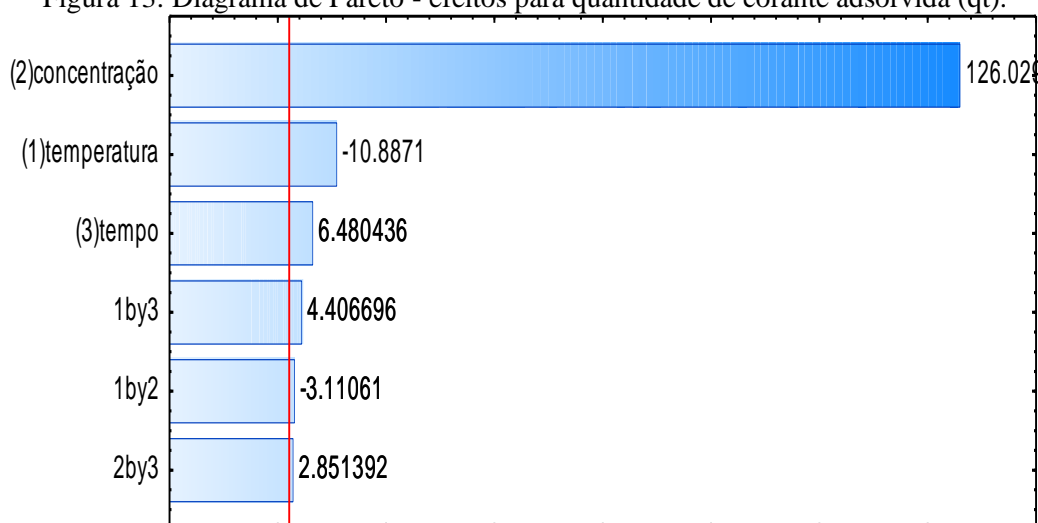
O planejamento fatorial  $2^3$  desenvolvidos em triplicata teve como variáveis resposta a quantidade de corante adsorvida por massa de adsorvente utilizada (qt) e a redução da concentração do corante (%red). A Tabela 10 apresenta o planejamento fatorial e os dados de saída (qt e %Red).

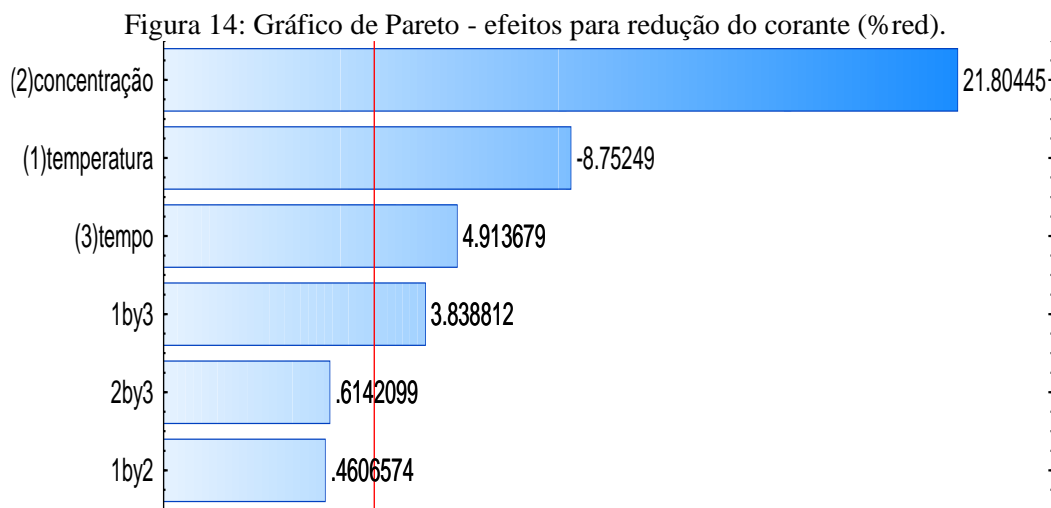
Tabela 10: Planejamento fatorial  $2^3$  realizado em triplicata com variáveis de resposta

Experimentos	Temperatura	Concentração	Tempo	qt ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	Red (%)
1	-1	-1	-1	3,398	67,951
2	1	-1	-1	2,940	58,794
3	-1	1	-1	8,054	80,541
4	1	1	-1	7,425	74,246
5	-1	-1	1	3,398	67,951
6	1	-1	1	3,398	67,951
7	-1	1	1	8,340	83,403
8	1	1	1	7,940	79,397
9	-1	-1	-1	3,455	69,095
10	1	-1	-1	3,054	61,083
11	-1	1	-1	8,169	81,686
12	1	1	-1	7,425	74,246
13	-1	-1	1	3,569	71,385
14	1	-1	1	3,283	65,661
15	-1	1	1	8,340	83,403
16	1	1	1	7,997	79,969
17	-1	-1	-1	3,455	69,095
18	1	-1	-1	2,997	59,938
19	-1	1	-1	8,054	80,541
20	1	1	-1	7,367	73,674
21	-1	-1	1	3,283	65,661
22	1	-1	1	3,169	63,372
23	-1	1	1	8,111	81,114
24	1	1	1	7,825	78,252

A influência das variáveis independentes (temperatura, concentração e tempo) nas variáveis respostas (qt) e (%red) está representada pelo diagrama de Pareto nas Figuras 13 e 14.

Figura 13: Diagrama de Pareto - efeitos para quantidade de corante adsorvida (qt).



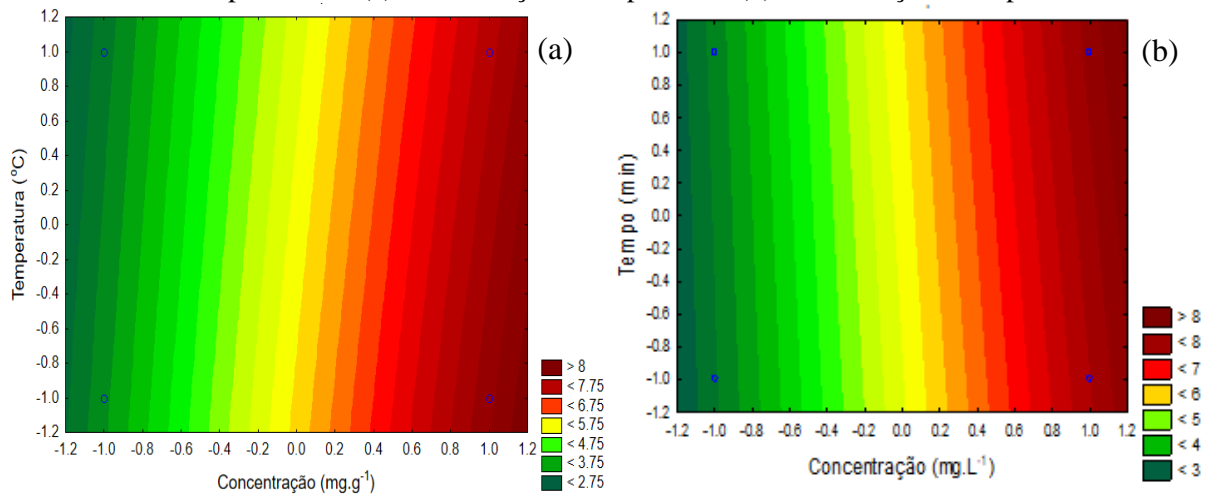


Analisando as Figuras 13 e 14 pode-se inferir que a concentração do corante foi a variável mais importante no processo de adsorção do corante, tanto para a variável qt quanto para a %red. O valor do efeito principal temperatura tanto com relação à quantidade de corante adsorvida quanto com relação a porcentagem de redução de corante foi negativo indicando que a medida em que a temperatura diminuiu de 80 para 60 °C a resposta da quantidade adsorvida e a %red aumentaram. Já as variáveis concentração e tempo apresentaram efeito positivo, implicando dizer que a medida que há o aumento dessas variáveis ocorrerá uma maior quantidade de corante adsorvido e maior redução de corante do meio.

Observa-se que para o caso da variável resposta qt todas as variáveis independentes e suas interações são estatisticamente significativas ao intervalo de confiança de 95%. Já para a variável resposta porcentagem de remoção as interações concentração-tempo e temperatura-concentração não apresentaram relevância do ponto de vista estatístico para o planejamento utilizado.

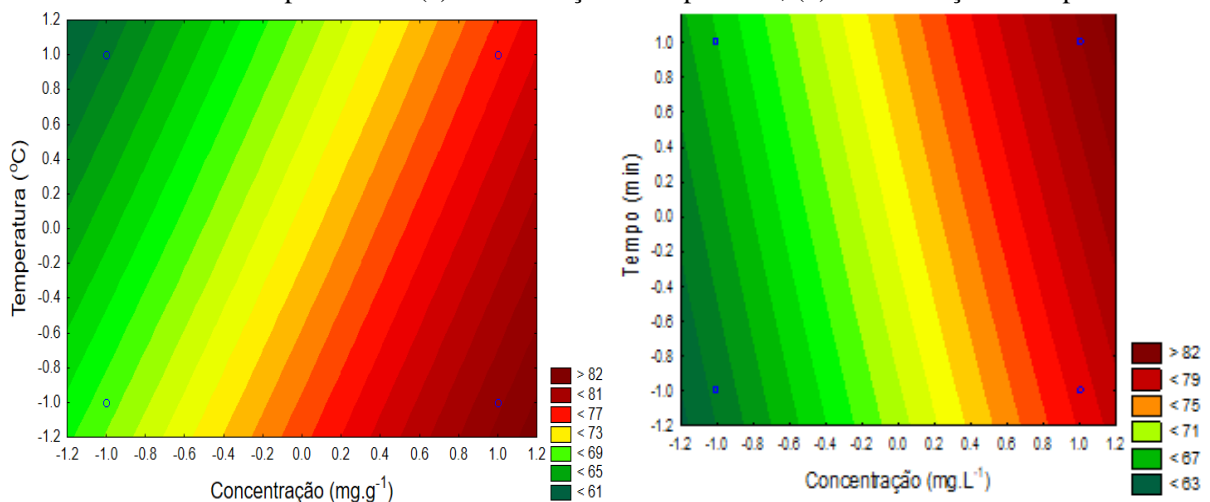
Nos gráficos de contornos indicados na Figura 15 verificamos a influência das variáveis temperatura-tempo, temperatura-concentração e concentração-tempo na variável resposta qt. Na Figura 15a temos a relação entre temperatura e concentração, onde a medida em que diminui-se a temperatura e aumenta-se a concentração a quantidade de corante adsorvido aumenta, já na Figura 15b, relaciona concentração e tempo onde com o aumento de ambas variáveis tem-se um maior valor para qt, confirmando assim os resultados obtidos no diagrama de Pareto da Figura 13.

Figura 15: Gráficos de contorno para a variável resposta qt analisando as interações entre as variáveis independentes: (a) concentração e temperatura; (b) concentração e tempo



Em concordância com o diagrama de Pareto da Figura 15 os gráficos de contorno para a remoção da concentração do corante podem ser visualizados na Figura 16, onde nota-se que na Figura 16a para obtenção de maiores reduções de concentração de corante faz-se necessário a diminuição da temperatura e o aumento da concentração, enquanto que na Figura 16b verifica-se que a medida que aumenta-se a concentração e o tempo de contato tem-se uma maior quantidade de corante removido, onde esta condição dá-se devido à saturação da solução de corante que facilita o processo de adsorção.

Figura 16: Gráficos de contorno para a variável resposta %red analisando as interações entre as variáveis independentes: (a) concentração e temperatura; (b) concentração e tempo



Devido a pequena variação da capacidade de adsorção entre as temperaturas analisadas, realizou-se um teste de comparação de duas variâncias (Teste F), com o objetivo de confirmar a melhor temperatura de secagem do adsorvente. Na Tabela 11 são apresentados os parâmetros da análise de variância para os ajustes do modelo tendo como variáveis dependentes a

quantidade de corante adsorvida e o percentual de redução de corante, respectivamente, podendo verificar se o modelo proposto é significativo, preditivo ou se apresenta falta de ajuste.

