

Utilização do bagaço de cana-de-açúcar na adsorção de corantes têxteis em soluções aquosas

Use of sugarcane bagasse in the adsorption of textile dyes in aqueous solutions

Uso de bagaço de cana de açúcar en la adsorción de tintes textiles en soluciones acuosas

Recebido: 08/06/2021 | Revisado: 16/06/2021 | Aceito: 17/06/2021 | Publicado: 23/06/2021

Cynthia Sany França Xavier

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4840-2653>

Universidade Estadual da Paraíba, Brasil

E-mail: cinthiasany@gmail.com

Fernando Fernandes Vieira

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1823-6236>

Universidade Estadual da Paraíba, Brasil

E-mail: fernando@uepb.edu.br

Marília Patrício Alves

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8730-1145>

Universidade Estadual da Paraíba, Brasil

E-mail: mariliapatrici@gmail.com

José Tavares de Sousa

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1056-1771>

Universidade Estadual da Paraíba, Brasil

E-mail: tavaresuepb@gmail.com

Resumo

Nesta pesquisa avaliou-se o potencial do bagaço da cana-de-açúcar como adsorvente natural do corante têxtil sintético. Na primeira etapa da pesquisa foi realizado a preparação e caracterização do adsorvente através da determinação do ponto de carga zero – pH_{PCZ} e da Espectroscopia de infravermelho com transformação de Fourier (FTIR), verificou-se que o adsorvente possui um pH_{PCZ} igual a 3,37 para o material seco à 60 °C. Na segunda etapa da pesquisa foram realizadas ativações ácida e alcalina do material adsorvente e um planejamento experimental do tipo Box-Behnken 2⁵ 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 (%red). Os ensaios cinéticos foram realizados em pH 3,0 e concentração de 150 mg. L⁻¹, 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 pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda 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⁻¹, com pH 3,0 e a isoterma de Sips obteve maior valor de R² e Teste F. O bagaço da cana-de-açúcar mostrou-se atraente na remoção do corante direto Tupy® cor bordô 16, principalmente quando é realizado o tratamento do adsorvente com HCl.

Palavras-chave: Adsorção; Efluentes sintéticos; Bagaço de cana-de-açúcar.

Abstract

In this research, the potential of sugarcane bagasse as a natural adsorbent of synthetic textile dye was evaluated. In the first stage of the research, the preparation and characterization of the adsorbent was carried out by determining the zero charge point - pH_{PCZ} and Fourier transformation infrared spectroscopy (FTIR), it was found that adsorbent has a pH_{PCZ} equal to 3.37 for dry material at 60 °C. In the second stage of the research, acidic and alkaline activations of adsorbent material were carried out and an experimental planning of the Box-Behnken type 2⁵ for each adsorbent material, having the mass, concentration, pH, rotation and time as independent variables, evaluating adsorbed quantity responses (qt) and reduction in dye concentration (%red). The kinetic tests were performed at pH 3.0 and concentration of 150 mg.L⁻¹, with samples collected every five minutes for up to 60 minutes, for fresh, acid and alkaline adsorbents. The kinetic data were adjusted to models of pseudo-first order, pseudo-second order and Elovich equation, with Elovich model being best adjusted to the tests. The isotherms were constructed varying concentration from 25 to 200 mg. L⁻¹, with pH 3.0 and the Sips isotherm obtained a higher value of R² and Test F. The sugarcane bagasse was attractive in the removal of the direct dye Tupy® burgundy 16, especially when the adsorbent treatment with HCl is carried out.

Keywords: Adsorption; Synthetic effluents; Sugarcane bagasse.

Resumen

En esta investigación, se evaluó el potencial del bagazo de caña de azúcar como adsorbente natural para tintes textiles sintéticos. En la primera etapa de la investigación se realizó la preparación y caracterización del adsorbente determinando el punto de carga cero - pHPCZ y Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), se encontró que el adsorbente tiene un pHPCZ igual a 3.37 para material secado a 60 ° C. En la segunda etapa de la investigación se realizó la activación ácida y alcalina del material adsorbente y un diseño experimental del tipo Box-Behnken 25 para cada material adsorbente, con masa, concentración, pH, rotación y tiempo como variables independientes, y se evaluaron las respuestas de la cantidad adsorbida (qt) y la reducción de la concentración de tinte (% rojo). Las pruebas cinéticas se realizaron a pH 3,0 y concentración de 150 mg. L⁻¹, con toma de muestras cada cinco minutos hasta 60 minutos, para adsorbentes in natura, ácidos y alcalinos. Los datos cinéticos se ajustaron a modelos de ecuación de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y ecuación de Elovich, siendo el modelo de Elovich el que mejor se ajustaba a las pruebas. Las isotermas se construyeron variando la concentración de 25 a 200 mg. L⁻¹, con pH 3.0 y la isoterma Sips obtuvo el mayor valor R² y Test F. El bagazo de caña de azúcar resultó atractivo en la remoción del colorante directo Tupy® color 16, especialmente cuando se realiza tratamiento del adsorbente con HCl.

Palabras clave: Adsorción; Efluentes sintéticos; Bagazo de caña de azúcar.

1. Introdução

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 milhões de toneladas. 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 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⁻¹.

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 adsorbente 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 adsorbente 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) e o mesocarpo do coco verde (Lacerda *et al.*, 2018).

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 buscou produzir e avaliar a utilização do bagaço da cana-de-açúcar, *in natura* e ativado com solução de HCl e de NaOH, como adsorvente na remoção de corantes têxteis presentes em soluções aquosas.

2. Metodologia

O estudo se classifica como quantitativo e experimental.

2.1 Área de estudo

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).

2.2 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, conforme apresentado na Figura 1, de forma que não ocorresse a degradação microbológica das amostras do bagaço.

Figura 1 - Cana-de-açúcar após etapa de moagem.



Fonte: Autores (2021).

Inicialmente, a biomassa foi cortada em pedaços uniformes de aproximadamente 1,0cm 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 4,0L de água destilada para a retirada de possíveis impurezas e então, foi realizada a secagem do material à 60°C em uma estufa da marca Marconi, modelo MA 035/3IN250, com circulação de ar forçada até que a biomassa atingisse peso constante.

2.3 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 1:40, 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 verificar 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.

Para avaliar a capacidade de adsorção do adsorbato pelo adsorvente utilizado foi preparado uma solução aquosa, contendo o corante têxtil da marca Tupy® cor bordô nº 16, visto que o mesmo não possui venda restrita, sendo de fácil obtenção no comércio e é composto por um corante direto, cloreto de sódio e um tensoativo. 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.

2.4 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 25mL da solução de cloreto de potássio (KCl) $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ em uma série de Erlenmeyers com pH da solução de KCl 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 0,25g 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.

2.5 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 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

2.6 Ensaios de adsorção

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 tratados tanto com solução ácida e com solução alcalina. Para tanto, 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 1.

Tabela 1 - Valores codificados e reais das variáveis operacionais do planejamento 2⁵.

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

Fonte: Autores (2021).

A eficiência de adsorção dos adsorventes *in natura* e tratados foi avaliada através da quantidade de corante adsorvido por massa do adsorvente (q_t) e da redução da concentração de corante (%Rem), sendo estas as variáveis resposta dos experimentos. A quantidade de corante adsorvido por massa de adsorvente foi expressa pela Equação 1, já a redução da concentração de corante foi expressa pela Equação 2.

$$q_t = \frac{V \cdot (C_0 - C_t)}{m} \quad (\text{eq. 1})$$

$$\text{Red (\%)} = \frac{(C_0 - C_t) \cdot 100}{C_0} \quad (\text{eq. 2})$$

Em que, q_t é a quantidade de corante adsorvido pelo bagaço (mg.g⁻¹); C_0 é a concentração inicial do corante colocada em contato com o adsorvente (g.L⁻¹); C_t é a concentração do corante em um instante de tempo t (g.L⁻¹); m é a massa do adsorvente em base seca (g) e V é o volume da solução do corante (L).

Para o estudo cinético dos adsorventes foram utilizadas as condições 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 150mg.L⁻¹, pH 3 e sob agitação na mesa agitadora de 120rpm. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de Elovich. Os parâmetros dos modelos foram estimados com auxílio do software STATISTICA.

De forma similar, 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 200mg.L⁻¹, em intervalos de 25mg.L⁻¹. Os Erlenmeyers foram colocados em agitação com rotação constante de 120rpm por 150min. O tempo de equilíbrio de 150min 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 30min, de forma que ocorresse a separação dos sólidos em suspensão. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Sips.

3. Resultados e Discussão

3.1 Caracterização do material adsorvente

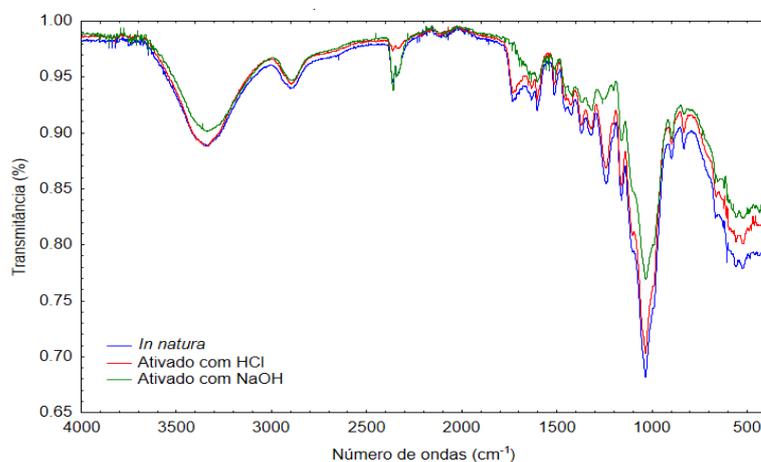
O cálculo do PCZ foi realizado utilizando os valores de pH_{inicial} e pH_{final}, onde foram produzidos os gráficos de pH_{inicial} em função de pH_{final} - pH_{inicial} para cada amostra.

O valor obtido para o pHPCZ do adsorvente bagaço de cana-de-açúcar *in natura*, ativado com HCl e com NaOH foram, respectivamente, 3,40; 2,69 e 6,83.

Com base em estudos realizados por Nascimento *et al.* (2019) e de acordo com os dados fornecidos pelo fabricante através do FISPQ, concluiu-se que o corante em estudo é classificado como aniônico onde a adsorção é favorecida em $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$. Silva e Oliveira (2012) avaliaram o pHPCZ do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e obtiveram um pHPCZ de 4,04, após a secagem do adsorvente a 80°C, enquanto Oliveira *et al.* (2017) obteve um pHPCZ igual a 4,6 para o mesmo material.

Na Figura 2 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).

Figura 2 - FTIR do bagaço de cana-de-açúcar *in natura*, ativado com HCl e NaOH.