Tabela 11: ANOVA e coeficiente de determinação do planejamento fatorial tendo como variável dependente o qt e a %red

	FONTE	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F <sub>cal</sub> /F <sub>tab</sub>	R <sup>2</sup>
qt	Regressão	130,6471	6	21,7745	<b>685,84</b>	0,998
	Resíduo	0,1381	17	0,0081	-	
	Total	130,7852	23	-	-	
%red	Regressão	1369,494	6	228,249	<b>25,22</b>	0,972
	Resíduo	39,359	17	2,315	-	
	Total	1408,853	23	-	-	

Comparando os valores de F<sub>calculado</sub> e F<sub>tabelado</sub> verifica-se que os modelos para respostas de qt e %Red são estatisticamente significativos e preditivos, pois a razão F<sub>calculado</sub> por F<sub>tabelado</sub> para regressão está acima de 10, em ambos os casos, ao nível de confiança de 95%. Portanto, o modelo proposto é válido para o processo de adsorção de corantes têxteis.

Nas Equações 6.1 e 6.2 estão apresentados os modelos matemáticos que simulam a influência das variáveis independentes na quantidade adsorvida e na porcentagem de remoção de corante, respectivamente. Os valores destes fatores são codificados de acordo com o planejamento experimental.

$$q_t = 5,6 - 0,2X_1 + 2,318X_2 + 0,119X_3 - 0,057X_1X_2 + 0,081X_1X_3 + 0,052X_2X_3 \quad (6.1)$$

$$\%rem = 72,433 - 2,718X_1 + 6,772X_2 + 1,526X_3 + 1,192X_2X_3 \quad (6.2)$$

Em que,

- X<sub>1</sub> – Temperatura;
- X<sub>2</sub> – Concentração;
- X<sub>3</sub> - Tempo.

Desta forma, para os ensaios posteriores a temperatura de secagem à 60 °C será utilizada devido ao menor custo energético relacionado à secagem do material e para fins de padronização dos experimentos.

### 6.3.2. Planejamento Experimental Box-Behnken

Conforme descrito no item 5.4.2, foi utilizado um planejamento experimental do tipo Box-Behnken 2<sup>5</sup>, realizado em triplicata, com a finalidade de se observar a influência das

variáveis independentes estudadas, tendo como respostas a quantidade de corante adsorvido por massa de adsorvente e a redução da concentração de corante em percentual para o material adsorvente *in natura* e para os materiais tratados com HCl e com NaOH.

Por meio dos gráficos de Pareto, indicados nas Figura 17 e 18, são apresentadas as influências das variáveis independentes (massa do adsorvente, tempo de contato, concentração do corante, velocidade de agitação e pH) nas variáveis resposta qt e %red, respectivamente, para os materiais *in natura*, tratado com HCl e com NaOH.

Figura 17: Diagrama de Pareto resultante do modelo Box-Behnken tendo como variável resposta qt para os materiais: (a) *in natura*, (b) com tratamento ácido, (c) com tratamento alcalino

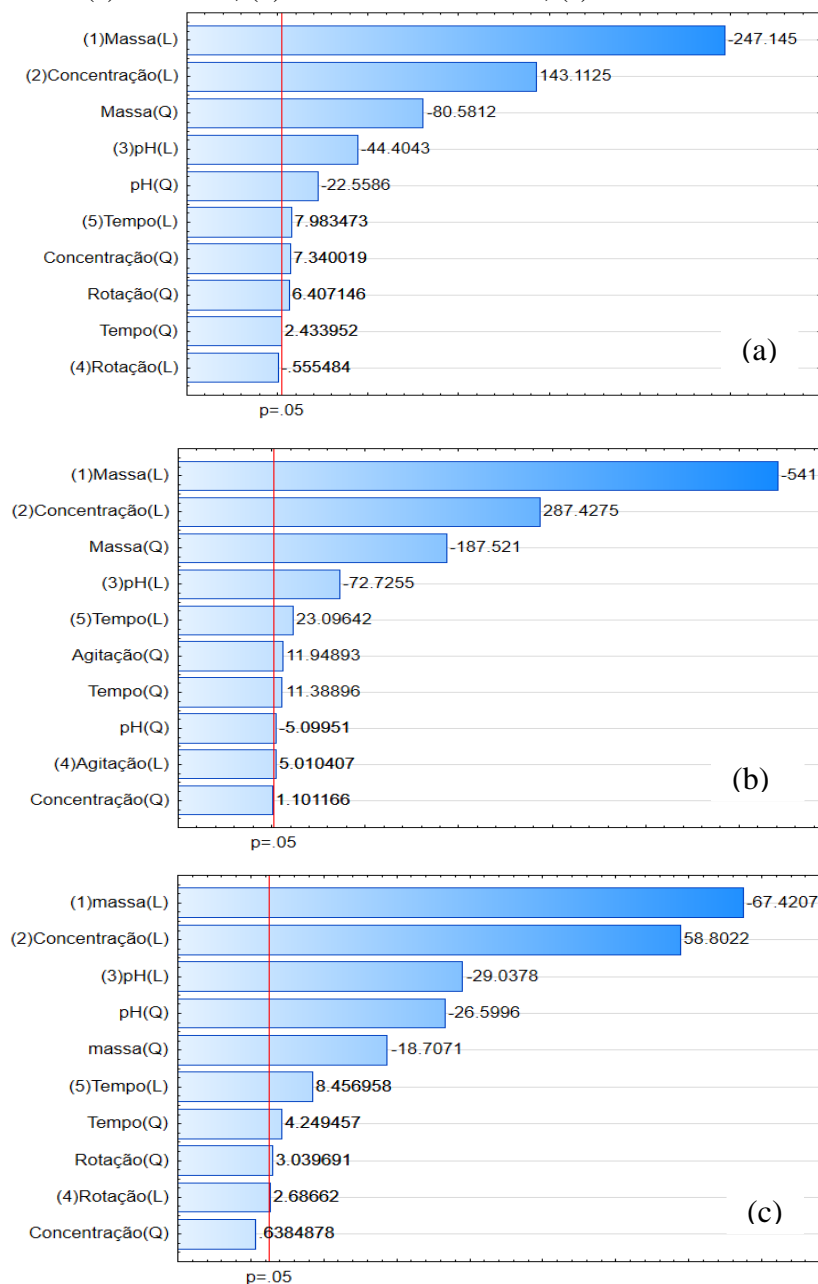
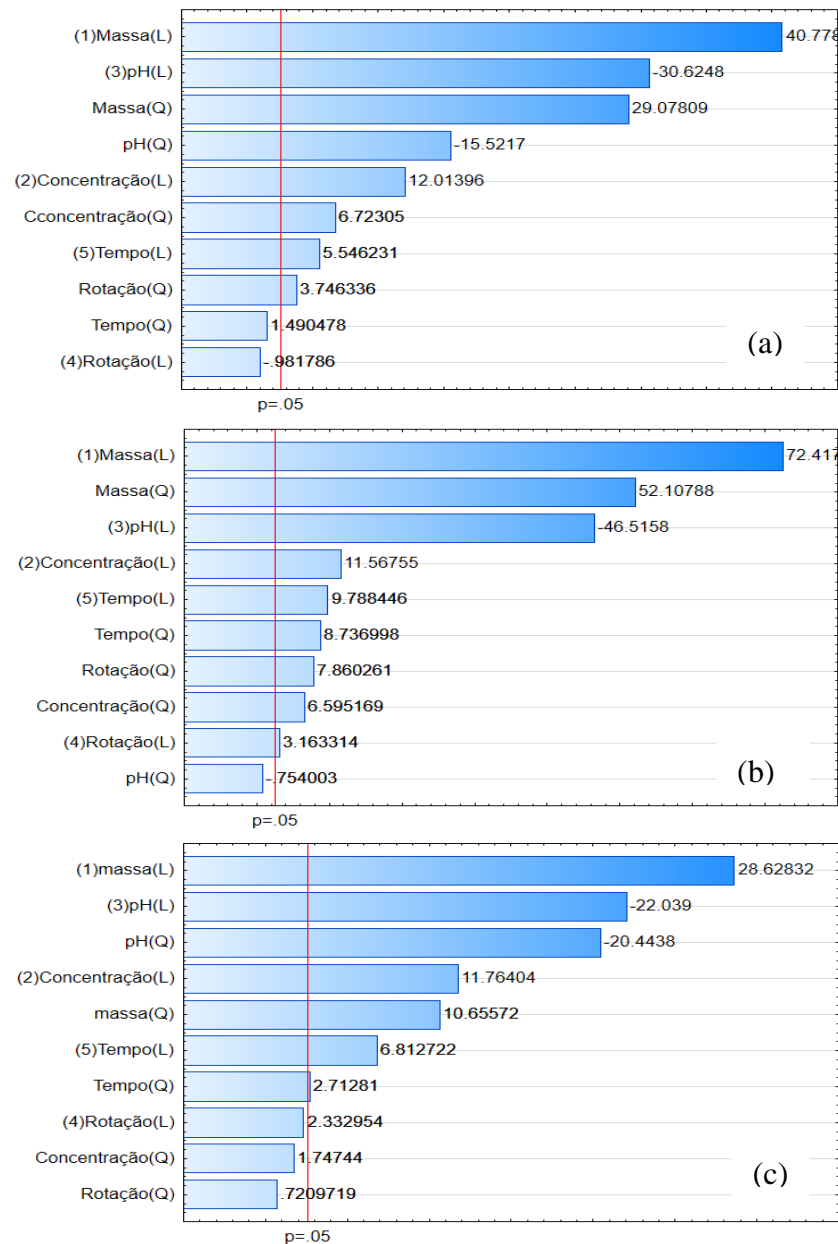


Figura 18: Diagrama de Pareto resultante do modelo Box-Behnken tendo como variável resposta redução de corante para os materiais: (a) *in natura*, (b) com tratamento ácido, (c) com tratamento alcalino



Observa-se na Figura 17(a) que as variáveis independentes massa do adsorvente, concentração do corante, tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato e o pH do meio são estatisticamente significativas ao intervalo de confiança de 95% para a variável resposta  $q_t$  dentro do domínio experimental para o material *in natura*. Já o coeficiente linear do termo rotação e o quadrático do tempo não foram significativos para o planejamento desenvolvido.

Com relação aos materiais que tiveram tratamento ácido e alcalino todas as variáveis, exceto o coeficiente do termo quadrático da concentração, foram significantes para o planejamento realizado a um nível de significância de 95%, assim como apresentado nas



Figuras 17(b) e 17(c). Além disso, em todos os três casos, a massa e o pH apresentaram efeito negativo, já a variável concentração, rotação e tempo de contato apresentaram influência positiva, concordando com o trabalho realizado por Safa e Bhatti (2011) onde os mesmos verificaram que a capacidade de adsorção foi favorecida com o aumento da concentração inicial do corante. De forma similar, Nascimento *et al.* (2019) avaliaram a adsorção do corante Tupy em casca de laranja e observaram que com o aumento da concentração inicial do corante o  $q_t$  elevou-se de  $5,2 \text{ mg.g}^{-1}$  para  $10,7 \text{ mg.g}^{-1}$ , já com relação ao aumento da massa ficou evidente uma diminuição da quantidade de corante adsorvido de  $5,2 \text{ mg.g}^{-1}$  para  $3,11 \text{ mg.g}^{-1}$ .

Por outro lado, a porcentagem de redução do corante apresentou os termos massa do adsorvente, concentração do corante, tempo de contato e pH do meio significantes para o material *in natura*, como observado na Figura 18(a), tendo as variáveis massa, tempo, rotação e concentração de corante influência positiva.

Já o material tratado com ácido apresentou todas as variáveis significativas para a resposta %red, exceto o coeficiente quadrático do termo pH, de acordo com a Figura 18(b), enquanto que o material tratado com solução alcalina não apresentou significância para os coeficientes linear e quadrático do termo rotação e coeficiente quadrático do termo concentração ao nível de significância utilizado, como apresentado na Figura 18(c). Com relação ao pH, o bagaço da cana, tanto em seu estado natural quanto após ser tratado, apresentou melhor percentual de remoção para valores mais ácidos o que evidencia que o corante possui características aniônicas, resultado similar ao estudo realizado por Nascimento *et al.* (2019).