Fonte: Autores (2021).

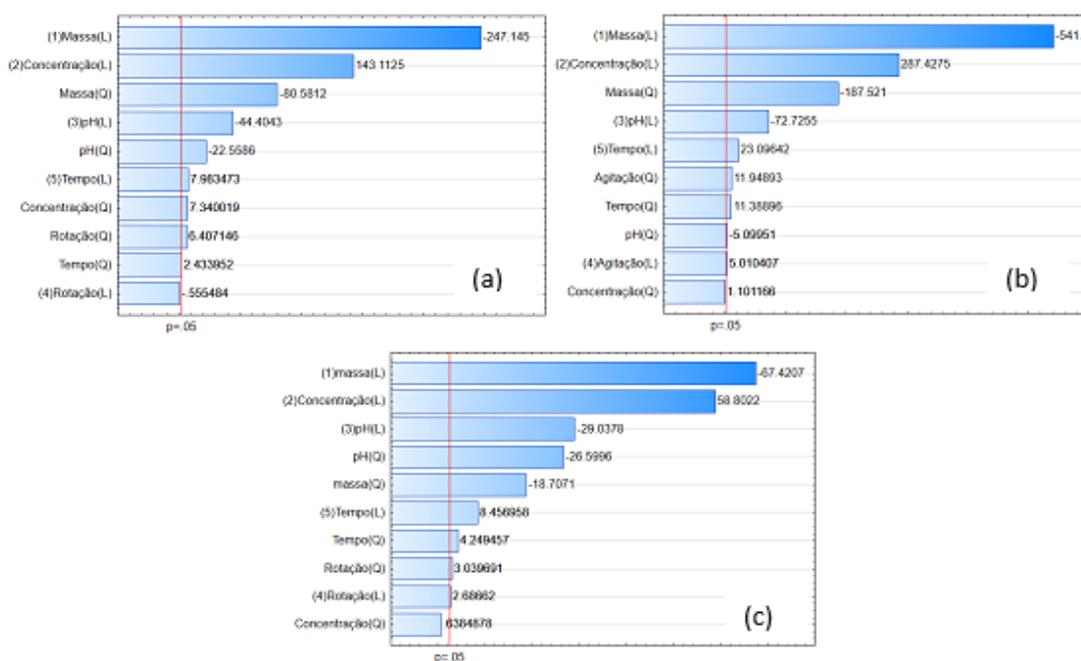
A extensa absorção da banda em torno de 3350cm^{-1} é resultante da associação polimérica e corresponde a vibrações de estiramento dos grupos hidroxilas O-H em virtude da interação inter e intra molecular da ligação H com os compostos poliméricos, das associações macromoleculares, como álcoois, fenóis 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 3000cm^{-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 1750cm^{-1} , enquanto que as bandas em aproximadamente 1300cm^{-1} , são atribuídas às vibrações do grupo CH_3 conforme observado com Nascimento *et al.* (2019).

As pequenas bandas entre 1600 e 1400cm^{-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 1050cm^{-1} pode ser referente à vibração de alongamento de C-O de álcoois e fenóis, assim como observado por Nascimento *et al.* (2020). 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 1500cm^{-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).

3.2 Estudo da adsorção

Nos gráficos de Pareto, indicados nas Figura 3 e 4, 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 3 - Diagrama de Pareto resultante do modelo Box-Behnken tendo como variável resposta qt para os materiais: (a) *in natura*, (b) tratado com HCl, (c) tratado com NaOH.



Fonte: Autores (2021).

Observa-se na Figura 3(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 qt 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.

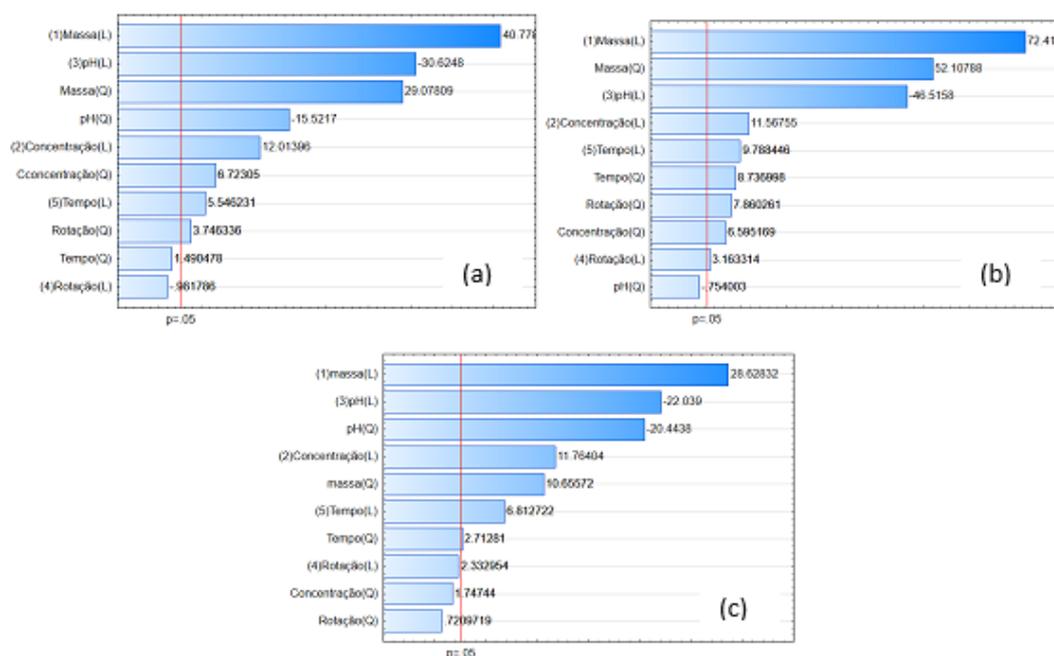
Com relação aos materiais que tiveram tratamento ácido e alcalino todas as variáveis, exceto o coeficiente do termo quadrático da concentração, foram significantes para o planejamento realizado a um nível de significância de 95%, assim como apresentado nas Figuras 3(b) e 3(c). Além disso, em todos os 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 qt elevou-se de 5,2mg.g⁻¹ para 10,7mg.g⁻¹, já com relação ao aumento da massa ficou evidente uma diminuição da quantidade de corante adsorvido de 5,2mg.g⁻¹ para 3,1mg.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 4(a), tendo as variáveis massa, tempo, rotação e concentração de corante influência positiva. Segundo Antunes *et al.* (2018), o aumento da agitação influencia o processo de adsorção, visto que a medida em que aumentamos o grau de agitação, entre adsorvente e

adsorbato, proporcionamos um aumento na turbulência, o que diminui a espessura da camada limite entre eles, isso favorece a transferência de massa entre o adsorbato e adsorvente.

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 4(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 4(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).

Figura 4 - Diagrama de Pareto resultante do modelo Box-Behnken tendo como variável resposta %red para os materiais: (a) *in natura*, (b) tratado com HCl, (c) tratado com NaOH.

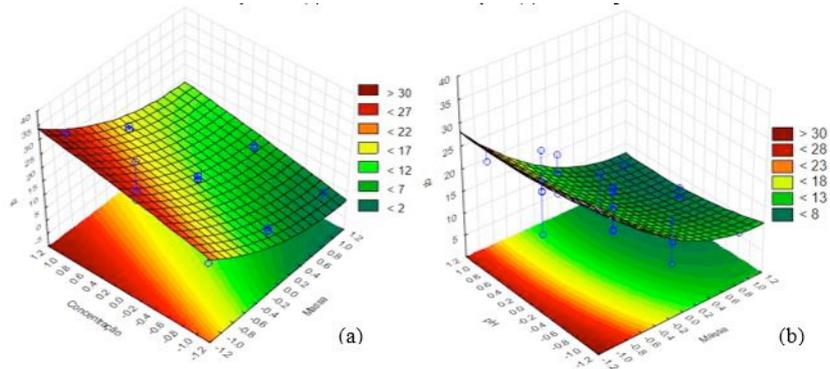


Fonte: Autores (2021).

A remoção máxima do corante para o bioadsorvente *in natura* atingiu cerca de 95,5% de eficiência, 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. 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%.

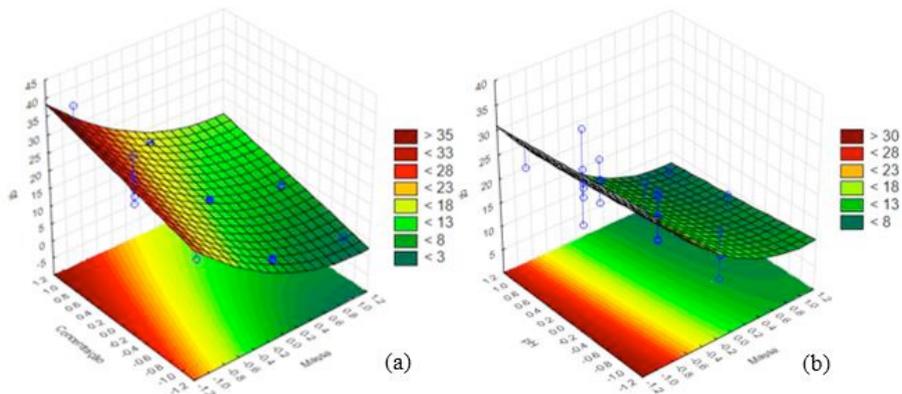
As curvas de contorno apresentadas nas Figuras 5, 6 e 7 demonstram que para obtenção de melhores valores de q_t , com relação ao planejamento analisado para o material *in natura*, com tratamento ácido e com tratamento alcalino, respectivamente, faz-se necessário menores valores de massa do adsorvente e maiores concentrações de corante, de acordo com as Figuras 5(a), 6(a) e 7(a); e menores valores de massa do adsorvente e de pH do meio, conforme as Figuras 5(b), 6(b) e 7(b).

Figura 5 - Superfícies de resposta para o material *in natura* tendo como variável resposta qt em função da: (a) massa e concentração (b) massa e pH.



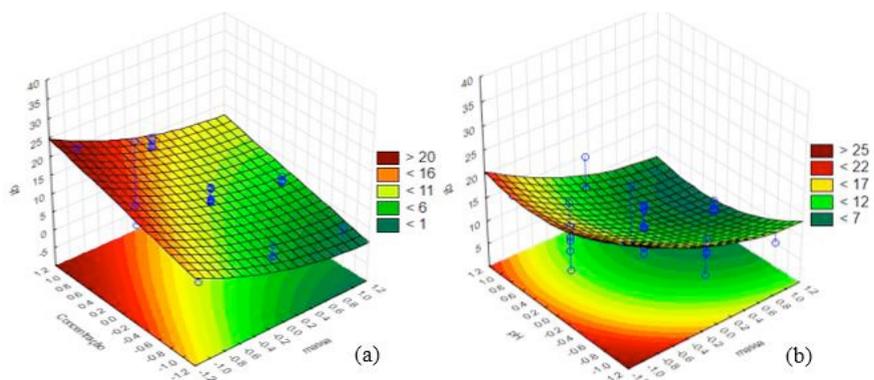
Fonte: Autores (2021).