Verificou-se, de acordo com o apêndice A, que a remoção máxima do corante para o bioadsorvente *in natura* atingiu cerca de 95,5% de eficiência, fato verificado no experimento 13, além disso a realização do tratamento ácido do material adsorvente acarretou o aumento da quantidade de corante adsorvido e da porcentagem de remoção do corante para todos os experimentos do planejamento realizado, atingindo uma remoção máxima de 97,42% de eficiência, fato verificado no experimento 25. Contudo, o mesmo não aconteceu para o bioadsorvente tratado com solução alcalina, em todos os experimentos a quantidade de corante adsorvido sofreu uma diminuição com relação ao material *in natura*, apresentando uma remoção máxima de 92,94% (experimento 5).

Os experimentos 3 e 13 obtiveram as maiores respostas em relação a  $q_t$ , para os três materiais, entre  $22,6$  e  $38,4 \text{ mg.g}^{-1}$ , ambos os experimentos apresentaram os mesmos valores para massa do adsorvente, rotação e tempo de contato (massa =  $0,1\text{g}$ , rotação =  $120\text{rpm}$ , tempo de contato =  $45\text{min}$ ).

As curvas de contorno apresentadas nas Figuras 19, 20 e 21 demonstram que para obtenção de melhores valores de  $q_t$ , com relação ao planejamento analisado para o material *in natura*, com tratamento ácido e com tratamento alcalino, respectivamente, faz-se necessário menores valores de massa do adsorvente e maiores concentrações de corante, de acordo com as Figuras 19(a), 20(a) e 21(a); e menores valores de massa do adsorvente e de pH do meio, conforme as Figuras 19(b), 20(b) e 21(b).

Figura 19: Superfícies de resposta para o material *in natura* tendo como variável resposta  $q_t$  em função da: (a) massa e concentração, (b) massa e pH

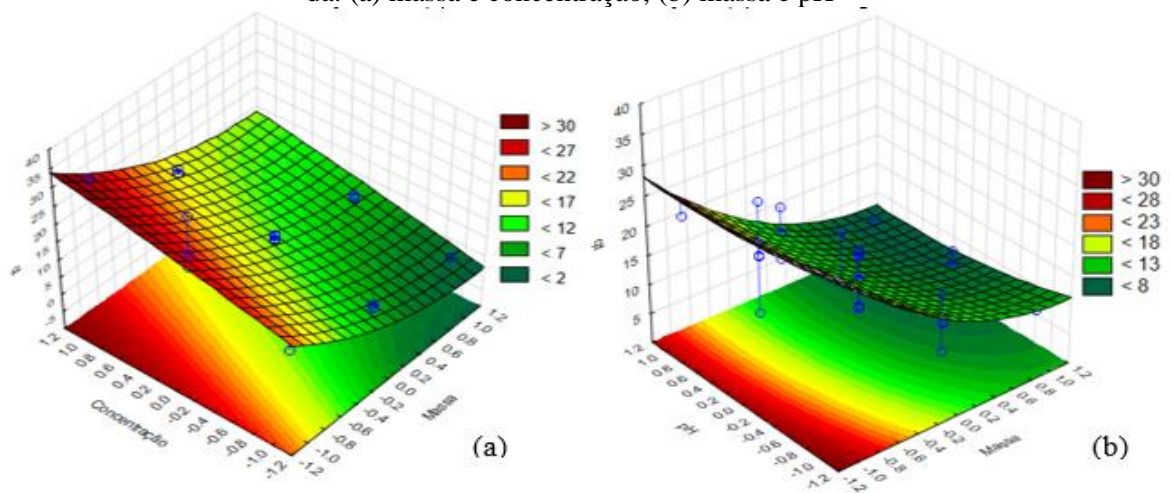


Figura 20: Superfícies de resposta para o material tratado com HCl tendo como variável resposta  $q_t$  em função da: (a) massa e concentração, (b) massa e pH

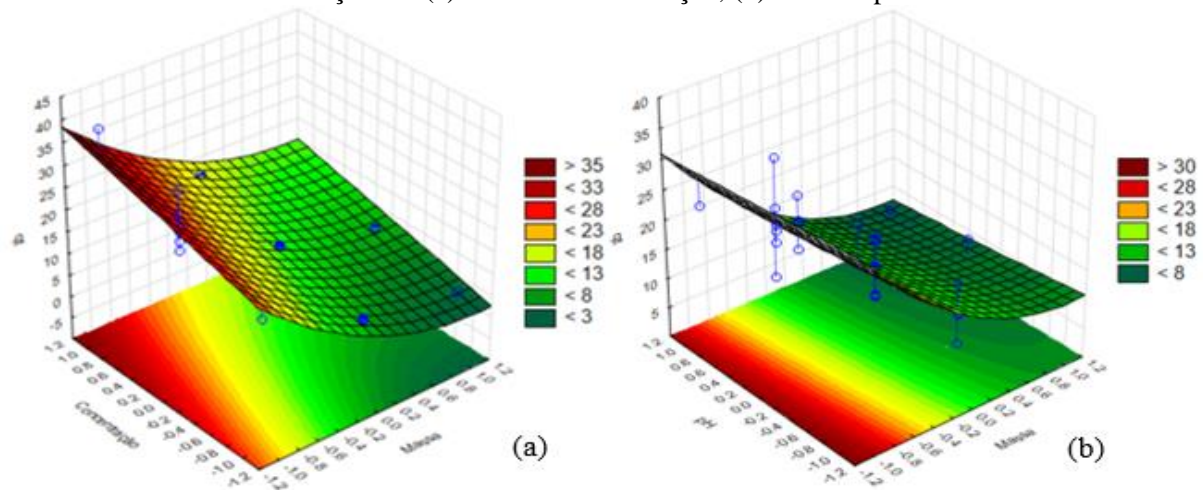
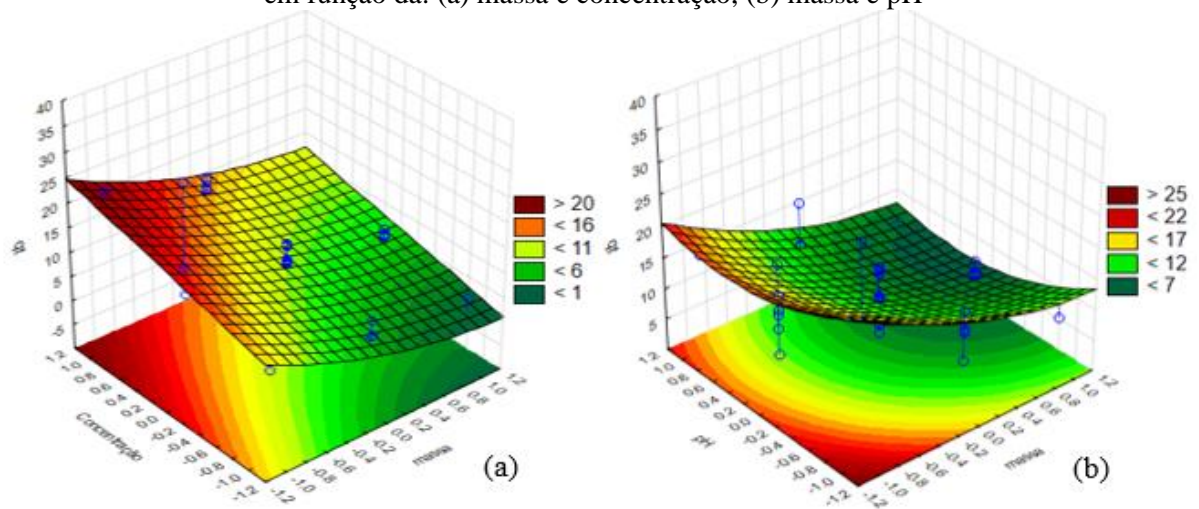


Figura 21: Superfícies de resposta para o material tratado com NaOH tendo como variável resposta qt em função da: (a) massa e concentração, (b) massa e pH



Nas Figuras 22, 23 e 24 as superfícies respostas para o material *in natura*, com tratamento ácido e com tratamento alcalino, respectivamente, tendo como variável dependente redução do corante (%red) apresentam as interações entre massa  $\times$  concentração e massa  $\times$  pH. E indicam que para obtenção de uma melhor eficiência de redução do corante faz-se necessário maiores valores de massa de adsorvente e maiores concentrações de corante indicando que o aumento da área superficial total acarreta à maior disponibilidade de sítios ativos, de acordo com as Figuras 22(a), 23(a) e 24(a), bem como pH mais próximo do menor nível, conforme demonstrado nas Figuras 22(b), 23(b) e 24(b).

Figura 22: Superfícies de resposta para o material *in natura* tendo como variável resposta %red em função da: (a) massa e concentração; (b) massa e pH

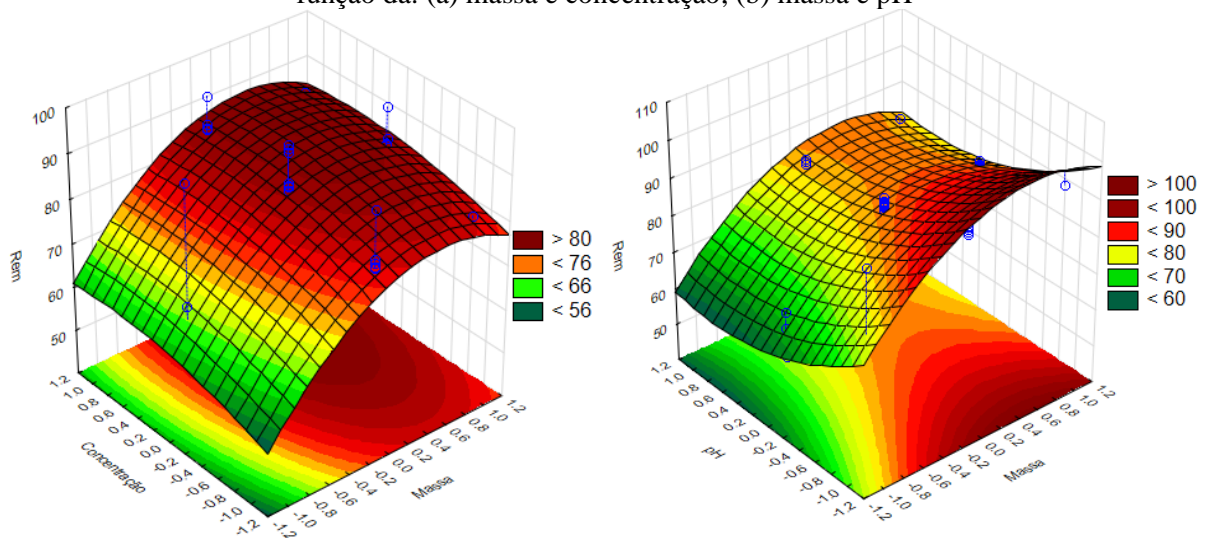


Figura 23: Gráficos de contorno para o material tratado com HCl tendo como variável resposta %red em função da: (a) massa e concentração; (b) massa e pH