Figura 6 - 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



Fonte: Autores (2021).

Figura 7 - 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.

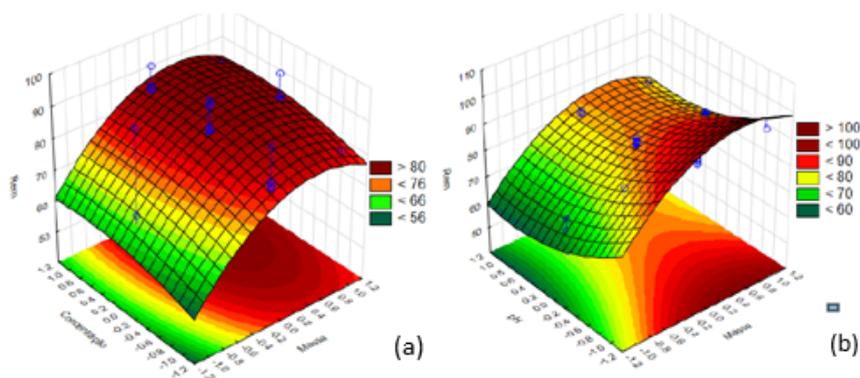


Fonte: Autores (2021).

Nas Figuras 8, 9 e 10 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 x concentração e massa x 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

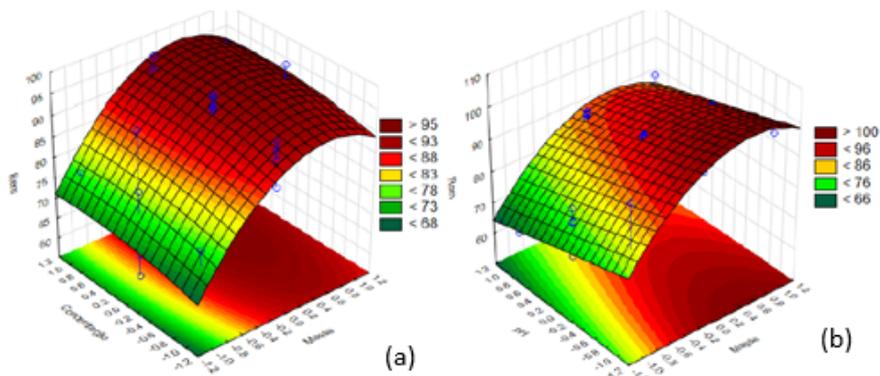
acarreta à maior disponibilidade de sítios ativos, de acordo com as Figuras 8(a), 9(a) e 10(a), bem como pH mais próximo do menor nível, conforme demonstrado nas Figuras 8(b), 9(b) e 10(b).

Figura 8 - Superfícies de resposta para o material *in natura* tendo como variável resposta %red em função da: (a) massa e concentração; (b) massa e pH.



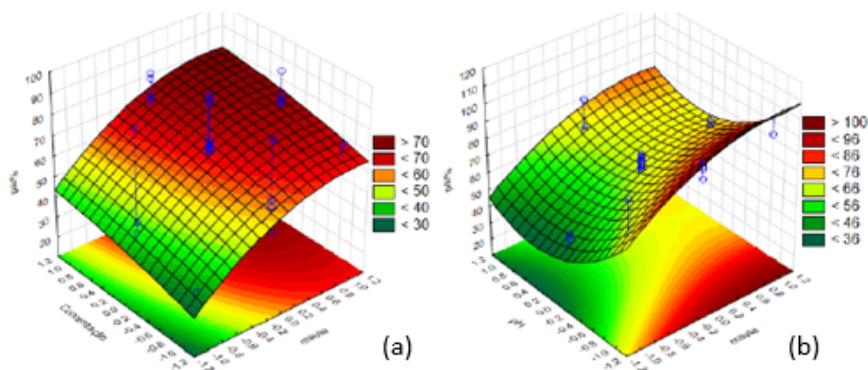
Fonte: Autores (2021).

Figura 9 - 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.



Fonte: Autores (2021).

Figura 10 - 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.



Fonte: Autores (2021).

Os modelos empíricos de regressão representando as variáveis que tiveram maior influência para capacidade adsorptiva do bagaço de cana-de-açúcar (qt em mg.g⁻¹) com relação ao material *in natura*, tratado com HCl e com NaOH estão indicadas nas Equações 3, 4 e 5, respectivamente.

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

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

$$qt_{alcalino} = 12,65 - 10,56X_1 - 1,98X_1^2 + 9,21X_2 - 4,55X_3 - 2,82X_3^2 + 0,42X_4 + 0,32X_4^2 + 1,32X_5 + 0,45X_5^2 \quad (eq.5)$$

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, 7 e 8, respectivamente.

$$\%red_{natura} = 79,69 + 18,81X_1 + 9,08X_1^2 + 5,54X_2 + 2,1X_2^2 - 14,13X_3 - 4,84X_3^2 + 1,17X_4^2 + 2,55X_5 \quad (eq.6)$$

$$\%red_{ácido} = 85,39 + 17,46X_1 + 8,5X_1^2 + 2,79X_2 + 1,07X_2^2 - 11,21X_3 + 0,76X_4 + 1,28X_4^2 + 2,36X_5 + 1,42X_5^2 \quad (eq.7)$$

$$\%red_{alcalino} = 68,9 + 29,91X_1 + 7,53X_1^2 + 12,29X_2 - 23,03X_3 - 14,46X_3^2 + 7,11X_5 + 1,91X_5^2 \quad (eq.8)$$

Em que, X₁ representa a massa, X₂ a concentração, X₃ o pH do meio, X₄ a rotação e X₅ o tempo de contato.