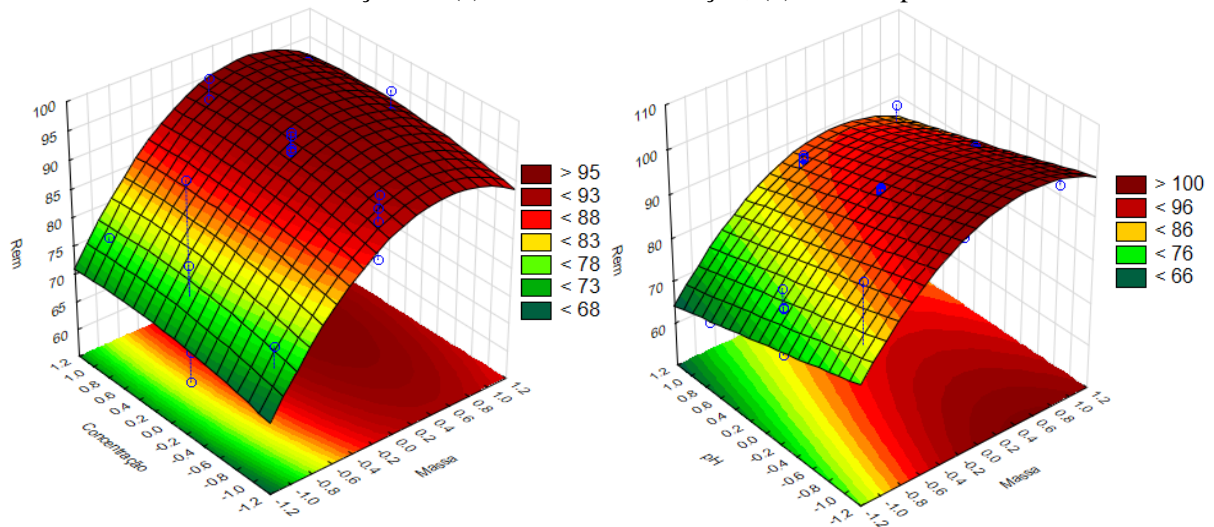
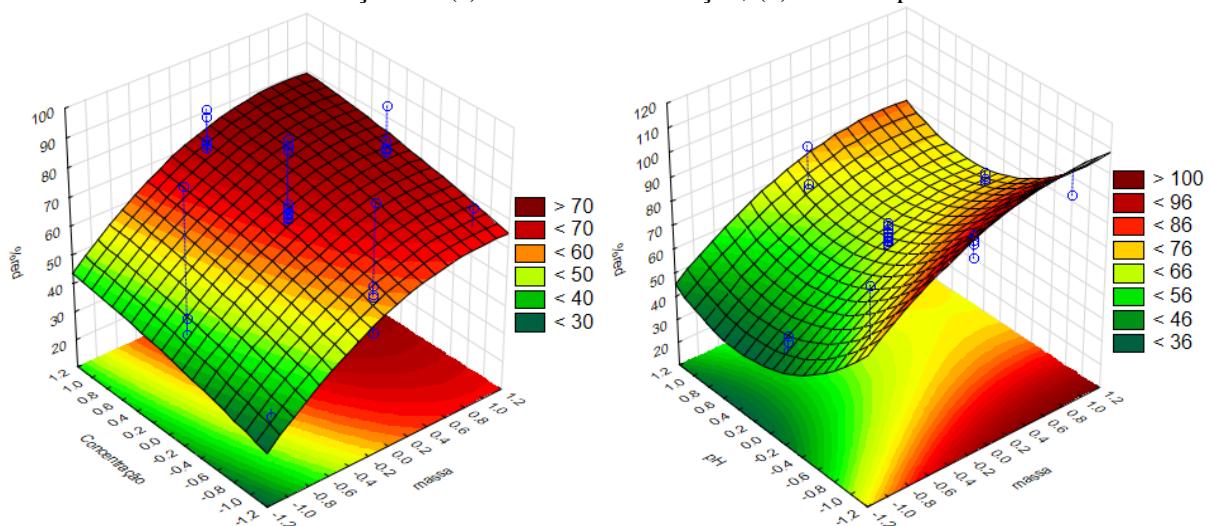


Figura 24: Gráficos de contorno para o material tratado com NaOH tendo como variável resposta %red em função da: (a) massa e concentração, (b) massa e pH.



Os modelos empíricos de regressão representando as variáveis que tiveram maior influência para capacidade adsorptiva do bagaço de cana-de-açúcar ( $qt$  em  $\text{mg.g}^{-1}$ ) com relação ao material *in natura*, tratado com HCl e com NaOH estão indicadas nas Equações 6.3, 6.4 e 6.5, respectivamente.

$$qt_{\text{natura}} = 15,45 - 17,1X_1 - 3,77X_1^2 + 9,9X_2 + 0,34X_2^2 - 3,07X_3 - 1,05X_3^2 + 0,3X_4^2 + 0,55X_5 \quad (6.3)$$

$$qt_{\text{ácido}} = 16,76 - 19,53X_1 - 4,57X_1^2 + 10,36X_2 - 2,62X_3 - 0,12X_3^2 + 0,15X_4 + 0,29X_4^2 + 0,83X_5 + 0,27X_5^2 \quad (6.4)$$

$$qt\_alcalino = 12,65 - 10,56X_1 - 1,98X_1^2 + 9,21X_2 - 4,55X_3 - 2,82X_3^2 + 0,42X_4 + 0,32X_4^2 + 1,32X_5 + 0,45X_5^2 \quad (6.5)$$

De forma similar, os modelos empíricos de regressão representando as variáveis que tiveram maior influência para porcentagem de redução do corante Tupy (%red) com relação ao material *in natura*, tratado com HCl e com NaOH estão representados nas Equações 6.6, 6.7 e 6.8, respectivamente.

$$\%Red\_natura = 79,69 + 18,81X_1 + 9,08X_1^2 + 5,54X_2 + 2,1X_2^2 - 14,13X_3 - 4,84X_3^2 + 1,17X_4^2 + 2,55X_5 \quad (6.6)$$

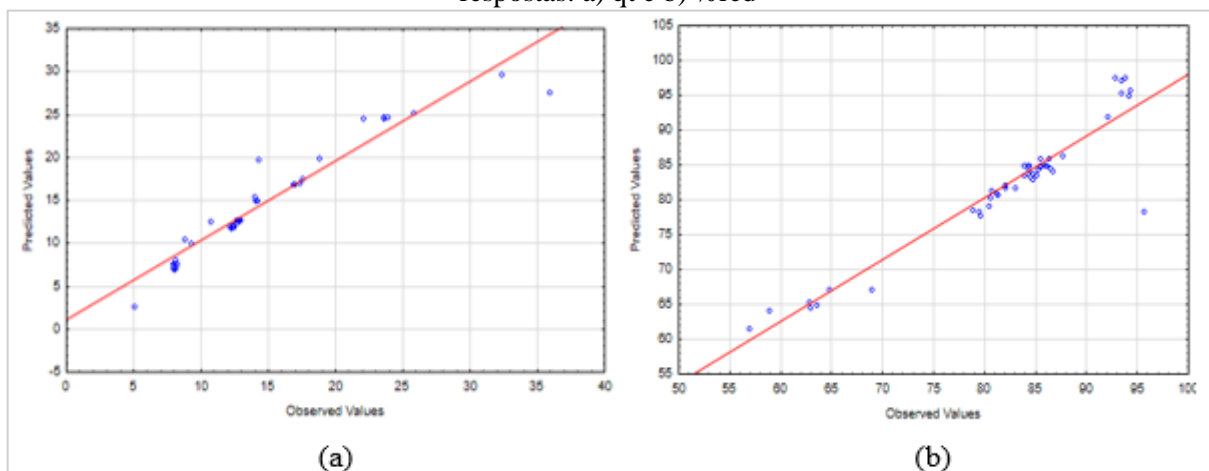
$$\%Red\_ácido = 85,39 + 17,46X_1 + 8,5X_1^2 + 2,79X_2 + 1,07X_2^2 - 11,21X_3 + 0,76X_4 + 1,28X_4^2 + 2,36X_5 + 1,42X_5^2 \quad (6.7)$$

$$\%Red\_{alcalino} = 68,9 + 29,91X_1 + 7,53X_1^2 + 12,29X_2 - 23,03X_3 - 14,46X_3^2 + 7,11X_5 + 1,91X_5^2 \quad (6.8)$$

Em que,  $X_1$  representa a massa,  $X_2$  a concentração,  $X_3$  o pH do meio,  $X_4$  a rotação e  $X_5$  o tempo de contato.

A Figura 25 traz a representação gráfica para os valores experimentais e observados para as variáveis respostas qt e %red do material *in natura* onde nota-se que os dados encontram-se próximos a diagonal.

Figura 25: Respostas experimentais e previstas pelo modelo Box-Behnken otimizado para as variáveis respostas: a) qt e b) %red



Nota-se que os valores previstos calculados a partir do modelo proposto otimizado para as variáveis estudadas apresentaram uma boa concordância com os valores experimentais tanto com relação a %red quanto ao qt, o mesmo ocorreu para os demais materiais. No entanto, para validar os modelos propostos foi necessário a aplicação da análise de variância (ANOVA) e do coeficiente de determinação do planejamento experimental para o qt e a %red, como descrito nas Tabelas 12 e 13.

Tabela 12: Análise de variância e coeficiente de determinação ( $R_2$ ) do planejamento Box-Behnken para os materiais *in natura*, com tratamento ácido e alcalino com a variável resposta qt

	FONTE	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	$F_{cal}/F_{tab}$	$R^2$
<i>In natura</i>	Regressão	1763,04	10	176,35	<b>20,93</b>	<b>0,926</b>
	Resíduo	139,93	35	3,99	-	
	Total	1902,98	45	-	-	
Ácido	Regressão	2565,22	10	256,42	<b>44,18</b>	<b>0,963</b>
	Resíduo	96,07	35	2,74	-	
	Total	2660,29	45	-	-	
Alcalino	Regressão	999,32	10	99,93	<b>6,98</b>	<b>0,808</b>
	Resíduo	237,33	35	6,78	-	
	Total	1236,66	45	-	-	

Observa-se que os modelos se ajustaram bem aos dados experimentais para a variável resposta qt, tendo os materiais *in natura* e tratado com ácido os melhores ajustes, tanto com relação ao coeficiente de determinação quanto com relação ao teste F, apresentando  $R^2$  acima de 92% e teste F acima de 10 indicando que o modelo matemático proposto consegue explicar o comportamento das variáveis dependentes pelos regressores presentes no modelo e que foram estatisticamente significativos e preditivos ao intervalo de confiança de 95%. Com relação ao material tratado com solução alcalina verifica-se que o mesmo pode ser considerado como estatisticamente significativo, visto que o teste F foi superior a 1.



Tabela 13: Análise de variância e coeficiente de determinação ( $R_2$ ) do planejamento Box-Behnken para os materiais *in natura*, com tratamento ácido e alcalino com a variável resposta %red

	FONTE	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	$F_{cal}/F_{tab}$	$R^2$
<b><i>In natura</i></b>	Regressão	3610,60	10	361,06	<b>12,99</b>	<b>0,887</b>
	Resíduo	459,94	35	13,14	-	
	Total	4070,55	45	-	-	
<b>Ácido</b>	Regressão	1605,54	10	160,55	<b>11,27</b>	<b>0,871</b>
	Resíduo	235,73	35	6,73	-	
	Total	1841,27	45	-	-	
<b>Alcalino</b>	Regressão	9975,15	10	977,51	<b>12,0</b>	<b>0,878</b>
	Resíduo	1348,83	35	38,53	-	
	Total	11123,99	45	-	-	

Com relação a variável resposta porcentagem de redução do corante (%red) verifica-se que os modelos apresentaram coeficiente de determinação acima de 87% e teste F acima de 10 para os três materiais indicando que os modelos propostos foram estatisticamente significativos e preditivos ao intervalo de confiança de 95%.

Para verificar se a diferença nas médias dos experimentos com o bagaço *in natura* e com tratamento é verdadeira ou se foi apenas resultado de erros aleatórios, foram realizados testes de comparação de duas médias experimentais para dados pareados. Realizou-se o teste Z com o desvio padrão da diferença nas médias, em que  $\mu$  seria a diferença média entre o experimento realizado com o bagaço da cana *in natura* e o modificado. Para a hipótese nula ( $H_0$ ):  $\mu = \Delta_0$  e para a hipótese alternativa ( $H_a$ ):  $\mu \neq \Delta_0$ , em que  $\Delta_0$  é considerado zero (MORETTIN e BUSSAB, 2010). Dessa forma, o teste estatístico será representado pela Equação 6.9.

$$Z = \frac{\bar{d} - \Delta_0}{S_d/\sqrt{N}} \quad (6.9)$$

Em que,  $\bar{d}$  é a diferença média, ou seja, o somatório das diferenças entre os valores das respostas de qt e %red dividido pelo número total de amostras.

O teste entre os dados experimentais do material *in natura* e do material tratado com HCl teve como desvio padrão para o qt o valor de 1,69 e 3,81 para %red, portanto, têm-se que o Z calculado para qt é igual a 7,38 e para a %red equivale a 17,14. De forma similar, realizou-

se o teste entre os dados experimentais do material *in natura* e do material com tratamento alcalino e obteve-se o valor para o desvio padrão do qt igual a 2,62 e para a %red de 7,82.

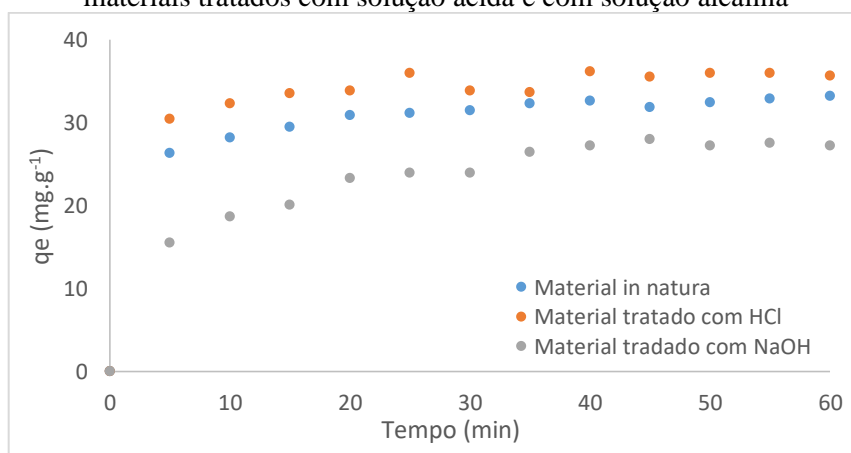
O valor crítico de Z é 1,96 para o nível de confiança de 95%, portanto, uma vez que, em todos os casos, o Zcalculado apresentou-se maior que o Zcrítico, rejeitamos a hipótese nula e concluímos que os experimentos realizados apresentam diferença significativa (MORETTIN e BUSSAB, 2010).

### 6.3.3. Cinética de adsorção

No processo de adsorção o estudo cinético é importante, pois revela a influência do tempo de contato sobre a quantidade de corante adsorvido pelo material adsorvente. Portanto, uma vez determinada as melhores condições de trabalho a partir do planejamento experimental Box-Behnken, realizou-se o estudo cinético onde para investigar os mecanismos que controlam a cinética de adsorção foram utilizados os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e a equação de Elovich para modelagem dos dados experimentais.

De acordo com a Figura 26 é possível observar que todos os adsorventes estudados apresentaram uma maior quantidade de corante adsorvido com o aumento do tempo de contato apresentando-se mais rápido no início do processo e mais lento com a aproximação do equilíbrio. Esse comportamento pode ser justificado pela diminuição dos sítios ativos disponíveis na superfície do material adsorvente no decorrer do tempo.

Figura 26: Gráfico da quantidade de corante adsorvido no tempo para o material *in natura* e para os materiais tratados com solução ácida e com solução alcalina



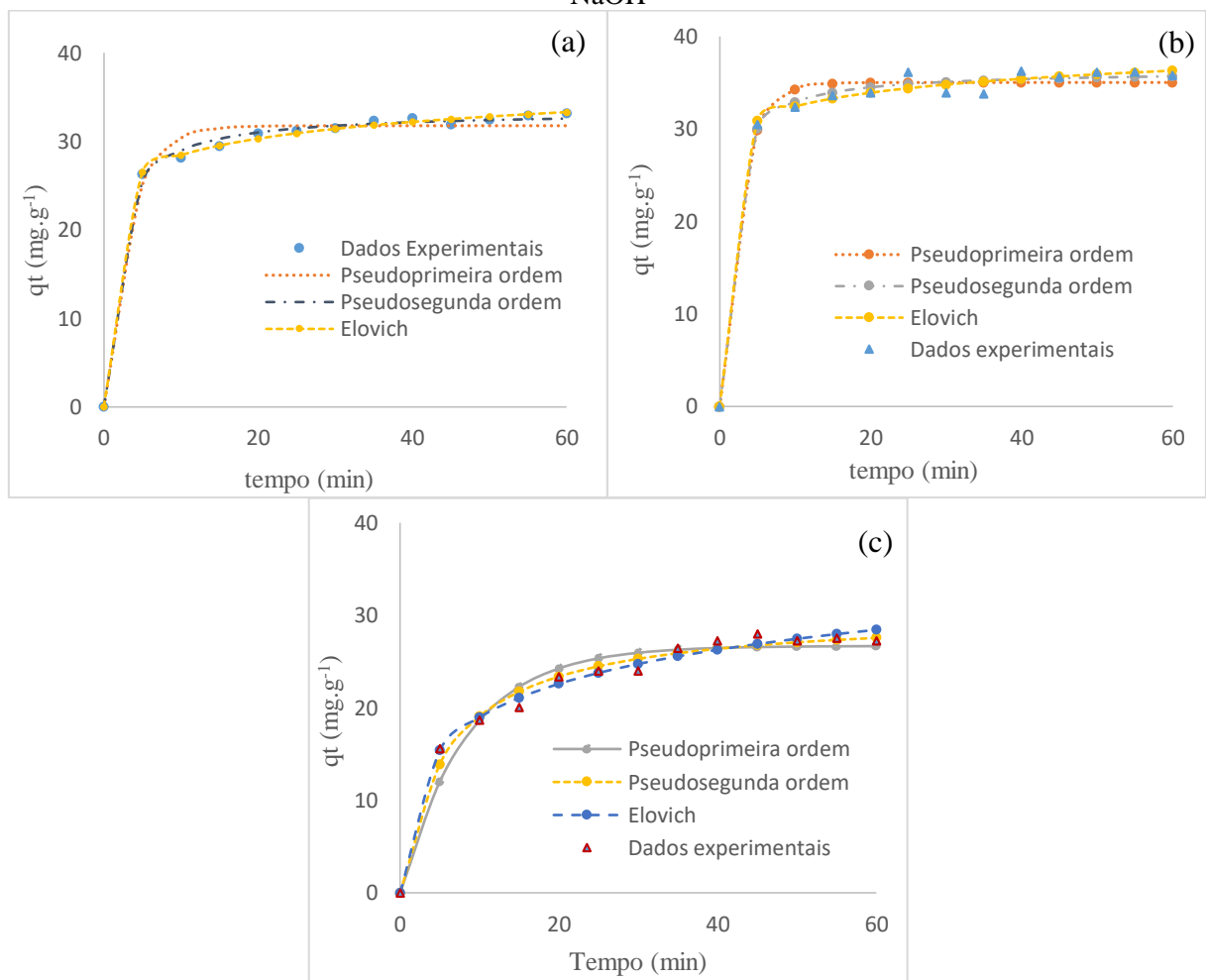
Lacerda *et al.* (2018) obtiveram comportamento similar utilizando mesocarpo do coco verde modificada quimicamente para a remoção do corante Azul Cassafix CA – 2G em que a



quantidade de adsorção aumentou com o tempo na fase inicial (0-10 min), até atingir um tempo de equilíbrio de aproximadamente 30 min.

Na Figura 27 estão representados os gráficos do tempo ( $t$ ) contra a capacidade de adsorção ( $q_t$ ) e as curvas ajustadas aos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem e equação de Elovich aos dados experimentais obtidos para o material *in natura* e para os materiais com tratamento ácido e alcalino.

Figura 27: Gráficos do ajuste dos dados aos modelos pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem e equação de Elovich para os bioadsorventes: (a) *in natura*, (b) tratado com HCl e (c) tratado com NaOH



As análises de variância e os coeficientes de determinação, bem como o teste F para os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem e Equação de Elovich aplicados aos bioadsorventes *in natura* e tratados estão apresentadas nas Tabelas 14, 15 e 16 onde é possível observar que todos os modelos apresentaram  $R^2$  acima de 0,98 e  $F_{\text{cal}}$  maior que  $F_{\text{tab}}$ , portanto, por meio do teste F conclui-se que os modelos são estatisticamente significativos e preditivos dentro do intervalo de confiança de 95%,

Tabela 14: ANOVA da cinética de adsorção, utilizando o bioadsorvente *in natura* para os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Equação de Elovich.

Modelos	Fonte	Soma dos Quadrados	GL	Média dos Quadrados	F <sub>tab</sub>	F <sub>cal</sub>	F <sub>cal</sub> /F <sub>tab</sub>	R <sup>2</sup>
<b>Pseudoprimeira ordem</b>	Regressão	11628,53	2	5814,26	3,98	3933,3	987,72	0,991
	Residual	16,26	11	1,47	-	-	-	
	Total	11644,79	13	-	-	-	-	
<b>Pseudossegunda ordem</b>	Regressão	11641,69	2	5820,84	3,98	20654,6	5186,6	0,998
	Residual	3,10	11	0,282	-	-	-	
	Total	11644,79	13	-	-	-	-	
<b>Elovich</b>	Regressão	11643,31	2	5821,65	3,98	43084,9	10819,1	0,999
	Residual	1,49	11	0,135	-	-	-	
	Total	11644,79	13	-	-	-	-	

Tabela 15: ANOVA da cinética de adsorção, utilizando o bioadsorvente tratado com HCl para os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Equação de Elovich.

Modelos	Fonte	Soma dos Quadrados	GL	Média dos Quadrados	F <sub>tab</sub>	F <sub>cal</sub>	F <sub>cal</sub> /F <sub>tab</sub>	R <sup>2</sup>
<b>Pseudoprimeira ordem</b>	Regressão	14307,19	2	7153,59	3,98	5035,48	1265,19	0,993
	Residual	15,63	11	1,42	-	-	-	
	Total	14322,82	13	-	-	-	-	
<b>Pseudossegunda ordem</b>	Regressão	14315,46	2	7157,73	3,98	10702,7	2689,1	0,996
	Residual	7,36	11	0,669	-	-	-	
	Total	14322,82	13	-	-	-	-	
<b>Elovich</b>	Regressão	14316,03	2	7158,01	3,98	11605,94	2916,06	0,997
	Residual	6,78	11	0,617	-	-	-	
	Total	14322,82	13	-	-	-	-	

Tabela 16: ANOVA da cinética de adsorção, utilizando o bioadsorvente tratado com NaOH para os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Equação de Elovich.

Modelos	Fonte	Soma dos Quadrados	GL	Média dos Quadrados	F <sub>tab</sub>	F <sub>cal</sub>	F <sub>cal</sub> /F <sub>tab</sub>	R <sup>2</sup>
<b>Pseudoprimeira ordem</b>	Regressão	7121,87	2	3562,43	3,98	1390,18	349,29	0,980
	Residual	28,18	11	2,56	-	-	-	
	Total	7153,06	13	-	-	-	-	
<b>Pseudossegunda ordem</b>	Regressão	7142,58	2	3571,29	3,98	3749,46	942,07	0,992
	Residual	10,477	11	0,95	-	-	-	
	Total	7153,06	13	-	-	-	-	
<b>Elovich</b>	Regressão	7146,12	2	3573,06	3,98	5660,46	1422,2	0,995
	Residual	6,94	11	0,63	-	-	-	
	Total	7153,06	13	-	-	-	-	

Todos os modelos apresentaram bons ajustem aos dados experimentais para os três casos, no entanto, de acordo com as Tabelas 14, 15 e 16 é possível observar que os dados

tiveram melhor ajuste para a Equação de Elovich tanto para o material *in natura* quanto para os materiais tratado, apontando que a adsorção do corante em estudo ocorre através de adsorção química.

Ribas *et al.* (2019) obtiveram resultado similar onde avaliaram a cinética de adsorção utilizando a casca de trigo na remoção do corante azul reativo, onde dentre os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e equação de Elovich verificou-se que o modelo de Elovich foi o que melhor se ajustou os dados experimentais, sugerindo que ocorra o fenômeno de quimiossorção no processo. Silva *et al.* (2012) realizaram cinética de adsorção do corante têxtil azul Remazol por Pecíolo de Buriti e verificaram que para concentração de corante de 200mg.L<sup>-1</sup> os dados se ajustaram melhor ao modelo de pseudossegunda ordem, enquanto as concentrações de 400 e 800 mg.L<sup>-1</sup> foram melhor representadas pelo modelo de Elovich que prevê a diminuição gradual da taxa de remoção com o aumento da concentração.