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 na Tabela 2.

Tabela 2 - Análise de variância e coeficiente de determinação (R²) do planejamento Box-Behnken para os materiais *in natura*, com tratamento ácido e alcalino.

		Fonte	Soma dos Quadrados	GL	Média dos Quadrados	F _{cal} /F _{tab}	R ²
qt	<i>In natura</i>	Regressão	1763,04	10	176,35	20,93	0,926
		Resíduo	139,93	35	3,99	-	
		Total	1902,98	45	-	-	
	Ácido	Regressão	2565,22	10	256,45	44,18	0,963
		Resíduo	96,07	35	2,74	-	
		Total	2660,29	45	-	-	
	Alcalino	Regressão	999,32	10	99,93	6,98	0,808
		Resíduo	237,33	35	6,78	-	
		Total	1236,66	45	-	-	
%red	<i>In natura</i>	Regressão	3610,60	10	361,06	12,99	0,887
		Resíduo	459,94	35	13,14	-	
		Total	4070,55	45	-	-	
	Ácido	Regressão	1605,54	10	160,55	11,27	0,871
		Resíduo	235,73	35	6,73	-	
		Total	1841,27	45	-	-	
	Alcalino	Regressão	9975,15	10	997,51	12,0	0,878
		Resíduo	1348,83	35	38,53	-	
		Total	11123,99	45	-	-	

Fonte: Autores (2021).

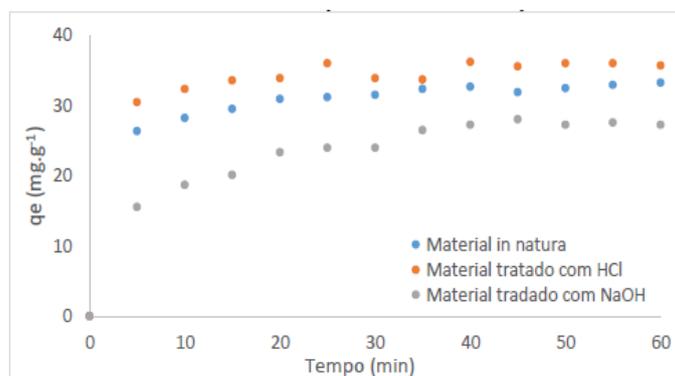
Observa-se que os modelos se ajustaram bem aos dados experimentais, tendo os materiais *in natura* e tratado com ácido os melhores ajustes para a variável q_t , tanto com relação ao coeficiente de determinação quanto com relação ao teste F, apresentando R^2 acima de 92% e teste F acima de 10 indicando 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.

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%.

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 pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e a equação de Elovich para modelagem dos dados experimentais.

De acordo com a Figura 11 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 11 - 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.

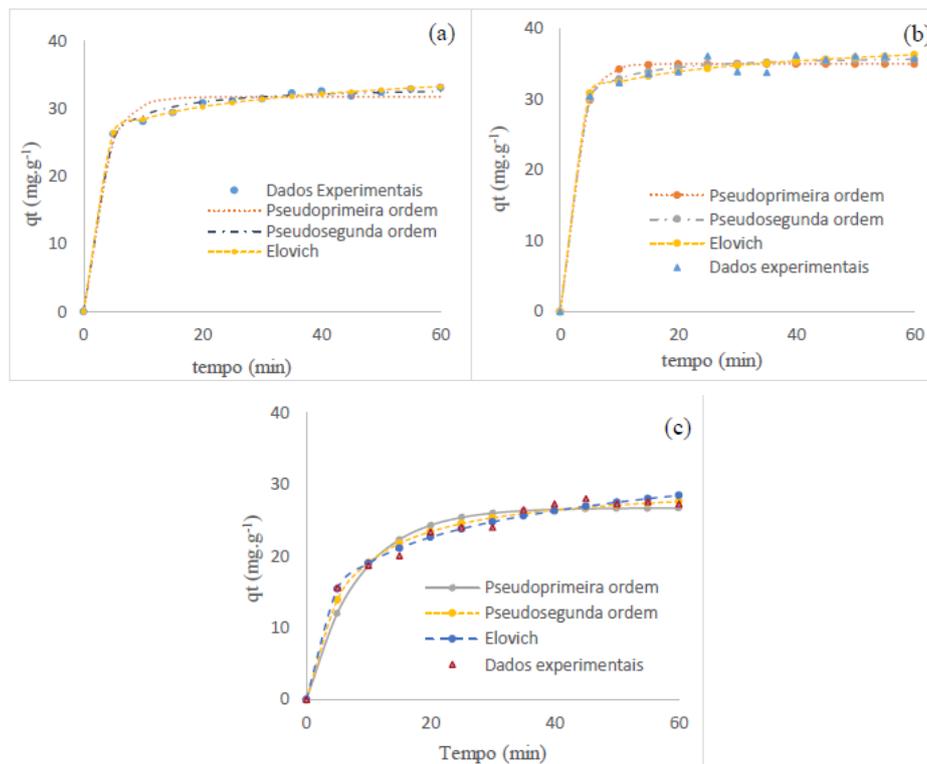


Fonte: Autores (2021).