Na Tabela 17 observa-se os parâmetros dos modelos da cinética de adsorção e valores estimados para os materiais *in natura*, tratado com HCl e com NaOH utilizados para ajustar os resultados experimentais obtidos.

Tabela 17: Valores dos parâmetros dos modelos da cinética de adsorção para os materiais *in natura*, tratado com HCl e com NaOH

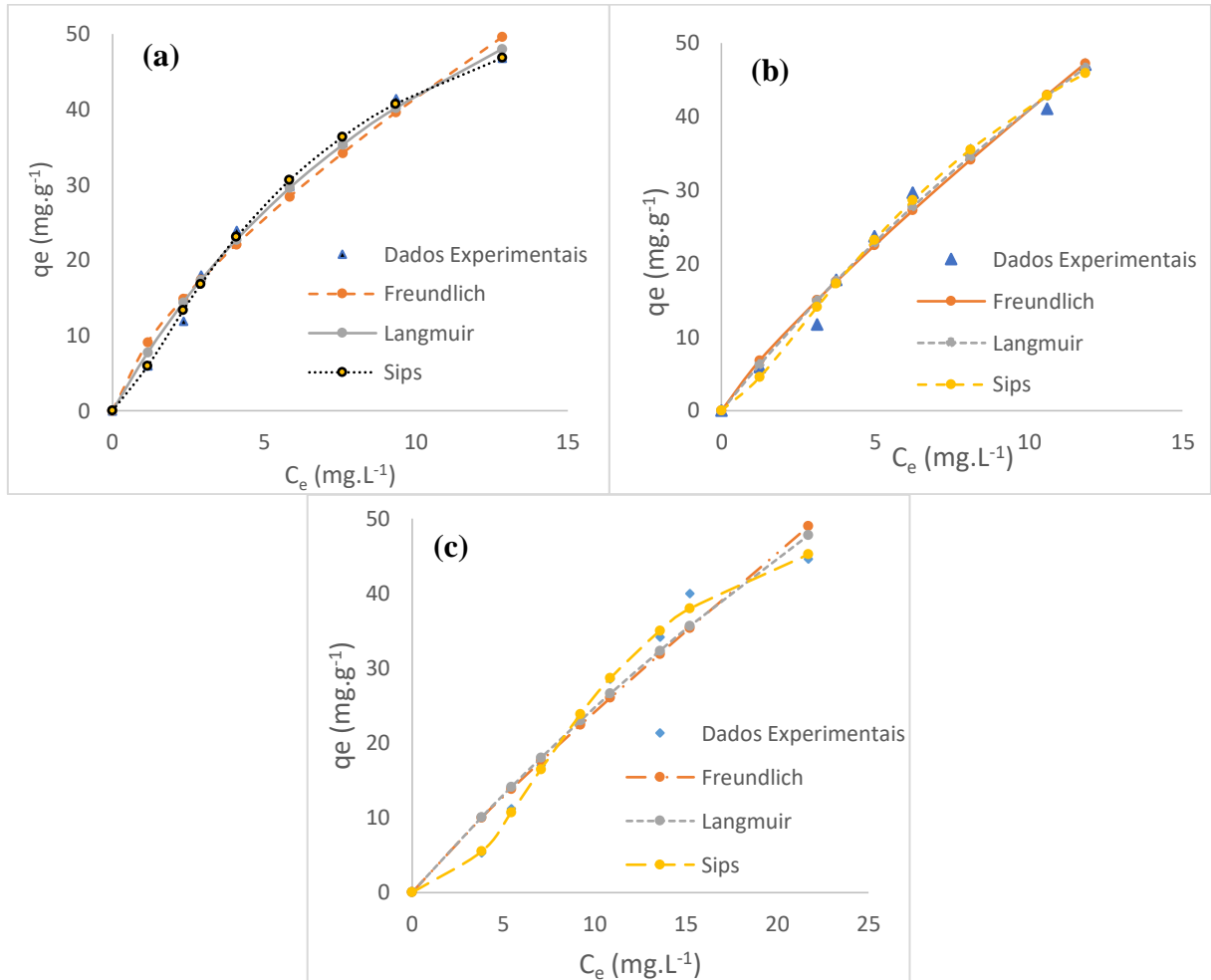
Material	Pseudoprimeira ordem	Pseudossegunda ordem	Equação de Elovich
<i>In natura</i>	$K_1 = 0,3118 \text{ min}^{-1}$ $q_e = 31,7800 \text{ mg.g}^{-1}$	$K_2 = 0,0192 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ $q_e = 33,4308 \text{ mg.g}^{-1}$	$\alpha = 9104,03 \text{ mg.g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ $\beta = 0,3663 \text{ mg.g}^{-1}$
<b>Tratado com HCl</b>	$K_1 = 0,3830 \text{ min}^{-1}$ $q_e = 35,0039 \text{ mg.g}^{-1}$	$K_2 = 0,0263 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ $q_e = 36,2855 \text{ mg.g}^{-1}$	$\alpha = 673225,6 \text{ mg.g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ $\beta = 0,4614 \text{ mg.g}^{-1}$
<b>Tratado com NaOH</b>	$K_1 = 0,1197 \text{ min}^{-1}$ $q_e = 26,6981 \text{ mg.g}^{-1}$	$K_2 = 0,0055 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ $q_e = 30,2827 \text{ mg.g}^{-1}$	$\alpha = 17,8103 \text{ mg.g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ $\beta = 0,1862 \text{ mg.g}^{-1}$

#### 6.3.4. Isotermas de equilíbrio

As isotermas de adsorção expressam a relação entre a quantidade do corante que é adsorvido por unidade de massa do adsorvente e a concentração do corante em solução no equilíbrio em temperatura constante. Os dados experimentais para os bioadsorventes *in natura* e com tratamento ácido e alcalino foram ajustados as isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips, conforme Figuras 28, afim de verificar se as isotermas experimentais obtidas seguem o comportamento de alguns desses modelos, pois apesar de não refletirem questões relacionadas

com o mecanismo da adsorção, fornecem informações úteis sobre a capacidade de acumulação de um adsorvente.

Figura 28: Ajuste das isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips aos dados experimentais com adsorvente: (a) *in natura*, (b) tratado com HCl, (c) Tratado com NaOH



As isotermas apresentaram bons ajustes para o bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e tratado com HCl e com NaOH, além disso, percebe-se que as isotermas para os materiais *in natura* e alcalino são do tipo S, ou seja, a adsorção aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta, já a isoterma para o material ácido tendeu a linearização, indicando que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Os parâmetros calculados para os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18: Constantes de adsorção segundo os modelos de Freundlich, Langmuir e Sips para remoção do corante Tupy utilizando o bagaço de cana *in natura* e tratado.

	<i>In natura</i>	Tratado com HCl	Tratado com NaOH
Freundlich	$K_F = 8,158 \text{ mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{L}^{-1/n} \cdot \text{g}^{-1}$ $n = 1,414$	$K_F = 5,674 \text{ mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{L}^{-1/n} \cdot \text{g}^{-1}$ $n = 1,165$	$K_F = 2,94 \text{ mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{L}^{-1/n} \cdot \text{g}^{-1}$ $n = 1,09$
Langmuir	$K_L = 0,071 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$ $q_{\text{max}} = 100,06 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ $n = 1,351$	$K_L = 0,027 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$ $q_{\text{max}} = 190,32 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ $n = 1,37$	$K_L = 0,011 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$ $q_{\text{max}} = 234,98 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ $n = 2,19$
Sips	$K = 0,157$ $q_{\text{max}} = 64,919 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$K = 0,105$ $q_{\text{max}} = 79,73 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$K = 0,09$ $q_{\text{max}} = 53,89 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$

O adsorvente *in natura* apresentou adsorção máxima ( $q_{\text{máx}}$ ) de 100,06  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$  e 64,91  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$  nos ajustes dos modelos de Langmuir e de Sips, respectivamente. Enquanto que o material tratado com HCl apresentou  $q_{\text{máx}}$  de 190,32  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$  para Langmuir e 79,73  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$  para Sips, já o material tratado com NaOH teve  $q_{\text{máx}}$  próximo de 235  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$  para Langmuir e 53,89  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$  para Sips mostrando-se próximos a capacidade máxima de adsorção obtida experimentalmente.

As Tabelas 19, 20 e 21 trazem a análise de variância e coeficiente de determinação para os modelos ajustados aos dados obtidos com o adsorvente *in natura*, tratado com HCl e com NaOH.

Tabela 19: ANOVA das isotermas de adsorção, utilizando o bioadsorvente *in natura* para os modelos de Freundlich, Langmuir e Sips.

Modelos	Fonte	Soma dos Quadrados	GL	Média dos Quadrados	$F_{\text{tab}}$	$F_{\text{cal}}$	$F_{\text{cal}}/F_{\text{tab}}$	$R^2$
Freundlich	Regressão	7098,85	2	3549,42	4,73	659,45	139,41	0,990
	Residual	37,67	7	5,38	-	-	-	
	Total	7136,53	9	-	-	-	-	
Langmuir	Regressão	7122,061	2	3561,030	4,73	1722,68	364,20	0,996
	Residual	14,470	7	2,067	-	-	-	
	Total	7136,530	9	-	-	-	-	
Sips	Regressão	7130,530	3	2376,843	4,75	2376,81	500,38	0,998
	Residual	6,000	6	1,00	-	-	-	
	Total	7136,530	9	-	-	-	-	

Tabela 20: ANOVA das isotermas de adsorção, utilizando o bioadsorvente tratado com HCl para os modelos de Freundlich, Langmuir e Sips.

Modelos	Fonte	Soma dos Quadrados	GL	Média dos Quadrados	F <sub>tab</sub>	F <sub>cal</sub>	F <sub>cal</sub> /F <sub>tab</sub>	R <sup>2</sup>
<b>Freundlich</b>	Regressão	7071,932	2	3535,966	4,73	1001,407	211,71	0,994
	Residual	24,717	7	3,531	-	-	-	
	Total	7096,649	9	-	-	-	-	
<b>Langmuir</b>	Regressão	7077,505	2	3538,753	4,73	1293,920	273,55	0,995
	Residual	19,144	7	2,735	-	-	-	
	Total	7096,649	9	-	-	-	-	
<b>Sips</b>	Regressão	7082,845	3	2360,948	4,75	1026,148	216,03	0,996
	Residual	13,805	6	2,301	-	-	-	
	Total	7096,649	9	-	-	-	-	

Tabela 21: ANOVA das isotermas de adsorção, utilizando o bioadsorvente tratado com NaOH para os modelos de Freundlich, Langmuir e Sips.

Modelos	Fonte	Soma dos Quadrados	GL	Média dos Quadrados	F <sub>tab</sub>	F <sub>cal</sub>	F <sub>cal</sub> /F <sub>tab</sub>	R <sup>2</sup>
<b>Freundlich</b>	Regressão	6434,622	2	3217,311	4,73	277,52	58,67	0,978
	Residual	81,151	7	11,593	-	-	-	
	Total	6515,773	9	-	-	-	-	
<b>Langmuir</b>	Regressão	6447,420	2	3223,710	4,73	330,14	69,79	0,982
	Residual	68,353	7	9,765	-	-	-	
	Total	6515,773	9	-	-	-	-	
<b>Sips</b>	Regressão	6508,652	3	2169,551	4,75	1828,00	384,84	0,998
	Residual	7,121	6	1,187	-	-	-	
	Total	6515,773	9	-	-	-	-	

É possível observar que todas as isotermas obtiveram bons ajustes, apresentando coeficiente de determinação acima de 97% e teste F acima de 10, indicando que os modelos são estatisticamente significativos e preditivos dentro do intervalo de confiança de 95%, no entanto, a isoterma de Sips apresentou maiores valores para o teste F e para o coeficiente de determinação, desta forma, pode-se afirmar que o modelo obteve melhor ajuste aos dados experimentais. A isoterma de Sips faz a combinação das isotermas de Langmuir e de Freundlich onde, em baixas concentrações de adsorvato, o modelo se reduz efetivamente a uma isoterma de Freundlich, já em altas concentrações prevê uma capacidade de sorção em monocamada característica da isoterma de Langmuir.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Durante o desenvolvimento deste trabalho foi possível chegar a algumas conclusões envolvendo o processo de secagem e a caracterização do adsorvente e o processo de adsorção do corante direto da marca Tupy® cor bordô pelo bagaço de cana-de-açúcar.

Na avaliação do potencial do bagaço da cana-de-açúcar como bioadsorvente para remoção do corante têxtil direto da marca Tupy® utilizando o processo de adsorção foi possível verificar que a secagem é fortemente influenciada pela temperatura e que a cinética de secagem é acelerada em temperaturas mais elevadas. Foi possível ajustar os modelos cinéticos de secagem aos dados experimentais de secagem do bagaço de cana-de-açúcar, sendo o modelo de Page o que melhor representou o processo de secagem segundo critérios estatísticos Teste F, para as temperaturas de 60 e 80 °C

A avaliação do ponto de carga zero mostrou que a adsorção é favorecida em valores inferiores ao  $pH_{pcz} - 3,37$  para o material seco à 60 °C, visto que o mesmo é aniônico.

Nos testes preliminares de adsorção o planejamento fatorial  $2^3$  teve como objetivo verificar a influência da temperatura de secagem do adsorvente, da concentração do corante e do tempo de contato entre adsorvente e adsorvato na variável resposta quantidade de corante adsorvida ( $q_t$ ) e redução de concentração do corante (%Rem), onde todas as variáveis foram estatisticamente significativas ao intervalo de confiança de 95%. Verificou-se que para melhores resultados de  $q_t$  e de porcentagem de redução de corante o planejamento apontou que maiores concentrações do corante e tempo de contato e menores valores de temperatura tornam o processo de adsorção mais eficiente, obtendo-se um valor máximo para a quantidade de corante adsorvido de  $8,34 \text{ mg.g}^{-1}$  e uma porcentagem de redução de corante de até 83,4%.

O planejamento experimental  $2^5$  avaliou os efeitos das variáveis massa do adsorvente, concentração inicial do corante, pH do meio, tempo de contato entre adsorvente e adsorvato e velocidade de rotação da mesa agitadora, nas respostas  $q_t$  e %red, verificou-se que todas as variáveis foram estatisticamente significativas ao intervalo de confiança de 95% para a variável resposta  $q_t$ , exceto a rotação linear para o material *in natura* e a concentração quadrática para os materiais tratados. Já com relação a variável resposta %red apenas o tempo no termo quadrático e a rotação linear não foram significativas para o material *in natura*, o pH no termo quadrático para o material tratado com HCl e a rotação linear, a concentração e a rotação quadrática para o material tratado com NaOH.

Os valores do  $R^2$  e Teste F indicaram que o modelo de Elovich é o mais adequado para descrever os dados cinéticos obtidos com os adsorventes, mostrando que ocorre quimissorção da adsorção do corante utilizado.

No estudo de equilíbrio, dentre as isotermas utilizadas para ajustar os dados experimentais, o modelo proposto por Sips foi o que melhor se ajustou aos dados, apresentando coeficiente de determinação acima de 97%.

Por fim, pode-se inferir que o bagaço da cana-de-açúcar se mostrou atraente na remoção do corante direto Tupy – cor bordô, principalmente quando é realizado o tratamento do adsorvente com HCl.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. Perfil do Setor. Disponível em: < <http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor> >. Acessado em 16 de dezembro de 2018.

ALBORNOZ, S.L.; ROCHA, R. D. C.; LIMA, V. A.; PARABOCZ, C. R. B.; MARQUES, R. G. ; SÁNCHEZ, W.N. Adsorption of Textile Dyes Reactive Red 195 and Reactive Blue 203 on Apple Pomace Kinetic, Equilibrium, Thermodynamic and Mechanism Studies. In: 12 Encontro Brasileiro Sobre Adsorção, 2018, Gramado - RS. Anais EBA, v. 1. p. 416-421, 2018.

ALMAGUER, M.A , CARPIO, R.R., ALVES, T.L.M., BASSIN, J.P., Experimental study and kinetic modelling of the enzymatic degradation of the azo dye Crystal Ponceau 6R by turnip (*Brassica rapa*) peroxidase. *Journal Environmental Chemical Engineering*, v. 6, p. 610-615, 2018.

ANTUNES, E. C. E. S.; PEREIRA, J. E. S.; MEDEIROS, M. F. D.; BARROS NETO, E. L. Remoção de corante têxtil utilizando a casca do abacaxi como adsorvente natural. *HOLOS*, Ano 34, Vol. 03, 2018.

ARAÚJO, L. S.; COUTINHO, A. dos R.; MENDEZ, M. O. A.; MORUZZI, R. B.; CALIJURI, M. C.; CUNHA, D. G. F. Caracterização e avaliação de fatores que determinam a remoção de microcistina-LR em carvão ativado granular produzido a partir de diferentes matérias-primas. *Engenharia Sanitária Ambiental*. Rio de Janeiro, v. 23, n. 6, p. 1131-1142, 2018.

ATKINS, P.W.; JONES, L. *Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. 3.ed. Porto Alegre: Bookman, 2006. 965 p.

BARAKAT, M. A., Adsorption and photodegradation of Procion yellow H-EXL dye in textile wastewater over TiO<sub>2</sub> suspension, *Journal of Hydro-environment Research*. Vol. 5. n.2. p. 137- 142, 2011.

BAZZO, A. Aplicação e caracterização do caroço de abacate (*Persea americana* mil) como adsorvente na remoção do corante violeta cristal. 71 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

BERTACCO, T. de C.; CERON, L.P.; LIKS, L. A.. Verificação da capacidade de adsorção da cinza da casca de arroz em efluente de cromo hexavalente em fluxo contínuo. *Engvista*, V. 21, n.1, p.114-125, 2019.

BLANCHARD, O. J. Current and anticipated deficits, interest rates and economic activity. *European Economic Review*. V. 25, n 1, pages 7-27, 1984.

BOTELHO, F. M.; HAUTH, M. R.; HOSCHER, R. H.; BOTELHO, S. de C. C. Modelagem matemática da contração volumétrica de grãos de soja durante o processo de secagem. *Revista Engenharia na Agricultura* V. 26, n. 01, p.1-12, 2018.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA 430/2011, de 13 de maio de 2011.

- BROD, F.P.R., ALONSO, L.F.T., PARK, K.J. Secagem de produtos agrícolas. XI Semeagri - Semana de Engenharia Agrícola da Unicamp. Campinas: Agrológica - Empresa Júnior de Eng. Agrícola. 1999, 122 p.
- CARVALHO J. M. G.; BUENO, S. G. S.; OLIVEIRA, D. E. C.; 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, 2018.
- CHUNG, K. T. Azo dyes and human health: a review. *Journal of Environmental Science and Health*, Londres, parte C, v. 34, n. 4, p. 233-261, out. 2016.
- COENEN, K.; GALLUCCI, F.; HENSEN, E.; ANNALAND, M. S. Annaland. Kinetic model for adsorption and desorption of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> on hydrotalcite-based adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, 355, pp. 520-531, 2019.
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357/05. Estabelece a classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional. Brasília, SEMA, 2005.
- COSTA JUNIOR, I. L.; FINGER, L.; QUITAISKI, P. P.; NEITZKE, S. M.; BESEN, J. V.; CORREA, M. K.; MEES, B. R. Biosorption of 5G blue reactive dye using waste rice husk. *Eclética Química Journal*, [S.l.], v. 43, n. 3, p. 45-58, oct. 2018.
- COSTA, D. M. A. da; MELO, J. J. S. Estudo da capacidade de remoção de azul de metileno pela biomassa da casca do limão taiti (*Citrus latifolia*). *Holos Environment*, vol. 18, n 2, Rio Claro, SP, 2018.
- DUARTE NETO, J. F.; PEREIRA, I.D.S.; DA SILVA, V. C.; FERREIRA, H. C.; NEVES, G. de A.; MENEZES, R. R. Study of equilibrium and kinetic adsorption of rhodamine B onto purified bentonite clays. *Cerâmica*, São Paulo, v. 64, n. 372, p. 598-607, 2018.
- FIDELES, R. A.; FERREIRA, G. M. D.; TEODORO, F. S.; ADARME, O. F. H.; DA SILVA, L. H. M.; GIL, L. F.; GURGEL, L. V. A. Trimellitated sugarcane bagasse: A versatile adsorbent for removal of cationic dyes from aqueous solution. Part I: Batch adsorption in a monocomponent system. *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 515, p. 172-188, 2018.
- FIORENTIN, L. D.; MENON, B. T.; ALVES, J. A.; BARROS, S. T. D. de; PEREIRA, N. C.; MÓDENES, A. N. Determinação da cinética e das isotermas de secagem do bagaço da laranja. *Acta Scientiarum Technology*, v. 32, n. 2, p. 147-152, 2010.
- FIORENTIN, L. D.; MENON, B. T.; ALVES, J. A.; BARROS, S. T. D.; PEREIRA, N. C.; LIMA, O. C. M.; MODENES, A. N. Análise da secagem do bagaço de laranja em camada fina utilizando modelos semi-teóricos e empíricos. *Engevista*, v.14, n.1, p.22-33, 2012.
- FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W. Princípio das operações unitárias. 2ª. ed. Tradução: Horacio Macedo. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- FREITAS, F. B. A.; CÂMARA, M. Y. F.; MARTINS, D. F. F. Determinação do PCZ de adsorventes naturais utilizados na remoção de contaminantes em soluções aquosas. In: 5º Encontro Regional de Química & 4º Encontro Nacional de Química. *Blucher Chemistry Proceedings*, V. 3, n. 1, 2015.
- FREUNDLICH, H. M. F; *Zeitschrift fur Physikalische Chemie*. 57A, p. 385 – 470, 1906.

- GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical Journal of Colloid and Interface Science, 47: 755-765.
- GOYALDE, N.A.; MELO, E. C.; ROCHA, R. P.; GONELI, A. L. D.; ARAUJO, F. L. Mathematical modeling of the drying kinetics of sugarcane slices. Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, v.11, n.2, p.117-21, 2009.
- GRAEBIN, G. O.; VEIT, M. T.; SILVA, G. M. C.; GONCALVES, G. C.; KLEN, M. R. F. Utilização do Bagaço de Cana-de-açúcar como material adsorvente do metal níquel. In: Encontro Brasileiro de Adsorção – EBA, Guarujá – SP. X Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2014.
- GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B. Corantes Têxteis. Química Nova, v.23, n.1, p.71-78, 2000.
- GUIZA, S. Biosorption of heavy metal from aqueous solution using cellulosic waste orange peel. Ecological Engineering, v. 99, p.134- 140, 2017.
- GUPTA, A.; JEYASSELAN, C. Green tea leaves as a natural adsorbent for the removal of Cr (VI) from aqueous solutions. Air, Soil and Water Research, v. 9, p. 13-19, 2016.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochemistry, vol. 34, p. 451–465, 1999.
- HOLANDA, C. A.; SOUZA, J. L.; SANTOS, C. C.; SILVA, H. A. S.; SANTANA, S. A. A.; COSTA, M. C. P.; SCHULTZ, S.; BEZERRA, C. W. B. Remoção do Corante Têxtil Turquesa de Remazol Empregando Aguapé (*Eichhornia crassipes*) como Adsorvente. Orbital: The Electronic Journal of Chemistry, v.7, n.2, p.141-154, 2015.
- HONÓRIO, J. F.; GONÇALVES, G. C.; VEIT, M. T.; FAGUNDES-KLEN, M. R. Adsorção do Corante Reativo Azul BF-5G em Casca de Soja: Parâmetros de Processos e Isotermas. X Encontro Brasileiro sobre Adsorção. Guarujá – São Paulo. 2014.
- 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, n. 213, vol. 66, 2018.
- LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar, v. 24, p. 1-39, 1898.
- LANGMUIR, I.; The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, Journal of American Chemical Society, v.40, p. 1361 – 1403, 1918.
- LEE, S. H.; YANG, J. W., Removal of Copper in Aqueous Solution by Apple Waste. Separation Science Technology, v. 32, n. 8, 1997.
- LENGOWSKI, E. C.; MUNIZ, G. I. B.; NISGOSKI, S.; MAGALHAES, W. L. E.. Avaliação de métodos de obtenção de celulose com diferentes graus de cristalinidade. Scientia Forestalis (IPEF), v. 41, p. 185-194, 2013.