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 12 estão representados os gráficos do tempo (t) contra a capacidade de adsorção (qt) e as curvas ajustadas aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e equação de Elovich aos dados experimentais obtidos para o material *in natura* e para os materiais com tratamento ácido e alcalino.

Figura 12 - Gráficos do ajuste dos dados aos modelos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e equação de Elovich para os bioadsorventes: (a) *in natura*, (b) tratado com HCl e (c) tratado com NaOH.



Fonte: Autores (2021).

Os coeficientes de determinação, bem como o teste F para os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Equação de Elovich aplicados aos bioadsorventes *in natura* e tratados estão apresentadas na Tabela 3, em que é possível observar que todos os modelos apresentaram R^2 acima de 0,98 e F_{cal} maior que F_{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 3 - ANOVA da cinética de adsorção, utilizando os bioadsorventes *in natura*, tratado com HCl e com NaOH para os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Equação de Elovich.

	Modelos	F_{cal}/F_{tab}	R^2
Material In Natura	Pseudo-primeira ordem	987,72	0,991
	Pseudo-segunda ordem	5186,6	0,998
	Elovich	10819,1	0,999
Material tratado com HCl	Pseudo-primeira ordem	1265,19	0,993
	Pseudo-segunda ordem	2689,1	0,996
	Elovich	2916,06	0,997
Material tratado com NaOH	Pseudo-primeira ordem	349,29	0,980
	Pseudo-segunda ordem	942,07	0,922
	Elovich	1422,2	0,995

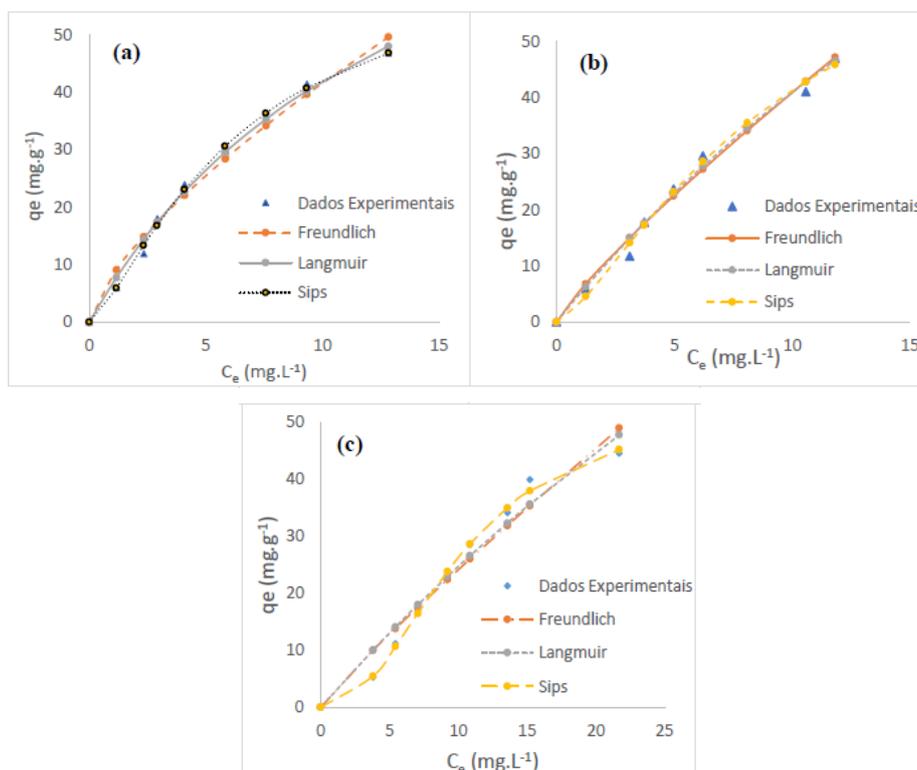
Fonte: Autores (2021).

Todos os modelos apresentaram bons ajustem aos dados experimentais para os três casos, no entanto, 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 semelhante, onde avaliaram a cinética de adsorção utilizando a casca de trigo na remoção do corante azul reativo, onde dentre os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda 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 Peciolo de Buriti e verificaram que para concentração de corante de 200mg.L^{-1} os dados se ajustaram melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem, enquanto as concentrações de 400 e 800mg.L^{-1} foram melhor representadas pelo modelo de Elovich que prevê a diminuição gradual da taxa de remoção com o aumento da concentração.

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 Figura 13, a fim 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 13 - Ajuste das isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips aos dados experimentais com adsorvente: (a) *in natura*, (b) tratado com HCl, (c) Tratado com NaOH



Fonte: Autores (2021).

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.

O adsorvente *in natura* apresentou adsorção máxima ($q_{\text{máx}}$) de 100,06 mg.g^{-1} e 64,91 mg.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 mg.g^{-1} para Langmuir e 79,73 mg.g^{-1} para Sips, já o material tratado com NaOH teve $q_{\text{máx}}$ próximo de 235 mg.g^{-1} para Langmuir e 53,89 mg.g^{-1} para Sips mostrando-se próximos a capacidade máxima de adsorção obtida experimentalmente. Na Tabela 4 estão apresentados os coeficientes de determinação para os modelos ajustados aos dados obtidos com o adsorvente *in natura*, tratado com HCl e com NaOH.

Tabela 4 - Teste F e coeficiente de determinação das isotermas de adsorção, utilizando os bioadsorventes *in natura*, tratado com HCl e com NaOH para os modelos de Freundlich, Langmuir e Sips.

	Modelos	F_{cal}/F_{tab}	R²
Material In Natura	Freundlich	139,41	0,990
	Langmuir	364,20	0,996
	Sips	500,38	0,998
Material tratado com HCl	Freundlich	211,71	0,994
	Langmuir	273,55	0,995
	Sips	216,03	0,996
Material tratado com NaOH	Freundlich	58,67	0,978
	Langmuir	69,79	0,982
	Sips	384,84	0,998

Fonte: Autores (2021).

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.

4. 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. 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.

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 qt, 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 R² 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 16, principalmente quando é realizado o tratamento ácido do adsorvente.

Como sugestões para futuros trabalhos estão a realização de testes em coluna de leito fixo e modelagem matemática dos dados de forma que seja possível a reprodução dos dados experimentais em escala real.

Referências

- ABIT. (2020). Perfil do Setor (2020). ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. <http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>.
- Albornoz, S.L.; Rocha, R. D. C.; Lima, V. A.; Parabocz, C. R. B.; Marques, R. G. & Sánchez, W.N. (2018). *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, 1, 416-421.
- Almaguer, M. A.; Carpio, R. R.; Alves, T. L. M. & Bassin, J.P. (2018). *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, 6(1), 610-615.
- Antunes, E. C. E. S.; Pereira, J. E. S.; Ferreira, R. L. S.; Medeiros, M. F. D. & Barros Neto, E. L. *Remoção de corante têxtil utilizando a casca do abacaxi como adsorvente natural*. (2018). Holos, Rio Grande do Norte, 3(34), 81-97.
- Bertacco, T. de C.; Ceron, L.P. & Liks, L. A. (2019) *Verificação da capacidade de adsorção da cinza da casca de arroz em efluente de cromo hexavalente em fluxo contínuo*. Engevista, 21 (1), 114-125.
- BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA 430/2011, de 13 de maio de 2011. (2011) <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>.
- BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 357/2005, de 17 de março de 2005. (2005) <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>.
- Costa, D. M. A. da & Melo, J. J. S. (2018). *Estudo da capacidade de remoção de azul de metileno pela biomassa da casca do limão taiti (Citrus latifolia)*. Holos Environment, 18(2), 271-282.
- Freitas, F. B. A.; Câmara, M. Y. F. & Martins, D. F. F. (2015). *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, 3.
- Gil, A. C. (2010). *Como elaborar projetos de pesquisa*. (5ª ed.), Atlas. 184p.
- Lacerda, K. D. R.; Vieira, F. F.; Almeida, M. M. & Santos, W. B. dos. (2018). *Avaliação do mesocarpo do coco verde como adsorvente do corante azul Cassafix CA - 2G*. Revista DAE, 66(213), 124-134.
- Lengowski, E. C.; Muniz, G. I. B.; Nisgoski, S. & Magalhaes, W. L. E. (2013). *Avaliação de métodos de obtenção de celulose com diferentes graus de cristalinidade*. Scientia Forestalis (IPEF), 41(98), 185-194.
- Nascimento, K. K. R.; Vieira, F. F.; Almeida, M. M.; Burity, J. S.; Barros, A. J. M. & Oliveira, R. J. (2019). *Aproveitamento da casca de laranja Pêra como adsorvente no tratamento de efluentes têxteis*. Revista brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, 23(9), 716-722.
- Nascimento, R. F.; Lima, A. C. A.; Vidal, C. B.; Melo, D. Q. & Raulino, G. S. C. (2020). *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Imprensa Universitária.
- Oliveira, F. M. de; Coelho, L. M. & Melo, E. I. de. (2018). *Avaliação de processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante azul de metileno*. Matéria. Rio de Janeiro, 23(4).
- Oliveira, F. M. de; Melo, E. I. de; Sousa, P. A. R. & Coelho, L. M. (2017). *Material adsorvente na remoção do corante azul de metileno*. In: Tecnologias em pesquisa: ciências exatas e biológicas. 27-42.
- Ramos, J. P.; Pavão, M. F. U.; Barra, E. C.; Vilhena, K. S. S. & Gouveia, F. P. (2017). *Potencial de Adsorção do Resíduo Proveniente do Processo de obtenção do silício metálico*. Revista Virtual de Química, 9(2), 751-763.

Ribas, M. C.; Oliveira, A. P.; Antonioli, C. de A.; Silveira, W. & Prado, A. D. (2019). *Estudo da remoção do corante azul reativo por biossorção com casca de trigo*. In: Anais do Congresso Sul-Americano de resíduos sólidos e sustentabilidade, 2.

Safa, Y.; Bhatti, N. (2011). *Kinetic and thermodynamic modeling for the removal of direct red-31 and direct orange-26 dyes from aqueous solutions by rice husk*. *Desalination*, 272 (1-3), 313-322.

Santos, V. L. V. F. dos; Barcellos, I. O. & Piccoli, H. H. (2017). *Pre-alvejamento de materiais têxteis com ozônio e avaliação de suas propriedades de superfície, físicas e tintoriais*. *Matéria*. Rio de Janeiro, 22(1).

Silva, W. L.L. & Oliveira, S. P de. (2012). *Modificação das características de adsorção do bagaço de cana para remoção de azul de metileno de soluções aquosas*. *Revista Scientia Plena*, 8(9).