- MENDES, F. M.; HEIKKILÄ, E.; FONSECA, M. B.; MILAGRES, A. M. F.; FERRAZ, A.; FARDIM, P. Topochemical characterization of sugar cane pretreated with alkaline sulfite. *Industrial Crops and Products (Print)*, v. 69, p. 60-67, 2015.
- MORETTIN, P. A.; BUSSAB, W. O. *Estatística Básica*. 6.ed. São Paulo: Saraiva, 2010.
- NAEEM, M. S.; JAVED, S.; BAHETI, V.; WIENER, J.; JAVED, M. U.; HASSAN, S. Z. U.; MAZARI, A.; NAEEM, J. Adsorption Kinetics of Acid Red on Activated Carbon Web Prepared from Acrylic Fibrous Waste. *Fibers and Polymers*, v. 19, n. 1, p. 71-81, 2018.
- NAG, S.; MONDAL, A.; BAR, N.; DAS, S. K. Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions and ANN modeling. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 24, n. 23, p. 18817-18835, 2017.
- NASCIMENTO, K. K. R.; VIEIRA, F. F.; ALMEIDA, M. M.; BURITI, J. S.; BARROS, A. J. M.; OLIVEIRA, R. J. Aproveitamento da casca de laranja Pêra como adsorvente no tratamento de efluentes têxteis. *Revista brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, vol.23, n.9, pp.716-722, 2019.
- NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.
- NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. Campinas: Unicamp, 2001, 401p.
- 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. *Matéria*. Rio de Janeiro, v. 23, n. 4, 2018.
- OLIVEIRA, F. M. de; MELO, E. I. de; SOUSA, P. A. R.; COELHO, L. Melo. Material adsorvente na remoção do corante azul de metileno. p. 27 -42. In: *Tecnologias em pesquisa: ciências exatas e biológicas*. São Paulo: Blucher, 2017.
- PARK, K. J.; ANTONIO, G. C.; OLIVEIRA, R. A.; PARK, K. J. B. *Conceitos de Processo Equipamentos de Secagem*. Manual, 2007. Disponível em: [http://www.feagri.unicamp.br/ctea/manuais/concproceqsec\\_07.pdf](http://www.feagri.unicamp.br/ctea/manuais/concproceqsec_07.pdf). Acesso em 23 de abril de 2018.
- PAZ, J. E. M. GARNICA; A. I. C. CURBELO, F. D. S. Estudo da adsorção de chumbo utilizando como adsorvente bagaço de cana-de-açúcar ativado. *Holos Environment*, ano 32, vol. 08, Rio Claro, SP, 2018.
- RAMOS, J. P.; PAVÃO, M. F. U.; BARRA, E. C.; VILHENA, K. S. S.; GOUVEIA, F. P. Potencial de Adsorção do Resíduo Proveniente do Processo de obtenção do silício metálico. *Revista Virtual de Química*, 2017.
- RAMOS, S. N.; XAVIER, A. L. P.; TEODORO, F. S.; ELIAS, M. M. C.; GONÇALVES, F. J.; GURGEL, L. V. A. Modeling mono-and multi-component adsorption of cobalt (II), copper (II), and nickel (II) metal ions from aqueous solution onto a new carboxylated sugarcane bagasse. Part I: Batch adsorption study. *Industrial Crops and Products*, v. 74, p. 357-371, 2015.
- RIBAS, M. C.; OLIVEIRA, A. P.; ANTONIOLLI, C. de A.; SILVEIRA, W.; PRADO, A. D. Estudo da remoção do corante azul reativo por biossorção com casca de trigo. In: *Anais do*

Congresso Sul-Americano de resíduos sólidos e sustentabilidade, vol. 2, n. 48, Foz do Iguaçu/PR, 2019.

RODRIGUES, L. S.; HENKES, J. A. Gerenciamento de resíduos sólidos em uma indústria têxtil. *R. gestão & sustentabilidade ambiental*, Florianópolis, v. 7, n. 1, p. 700-744, 2018.

SAFA, Y.; BHATTI, N. Kinetic and thermodynamic modeling for the removal of direct red31 and direct orange-26 dyes from aqueous solutions by rice husk. *Desalination*, n. 272, p. 313-322, 2011.

SANTOS, V. L. V. F. dos; BARCELLOS, I. O.; PICCOLI, H. H. Pre-alvejamento de materiais têxteis com ozônio e avaliação de suas propriedades de superfície, físicas e tintoriais. *Matéria*. Rio de Janeiro, v. 22, n. 1, 2017.

SAROJ, S.; SINGH, S. V.; MOHAN, D. Removal of colour (Direct Blue 199) from carpet industry wastewater using different biosorbents (maize cob, citrus peel and rice husk). *Arabian Journal for Science and Engineering*, v.40, n.6, p.11553-1564, 2015.

SILVA, E. O.; ANDRADE, T. D.; ARAUJO, E. B.; ZOTTIS, R.; ALMEIDA, A. R. F. Produção de carvão ativado a partir da palha de azevém para adsorção de corante têxtil. *Revista Congrega URCAMP*, v. 15, p. 194-208, 2018.

SILVA, W. L. L. da; SIMONI, J. de A. Estudo termodinâmico da adsorção de cobre (II) em montmorilonita organicamente modificada. *Cerâmica*, São Paulo, v. 64, n. 371, p. 403-412, Sept. 2019.

SILVA, W. L.L. da; OLIVEIRA, S. P de. Modificação das características de adsorção do bagaço de cana para remoção de azul de metileno de soluções aquosas. *Revista Scientia Plena*, v. 8, n. 9, p. 9, set. 2012.

SIPS, R.; Combined form of Langmuir and Freundlich equations. *Journal of Chemistry Physical*, v. 247, p. 430 – 441, 1948.

SMART CARBON. Carvão ativado: origem e características. Disponível em: <https://smartcarbon.com.br/carvao-ativado-chapeco.html>. Acesso em: 12 dez. 2018.

SOUZA, D. G.; RESENDE, O.; MOURA, L. C. de; FERREIRA JUNIOR, W. N.; ANDRADE, J. W. de S. Drying kinetics of the sliced pulp of biofortified sweet potato (*Ipomoea batatas* L.). *Engenharia Agrícola*, vol.39, n.2, pp.176-181, 2019.

TUPY: Indústria de corantes para tecido. Especificações de Corante Orgânico Direto. Disponível em <http://www.corantestupy.com.br/html/linha.htm>. Acesso em 05 de março de 2019.

UNICA. União da Indústria de Cana-de-Açúcar. Conquistas do setor sucro-energético na matriz energética brasileira. Disponível em: <http://www.unica.com.br/faq/> Acesso em: 24 de janeiro de 2019.

VIAPINA, R.; TANOMARU, J. M. G.; DUARTE, M. A. H.; FILHO, M. T.; CAMILLERI, J. Chemical characterization and bioactivity of epoxyresin and Portland cement-based sealers with niobium and zirconium oxide radiopacifiers. *Dental Materials*, v. 30, n. 9, p. 1005 – 1020, Sep. 2014.

**APÊNDICE A - Planejamento experimental Box-Behnken para o material *in natura* e as respectivas variáveis respostas**

E	M	C	pH	R	T	<i>In natura</i>		Tratamento ácido		Tratamento alcalino	
						qt	%Red	qt	%Red	qt	%Red
1	-1	-1	0	0	0	14.221	56.886	19.277	77.108	8.504	34.016
2	1	-1	0	0	0	5.034	80.541	5.606	89.698	4.577	73.233
3	-1	1	0	0	0	32.354	64.708	38.411	76.821	22.610	45.221
4	1	1	0	0	0	10.676	85.406	11.713	93.705	9.193	73.544
5	0	0	-1	-1	0	14.142	94.277	14.485	96.566	13.942	92.945
6	0	0	1	-1	0	12.444	82.958	13.340	88.935	9.958	66.386
7	0	0	-1	1	0	14.008	93.387	14.370	95.803	13.631	90.870
8	0	0	1	1	0	12.100	80.669	13.455	89.698	10.518	70.120
9	0	-1	0	0	-1	7.940	79.397	9.256	92.560	4.584	45.843
10	0	1	0	0	-1	16.833	84.166	18.283	91.415	15.145	75.723
11	0	-1	0	0	1	8.130	81.305	8.741	87.409	6.203	62.028
12	0	1	0	0	1	17.520	87.600	18.741	93.705	14.584	72.922
13	-1	0	-1	0	0	35.831	95.549	35.926	95.803	34.388	91.700
14	1	0	-1	0	0	8.755	93.387	9.053	96.566	8.480	90.455
15	-1	0	1	0	0	22.048	58.794	22.763	60.701	15.868	42.316
16	1	0	1	0	0	7.944	84.738	8.624	91.988	7.080	75.515
17	0	0	0	-1	-1	12.291	81.940	13.398	89.317	8.588	57.256
18	0	0	0	1	-1	12.291	81.940	13.512	90.080	9.211	61.406
19	0	0	0	-1	1	12.806	85.374	13.798	91.988	10.269	68.461
20	0	0	0	1	1	12.768	85.120	13.970	93.132	10.705	71.365
21	0	0	0	0	0	12.634	84.230	14.027	93.514	9.584	63.896
22	0	0	0	0	0	12.577	83.848	14.084	93.895	10.518	70.120
23	0	0	0	0	0	12.882	85.883	13.913	92.751	9.958	66.386
24	0	-1	-1	0	0	9.199	91.988	9.485	94.849	8.942	89.418
25	0	1	-1	0	0	18.760	93.800	19.485	97.425	16.763	83.815
26	0	-1	1	0	0	7.959	79.588	8.398	83.975	6.203	62.028
27	0	1	1	0	0	16.890	84.452	17.825	89.126	17.261	86.305
28	-1	0	0	-1	0	23.526	62.736	26.769	71.385	14.779	39.411
29	1	0	0	-1	0	7.908	84.357	8.624	91.988	7.002	74.685
30	-1	0	0	1	0	23.812	63.499	27.628	73.674	15.557	41.486
31	1	0	0	1	0	7.944	84.738	8.695	92.751	7.352	78.420
32	0	0	-1	0	-1	14.122	94.150	14.370	95.803	13.382	89.210
33	0	0	1	0	-1	12.177	81.177	13.111	87.409	9.647	64.311
34	0	0	-1	0	1	13.913	92.751	14.485	96.566	13.631	90.870
35	0	0	1	0	1	12.577	83.848	13.169	87.791	10.207	68.046
36	-1	0	0	0	-1	23.574	62.863	24.766	66.043	12.600	33.601
37	1	0	0	0	-1	7.968	84.993	8.731	93.132	6.846	73.025
38	-1	0	0	0	1	25.815	68.841	30.489	81.305	17.892	47.711
39	1	0	0	0	1	8.087	86.265	8.695	92.751	7.118	75.930
40	0	-1	0	-1	0	8.035	80.351	9.027	90.271	5.829	58.293
41	0	1	0	-1	0	17.291	86.455	18.512	92.560	14.024	70.120
42	0	-1	0	1	0	7.882	78.825	9.027	90.271	5.892	58.916
43	0	1	0	1	0	17.329	86.646	18.741	93.705	14.896	74.478
44	0	0	0	0	0	12.902	86.010	14.084	93.895	9.833	65.556
45	0	0	0	0	0	12.806	85.374	14.084	93.895	10.020	66.801
46	0	0	0	0	0	12.654	84.357	13.970	93.132	10.145	67.631

Onde E representa os experimentos realizados, M a massa de bioadsorvente utilizada, C a concentração da solução corante, R a rotação utilizada na mesa agitadora e T o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato.