

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS-MG
CAMPUS AVANÇADO DE POÇOS DE CALDAS

LETICIA DOS REIS DARCIE

**ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DE BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS
COMO ADSORVENTES PARA A REMOÇÃO DE RODAMINA B**

POÇOS DE CALDAS/MG
2019

LETICIA DOS REIS DARCIE

**ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DE BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS COMO
ADSORVENTES PARA A REMOÇÃO DE RODAMINA B**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alfenas/MG, *campus* Poços de Caldas.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Melina Savioli Lopes.

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Tânia Regina Giraldi.

POÇOS DE CALDAS/MG

2019

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca campus Poços de Caldas

D214e Darcie, Leticia dos Reis.

Estudo da utilização de biomassas lignocelulósicas como
adsorventes para a remoção de Rodamina B / Leticia dos Reis
Darcie. -- Poços de Caldas/MG, 2019.
110 f. --

Orientador(a): Melina Savioli Lopes.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade
Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2019.
Bibliografia.

1. Cana-de-açúcar. 2. Musa. 3. Eucalipto. 4. Corantes. 5.
Adsorção. I. Lopes, Melina Savioli. II. Título.

CDD – 660

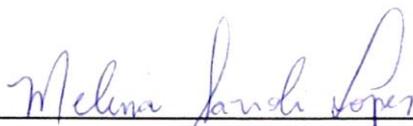
LETICIA DOS REIS DARCIE

**ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DE BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS
COMO ADSORVENTES PARA A REMOÇÃO DE RODAMINA B**

A banca examinadora abaixo-assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Engenharia Química, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alfenas.

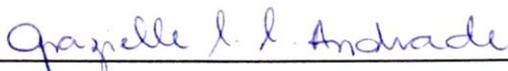
Área de Concentração: Engenharia Química.

Aprovada em: 08 de março de 2019.



Prof(a.) Dr(a). Melina Savioli Lopes

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG



Prof(a.) Dr(a). Grazielle Santos Silva Andrade

Instituição: Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL-MG



Prof(a.) Dr(a). Laura Plazas Tovar

Instituição: Universidade Federal de São Paulo – UNIFESP-SP

Dedico a Deus, a Nossa Senhora Aparecida
e aos meus pais Aristides e Aparecida.

AGRADECIMENTOS

À Deus e à Nossa Senhora Aparecida por sempre atenderem minhas preces e por serem minha fortaleza espiritual de onde tirei forças para enfrentar todos os desafios que apareceram.

Aos meus pais Aristides e Aparecida por todo apoio nos momentos difíceis, todas as palavras de coragem e incentivo, por serem meu porto seguro onde sempre me apoiem e por não medirem esforços para tornar esse sonho possível. Muito obrigado pela educação que me proporcionaram e por serem meus maiores exemplos de luta, coragem e superação.

Ao meu irmão Filipe que desde pequeno foi meu exemplo de dedicação.

Ao Cézar por sempre estar ao meu lado e me ouvir, por me mostrar o lado positivo das situações quando eu estava desanimada e por me incentivar a sempre dar o meu melhor.

À Prof^a. Dr^a Melina Savioli Lopes pela confiança depositada em mim e pelo apoio e atenção mesmo nos momentos de dificuldade, que passamos juntas e que está passando em sua vida pessoal. Muito obrigada por não desistir e seguir sempre firme, tudo vai dar certo.

À Coordenadora Prof^a. Dr^a Tânia Regina Giraldi por toda atenção, dedicação, carinho, paciência, apoio, por sempre estar disposta a fazer o possível e o impossível para me ajudar e por ter aceitado o desafio de me coorientar. Muito obrigada por acreditar em mim e tornar este trabalho possível. Me faltam palavras para agradecer.

A todos os professores do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alfenas, *campus* Poços de Caldas, por todo conhecimento transmitido.

Aos técnicos e auxiliares dos laboratórios, principalmente ao Bruno, Alessandra, Eveline, Luana e Guilherme, pela ajuda, apoio e disponibilidade.

Aos colegas do mestrado Ketolly, Larissa, Luan e Carol, por todos os momentos que passamos juntos, por todas as risadas, conversas fiadas, por compartilharmos os nossos desafios e por fazerem desta etapa um pouco mais leve e descontraída.

Ao professor Rafael e à professora Renata por disponibilizarem seus shaker para a realização dos ensaios da etapa final do trabalho.

À EMBRAPA pela realização das análises de Microscopia Eletrônica de Varredura.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram de alguma forma para que este trabalho fosse possível, o meu muito obrigado.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Tudo posso naquele que me fortalece.

(Filipenses 4:13)

RESUMO

A Rodamina B é um corante catiônico muito utilizado nos processos de tingimento devido à sua cor intensa e estável, porém é um produto químico carcinogênico, genotóxico e neurotóxico. A sua remoção de águas residuais é um processo difícil devido a sua degradação lenta e composição complexa. A fim de encontrar um tratamento para remoção eficiente, o presente trabalho teve como objetivo estudar quatro biomassas lignocelulósicas (bagaço de cana-de-açúcar, palha de cana-de-açúcar, pseudocaule de bananeira e serragem de eucalipto) como adsorventes para a remoção do corante Rodamina B de soluções aquosas. As biomassas lignocelulósicas foram utilizadas *in natura* e caracterizadas por determinação do ponto de carga zero (pH_{ZTC}), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para a otimização do processo de adsorção da Rodamina B foi realizado um planejamento experimental do tipo Delineamento Composto Central Rotacional para cada biomassa. Foram analisados os efeitos das variáveis granulometria da biomassa, pH da solução de corante e dosagem de biomassa (g de adsorvente/mL de solução de corante). De acordo com os resultados obtidos apenas a dosagem de biomassa apresentou efeitos estatisticamente significativos para o processo de adsorção da Rodamina B para as quatro biomassas estudadas. Através da análise de variância ANOVA os modelos obtidos pelas análises estatísticas foram significativos e preditivos, pois apresentaram alto coeficiente de correlação e p-valor inferior ao nível de significância adotado ($p < 0,05$), permitindo gerar as curvas de contorno para análise das regiões ótimas. Para as quatro biomassas estudadas a melhor dosagem de biomassa foi de 0,49%, pois apresentou valores satisfatórios de capacidade de adsorção e porcentagem de remoção da Rodamina B. A granulometria e o pH não foram estatisticamente significativos para o processo. Dentre as quatro biomassas estudadas, a serragem de eucalipto apresentou os maiores valores de capacidade de adsorção e de porcentagem de remoção da Rodamina B. Desta forma, esta biomassa foi selecionada para a realização do estudo cinético, a construção das isotermas e o estudo termodinâmico. De acordo com o estudo cinético, o processo entra em equilíbrio após 420 minutos e os dados se ajustaram ao modelo cinético de Pseudo-segunda ordem. Através da construção das isotermas pôde-se obter o valor da capacidade máxima de adsorção de 37,88 mg.g^{-1} através do ajuste ao modelo de Sips, que apresentou melhor ajuste. A partir do estudo termodinâmico foi possível obter os valores de variação de Energia de Gibbs que indicaram que o processo de adsorção da Rodamina B utilizando a serragem de eucalipto é espontâneo e que à medida que a temperatura do processo aumenta, a energia de Gibbs diminui, indicando que o aumento da temperatura favorece o processo de adsorção. A variação de Entalpia obtida ($\Delta H_{ads}^0 = 38,32 \text{ kJ.mol}^{-1}$) indica que o processo é endotérmico e de quimissorção.

Palavras-chave: Cana-de-açúcar. Bananeira. Eucalipto. Corante. Adsorção.

ABSTRACT

Rhodamine B is a cationic dye widely used in dyeing processes because of its intense and stable color but is a carcinogenic, genotoxic and neurotoxic chemical. Its removal of wastewater is a difficult process due to its slow degradation and complex composition. In order to find a treatment for efficient removal, the present work has as objective to study four lignocellulosic biomasses (sugarcane bagasse, sugarcane straw, banana pseudocaule and eucalyptus sawdust) as adsorbents for the removal of the Rhodamine B dye of aqueous solutions. The lignocellulosic biomasses were used in natura and characterized by zero charge point determination (pH_{ZTC}), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning microscopy (SEM). For the optimization of the adsorption process of Rhodamine B, an experimental design of the type Rotational Central Compound Design for each biomass. The effects of biomass granulometry, pH of the dye solution and biomass dosage (g of dye solution / mL of dye solution) were analyzed, and according to the results only the biomass dosage showed statistically significant effects for the process of adsorption of Rhodamine B for the four biomasses studied. Through of analysis of ANOVA variance, the models obtained by the statistical analyzes were significant and predictive, since they presented a high correlation coefficient and p-value lower than the level of significance adopted ($p < 0.05$), allowing to generate the contour curves for analysis of the regions. For the four biomasses studied the best biomass dosage was 0.49%, as it presented satisfactory values of adsorption capacity and percentage of removal of Rhodamine B. Among the four biomasses studied, eucalyptus sawdust had the highest values of adsorption capacity and percentage of removal of Rhodamine B. This biomass was selected for the kinetic study, the construction of the isotherms and the thermodynamic study. According to the kinetic study, the process equilibrates after 420 minutes and the data conforms to the kinetic model of Pseudo-second order. By the construction of the isotherms, the maximum adsorption capacity of 37.88 mg.g^{-1} was obtained by adjusting to the Sips model, which presented the best fit. From the thermodynamic study it was possible to obtain Gibbs Energy variation values which indicated that the adsorption process of Rhodamine B using eucalyptus sawdust is spontaneous and that as the temperature of the process increases, Gibbs energy decreases, indicating that the increase in temperature favors the adsorption process. The Enthalpy variation obtained ($\Delta H_{\text{ads}}^0 = 38,32 \text{ kJ.mol}^{-1}$) indicates that the process is endothermic and chemisorbing.

Keywords: Sugarcane. Banana tree. Eucalyptus. Dye. Adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Formula molecular estrutural da Rodamina B em sua forma (a) catiônica e.	26
Figura 2 -	Isotermas de adsorção classificadas de acordo com Giles et al. (1960).....	35
Figura 3-	Isotermas de adsorção classificadas de acordo com McCabe.....	36
Figura 4 -	Estrutura simplificada das fibras das biomassas lignocelulósicas.....	41
Figura 5 -	Fórmula estrutural da (a) celulose, (b) hemicelulose e (c) lignina.....	42
Figura 6 -	Ponto de carga zero do Bagaço de cana-de-açúcar.....	55
Figura 7 -	Ponto de carga zero da Palha de cana-de-açúcar.....	55
Figura 8 -	Ponto de carga zero do Pseudocaulo de bananeira.....	56
Figura 9 -	Ponto de carga zero da Serragem de eucalipto.....	56
Figura 10 -	Espectros de FTIR para (a) o bagaço de cana-de-açúcar, (b) a palha de cana-de-açúcar, (c) o pseudocaulo de bananeira e (d) a serragem de eucalipto.....	58
Figura 11 -	Micrografia do Bagaço de cana-de-açúcar antes da adsorção com ampliação de (a) 500x e (b) 2000x.....	60
Figura 12 -	Micrografia da Palha de cana-de-açúcar antes da adsorção com ampliação de (a) 500x e (b) 2000x.....	60
Figura 13 -	Micrografia do Pseudocaulo de Bananeira antes da adsorção com ampliação de (a) 500x e (b) 2000x.....	61
Figura 14 -	Micrografia da Serragem de Eucalipto antes da adsorção com ampliação de (a) 500x e (b) 2000x.....	61
Figura 15 -	Curvas de contorno da adsorção da Rodamina B para a capacidade de adsorção (q_e) e para a porcentagem de remoção em função da granulometria e da dosagem de bagaço de cana-de-açúcar.....	67
Figura 16 -	Curvas de contorno da adsorção da Rodamina B para a capacidade de adsorção (q_e) e para a porcentagem de remoção em função do pH e da dosagem de bagaço de cana-de-açúcar.....	68
Figura 17 -	Curvas de contorno da adsorção da Rodamina B para a capacidade de adsorção (q_e) e para a porcentagem de remoção em função da granulometria e da dosagem de palha de cana-de-açúcar.....	71

Figura 18 -	Curvas de contorno da adsorção da Rodamina B para a capacidade de adsorção (q_e) e para a porcentagem de remoção em função do pH e da dosagem de palha de cana-de-açúcar.....	72
Figura 19 -	Curvas de contorno da adsorção da Rodamina B para a capacidade de adsorção (q_e) e para a porcentagem de remoção em função da granulometria e da dosagem de pseudocaule de bananeira.....	76
Figura 20 -	Curvas de contorno da adsorção da Rodamina B para a capacidade de adsorção (q_e) e para a porcentagem de remoção em função do pH e da dosagem de pseudocaule de bananeira.....	76
Figura 21 -	Curvas de contorno da adsorção da Rodamina B para a capacidade de adsorção (q_e) e para a porcentagem de remoção em função da granulometria e da dosagem de serragem de eucalipto.....	80
Figura 22 -	Curvas de contorno da adsorção da Rodamina B para a capacidade de adsorção (q_e) e para a porcentagem de remoção em função do pH e da dosagem de serragem de eucalipto.....	81
Figura 23 -	Dados cinéticos em função da porcentagem de remoção no processo de adsorção do corante Rodamina B pela serragem de eucalipto (150 rpm, 30°C, 1440 minutos).....	82
Figura 24 -	Dados cinéticos em função da capacidade de adsorção no processo de adsorção do corante Rodamina B pela serragem de eucalipto (150 rpm, 30°C, 1440 minutos).....	83
Figura 25 -	Dados experimentais ajustados ao modelo cinético de Pseudo-primeira ordem.....	84
Figura 26 -	Dados experimentais ajustados ao modelo cinético de Pseudo-segunda ordem.....	84
Figura 27 -	Dados experimentais ajustados ao modelo cinético de Difusão Intrapartícula.....	84
Figura 28 -	Dados experimentais da isoterma de adsorção da Rodamina B em serragem de eucalipto ($T= 30^{\circ}\text{C}$ e $t= 420$ min).....	86
Figura 29 -	Dados experimentais ajustados ao modelo de Langmuir.....	87
Figura 30 -	Dados experimentais ajustados ao modelo de Freundlich.....	87
Figura 31 -	Dados experimentais ajustados ao modelo de Sips.....	88
Figura 32 -	Isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips para a adsorção da Rodamina B utilizando a serragem de eucalipto (30°C, 150 rpm).....	89

Figura 33 - Gráfico de Van't Hoff para a adsorção da Rodamina B utilizando serragem de eucalipto.....	91
Figura 34 - Curva de calibração para o corante Rodamina B ($\lambda=554$ nm).....	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Relação entre comprimento de onda e cor da luz absorvida e observada.....	23
Tabela 2 -	Estruturas de alguns grupos cromóforos presentes em corantes orgânicos....	23
Tabela 3 -	Classificação dos corantes baseados no método de aplicação.....	24
Tabela 4 -	Propriedades da Rodamina B.....	25
Tabela 5 -	Adsorventes utilizados para a remoção de Rodamina B e suas respectivas capacidades de remoção.....	31
Tabela 6 -	Valores utilizados no planejamento DCCR ²³ para as três variáveis analisa- das.....	48
Tabela 7 -	Matriz do delineamento experimental DCCR ³ para o processo de adsorção da Rodamina B.....	49
Tabela 8 -	Equações linearizadas dos modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Difusão Intrapartícula.....	51
Tabela 9 -	Equações linearizadas das isotermas de Langmuir, Freundlich e Sip.....	52
Tabela 10 -	Proporção relativa da distribuição granulométrica das biomassas.....	54
Tabela 11 -	Valores do pH do ponto de carga zero de cada biomassa.....	57
Tabela 12 -	Bandas de absorção comuns a todas as biomassas e seus tipos de vibração...	59
Tabela 13 -	Valores das variáveis do planejamento experimental e respostas da capaci- dade de remoção do corante Rodamina B utilizando biomassas lignoceluló- sicas.....	62
Tabela 14 -	Valores das variáveis do planejamento experimental e respostas da porcen- tagem de remoção do corante Rodamina B utilizando biomassas lignocelu- lósicas.....	63
Tabela 15 -	Efeitos estimados, erro padrão, p-valor e estimativas por intervalo para ava- liação dos efeitos da granulometria, pH e dosagem na adsorção da Rodami- na B pelo bagaço da cana-de-açúcar considerando como resposta a capaci- dade de adsorção.....	65
Tabela 16 -	Efeitos estimados, erro padrão, p-valor e estimativas por intervalo para ava- liação dos efeitos da granulometria, pH e dosagem na adsorção da Rodami- na B pelo bagaço da cana-de-açúcar considerando como resposta a porcen- tagem de remoção.....	65

Tabela 17 -	Análise de variância ANOVA do modelo para os efeitos da granulometria, pH e dosagem no processo de adsorção da Rodamina B utilizando bagaço de cana-de-açúcar considerando como resposta a capacidade de adsorção....	66
Tabela 18 -	Análise de variância ANOVA do modelo para os efeitos da granulometria, pH e dosagem no processo de adsorção da Rodamina B utilizando bagaço de cana-de-açúcar considerando como resposta a porcentagem de remoção..	67
Tabela 19 -	Efeitos estimados, erro padrão, p-valor e estimativas por intervalo para avaliação dos efeitos da granulometria, pH e dosagem na adsorção da Rodamina B pela palha da cana-de-açúcar considerando como resposta a capacidade de adsorção.....	69
Tabela 20 -	Efeitos estimados, erro padrão, p-valor e estimativas por intervalo para avaliação dos efeitos da granulometria, pH e dosagem na adsorção da Rodamina B pela palha da cana-de-açúcar considerando como resposta a porcentagem de remoção.....	69
Tabela 21 -	Análise de variância ANOVA do modelo para os efeitos da granulometria, pH e dosagem no processo de adsorção da Rodamina B utilizando palha de cana-de-açúcar considerando como resposta a capacidade de adsorção.....	70
Tabela 22 -	Análise de variância ANOVA do modelo para os efeitos da granulometria, pH e dosagem no processo de adsorção da Rodamina B utilizando palha de cana-de-açúcar considerando como resposta a porcentagem de remoção.....	71
Tabela 23 -	Efeitos estimados, erro padrão, p-valor e estimativas por intervalo para avaliação dos efeitos da granulometria, pH e dosagem na adsorção da Rodamina B pelo pseudocaule de bananeira considerando como resposta a capacidade de adsorção.....	73
Tabela 24 -	Efeitos estimados, erro padrão, p-valor e estimativas por intervalo para avaliação dos efeitos da granulometria, pH e dosagem na adsorção da Rodamina B pelo pseudocaule de bananeira considerando como resposta a porcentagem de remoção.....	73
Tabela 25 -	Análise de variância ANOVA do modelo para os efeitos da granulometria, pH e dosagem no processo de adsorção da Rodamina B utilizando pseudocaule de bananeira considerando como resposta a capacidade de adsorção....	75
Tabela 26 -	Análise de variância ANOVA do modelo para os efeitos da granulometria, pH e dosagem no processo de adsorção da Rodamina B utilizando pseudocaule de bananeira considerando como resposta a porcentagem de remoção.	75
Tabela 27 -	Efeitos estimados, erro padrão, p-valor e estimativas por intervalo para avaliação dos efeitos da granulometria, pH e dosagem na adsorção da Rodami-	

	na B pela serragem de eucalipto considerando como resposta a capacidade de adsorção.....	78
Tabela 28 -	Efeitos estimados, erro padrão, p-valor e estimativas por intervalo para avaliação dos efeitos da granulometria, pH e dosagem na adsorção da Rodamina B pela serragem de eucalipto considerando como resposta a porcentagem de remoção.....	78
Tabela 29 -	Análise de variância ANOVA do modelo para os efeitos da granulometria, pH e dosagem no processo de adsorção da Rodamina B utilizando serragem de eucalipto considerando como resposta a capacidade de adsorção.....	79
Tabela 30 -	Análise de variância ANOVA do modelo para os efeitos da granulometria, pH e dosagem no processo de adsorção da Rodamina B utilizando serragem de eucalipto considerando como resposta a porcentagem de remoção.....	80
Tabela 31 -	Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção da Rodamina B utilizando serragem de eucalipto como adsorvente e seus respectivos coeficientes de correlação.....	85
Tabela 32 -	Parâmetros dos modelos das isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips para a adsorção da Rodamina B utilizando serragem de eucalipto.....	88
Tabela 33 -	Valores das constantes de equilíbrio de adsorção para cada temperatura estudada.....	90
Tabela 34 -	Parâmetros termodinâmicos para a adsorção da Rodamina B utilizando serragem de eucalipto.....	91

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ΔH_{ads}^0	- Variação da entalpia de adsorção.
ΔS_{ads}^0	- Variação da Entropia de adsorção.
C_0	- Concentração inicial do adsorvato (mg.L^{-1}).
C_e	- Concentração de equilíbrio (mg.L^{-1}).
C_i	- Concentração inicial do corante (mg.L^{-1}).
K_F	- Constante de equilíbrio de Freundlich (mg.g^{-1}).(L.mg) ^{1/n} .
K_L	- Constante de equilíbrio de Langmuir (L.mg^{-1}).
K_S	- Constante de equilíbrio de Sips (L.mg^{-1}).
K_{ads}	- Constante de equilíbrio da adsorção.
Q_e	- Quantidade de corante adsorvido por massa de adsorvente (mg.g^{-1}).
R_L	- Fator de separação.
k_1	- Constante da taxa de adsorção de Pseudo-primeira ordem (min^{-1}).
k_2	- Constante da taxa de adsorção de Pseudo-segunda ordem (min^{-1}).
k_d	- Constante de difusão intrapartícula ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$).
n_F	- Expoente isotérmico de Freundlich relacionado à intensidade de adsorção.
n_S	- Expoente de Sips.
pH_{ZTC}	- Ponto zero de carga.
q_e	- Capacidade de adsorção (mg.g^{-1}).
$q_{máx}$	- Quantidade máxima de adsorção (mg.g^{-1}).
q_t	- Quantidade adsorvida no tempo t (mg.g^{-1}).
$\lambda_{máx}$	- Comprimento de onda de máxima absorção.
ΔG_{ads}^0	- Variação da Energia de Gibbs de adsorção.
ATR	- Reflectância total atenuada.
B.C	- Bagaço de cana-de-açúcar
CONAB	- Companhia Nacional de Abastecimento.
CONAMA	- Conselho Nacional do Meio Ambiente.
DCCR	- Delineamento Composto Central Rotacional.
FTIR	- Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.
H ₂ SO ₄	- Ácido Sulfúrico.
HCl	- Ácido clorídrico.
LTDA.	- Limitada.

MEV	- Microscopia eletrônica de varredura.
NaCl	- Cloreto de sódio.
NaOH	- Hidróxido de Sódio.
OMS	- Organização mundial da saúde.
P.B	- Pseudocaule de bananeira.
P.C	- Palha de cana-de-açúcar.
PIB	- Produto Interno Bruto.
rpm	- Rotações por minuto.
S.A	- Sociedade anônima.
S.M	- Serragem de eucalipto.
C	- Constante relacionada com a resistência à difusão (mg.g^{-1}).
R	- Constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).
T	- Temperatura da solução (K).
V	- Volume da solução de corante utilizada nos ensaios de adsorção (L).
W	- Massa de biomassa utilizada nos ensaios de adsorção (g).

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	20
2.1	OBJETIVO GERAL	20
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3	JUSTIFICATIVA	21
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
4.1	CORANTES.....	22
4.1.1	Rodamina B.....	25
4.1.2	Contaminação dos ambientes aquáticos.....	26
4.1.3	Técnicas para remoção de corantes.....	28
4.2	ADSORÇÃO.....	29
4.2.1	Modelos cinéticos de adsorção.....	31
4.2.1.1	<i>Modelo de Pseudo-primeira ordem</i>	32
4.2.1.2	<i>Modelo de Pseudo-segunda ordem</i>	33
4.2.1.3	<i>Modelo de Difusão Intrapartícula</i>	34
4.2.2	Isotermas de adsorção.....	34
4.2.2.1	<i>Isoterma de Langmuir</i>	36
4.2.2.2	<i>Isoterma de Freundlich</i>	37
4.2.2.3	<i>Isoterma de Sips</i>	38
4.2.3	Parâmetros termodinâmicos.....	38
4.3.	BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA COMO ADSORVENTE.....	40
4.3.1.	Bagaço e palha de cana-de-açúcar (<i>Saccharum officinarum</i>).....	42
4.3.2	Pseudocaule de bananeira (<i>Musa sp</i>).....	43
4.3.3	Serragem de eucalipto (<i>Eucalyptus globulus</i>).....	44
5	MATERIAIS E MÉTODOS	46
5.1	PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS.....	46
5.1.1	Classificação granulométrica.....	46
5.1.2	Ponto de Carga Zero (pHZTC).....	47
5.1.3	Análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.....	47
5.1.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	47
5.2	OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DA RODAMINA B POR PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	48
5.3	ESTUDO CINÉTICO.....	50

5.4	ESTUDO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	51
5.5	ESTUDO TERMODINÂMICO	52
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
6.1	ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	54
6.2	PONTO DE CARGA ZERO (<i>pHPCZ</i>).....	54
6.3	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER – FTIR.....	58
6.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	60
6.5	OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DA RODAMINA B POR PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	62
6.5.1	Bagaço de cana-de-açúcar	64
6.5.2	Palha de cana-de-açúcar	68
6.5.3	Pseudocaule de bananeira.....	73
6.5.4	Serragem de eucalipto	77
6.6	ESTUDO CINÉTICO	82
6.7	ESTUDO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	85
6.8	ESTUDO TERMODINÂMICO	90
7	CONCLUSÃO	93
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	94
	REFERÊNCIAS	95
	APÊNDICE A – Ponto de carga zero	105
	APÊNDICE B – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier	106
	APÊNDICE C – Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	107
	APÊNDICE D – Curva de calibração.....	108
	APÊNDICE E – Delineamento composto central rotacional (DCCR)	109

1 INTRODUÇÃO

Os corantes são utilizados para adicionar ou mudar a cor de um substrato a que está sendo adicionado através do processo de tingimento. São amplamente utilizados na indústria têxtil, de alimentos, farmacêutica, plásticos, cosméticos, tintas, fotografia e papel. Durante o tingimento o corante se torna parte do material através de interações físicas, como ligações de hidrogênio, Van der Waals e forças iônicas, ou através de interações químicas, como as ligações covalentes (GURSES et al., 2016).

A Rodamina B é um corante muito utilizado para tingir algodão, lã, seda, couro, papel, bambu e também como mancha biológica em laboratórios de pesquisa. Devido a estudos metabólitos e toxicológicos, esse corante foi listado como proibido para uso em medicamentos e cosméticos (SHAKIR et al., 2010; TUZEN et al., 2018).

Também chamada de 9-(2-carboxifenil)-3,6-bis(dietilamino)xantílio, a Rodamina B é um corante sintético básico, catiônico e pertencente à classe dos xantenos. É um produto químico carcinogênico, genotóxico e neurotóxico, e quando ingerido é prejudicial à saúde, pois os grupos carboxila da sua molécula interagem com o DNA da espinha dorsal formando ligações de hidrogênio intermoleculares, que afetam a função do DNA no corpo (CHENG; TSAI, 2017; ULUSOY, 2017).

Embora a toxicidade da Rodamina B esteja comprovada, este corante ainda é muito utilizado, principalmente nas indústrias têxteis, por apresentar cor intensa e estável. Este corante também é muito utilizado para o rastreamento de poluição por herbicidas a partir da sua adição no produto, por apresentar baixa capacidade de degradação (ULUSOY, 2017).

A presença da Rodamina B dissolvida na água apresenta graves problemas ambientais, pois conferem cor aos corpos hídricos, o que impede a penetração da luz, prejudicando a vida aquática e a biodiversidade (KARIM et al., 2018). Os corantes também são recalcitrantes, tóxicos, carcinogênicos, podem se transformar em aminas mutagênicas e sua cinética de degradação é lenta (PIZATO et al., 2017).

A Resolução CONAMA N° 357/2005 estipula que nos corpos de água doce (classe 1, 2 e 3) e de água salina não a coloração da água não pode sofrer qualquer variação em relação à sua coloração natural (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2018).

Para atender os padrões de lançamento estabelecidos pelas legislações vigentes, é necessário o tratamento para remoção dos corantes. Porém, é um processo difícil devido a sua difícil degradação e sua composição complexa, formada por estruturas aromáticas que não

degradam facilmente por fatores químicos ou biológicos. Por isso, são necessárias técnicas especiais capazes de realizar a remoção eficiente, como a adsorção (DING, 2014; LARGURA et al., 2010).

A adsorção é um processo de transferência de massa, do qual a substância a ser adsorvida presente em uma fase gasosa ou líquida, se transfere para a superfície de uma fase sólida, chamada de adsorvente. O adsorvato não se dissolve no adsorvente, mas se acumula na superfície ou em seus poros devido às interações entre as partículas. A capacidade de adsorção e sua cinética podem ser afetados por alguns fatores, tais como temperatura, pH, propriedades do adsorvente e do adsorvato, entre outros (FOUST et al., 1982).

A primeira etapa para a remoção eficiente de corantes por adsorção é a escolha correta de um adsorvente que apresente alta capacidade de remoção, alta seletividade e reutilização, além de apresentar baixo custo e estar disponível em quantidades suficientes (IMMICH, 2006).

Um dos adsorventes mais utilizados é o carvão ativado, que apresenta grande capacidade de adsorção devido a sua porosidade e elevada área superficial. Porém, seu alto custo de produção representa uma desvantagem para a aplicação do carvão ativado na remoção de corantes. Assim, novas pesquisas estão sendo realizadas para estudar novos materiais adsorventes para substituir o carvão ativado, tais como materiais biológicos e biomassa lignocelulósica disponível *in natura* (HONORATO et al., 2015).

A biomassa lignocelulósica é gerada a partir de resíduos da agricultura e da cadeia de produção agroindustrial. Está disponível em grandes quantidades para utilização, é inesgotável por ser oriundo de fontes renováveis e apresenta baixo custo, por isso está sendo muito utilizada em estudos para analisar sua capacidade de remoção de corantes presentes em águas residuais (GARG et al., 2007).

O Brasil se destaca mundialmente por sua agricultura e ocupa o 5º lugar dos países que possuem as maiores áreas cultivadas. É o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, o quarto na produção de bananas e um dos maiores produtores de eucalipto (EMBRAPA, 2017; EMBRAPA, 2018; TIZAZU; MOHOLKAR, 2018)

Neste contexto, o presente trabalho possui o intuito de estudar quatro tipos de biomassa lignocelulósicas, o bagaço e a palha de cana-de-açúcar, o pseudocaule de bananeira e a serragem de eucalipto, como adsorventes para a remoção do corante Rodamina B presente em soluções aquosas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar quatro biomassas lignocelulósicas: bagaço de cana-de-açúcar, palha de cana-de-açúcar, pseudocaule de bananeira e serragem de eucalipto, como adsorventes para a remoção do corante Rodamina B de soluções aquosas e escolher a melhor biomassa para a realização dos estudos cinético, de isoterma e termodinâmico.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos do presente trabalho são:

- a) Preparar cada biomassa *in natura* através da secagem, moagem e classificação granulométrica.
- b) Caracterizar as biomassas por ponto de carga zero (pH_{ZTC}), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).
- c) Otimizar o processo de adsorção através de um planejamento experimental do tipo Delineamento Composto Central, analisando os efeitos da granulometria da biomassa, do pH da solução e da dosagem de biomassa.
- d) Realizar estudo cinético, isoterma e termodinâmico para a biomassa selecionada.

3 JUSTIFICATIVA

A busca por tecnologias adequadas para a remoção de corantes, como a Rodamina B, de águas residuais tem sido um grande desafio nos últimos anos devido às legislações ambientais, que têm se tornado cada vez mais rígidas. A adsorção é um dos processos que tem se destacado devido à sua eficiência e facilidade de aplicação.

O adsorvente correto é selecionado levando em consideração, principalmente, sua capacidade de remoção e disponibilidade em quantidades suficientes, além de apresentar baixo custo. Deste modo, a utilização das biomassas lignocelulósicas como adsorventes para a remoção de Rodamina B justifica-se pelo fato de serem materiais encontrados em abundância no Brasil devido à sua grande produção agroindustrial.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 CORANTES

A técnica de utilização de corantes é milenar e de grande importância para a civilização humana (CASTRO et al., 2014). Até meados do século XIX eram utilizados corantes naturais extraídos de folhas, raízes, frutos ou flores ou de substâncias extraídas de animais. O primeiro corante sintético, a mauveína, foi descoberto na Inglaterra no ano de 1856 e atualmente existem cerca de 10.000 corantes e pigmentos diferentes, que são essenciais para a sociedade (KUNZ et al., 2002).

Os corantes são moléculas orgânicas insaturadas definidos como substâncias coloridas que possuem a capacidade de transferir cor para o substrato a que está sendo aplicado. São amplamente utilizados nas indústrias têxteis, alimentícia, farmacêutica, plástica, cosméticos, tintas, fotografia e papel (GÜRSES et al., 2016).

O processo de transferência da cor do corante para o substrato é chamado de tingimento. Neste processo a cor é transferida de maneira uniforme e o corante se torna uma parte do material através de interações físicas, como as ligações de hidrogênio, Van der Waals e forças iônicas, ou através de interações químicas, como as ligações covalentes (NEEDLES, 1986; TUZEN et al., 2018).

As estruturas das moléculas de corantes são complexas em comparação com as da maioria dos compostos orgânicos. Apesar desta complexidade, suas estruturas apresentam característica em comum e contém vários anéis aromáticos, como benzeno ou naftaleno, ligados a um sistema totalmente conjugado. Isso significa que há uma longa sequência de alternância de ligações simples e duplas entre o carbono e outros átomos ao longo da maior parte da sua estrutura (BROADBENT, 2001).

As ligações duplas insaturadas e os elétrons destas ligações apresentam maior mobilidade que nas ligações simples e saturadas, o que permite o seu deslocamento ao longo da molécula. Essa alteração das ligações, provocada pelo deslocamento de elétrons, corresponde a uma quantidade de energia expressa em quanta. Quanto maior o deslocamento dos elétrons, menor é a energia e maior o comprimento de onda. Cada comprimento de onda do visível possui uma relação com a cor absorvida e observada, que é apresentada na Tabela 1 (GÜRSES et al., 2016).

Tabela 1 - Relação entre comprimento de onda e cor da luz absorvida e observada.

Comprimento de onda absorvido (nm)	Cor absorvida	Cor observada
400 - 435	Violeta	Amarelo - Verde
435 - 480	Azul	Amarelo
480 - 490	Verde - Azul	Laranja
490 - 500	Azul - Verde	Vermelho
500 - 560	Verde	Roxo
560 - 580	Amarelo - Verde	Violeta
580 - 595	Amarelo	Azul
595 - 605	Laranja	Verde - Azul
605 - 700	Vermelho	Azul - Verde

Fonte: GÜRSES et al. (2016).

O arranjo molecular dos corantes é muitas vezes chamado de cromóforo ou unidade de doação de cores. São necessárias pelo menos cinco ou seis ligações duplas conjugadas na estrutura de um composto para ser colorido (BROADBENT, 2001).

Os centros cromóforos são baseados em diversos grupos funcionais, tais como azo, antraquinona, metina, nitro, arilmetano, carbonila e outros. Além disso, os elétrons que retiram ou doam substituintes para gerar ou intensificar a cor dos cromóforos são denominados auxocromos, e os mais comuns são amina, carboxila, sulfonato e hidroxila. A Tabela 2 apresenta exemplos de algumas estruturas de diferentes grupos cromóforos (CHEQUER et al., 2013).

Tabela 2 - Estruturas de alguns grupos cromóforos presentes em corantes orgânicos.

Grupo Cromóforo	Corante	Grupo Cromóforo	Corante
Azo	Methyl orange	Triarylmethane	Ethyl Violet
Nitro	Martius Yellow	Indigo	Tyrian purple
Methine	Basic Yellow 11	Phtalocvanine	Pigment green 7
Anthraquinone	Alizarin (Turkey Red)		

Fonte: Adaptado de GÜRSES et al., 2016.

A classificação dos corantes pode ser feita de acordo com sua cor, nome comercial, estrutura química e método de aplicação. Também podem ser classificados de acordo com a carga das partículas após a dissolução no meio aquoso, tal como catiônico (corantes básicos), aniônicos (corantes diretos, ácidos e reativos) e não-iônicos (corantes dispersos) (YAGUB, 2014). A classificação de acordo com a estrutura química indica os principais grupos cromóforos presente na molécula do corante (NEEDLES, 1986).

Dentre os métodos de classificação, os mais utilizados são os baseados na estrutura química e no método de aplicação (NEEDLES, 1986). Porém, devido à complexidade do nome dos corantes baseados na sua estrutura química, atualmente a classificação baseada no método de aplicação (Tabela 3) é a mais utilizada pelos tintureiros e indústrias (YAGUB, 2014).

Tabela 3 - Classificação dos corantes baseados no método de aplicação.

Classe	Principais substratos	Método de aplicação	Tipos químicos
Ácido	Nylon, lã, seda, papel, tintas e couro	Banho de corante neutro a ácido.	azo, anthraquinone, riphenylmethane, azine, xanthene, nitro and nitroso
Azóico	Algodão, rayon, acetato de celulose e poliéster	Saturação da fibra com um componente acoplado e tratado com solução de sal diazônio estabilizado	Azo
Básico	Papel, poliacrilonitrilo, nylon modificado, poliéster e tintas	Banho de corante ácido	cyanine, hemicyanine, diazahemicyanine, diphenylmethane, triarylmethane, azo, azine, xanthene, acridine, oxazine, and anthraquinone
Direto	Nylon, ryon, papel, couro e algodão	Banho neutro ou pouco ácido contendo eletrólito adicional	azo, phthalocyanine, stilbene, and oxazine
Disperso	Poliéster, poliamida, acetato, acrílico e plásticos	Finas dispersões aquosas aplicadas em alta temperatura/pressão,	azo, anthraquinone, styryl, nitro, and benzodifuranone
Reativo	Algodão, lã, seda e nylon	O grupo reativo do corante reage com o grupo funcional realizando ligações covalentes sob influência de calor e pH (básico)	azo, anthraquinone, phthalocyanine, formazan, oxazine, and basic
Cuba	Algodão, rayon e lã	Corantes insolúveis em água são solubilizados por redução com sódio hidrogenossulfito, então é utilizado pela fibra e reoxidado	anthraquinone (including polycyclic quinones) and indigoids

Fonte: Adaptado de Hunger (2003).

4.1.1 Rodamina B

O cloreto de 9-(2-carboxifenil)-3,6-bis(dietilamino)xantflio, também conhecido comercialmente como Rodamina B, é um corante sintético, catiônico, classificado como xanteno de acordo com seu grupo cromóforo e como básico de acordo com seu método de aplicação (SANTHI et al., 2014; ULOSOY, 2017). A Tabela 4 apresenta as principais propriedades da Rodamina B.

Tabela 4 - Propriedades da Rodamina B.

Parâmetro	Valores
Número do índice de cor	45170
Nome do índice de cor	Basic Violet 10
Fórmula molecular	C ₂₈ H ₃₁ N ₂ O ₃ Cl
Peso molecular	479,02 g.mol ⁻¹
$\lambda_{máx}$	554 nm
Solubilidade em água	50 g.L ⁻¹
pH	3 – 4 (20°C)

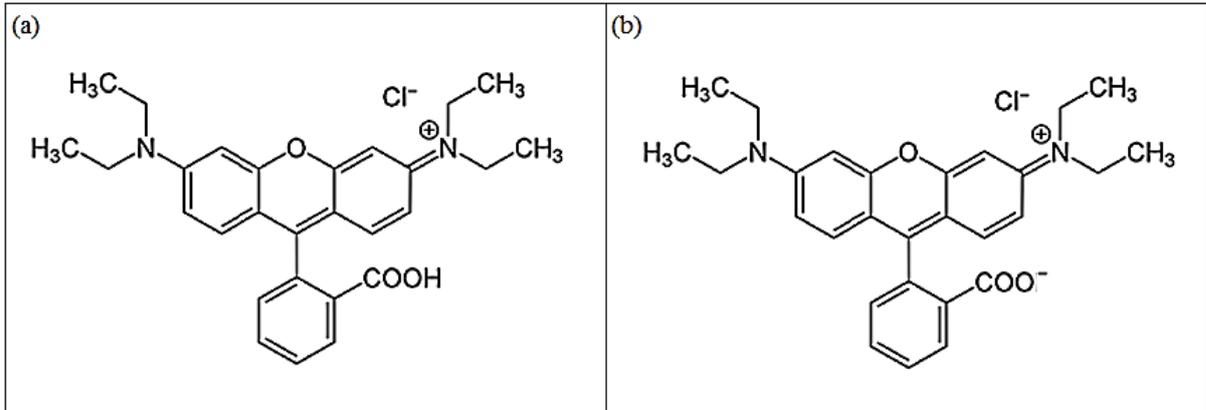
Fonte: Adaptado de Inylnbor et al. (2015).

A aplicação dos corantes básicos é realizada em banhos ácidos, porém, a Rodamina B também pode ser aplicada em meios menos ácido, devido à presença de um grupo carboxila em sua molécula e quando dissociada em água a Rodamina é encontrada na forma de zwitterión (PETROSYAN; KHOLIN, 2003).

Uma molécula na forma de zwitterión é globalmente neutra em relação à sua carga elétrica, porém, possui cargas locais em consequência da presença dos seus grupos ionizados (PETROSYAN; KHOLIN, 2003). A Figura 1 apresenta a fórmula molecular estrutural da Rodamina B em sua forma catiônica e zwitteriônica.

A Rodamina B é muito utilizada para tingir algodão, lã, seda, couro, papel, bambu e também é amplamente utilizada como mancha biológica em muitos laboratórios de pesquisa biomédica pois apresenta variedade de aplicações na área analítica e fotoquímica, principalmente na extração, espectrofotometria e análises de fluorescência (INBARAJ; SULOCHANA, 2005; SHAKIR et al., 2010).

Figura 1 - Formula molecular estrutural da Rodamina B em sua forma (a) catiônica e (b) zwitteriônica



Fonte: Adaptado de Inylnbor et al. (2015).

Até meados da década de 60 a Rodamina B era amplamente utilizada em batons, porém, devido a estudos metabólicos e toxicológicos realizados foi listado como um corante proibido para uso em medicamentos e cosméticos (WEBB et al., 1961).

De acordo com a classificação da Agência Internacional de Pesquisa em Câncer - IARC (1987) a Rodamina B pertence ao Grupo 3, considerada como um produto químico carcinogênico, genotóxico e neurotóxico. Além disso, quando ingerido o corante é prejudicial aos seres humanos, pois o grupo carboxila da sua molécula interage com o DNA da espinha dorsal formando ligações de hidrogênio intermoleculares, afetando a função do DNA (CHENG; TSAI, 2017).

Apesar de sua toxicidade a Rodamina B continua sendo utilizada, principalmente nas indústrias têxteis, devido à sua cor intensa e estável, e como agente de rastreamento na poluição da água por herbicidas, a partir da sua adição no produto. Estes fatores introduzem a Rodamina B como contaminante no meio ambiente (CHENG; TSAI, 2017).

4.1.2 Contaminação dos ambientes aquáticos

De acordo com a OMS (Organização Mundial da Saúde), nos países em desenvolvimento, 80% da água está poluída em consequência do despejo de águas residuais industriais e domésticas em corpos aquáticos (ELANGO et al., 2017).

Vários tipos de corantes sintéticos são diariamente eliminados juntamente com as águas residuais de indústrias têxteis, couro, borracha, plástico, papel, alimentos, cosméticos, entre outros (LARGURA et al., 2010). Nas indústrias têxteis durante o processo de tingimento pode ocorrer a hidrólise do corante, impedindo a sua fixação nas fibras. O corante hidrolisado que

não se fixou nas fibras é descartado juntamente com as águas residuais em uma faixa de concentração de 10 a 200 ppm (DUTTA et al., 2014).

Quando presente na água, mesmo em pequenas concentrações, os corantes causam sérios impactos no meio ambiente, para os seres aquáticos e também para os seres humanos. A maioria dos corantes são tóxicos, carcinogênicos e mutagênicos. Nos seres humanos os corantes podem causar sérios danos à saúde, como disfunção do rim, do sistema reprodutor, fígado, cérebro e afetar o sistema nervoso central (LARGURA et al., 2010).

A toxicidade dos corantes está relacionada com a sua característica, composição da molécula e também com o grupo cromóforo. Os corantes básicos apresentam alta intensidade de cor e mesmo em pequenas concentrações são muito visíveis nos ambientes aquáticos. Os corantes complexos são à base de cromo, um composto altamente carcinogênico, e os corantes azoicos são tóxicos devido à presença de aminas (YAGUB, 2014).

Além da toxicidade a presença de corantes nos ambientes aquáticos afeta o processo simbiótico por perturbar o equilíbrio através da redução da atividade fotossintética e da concentração de oxigênio dissolvido, uma consequência da presença de cor na água que impede a penetração da luz (JU et al., 2008; YAGUB, 2014). A presença do corante Rodamina B resulta em águas residuais com alta concentração, baixa transparência e alto teor de carga orgânica (INBARAJ; SULOCHANA, 2005).

A presença de corantes também eleva a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) da água, prejudicando o processo de reoxigenação e consequentemente impedindo o crescimento de organismos autotróficos (ANANTHASHANKAR, 2013). Outra problemática devido a presença de corantes em ambientes aquáticos está relacionada com a poluição estética, que favorece a eutrofização, também causando perturbações na vida aquática (HAI et al., 2007).

A Resolução CONAMA N° 357/2005 estipula que nos corpos de água doce (classe 1, 2 e 3) e de água salina não é permitido a presença de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais. A coloração da água não pode sofrer qualquer variação em relação à sua coloração natural (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2018).

Para atender os padrões da Resolução CONAMA N° 357/2005 é preciso remover os corantes das águas residuais através de tratamentos eficientes e econômicos. Porém, é um processo difícil devido às suas propriedades inertes e sua composição complexa, formada por estruturas aromáticas que não degradam facilmente por fatores químicos ou biológicos. Por isso, são necessárias técnicas especiais capazes de realizar a remoção eficiente (DING, 2014; LARGURA et al., 2010).

4.1.3 Técnicas para remoção de corantes

Para atender as legislações em vigor a busca por tecnologias adequadas para a remoção de corantes das águas residuais se tornou um grande desafio. Devido à complexidade das estruturas químicas e à diversidade dos corantes é difícil encontrar uma técnica que seja totalmente eficiente para a sua remoção (FORGIARINI, 2006).

Os tipos de técnicas convencionais para a remoção de corantes incluem processos químicos, biológicos e físicos. A escolha da técnica adequada deve levar em consideração o tipo do corante a ser removido, sua concentração, composição, destino dos subprodutos, viabilidade de operação, dentre outros (GEADA, 2006).

Dentre as técnicas por processos químicos se destacam a ozonização e os processos oxidativos avançados. Na técnica de ozonização o ozônio é aplicado no seu estado gasoso, não aumentando o volume de águas residuais e de lamas, porém o ozônio possui tempo de meia vida de apenas 20 minutos, dificultando a sua aplicação (YAGUB et al., 2014).

Os processos oxidativos avançados utilizam espécies altamente oxidantes, chamadas de agente oxidantes, para degradar o poluente a ser tratado (BRITO; SILVA, 2012). Este tipo de tratamento apresenta simplicidade de aplicação, mas por outro lado o agente oxidante deve ser ativado por alguns meios, como luz ultravioleta, inviabilizando sua aplicação em larga escala (YAGUB et al., 2014).

Os processos biológicos para o tratamento de águas residuais, como por exemplo o lodo ativado, é eficiente para reduzir o teor de matéria biodegradável e sólidos suspensos. Porém, a capacidade de degradação de alguns compostos orgânicos é limitada e os microrganismos podem degradar parcialmente o corante e converte-lo em metabólitos secundários indesejáveis, que podem ser mais tóxicos (ALMEIDA; CORSO, 2014; ROBINSON et al., 2001).

Outro processo biológico é a biodegradação, que ocorre através da quebra das moléculas do corante por enzimas produzidas por certos microrganismos. A eficiência do processo de biodegradação pode aumentar através da imobilização das células, possibilitando que o processo ocorra sob condições adversas. As vantagens da imobilização das células são a defesa contra o estresse biótico e abiótico, e também contra o efeito tóxico dos corantes (MITTER; CORSO, 2013).

Uma das desvantagens da utilização de técnicas que envolvem processos biológicos é que este tipo de processo quando utilizado para degradar corantes apresenta baixa biodegradabilidade, fazendo com que os processos biológicos não se mostrem eficientes para a sua remoção das águas residuais (HUNGER, 2003).

As técnicas por processos físicos como a filtração por membranas e a troca iônica apresentam a vantagem da regeneração do adsorvente utilizado. Por outro lado, não são eficazes para todos os tipos de corantes (YAGUB et al., 2014).

Diversos métodos têm sido estudados para o tratamento e remoção de corantes. A adsorção é considerada uma técnica eficaz para a remoção de corantes devido ao seu baixo custo, operação simples, alta eficiência e capacidade de adsorver os subprodutos que podem ser gerados durante o processo. Desta forma, estudos estão sendo realizados para analisar e projetar adsorventes econômicos e de fácil aplicação (ZHENG et al., 2018).

4.2 ADSORÇÃO

A adsorção é um processo de transferência de massa, do qual um soluto se transfere de um gás ou líquido para a superfície de um sólido. O soluto não se dissolve no sólido, mas se acumula na superfície ou em seus poros devido às interações entre as partículas (FOUST et al., 1982).

O processo de adsorção ocorre em três etapas: o adsorvato se transfere da solução para a superfície externa das partículas do adsorvente, o adsorvato se move na parte interior dos poros e, por fim, ele é adsorvido nos sítios na parte interna da superfície do adsorvente (ALLEN et al., 1989). A adsorção pode ser física (fisissorção) ou química (quimissorção), dependendo da força das ligações entre o adsorvente e o adsorvato (CIOLA, 1981).

A adsorção física, também chamada de fisissorção, ocorre através de interações intermoleculares entre sítios de energias favoráveis, não dependendo das propriedades eletrônicas das moléculas e não ocorrendo a troca de elétrons. Neste tipo de adsorção o adsorvato se mantém ligado na superfície do adsorvente pelas forças de Van der Waals, que são relativamente fracas. Na fisissorção o calor de adsorção é baixo, assim, o processo é estável apenas em temperaturas abaixo de 150°C (INGLEZAKIS; POULOPOULOS, 2006).

A troca de elétrons entre os sítios da superfície do adsorvente e as moléculas do adsorvato resultando na formação de uma ligação química caracteriza a adsorção química. Neste tipo de adsorção observa-se a presença de energias de interação entre a superfície do adsorvente e o adsorvato, que são comparáveis às forças de ligações químicas. A quimissorção é mais estável a altas temperaturas e as ligações podem ser iônicas ou covalentes (INGLEZAKIS; POULOPOULOS, 2006).

A combinação entre as forças envolvidas na adsorção física e química resultam no processo de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014). Por isso, capacidade de adsorção e sua

cinética podem ser afetados por alguns fatores, tais como temperatura, pH, propriedades do adsorvente e do adsorvato, entre outros (FOUST et al., 1982).

A temperatura afeta, principalmente, a constante de velocidade de adsorção e possui dois efeitos importantes sobre o processo de adsorção. O primeiro efeito é em relação à taxa de difusão das moléculas do adsorvato ao longo da camada limite externa e interna nos poros da partícula do adsorvente, que é aumentada com a elevação da temperatura devido à diminuição da viscosidade da solução. O outro efeito é sobre o estado de equilíbrio da adsorção para um determinado adsorvato, que apresenta variação com a alteração da temperatura (DOGAN et al., 2006).

A influência da temperatura no processo de adsorção pode ser verificada a partir da constante de velocidade de adsorção, que é obtida a partir da análise da adsorção em função do tempo, quando realizada em diferentes temperaturas (NASCIMENTO et al., 2014).

O pH da solução é um parâmetro fundamental no processo de adsorção em solução, pois determina o grau de distribuição das espécies químicas, a carga da superfície do adsorvente e as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato. A intensidade do efeito do pH na adsorção pode variar de acordo com o tipo de adsorvente devido as cargas da sua superfície dependerem da composição e das características (NASCIMENTO et al., 2014; TOLEDO et al., 2005).

As propriedades físico-químicas do adsorvente que influenciam o processo de adsorção são área superficial específica, volume específico dos poros, porosidade, volume da partícula, grupos funcionais existentes na superfície e também as propriedades do material precursor. A polaridade do adsorvato é uma das propriedades que influenciam o processo de adsorção, pois a espécie terá afinidade com o solvente ou o adsorvente de acordo com a sua polaridade (DOMINGUES, 2005).

Para a remoção de corantes de águas residuais um dos adsorventes mais utilizados é o carvão ativado, porém, sua utilização está sendo reduzida devido ao seu alto custo e dificuldade de aplicação em larga escala (VASQUES et al., 2011). Recentemente adsorventes alternativos estão sendo estudados para a remoção eficiente de Rodamina B, alguns destes estudos estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Adsorventes utilizados para a remoção de Rodamina B e suas respectivas capacidades de remoção.

Adsorvente	Eficiência de remoção (mg.g ⁻¹)	Autor
Zeólitas 13X suportadas por nanopartículas de Fe ₂ O ₃	89,3	Abdullrazak; Rohani (2018)
Xerogél de carbono	132	Ptaszkowska-Koniarz et al. (2018)
Microalgas <i>Chlorella pyrenoidosa</i>	54,20	Da Rosa et al. (2018)
Nanopartículas de sílica magnética	29,64	Li et al. (2017)
Cascas da semente de <i>Xanthium strumarium</i>	1,70	Khamparia; Jaspal (2017)
Nanofolhas de sílica	281,46	Zeng et al. (2018)
Carvão ativado de resíduos de pneus	324,6	Tuzen et al. (2018)

Fonte: Da autora.

A primeira etapa para a remoção eficiente de corantes por adsorção é a escolha correta de um adsorvente que apresenta alta capacidade de remoção, alta seletividade, capacidade de dessorção e reutilização, além de apresentar baixo custo e estar disponível em quantidades suficientes (IMMICH, 2006).

A biomassa lignocelulósica está disponível em grandes quantidades para utilização, é inesgotável por ser oriundo de fontes renováveis e apresenta baixo custo, por isso está sendo muito utilizada em estudos para analisar sua capacidade de remoção de corantes presentes em águas residuais (GARG et al., 2007).

As biomassas lignocelulósicas são uma alternativa promissora como adsorvente de corantes catiônicos, pois as fibras celulósicas em solução aquosa assumem carga negativa, atraindo os íons positivos do corante. Quanto maior a eletronegatividade, maior a atração do corante exercida pela fibra (VASQUES et al., 2011).

4.2.1 Modelos cinéticos de adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade com que o adsorvato é removido e determina o tempo de residência para que este adsorvato se acumule na interface sólido-líquido. O estudo da cinética também é importante para determinar a quantidade adsorvida e a

velocidade de remoção do adsorvato da fase fluida, para dimensionar os sistemas adequados de tratamento (MARON; PRUTTON, 2005).

Os modelos cinéticos lineares são utilizados ajustar os resultados experimentais, permitindo o estudo da influência de diversos fatores na cinética de adsorção, além da determinação da constante cinética e da quantidade teórica adsorvida. Os modelos mais usados são o de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Difusão Intrapartícula. O modelo que mais se adequa ao processo de adsorção em estudo deve apresentar uma relação linear próxima a 1 (NASCIMENTO et al., 2014).

4.2.1.1 Modelo de Pseudo-primeira ordem

A equação do modelo de Pseudo-primeira ordem foi formulada por Lagergren para descrever a adsorção em sistemas sólido-líquido baseado na capacidade de carga do sólido. O modelo partiu do princípio que a velocidade de remoção do adsorvato com o tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos do adsorvente (LAGERGREN, 1898). Assim, a equação que representa este modelo é dada pela Equação 1.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

Onde:

q_e a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1}).

q_t quantidade adsorvida no tempo t (mg.g^{-1}).

k_1 é a constante da taxa de adsorção de Pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

Integrando a Equação 1 e aplicando as condições de contorno de $t = 0$ a $t = t$, e $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, é possível obter a equação linearizada do modelo de Pseudo-primeira ordem, que é expresso pela Equação 2.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (2)$$

Os valores de k_1 e de q_e teórico podem ser determinados através do ajuste de dados experimentais em um gráfico de $\log(q_e - q_t)$ versus t .

4.2.1.2 Modelo de Pseudo-segunda ordem

O modelo de Pseudo-segunda ordem foi desenvolvido por Ho e McKay (1998) e descreve a quimissorção, que envolve forças de valência através da troca ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato. Este modelo considera que a velocidade de adsorção depende da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio. Desta forma, a equação matemática que representa este modelo está apresentada na equação que segue (NASCIMENTO et al., 2014).

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

Onde:

k_2 é a constante da taxa de adsorção de Pseudo-segunda ordem (min^{-1}).

Integrando a Equação 3, aplicando as condições de contorno de $t = 0$ a $t = t$, e $q_t = 0$ a $q_t = q_t$ e rearranjando-a para a forma linear da equação da Pseudo-segunda ordem, obtém-se a Equação 4 a seguir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (4)$$

Os valores de q_e teórico e de k_2 podem ser obtidos através do ajuste de dados experimentais em um gráfico de t/q_t versus t . Neste modelo, ao contrário do modelo cinético de pseudo-primeira ordem, não é preciso conhecer alguns parâmetros prévios para ser possível a realização da análise do processo de adsorção (CRAESMEYER, 2013).

O modelo de pseudo-segunda ordem é capaz de prever o comportamento sobre todo o período do processo de adsorção. Além disso, estudos indicam que quando a concentração inicial do adsorvato é baixa, o processo cinético obedece melhor o modelo de pseudo-segunda ordem, ao contrário do modelo de pseudo-primeira ordem (CRAESMEYER, 2013)..

4.2.1.3 Modelo de Difusão Intrapartícula

No processo de adsorção sólido-líquido a transferência do adsorvato entre as fases envolve três etapas: (a) migração do adsorvato pela fase líquida para a superfície externa do adsorvente, (b) difusão do adsorvato nos sítios do adsorvente (mecanismo de difusão intrapartícula) e (c) adsorção do adsorvato dentro dos sítios livres do adsorvente (ALLEN et al., 1989).

O mecanismo de difusão intrapartícula é a etapa limitante e responsável por controlar a velocidade da adsorção. De acordo com NASCIMENTO et al. (2014) o comportamento do modelo de Difusão Intrapartícula pode ser descrito pela Equação 5.

$$q_t = k_d \cdot t^{0,5} + C \quad (5)$$

Onde:

k_d é a constante de difusão intrapartícula ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0,5}$).

C é uma constante relacionada com a resistência à difusão ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

De acordo com este modelo, se a difusão intrapartícula é o fator que determina a velocidade de adsorção, a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo. O valor de k_d pode ser determinado a partir do ajuste dos dados experimentais em um gráfico de q_t versus $t^{0,5}$. Os valores determinados para a constante C indica a espessura da camada limite, ou seja, quanto maior for o valor desta constante maior será o efeito da camada limite no processo de adsorção em estudo (NASCIMENTO et al., 2014).

4.2.2 Isotermas de adsorção

Em um processo de adsorção, quando uma determinada quantidade de adsorvente é colocada em contato com o adsorvato contido em um determinado volume de solução, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado. Portanto, as moléculas tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente sólido até que a sua concentração na fase líquida (C_e) permaneça constante. Neste momento o sistema atingiu o equilíbrio e a capacidade de adsorção (q_e) é determinada (NASCIMENTO et al., 2014).

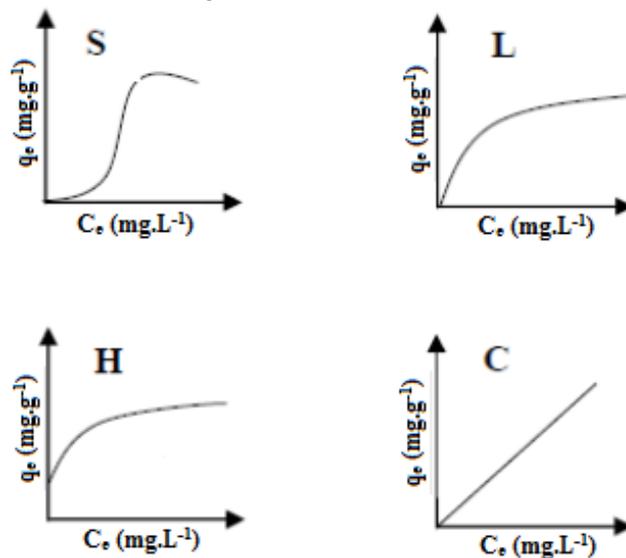
A partir de dados experimentais é possível obter gráficos que relacionam a capacidade de adsorção em função da concentração de equilíbrio (q_e versus C_e), que tem como resultado

um gráfico de uma isoterma de adsorção. Os gráficos obtidos a partir de dados experimentais podem se distribuir de diferentes formas e fornecer informações importantes a respeito do mecanismo do processo de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014).

As isotermas são utilizadas para analisar os processos de adsorção através da determinação da distribuição de concentração de soluto que se encontra entre a fase fluida e o adsorvente, em solução aquosa com temperatura e pH constantes. Em termos quantitativos, as isotermas de adsorção fornecem uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente será capaz de adsorver (FOO; HAMEED, 2010; VASQUES, 2008).

De acordo com Giles et al. (1960) as isotermas podem ser divididas em quatro classes principais de acordo com a sua inclinação inicial, nomeadas como isotermas do tipo S (“Spherical”), L (“Langmuir”), H (“High affinity”) e C (“Constant partition”), conforme indicado na Figura 2.

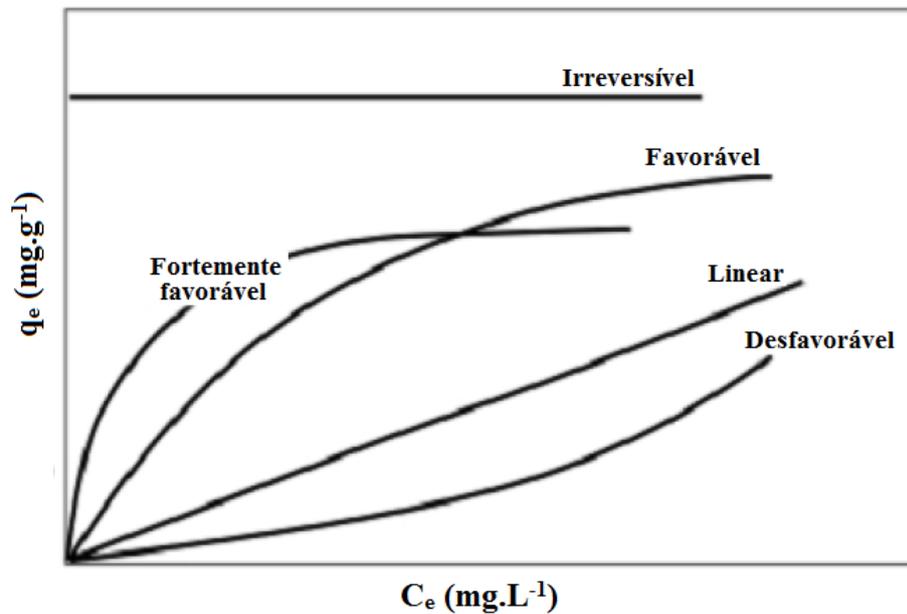
Figura 2 - Isotermas de adsorção classificadas de acordo com Giles et al. (1960).



Fonte: Adaptado de Giles et al. (1960).

De acordo com a sua forma geral de suas curvas, as isotermas podem ser classificadas em côncavas, convexas e lineares, e cada tipo indica um tipo de relação entre o adsorvato e o adsorvente. Esta classificação foi realizada por McCabe et al. (1993) e está apresentada na Figura 3.

Figura 3- Isotermas de adsorção classificadas de acordo com McCabe



Fonte: Adaptado de McCabe et al. (1990).

Para ajustar os dados experimentais sobre os valores de q_e versus C_e foram propostas várias equações de isotermas, dentre elas pode-se citar as equações do modelo de Langmuir, Freundlich e a isoterma de Langmuir-Freundlich, que também é chamada de Sips (MCKAY, 1996; NASCIMENTO et al., 2014).

4.2.2.1 Isoterma de Langmuir

Uma das equações mais utilizadas para representar e ajustar dados de processos de adsorção é o modelo de Langmuir, que representa os pressupostos de que (a) existe um número definido de sítios, (b) os sítios possuem energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras, (c) a adsorção ocorre em uma monocamada e (d) cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida. Assim, a Equação 6 representa a isoterma de Langmuir (NASCIMENTO et al., 2014).

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (6)$$

Onde:

q_e é a quantidade de soluto adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1}).

$q_{m\acute{a}x}$ é a quantidade máxima de adsorção (mg.g^{-1}).

K_L é a constante de equilíbrio de Langmuir (L.mg^{-1}).

C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1}).

A partir do modelo de Langmuir também é possível determinar o grau de desenvolvimento do processo de adsorção, ou seja, o fator de separação (R_L), que é calculado a partir dos resultados de $q_{m\acute{a}x}$ e K_L como mostra a Equação 7 (NASCIMENTO et al., 2014).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (7)$$

Onde:

C_0 é a concentração inicial do adsorvato (mg.L^{-1}).

A partir dos valores de R_L é possível analisar o processo de adsorção. Se $R_L > 1$ o adsorvato apresenta maior afinidade em relação à fase líquida que à sólida. Se $0 < R_L < 1$ o adsorvato prefere a fase sólida à fase líquida, portanto a adsorção é favorável. Porém, quando $R_L = 1$ o processo possui uma isoterma linear onde a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida e se $R_L = 0$ o processo é irreversível (ELEMEN et al., 2012).

4.2.2.2 *Isoterma de Freundlich*

O modelo da isoterma de Freundlich relaciona a quantidade adsorvida e a concentração do adsorvato na solução através de valores empíricos. Este modelo pode ser utilizado para ajustar os dados de sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e também de processos de adsorção em multicamada (NASCIMENTO et al., 2014).

Este modelo aplica uma distribuição exponencial para realizar a caracterização dos vários tipos de sítios de adsorção que possuem diferentes energias adsorptivas, considerando o adsorvente como um sólido heterogêneo. Desta forma, a equação da isoterma de Freundlich está apresentada na Equação 8 (NASCIMENTO, et al., 2014).

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (8)$$

Onde:

K_F é a constante de equilíbrio de Freundlich ($\text{mg.g}^{-1} \cdot (\text{L.mg})^{1/n}$).

n é o expoente isotérmico de Freundlich relacionado à intensidade de adsorção.

De acordo com este modelo, a adsorção é favorável quando o valor do expoente isotérmico de Freundlich (n) for entre 1 e 10. Quanto maior o valor de n mais forte é a interação entre o adsorvato e o adsorvente, portanto, quando o valor de $1/n$ for igual a 1 a adsorção é linear e todos os sítios apresentam a mesma energia. Quando $1/n$ for maior que 1, o adsorvente possui maior afinidade pelo solvente (DELLE-SITE, 2001).

Um fato que deve ser considerado quando este modelo for ajustado aos dados experimentais é que a equação é incapaz de prever dados de equilíbrio de adsorção em faixas de concentração elevadas (NASCIMENTO et al., 2014).

4.2.2.3 Isoterma de Sips

O modelo da isoterma de Sips é uma combinação das isotermas de Langmuir e de Freundlich. Quando o adsorvato se encontra em baixas concentrações o modelo de Sips se reduz ao modelo de Freundlich, porém, em altas concentrações o modelo prevê que a adsorção ocorre em monocamada, que é uma característica da isoterma de Langmuir (DOTTO et al., 2012). A isoterma de Sips está representada pela Equação 9.

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_S \cdot C_e^{n_S}}{1 + K_S \cdot C_e^{n_S}} \quad (9)$$

Onde:

K_S é a constante de equilíbrio de Sips (L.mg^{-1}).

n_S é o expoente do modelo de Sips.

4.2.3 Parâmetros termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos fornecem informações importantes para entender o processo de adsorção em estudo. A variação da energia de Gibbs da adsorção (ΔG_{ads}^0) fornece informação sobre a espontaneidade do processo, o sinal da variação da entalpia de adsorção

(ΔH_{ads}^0) indica se o processo é endotérmico ou exotérmico, e a sua magnitude indica a natureza da interação entre o adsorvente e o adsorvato na condição de equilíbrio. Outro parâmetro termodinâmico importante é a variação da entropia de adsorção (ΔS_{ads}^0) que fornece informações sobre o grau de desordem do sistema após o processo de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014).

O parâmetro da variação da energia de Gibbs pode ser determinado a partir da Equação 10.

$$\Delta G_{ads}^0 = -R.T.ln(K_{ads}) \quad (10)$$

Onde:

R é a constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

T é a temperatura da solução (K).

K_{ads} é a constante de equilíbrio da adsorção.

A constante de equilíbrio da adsorção pode ser calculada através da razão entre a concentração do soluto que foi adsorvido e a sua concentração remanescente na solução (ZENG et al., 2014), de acordo com a Equação 11.

$$K_{ads} = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (11)$$

Onde:

C_0 é a concentração do adsorvato no início (mg.L^{-1}).

C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1}).

O valor da constante de equilíbrio de adsorção também pode ser determinado através de um gráfico de $(C_0 - C_e)$ versus C_e com a intersecção da reta tendência definida no ponto 0,0 e o coeficiente angular da reta representa o valor de K_{ads} .

A variação da energia de Gibbs também pode ser representada pela Equação 12 (NASCIMENTO et al., 2014).

$$\Delta G_{ads}^0 = \Delta H_{ads}^0 - T.\Delta S_{ads}^0 \quad (12)$$

Através de um rearranjo das Equações 10 e 12 obtém-se a Equação 13 que permite o cálculo da variação da entalpia e entropia através de um gráfico de $\ln(K_{ads})$ versus $1/T$.

$$\ln(K_{ads}) = \frac{\Delta S_{ads}^0}{R} - \frac{\Delta H_{ads}^0}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (13)$$

4.3. BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA COMO ADSORVENTE

O Brasil se destaca mundialmente por sua agricultura e ocupa o 5º lugar dos países que possuem as maiores áreas cultivadas. Do seu território, 7,6% é ocupado com produção agrícola, somando 63.994.479 hectares. As maiores áreas cultivadas estão na Índia (179,8 milhões de hectares), Estados Unidos (167,8 milhões de hectares), China (165,2 milhões de hectares) e Rússia (155,8 milhões de hectares) (EMBRAPA, 2017).

Economicamente o agronegócio é importante para o Brasil, pois em 2017 este setor contribuiu com 23,5% para o Produto Interno Bruto (PIB) e foi responsável por 48% das exportações (CEPEA, 2018).

Como consequência da sua grande produção agrícola e agroindustrial o Brasil gera grande quantidade de resíduos, que são chamados de biomassa lignocelulósica (RODRIGUES et al., 2016). A geração de biomassa lignocelulósica está relacionada com o desperdício do uso de insumos, às perdas de produção e consumo, e também aos materiais que são gerados ao longo da cadeia de produção agroindustrial. Em média de 20% a 30% da safra de grãos, frutas e hortaliças produzidas no Brasil são desperdiçadas e não possuem valor econômico evidente (ROSA et al., 2011).

Estes resíduos de biomassa lignocelulósica podem ser gerados no processamento de fibras, alimentos, madeira, açúcar e álcool, etc. Sua produção é variável e depende da maturidade da cultura ou a oferta de matéria-prima, e a quantidade e o tipo de biomassa gerada variam de acordo com o tempo (VIANA; CRUZ, 2016). A produção mássica de biomassa em 2005 foi de 558 milhões de toneladas e a projeção é para que em 2030 sejam geradas 1.402 milhões de toneladas (MORAES et al., 2017).

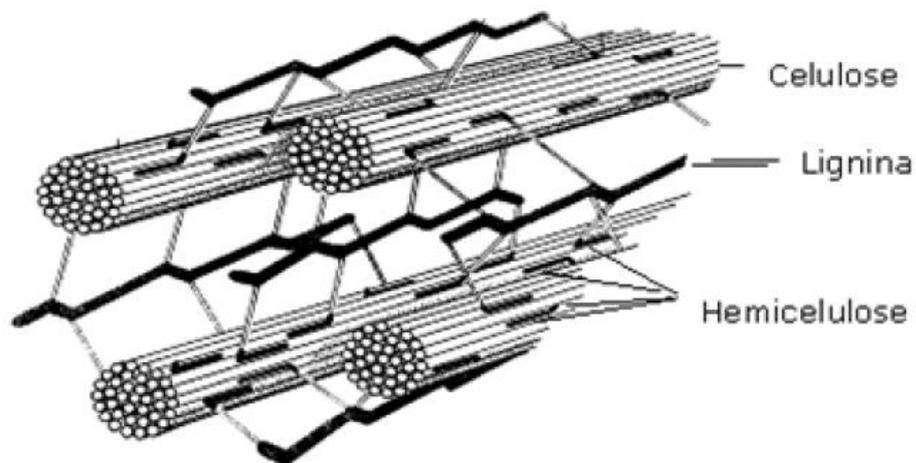
Os métodos tradicionais para descarte dos resíduos de biomassa lignocelulósica são através de aterros, incineração e compostagem. Porém, a capacidade dos aterros é limitada e também é contra a ideia de desenvolvimento verde. A incineração apresenta vantagens em termos energéticos, mas potencialmente causa poluição do ar, e a compostagem tem um

impacto ambiental relativamente baixo, mas o composto biológico utilizado é mais caro que fertilizantes tradicionais, aumentando o valor do produto final (CHEN et al., 2016).

Uma boa alternativa para a utilização destes resíduos é como adsorventes para remover poluentes ambientais, como corantes, íons de metais pesados, entre outros (LUO et al., 2016). A biomassa lignocelulósica possui forte força atrativa para se ligar com íons poluentes devido aos seus variados grupos funcionais, tais como aminas, hidroxilas, carboxílicos etc. (NGAH; HANAFIAH, 2008; SARKER et al., 2017).

A estrutura da biomassa lignocelulósica é classificada como um compósito de fibra celulósica complexa e resistente, formada majoritariamente pelos polissacarídeos celulose e hemicelulose que são entremeados por lignina e ligados através de ligações covalente e de hidrogênio (LEE, 1997; NEUREITER et al., 2002). O esquema simplificado das fibras das biomassas lignocelulósicas está apresentado na Figura 4.

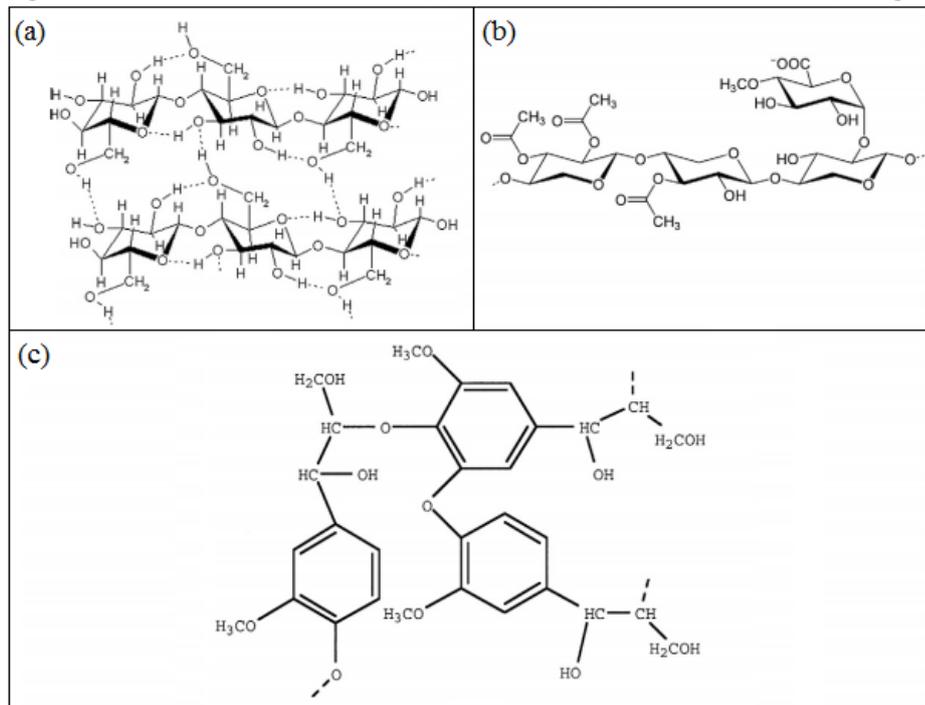
Figura 4 - Estrutura simplificada das fibras das biomassas lignocelulósicas.



Fonte: Lee (1997).

As biomassas lignocelulósicas são constituídas basicamente por três frações que juntas somam mais de 90% do total de massa seca. As frações são 30 a 50% de celulose, 15 a 35% de hemicelulose e 10 a 30% de lignina, cujas estruturas estão apresentadas na Figura 5. Os 10% restantes são constituídos por pectina, proteínas, cinzas e materiais não-estruturais solúveis, tais como clorofila, material nitrogenado açúcares não estruturados e graxa. Essas frações variam de acordo com o vegetal de origem, a região de plantio, a idade e também o período de coleta do material (RODRIGUES et al., 2016).

Figura 5 - Fórmula estrutural da (a) celulose, (b) hemicelulose e (c) lignina.



Fonte: Adaptado de Popescu et al. (2013).

A celulose é um polímero com alta linearidade e encontrado em maior quantidade nas biomassas lignocelulósicas. É um composto altamente polar devido a presença de três grupos –OH para cada unidade estrutural. Hemiceluloses são polímeros ramificados que possuem massa molecular significativamente menor que a celulose, é composta principalmente por glucose, galactose, xilose, manose e arabinose. A lignina é um polímero aromático reticulado tridimensional formado a partir de unidades de fenilpropano e metoxil ligados ao anel aromático (POPESCU et al., 2013).

4.3.1. Bagaço e palha de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*)

O cultivo de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) é de grande importância para a economia mundial, principalmente devido à grande demanda de etanol (KRISHNIA et al., 2018). O Brasil é o país que mais produz cana-de-açúcar no mundo, e de acordo com o último levantamento da safra 2018/2019 realizado pela Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) a produção estimada é de 635,51 milhões de toneladas, seguido da China que produz 340 milhões de toneladas (TIZAZU; MOHOLKAR, 2018).

Para cada tonelada de cana-de-açúcar são gerados, aproximadamente, 280 kg de bagaço e 280 kg de palha. O bagaço é resultado da etapa de prensagem da cana-de-açúcar obtido na saída do último torno de moendas, que extrai o caldo da cana para a produção do açúcar ou

etanol; e a palha é obtida na colheita durante o corte da cana (VIANA; CRUZ, 2016; ZHANG et al., 2018).

A quantidade de palha gerada pela colheita da cana-de-açúcar depende do sistema de pré-colheita, da idade da cultura e seu estágio de corte, o solo, o clima e se o vinhoto foi ou não utilizado para a fertirrigação do campo. Já a quantidade de bagaço gerado depende fundamentalmente da matéria-prima recebida na moenda, ou seja, das características físico-químicas da cana-de-açúcar (PNE 2030, 2007).

O bagaço e a palha de cana-de-açúcar são vistos como um risco ambiental devido à emissão de gases do efeito estufa durante a queima nos campos agrícolas para a realização da colheita ou nas plantas industriais de açúcar para a geração de energia e calor (KRISHNIA et al., 2018).

A cana-de-açúcar é uma planta herbácea, cespitosa e perene, pertence à família das gramíneas. O bagaço é composto por 45% de celulose, 28% de hemicelulose e 18% de lignina. Enquanto que a palha é composta por, aproximadamente, 39 % de celulose, 29% de hemicelulose e 22% de lignina (GARG et al., 2007; ZUNIGA et al., 2014).

Os bioadsorventes produzidos a partir da cana-de-açúcar (bagaço ou palha) são compostos por macromoléculas que contêm substâncias húmicas e fúlvicas, lignina, celulose, hemicelulose e proteínas. As proteínas possuem vários grupos funcionais diferentes que funcionam como sítios para adsorção, como os grupos: $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$, $-CONH_2$, $-SH_2$ e $-OCH_3$ (SARKER et al. 2017).

4.3.2 Pseudocaule de bananeira (*Musa sp*)

A fruta mais consumida *in natura* no Brasil e no mundo é a banana, muito apreciada pelo seu sabor, facilidade de consumo, baixo custo e benefícios para a saúde, além de apresentar grande importância econômica para os países tropicais. A produção mundial de bananas é de, aproximadamente, 113 milhões de toneladas cultivadas em uma área de 5,5 mil hectares (EMBRAPA, 2018).

Devido à alta capacidade de adaptação, as bananeiras são cultivadas em quase todos os países tropicais. O país que mais produz bananas no mundo é a Índia, com produção de 29,1 milhões de toneladas, seguido pela China (13 milhões de toneladas) e Indonésia (1 milhões de toneladas) (DANTAS; FILHO, 2000; EMBRAPA, 2018).

O Brasil ocupa o quarto lugar dentre os países que mais produzem bananas no mundo, ficando atrás da Índia, que produz 29,1 milhões de toneladas, China (13 milhões de toneladas)

e Indonésia (7 milhões de toneladas). A produção estimada de bananas no Brasil para o ano de 2018 é de 6,9 milhões de toneladas plantadas em 490,7 mil hectares. Os maiores produtores de banana são os estados de São Paulo, com participação de 16,8% na produção nacional, seguido pela Bahia (14,2%), Minas Gerais (11,8%) e Santa Catarina (10,4%) (EMBRAPA, 2018; IBGE, 2018).

A produção de bananas gera, aproximadamente, 180 a 200 toneladas por ano de biomassa lignocelulósica oriunda de resíduos vegetais que se acumulam no solo após a colheita, tais como folhas, pseudocaule e engaço. Da quantidade total de resíduos 75% é constituído pelo pseudocaule (GONÇALVES et al., 2014; SOUZA et al., 2014).

A bananeira é constituída por raiz, rizoma, pseudocaule, bainha foliar, folhas e cacho. Durante a colheita ao retirar o cacho da bananeira o pseudocaule não produz novos cachos de banana. Por isso, o pseudocaule é o principal resíduo vegetal da bananicultura, que usualmente é deixado no solo atraindo biodeterioradores que causam seu apodrecimento (KALIA et al., 2009; VIANA; CRUZ, 2016).

A justificativa para a prática de manter o pseudocaule no solo é que este material forma uma cobertura morta, que mantém a umidade do solo, evita a erosão, controla plantas daninhas e devolve nutrientes ao solo, e conseqüentemente, reduz os custos com adubação. Porém, essa prática gera gás metano e dióxido de carbono através da degradação pela ação de bactérias específicas, normalmente encontradas na natureza, apresentando alto risco de causar problemas ambientais. Para solucionar este problema estudos estão sendo realizados para encontrar o destino mais apropriado do pseudocaule de bananeira (BAKRY et al., 1997; ZHANG et al., 2005).

O pseudocaule é equivalente ao caule ou tronco de uma planta, podendo medir entre 1,2 a 2 metros de altura por 15 a 25 cm de diâmetro e apresenta coloração de verde brilhante a roxa parda. Sua estrutura é constituída por superposições das folhas que nascem enroladas e se abrem sucessivamente (ITAL, 1985; LIMA et al., 2012). Em relação à composição química básica, o pseudocaule possui, aproximadamente, 52% de celulose, 10% de hemicelulose e 11% de lignina (ROMERO-ANAYA et al., 2011).

4.3.3 Serragem de eucalipto (*Eucalyptus globulus*)

As árvores de eucalipto são naturais da Austrália e são muito cultivadas como árvores de rua, foram introduzidas no Brasil no ano de 1904 para suprir as necessidades de matéria-prima para o abastecimento das fábricas de papel e celulose. Nas décadas de 60 e 70 a produção

de eucalipto no Brasil apresentou um grande crescimento devido a Lei nº 5.106, de 2 de setembro de 1966, que viabilizou os plantios florestais a partir de incentivos fiscais em projetos de florestamento e reflorestamento (AFROZE et al., 2015; PNE 2030, 2007).

Devido à sua capacidade produtiva e de adaptação a diversos ambientes de clima e solo, o gênero *Eucalyptus* é um dos mais importantes para a produção de madeira em tora, produtos de madeira sólida e madeira processada, carvão vegetal, lenha e para a produção de papel e celulose (OLIVEIRA et al., 2008; PNE 2030, 2007).

A geração dos resíduos industriais de madeira ocorre desde o transporte até o seu manuseio, processamento, finalizando com o produto acabado. O processamento gera resíduos de diferentes tamanhos, formatos e características, que podem ser classificados em serragem, cepilho e lenha ou cavaco. Somente 40 a 60% do volume total de uma tora são aproveitados e para a produção de 100 kg de celulose a partir de eucalipto são gerados 80 kg de resíduos sólidos (MORAES et al., 2017; VIANA; CRUZ, 2016).

A serragem é o resíduo produzido em maior quantidade, principalmente, a partir do processo de usinagem da madeira do Eucalipto utilizando serras. Em uma serraria de médio porte é gerado por mês, aproximadamente, 78 toneladas de serragem para produzir 2.000 metros cúbicos de madeira de eucalipto serrada (LIMA& SILVA, 2005; WANDER, 2001).

A estocagem da serragem é inviável, tornando necessária a utilização para fins como queima para produção de energia, forragem em granjas, produção de briquetes e também para compostagem. O volume de serragem gerada é maior que a demanda destas atividades, por isso é preciso encontrar outras maneiras de utilização (OLIVEIRA et al., 2008).

O *Eucalyptus globulus* e o *Eucalyptus grandis* são as duas espécies de eucalipto mais cultivadas no Brasil. *Eucalyptus globulus* é composto por 46% de celulose, 17% de hemicelulose e 23% de lignina, enquanto que o *Eucalyptus grandis* é composto por 41% de celulose, 40% de hemicelulose e 22% de lignina (CANETTIERI et al., 2001; MORAIS et al., 2016).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

As biomassas utilizadas nos ensaios do presente estudo foram o bagaço de cana-de-açúcar *Saccharum officinarum* (BC), a palha de cana-de-açúcar *Saccharum officinarum* (PC), pseudocaule de bananeira *Musa sp.* (PB) e a serragem de madeira *Eucalyptus globulus* (SM). Os ensaios foram realizados para cada uma das biomassas em triplicata.

Todas as biomassas foram obtidas no município de Tapiratiba (21°28'04"S 46°44'56"W) localizada no interior do estado de São Paulo, Brasil. A palha e o bagaço de cana-de-açúcar foram cedidos pela Itaiquara Alimentos S.A., o pseudocaule de bananeira foi obtido em uma propriedade particular e a serragem de Eucalipto foi cedida pela empresa Denka Madeiras LTDA.

5.1 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS

Todas as biomassas foram secas em estufa com temperatura controlada de 60°C durante 24 horas com o objetivo de retirar a umidade e evitar degradação durante a armazenagem. Após a secagem, o bagaço da cana-de-açúcar, a palha da cana-de-açúcar e o pseudocaule de bananeira foram triturados para diminuir suas granulometrias.

Foi realizada a classificação granulométrica dentro de uma faixa de granulometria pré-determinada de todas as biomassas e as caracterizações realizadas foram de Ponto Zero de Carga (pH_{ZTC}), espectroscopia na região infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

5.1.1 Classificação granulométrica

A classificação granulométrica foi realizada utilizando peneiras de Tyler (modelo BERTEL) com intervalos de abertura de 45-90; 90-125; 125-250; 250-355; 355-500 mesh, para separar as partículas com os diâmetros médios de 0,44; 0,35; 0,25; 0,15; 0,06 mm, respectivamente. As peneiras foram agitadas com o auxílio de um agitador mecânico durante 10 minutos.

Para a realização da análise das proporções relativas de cada diâmetro médio foi pesada uma massa de 100 g da biomassa e em seguida colocada na parte superior do conjunto de peneiras. Após o tempo de agitação, foram pesadas as quantidades de biomassa retidas em

cada peneira e também no coletor. A partir da massa retida foi possível calcular a quantidade relativa em porcentagem para cada diâmetro médio de partícula da biomassa.

5.1.2 Ponto de Carga Zero (pH_{ZTC})

A influência do pH da solução na absorção do corante pode ser explicada com base no potencial de carga zero do bioissorvente. O estado iônico dos ligantes como carboxila, grupos fosfato e amino nos materiais à base de lignina podem promover reação com íons do corante. Sendo assim, a medida do potencial de carga zero (pH_{ZTC}) é importante para determinar o pH cuja carga da superfície da biomassa se torna nula.

O ponto de carga zero (pH_{ZTC}) das biomassas foi determinado através do método potenciométrico, de acordo com a metodologia adaptada de Kumar e Porkodi (2007). Os ensaios de pH_{ZTC} determinam o pH em que a superfície da biomassa apresenta carga neutra, ou seja, o pH inicial é igual ao final.

Uma solução eletrolítica foi preparada utilizando 20 mL de NaCl (0,1 M) e o pH foi ajustado de 2 a 10 utilizando soluções de HCl (0,1 M) e NaOH (0,1 M). Em seguida, foi adicionado 0,2 g de biomassa e a mistura foi colocada em uma incubadora shaker (Modelo SL 221-SOLAB) com agitação de 250 rpm, temperatura de 30°C e tempo de contato de 24 horas, para garantir o equilíbrio da mistura. Após o tempo de equilíbrio, a mistura foi filtrada e o pH final da solução foi medido utilizando pHmetro digital (Modelo mPA 210 MS TECNOPON).

5.1.3 Análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier – FTIR

A FTIR foi utilizada para detectar grupos orgânicos característicos de cada biomassa. Esta análise foi realizada na UNIFAL-MG campus Poços de Caldas utilizando diretamente as amostras em um aparelho Cary 630 FTIR Spectrometer (Agilent), no modo reflectância total atenuada (ATR) com medições de 4000 a 500 cm^{-1} , e resolução de 4 cm^{-1} .

5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens foram obtidas em um equipamento JSM-6510 (Jeol) a partir dos elétrons secundários, com aumento de 500 e 2000 vezes, sendo a distância de trabalho de 13 mm. O equipamento utilizado possui com fonte de elétrons um cátodo de tungstênio, e voltagem de aceleração de 5 e 10 kV, e está alocado na Embrapa Instrumentação Agropecuária.

5.2 OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DA RODAMINA B POR PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O processo de adsorção é consequência de uma combinação entre diversos tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. Por isso, vários fatores influenciam o processo de adsorção, como a granulometria do adsorvente (mm), o pH da solução e a dosagem de adsorvente utilizado em porcentagem ($g_{adsorvente}/mL_{solução\ de\ corante}$).

Quando se realiza ensaios para analisar os fatores que influenciam e um teste de hipótese para a adsorção variando um fator de cada vez e mantendo os outros fixos o resultado pode levar a conclusões inconsistentes ou não atingir o ponto ótimo. Tal fato é explicado pela maneira como os ensaios são realizados, pois não atende a todas as combinações possíveis.

Ao realizar os ensaios variando todos os fatores ao mesmo tempo é possível analisar a influência de cada fator da resposta e também atingir o ponto ótimo. Por isso o objetivo da aplicação de um planejamento experimental DCCR é realizar mudanças nos fatores do processo e verificar como estas mudanças na entrada influenciam a resposta, ou seja, a saída do processo.

Foi realizado um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) através de um fatorial completo 2^3 , incluindo 6 pontos axiais, 4 repetições no ponto central, totalizando 18 ensaios, e a capacidade de adsorção (Q_e) e a porcentagem de remoção foram consideradas como resposta. A Tabela 6 apresenta os valores utilizados no planejamento e a Tabela 7 apresenta a matriz do delineamento com os valores codificados e decodificados de cada ensaio realizado.

Tabela 6 - Valores utilizados no planejamento DCCR 2^3 para as três variáveis analisadas.

Variáveis	-1,68	-1	0	+1	+1,68
Granulometria (mm)	0,06	0,15	0,25	0,35	0,44
pH da solução	2,00	3,62	6,00	8,38	10,00
Dosagem de biomassa (%)	0,10	0,49	1,05	1,61	2,00

Fonte: Da autora.

Os ensaios foram realizados em frascos Erlenmeyer de 250 mL contendo 50 mL da solução de corante com concentração de 100 mg.L^{-1} . O pH da solução, a granulometria e a porcentagem de biomassa adicionados em cada Erlenmeyer foram determinados de acordo com o descrito pela matriz do delineamento experimental (Tabela 7).

O pH das soluções de corante para cada ensaio foi ajustado utilizando soluções de NaOH ($0,1\text{ mol.L}^{-1}$) e H_2SO_4 ($0,1\text{ mol.L}^{-1}$). Os ensaios foram conduzidos em incubadora shaker

(Modelo SL 221-SOLAB) com agitação de 150 rpm, temperatura de 30 °C e tempo de contato de 24 h, para garantir que o equilíbrio fosse atingido.

Tabela 7 - Matriz do delineamento experimental DCCR³ para o processo de adsorção da Rodamina B.

Ensaio	Granulometria (mm)	pH	Dosagem de biomassa (%)
1	-1 (0,15)	-1 (3,62)	-1 (0,49)
2	+1 (0,35)	-1 (3,62)	-1 (0,49)
3	-1 (0,15)	+1 (8,38)	-1 (0,49)
4	+1 (0,35)	+1 (8,38)	-1 (0,49)
5	-1 (0,15)	-1 (3,62)	+1 (1,61)
6	+1 (0,35)	-1 (3,62)	+1 (1,61)
7	-1 (0,15)	+1 (8,38)	+1 (1,61)
8	+1 (0,35)	+1 (8,38)	+1 (1,61)
9	-1,68 (0,06)	0 (6,00)	0 (1,05)
10	+1,68 (0,44)	0 (6,00)	0 (1,05)
11	0 (0,25)	-1,68 (2,00)	0 (1,05)
12	0 (0,25)	+1,68 (10,00)	0 (1,05)
13	0 (0,25)	0 (6,00)	-1,68 (0,10)
14	0 (0,25)	0 (6,00)	+1,68 (2,00)
15	0 (0,25)	0 (6,00)	0 (1,05)
16	0 (0,25)	0 (6,00)	0 (1,05)
17	0 (0,25)	0 (6,00)	0 (1,05)
18	0 (0,25)	0 (6,00)	0 (1,05)

Fonte: Da autora.

Após o tempo de contato, as amostras foram centrifugadas durante 20 minutos à 2500 rpm, em centrífuga (Modelo: SL 700 SOLAB). A concentração de corante em equilíbrio no sobrenadante foi determinada por leitura em espectrofotômetro UV-visível (Modelo: Edutec).

O cálculo da capacidade de adsorção e a porcentagem de remoção do corante foram calculados utilizando as Equações 14 e 15.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e).V}{W} \quad (14)$$

$$\% \text{ Remoção} = \frac{(C_0 - C_e).100}{C_i} \quad (15)$$

Onde:

q_e é a quantidade de corante adsorvido por massa de adsorvente (mg.g^{-1}).

C_0 é a concentração inicial do corante (mg.L^{-1}).

C_e é a concentração de equilíbrio do corante (mg.L^{-1}).

V é o volume da solução de corante utilizada nos ensaios de adsorção (L).

W é a massa de biomassa utilizada nos ensaios de adsorção (g).

Os dados foram tratados no *software Statistica 7.0*, em seguida foi possível avaliar a influência de cada variável e otimizar o processo de adsorção da Rodamina B utilizando cada uma das biomassas lignocelulósicas.

A partir dos dados obtidos e utilizando o *software Statistica 7.0* foi realizada a aplicação do modelo quadrático com interação para estimar os efeitos principais e de interação das variáveis analisadas. Utilizando os valores dos coeficientes de regressão foi possível propor um modelo para representar a capacidade de adsorção e a porcentagem de remoção.

Em seguida foi realizada a Análise de Variância (ANOVA) para avaliar o ajuste dos modelos propostos. O cálculo dos quadrados médios foi realizado a partir da divisão entre a soma dos quadrados e os graus de liberdade. O Teste F foi realizado a partir da Equação 16 para determinar o valor do $F_{\text{calculado}}$.

$$\text{Teste } F = \frac{\text{Quadrados médios da regressão}}{\text{Quadrados médios dos resíduos}} \quad (16)$$

O valor do F-calculado foi comparado com o valor de F-tabelado (RODRIGUES; IEMMA, 2009. pág. 357). Para o modelo apresentar um bom ajuste aos dados experimentais e permitir a geração de superfícies de respostas o F-calculado deve apresentar um valor maior que o de F-tabelado ($F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$).

Por fim foi determinado o p-valor a partir da distribuição F do valor de F-calculado, graus de liberdade do modelo e graus de liberdade dos resíduos. Para o modelo ser estatisticamente significativo o p-valor obtido deve ser menor que a significância adotada ($p < 0,05$).

5.3 ESTUDO CINÉTICO

Após a realização do planejamento experimental foram realizados ensaios de estudo cinético para avaliar a capacidade de adsorção do corante Rodamina B. O estudo cinético foi realizado apenas para a biomassa que nos ensaios anteriores (item 5.2) apresentou os maiores valores de capacidade de adsorção e de porcentagem de remoção do corante.

Os ensaios foram realizados em frascos Erlenmeyers de 250 mL contendo 50 mL da solução de Rodamina B com concentração de 100 mg.L⁻¹. De acordo com os resultados do planejamento experimental o pH da solução de corante não foi ajustado, a dosagem de biomassa adicionada foi de 0,49 % e a granulometria utilizada foi de 0,44 mm.

Os frascos contendo a solução de corante e a biomassa foram levados para uma incubadora shaker (Modelo SL 221-SOLAB) sob agitação constante de 150 rpm, temperatura de 30°C num período de tempo de 24 horas. Para a avaliação da cinética de remoção da Rodamina B pela biomassa foram realizadas análises em 10 diferentes intervalos de tempo. Para cada tempo de análise foi preparado um frasco Erlenmeyer contendo a solução de corante e a biomassa.

Após o tempo de contato de cada análise, as amostras foram centrifugadas durante 20 minutos à 2500 rpm, em centrífuga (Modelo: SL 700 SOLAB), em seguida foi realizada a leitura de absorvância da solução sobrenadante em espectrofotômetro UV-visível (Modelo: Edutec) para determinar a concentração remanescente.

Os resultados obtidos no estudo da cinética de adsorção foram modelados utilizando as equações de pseudo 1° ordem e de pseudo 2° ordem, com o objetivo de analisar e entender o processo de adsorção da Rodamina B. As equações linearizadas de cada modelo utilizadas para o ajuste dos dados experimentais estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Equações linearizadas dos modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Difusão Intrapartícula.

Modelo cinético	Equação linearizada
Pseudo-primeira ordem	$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} \cdot t$
Pseudo-segunda ordem	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t$
Difusão Intrapartícula	$q_t = k_d \cdot t^{0,5} + C$

Fonte: Da autora.

5.4 ESTUDO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

O estudo das isotermas de adsorção da Rodamina B foi realizado utilizando a mesma biomassa dos ensaios do estudo cinético. Os ensaios foram realizados em frascos Erlenmeyers de 250 mL contendo 50 mL da solução de corante, sem ajuste de pH, e biomassa com

granulometria de 0,44 mm e dosagem de 0,49 %. As concentrações das soluções de corante utilizadas foram de 20, 40, 60, 80, 100, 200, 300, 400 e 500 mg.L⁻¹.

Durante o tempo de equilíbrio pré-estabelecido no estudo cinético os frascos foram mantidos, a agitação constante de 150 rpm e temperatura de 30°C, em uma incubadora shaker (Modelo SL 221-SOLAB). Após o tempo de equilíbrio as amostras foram centrifugadas durante 20 minutos (Centrífuga Modelo: SL 700 SOLAB) e a absorbância da solução sobrenadante foram lidas em um espectrofotômetro UV-visível (Modelo: Edutec).

A partir dos dados de concentração e capacidade de adsorção no equilíbrio foi possível obter um gráfico que fornece informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips utilizando as equações linearizadas da Tabela 9.

Tabela 9 - Equações linearizadas das isothermas de Langmuir, Freundlich e Sip.

Modelo de Isotherma	Equação linearizada
Langmuir	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} + \frac{1}{K_L \cdot q_{m\acute{a}x}} \cdot \frac{1}{C_e}$
Freundlich	$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n_F} \cdot \ln(C_e)$
Sips	$\frac{C_e^{n_s}}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x} \cdot K_S} + \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} \cdot C_e^{n_s}$

Fonte: Da autora.

5.5 ESTUDO TERMODINÂMICO

O estudo termodinâmico foi realizado para determinar os parâmetros termodinâmicos da adsorção, como a constante de equilíbrio (K_e), variação da energia de Gibbs (ΔG^o), variação da entalpia (ΔH^o) e variação da entropia (ΔS^o).

Em frascos Erlenmeyer de 250 mL foram adicionados 50 mL da solução de corante em concentrações de 20, 40, 60, 100 e 300 mg.L⁻¹, sem ajuste de pH. A dosagem de biomassa adicionada foi de 0,5 % com granulometria de 0,44 mm.

Os ensaios foram conduzidos em uma incubadora shaker (Modelo SL 221-SOLAB) sob agitação constante de 150 rpm e temperaturas de 30, 40 e 50°C, durante o tempo de equilíbrio. Em seguida, as amostras foram centrifugadas durante 20 minutos (Centrífuga

Modelo: SL 700 SOLAB) e a absorbância da solução sobrenadante foram lidas em um espectrofotômetro UV-visível (Modelo: Edutec).

Com os dados obtidos foram construídas isotermas de adsorção em diferentes temperaturas, sendo possível estimar o valor das constantes K_{ads} . Em seguida foram determinados os valores de ΔG^o_{ads} .

Após a determinação dos valores de ΔG^o_{ads} foi possível plotar um gráfico de $\ln K_{ads}$ versus $1/T$ e a partir de uma regressão linear foi obtida a equação da reta, com isso os valores de ΔH^o_{ads} e ΔS^o_{ads} foram determinados.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

A partir da análise granulométrica foi possível obter as proporções relativas, em porcentagem, para cada diâmetro médio de partícula do bagaço de cana-de-açúcar, da palha de cana-de-açúcar, do pseudocaule de bananeira e da serragem de eucalipto. Os valores das proporções relativas em relação ao diâmetro médio estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Proporção relativa da distribuição granulométrica das biomassas.

Diâmetro Médio (mm)	Proporção relativa (%)			
	B.C*	P.C*	P.B*	S.E*
0,44	38,07	23,26	20,85	39,96
0,35	3,91	2,54	3,51	7,19
0,25	6,71	1,41	8,40	14,49
0,15	0,94	0,24	1,53	1,32
0,06	0,23	0,06	0,37	0,30

Fonte: Da autora.

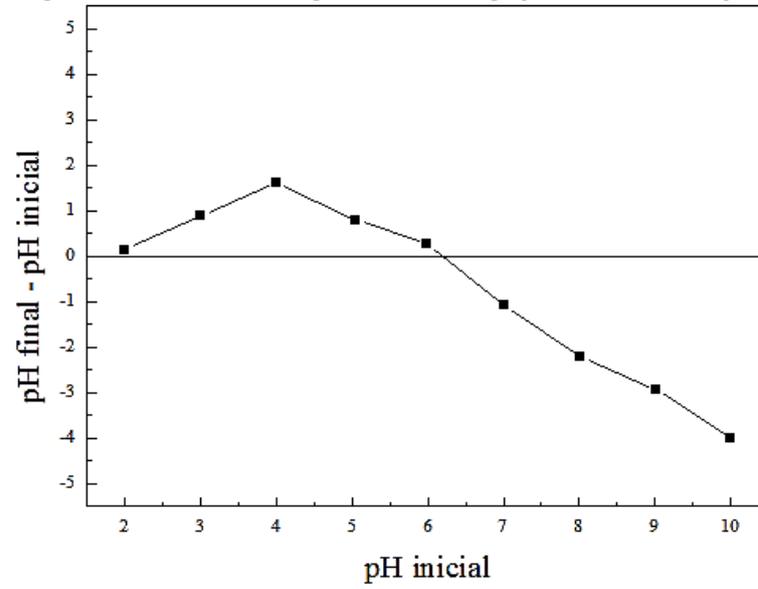
*B.C: Bagaço de cana-de-açúcar; P.C: Palha de cana-de-açúcar; P.B: Pseudocaule de bananeira; S.E: Serragem de eucalipto.

A partir dos dados apresentados na Tabela 10 foi possível observar o diâmetro médio de 0,44 mm apresentou as maiores proporções relativas para as quatro biomassas analisadas, quando comparadas com as proporções relativas dos diâmetros médios utilizados no presente estudo.

6.2 PONTO DE CARGA ZERO (pH_{PCZ})

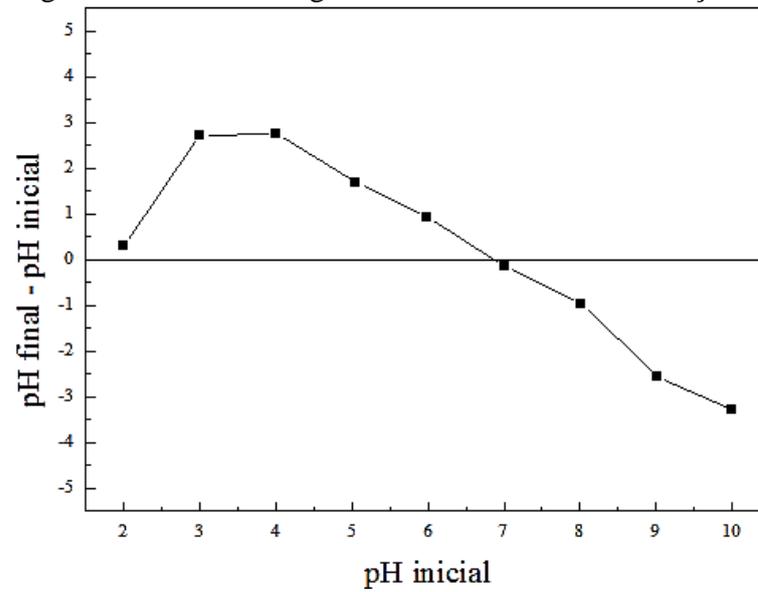
A determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foi importante para avaliar as forças atrativas e repulsivas presentes no processo de adsorção da Rodamina B. O pH_{PCZ} é o valor de pH que ocorre o equilíbrio entre as cargas superficiais positivas e negativas entre o adsorvente e o meio. Desta forma, o pH final é igual ao pH inicial da referida análise. As Figuras 6, 7, 8 e 9 apresentam os gráficos de pH inicial em função do $pH_{final}-pH_{inicial}$ para cada biomassa estudada.

Figura 6 - Ponto de carga zero do Bagaço de cana-de-açúcar.



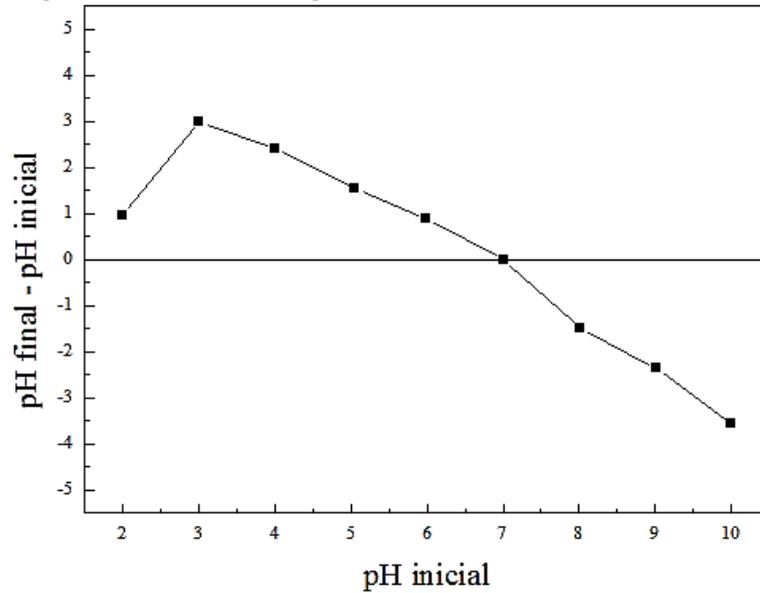
Fonte: Da autora.

Figura 7 - Ponto de carga zero da Palha de cana-de-açúcar



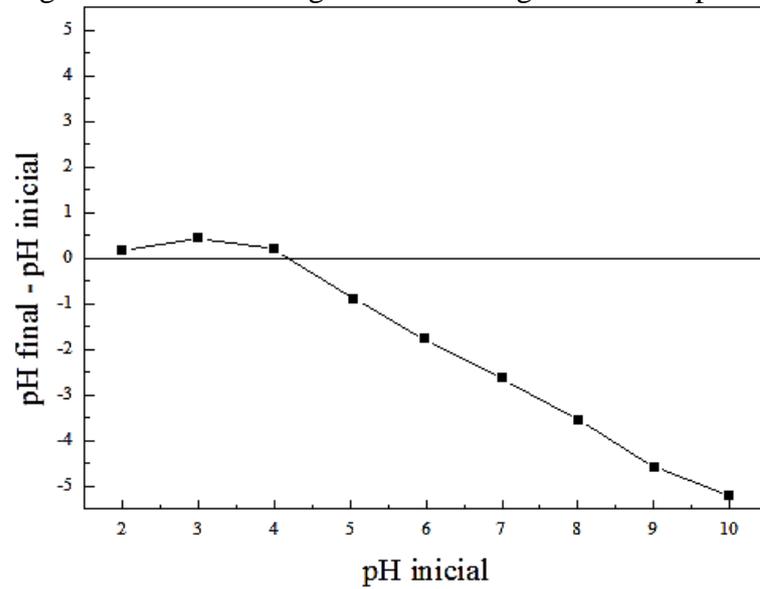
Fonte: Da autora.

Figura 8 - Ponto de carga zero do Pseudocaule de bananeira.



Fonte: Da autora.

Figura 9 - Ponto de carga zero da Serragem de eucalipto.



Fonte: Da autora.

As cargas da superfície do adsorvente dependem da sua composição e das características da superfície. Os valores do ponto de carga zero de cada biomassa, determinados experimentalmente, estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Valores do pH do ponto de carga zero de cada biomassa.

Biomassa	pH_{PCZ}
Bagaço de cana-de-açúcar (<i>Saccharum officinarum</i>)	6,2
Palha de cana-de-açúcar (<i>Saccharum officinarum</i>)	6,8
Pseudocaule de bananeira (<i>Musa sp.</i>)	7,0
Serragem de Eucalipto (<i>Eucalyptus globulus</i>)	4,2

Fonte: Da autora.

Em processos de adsorção com pH inferiores ao valor do ponto de carga zero a superfície do adsorvente é carregada positivamente, portanto a adsorção de espécies negativas é favorecida. Em processos com pH superiores a adsorção de espécies positivas é favorecida, pois a superfície está carregada negativamente.

Como a Rodamina B é classificada como um corante catiônico a sua adsorção teoricamente deve ser favorecida em valores de pH superiores ao ponto de carga zero, ou seja, acima dos valores apresentados na Tabela 8.

No presente estudo o pH_{PCZ} da palha da cana-de-açúcar apresentou uma pequena diferença em relação ao pH_{PCZ} do bagaço da cana-de-açúcar. Esta diferença pode ser explicada pelo estudo realizado por DEL RÍO et al. (2015), que determinou as diferenças entre as estruturas químicas da lignina presentes no bagaço e na palha da cana-de-açúcar. De acordo com o autor as proporções de hidroxifenila, guaiacila e siringila (H:G:S) para o bagaço é 2:38:60, enquanto que para a palha a proporção é 4:68:28.

Desta forma, a composição da superfície do bagaço e da palha de cana-de-açúcar se diferenciam em relação às proporções de celulose, hemicelulose e lignina, e também em reação à composição da lignina. Como o ponto de carga zero depende da composição da superfície do adsorvente, os seus respectivos pH_{PCZ} apresentam valores diferentes.

O valor do ponto de carga zero obtido para o Pseudocaule de bananeira no presente estudo foi em pH 7,0. Em um estudo realizado por SILVA et al. (2010) a adsorção do corante Azul de Remazol R foi analisada a partir da utilização do pseudocaule de bananeira *Musa sp.* e os autores encontraram o ponto de carga zero em pH 5,7. Este resultado indicou que o processo de adsorção do corante em estudo foi favorecido em pH acima do pH_{PCZ} , pois a superfície da bananeira é carregada negativamente favorecendo a adsorção do Azul de Remazol R, que é um corante catiônico.

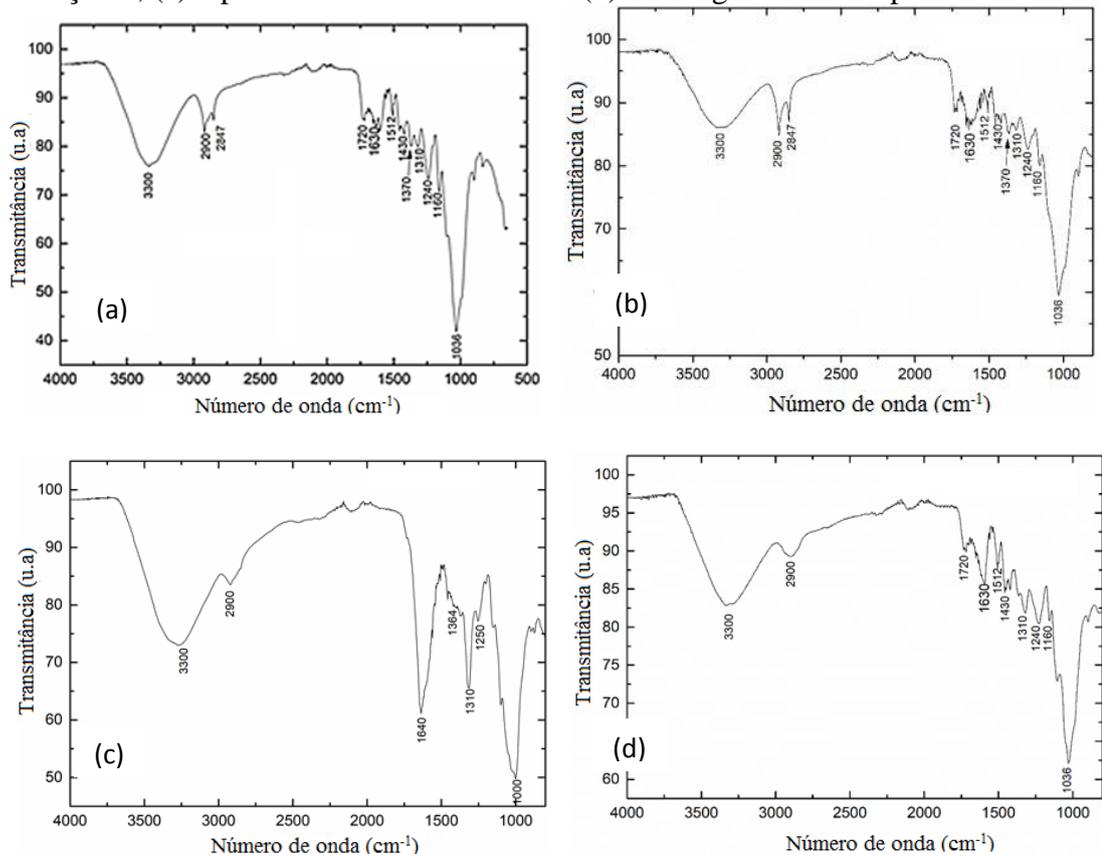
No presente estudo o valor encontrado para o ponto de carga zero foi de 4,2 para a Serragem de eucalipto (*Eucalyptus globulus*). AFROZE et al. (2015) estudou a utilização de Serragem de eucalipto da espécie *Eucalyptus sheathiana* para a remoção do corante Azul de

Metileno e o ponto de carga zero encontrado foi em pH 5,0. A pequena diferença entre os valores do ponto de carga zero pode ser explicada pela diferença de espécies de eucalipto que muda a proporção da composição de celulose, hemicelulose e lignina da biomassa, e conseqüentemente altera as características da superfície.

6.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER – FTIR

Os espectros de FTIR para cada biomassa utilizada foram determinados para analisar os tipos de frequência vibracional nos grupos funcionais da superfície dos adsorventes. Os espectros obtidos a partir do FTIR para o bagaço de cana-de-açúcar, a palha de cana-de-açúcar, o pseudocaule de bananeira e a serragem de eucalipto estão apresentados na Figura 10.

Figura 10 - Espectros de FTIR para (a) o bagaço de cana-de-açúcar, (b) a palha de cana-de-açúcar, (c) o pseudocaule de bananeira e (d) a serragem de eucalipto.



Fonte: Da autora.

As posições relativas das absorções, ou bandas, observados a partir dos espectros de FTIR das quatro biomassas foram coerentes com estudos realizados por Silva e Oliveira (2012), Garg et al. (2007), Waghmare et al. (2014), Rodrigues et al. (1998), Parparita et al. (2014) e Pereira (2013).

Foi possível observar que algumas bandas de absorção aparecem nas quatro biomassas analisadas, devido à semelhança da sua composição básica de celulose, hemicelulose e lignina. Porém, estas bandas apresentam intensidades diferentes, que pode ser explicada pelas diferentes proporções entre estes três compostos. As bandas de absorção semelhantes para as quatro biomassas e seus respectivos comportamentos vibracionais a partir do FTIR de cada biomassa estão apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12 - Bandas de absorção comuns a todas as biomassas e seus tipos de vibração.

Banda (cm ⁻¹)	Tipo de vibração
3300	Estiramento das ligações O-H da água, celulose, hemicelulose e lignina
2900	Estiramento da ligação C-H (alifático + aromático) presentes na lignina
1630 e 1640	Estiramento da carbonila (C=O) dos grupos acetil das hemicelulose e dos grupos aldeídos presentes na lignina
1310	Vibração da ligação C-H da celulose e da ligação C-O da siringila
1240 e 1250	Desdobramento das ligações O-H
1000 e 1036	Estiramento da ligação C-O de éteres e álcoois, o que confirma a presença de lignina

Fonte: Da autora.

O bagaço da cana-de-açúcar, a palha da cana-de-açúcar e a serragem de eucalipto apresentaram quatro bandas de absorção semelhantes. A banda de absorção em 1720 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento das ligações C=O do ácido carboxílico alifático e cetonas da hemicelulose, a banda em 1512 cm⁻¹ é atribuída às vibrações das ligações C=C do anel aromático da lignina, a banda em 1430 cm⁻¹ à deformação CH₂ da celulose, hemicelulose e lignina e a banda em 1160 cm⁻¹ ao estiramento assimétrico das ligações C-O-C da celulose, hemicelulose e lignina.

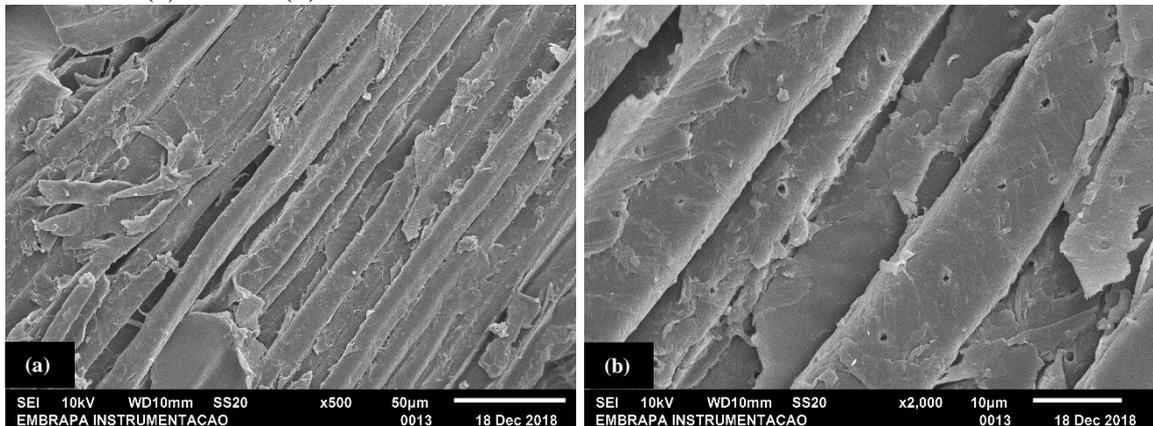
A banda de absorção em 1370 cm⁻¹ está presente no bagaço e na palha de cana-de-açúcar e no pseudocaule de bananeira está presente a banda em 1364 cm⁻¹, essas bandas são atribuídas a deformação das ligações C-H de polissacarídeos. A banda em 2847 cm⁻¹ foi identificada no bagaço e na palha de cana-de-açúcar, no pseudocaule de bananeira e na

serragem de eucalipto este pico não foi observado devido a sobreposição de outras bandas das ligações C-H. O duplete observado na faixa de 2860 a 2700 cm^{-1} é um aldeído.

6.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

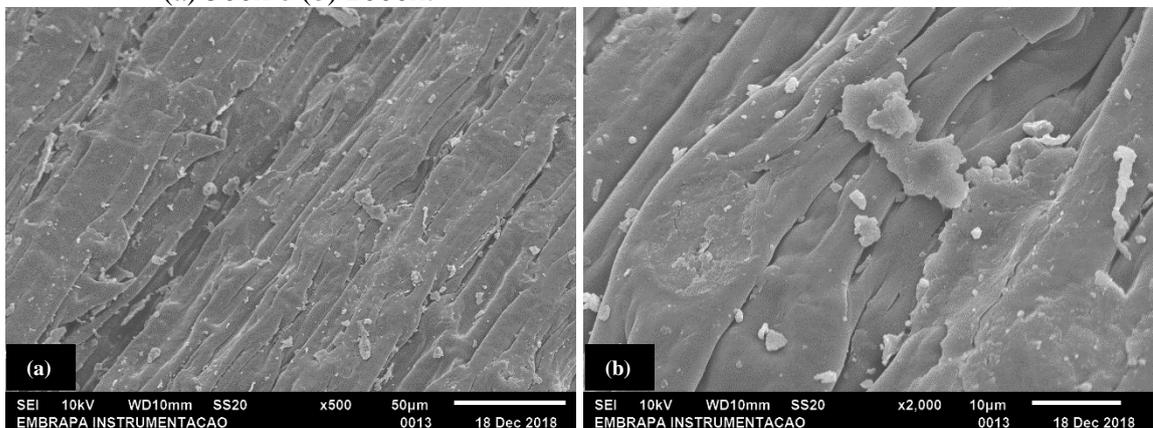
Por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível investigar a morfologia da superfície das biomassas. As micrografias com aumento de 500x e 2000x para o bagaço de cana-de-açúcar, a palha de cana-de-açúcar, o pseudocaule de bananeira e a serragem de eucalipto estão apresentadas nas Figuras 11, 12, 13 e 14, respectivamente.

Figura 11 - Micrografia do Bagaço de cana-de-açúcar antes da adsorção com ampliação de (a) 500x e (b) 2000x.



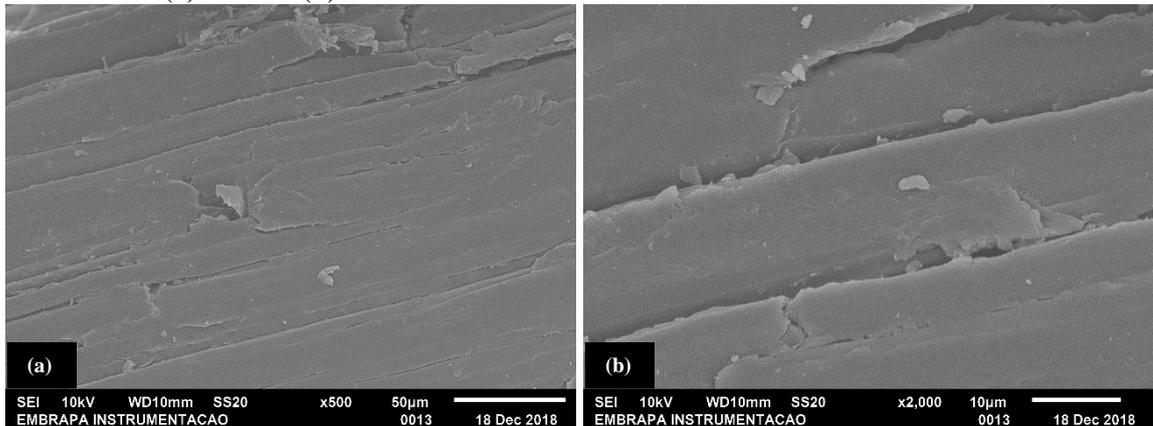
Fonte: Da autora.

Figura 12 - Micrografia da Palha de cana-de-açúcar antes da adsorção com ampliação de (a) 500x e (b) 2000x.



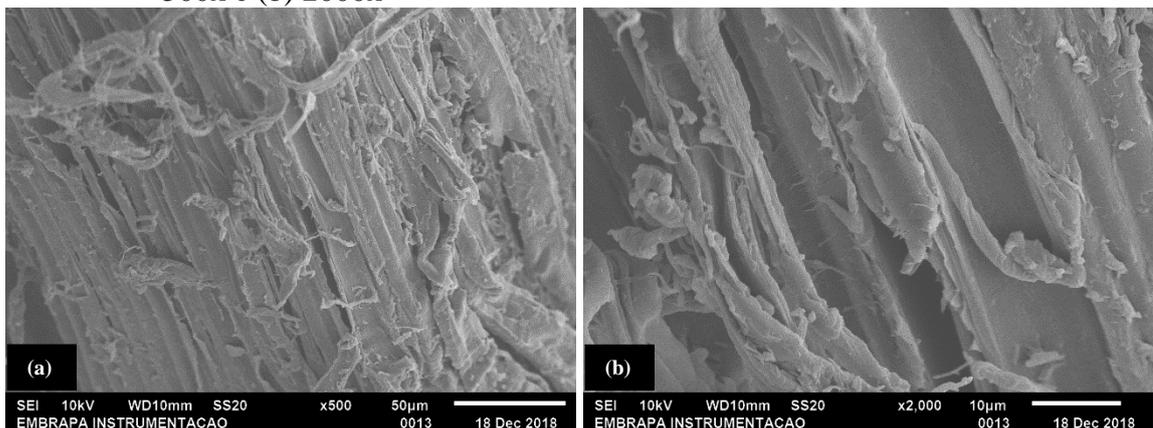
Fonte: Da autora.

Figura 13 - Micrografia do Pseudocaule de Bananeira antes da adsorção com ampliação de (a) 500x e (b) 2000x.



Fonte: Da autora.

Figura 14 - Micrografia da Serragem de Eucalipto antes da adsorção com ampliação de (a) 500x e (b) 2000x



Fonte: Da autora.

Ao analisar as Figuras 11 e 12 foi possível notar que a morfologia do bagaço e da palha da cana-de-açúcar apresentaram aspecto heterogêneo, com formas irregulares e desníveis. Porém o bagaço de cana-de-açúcar apresentou maiores desníveis e irregularidades que a palha de cana-de-açúcar, além de apresentar poros (Figura 11b).

O Pseudocaule de bananeira (Figura 13) apresentou superfície com aspecto liso, alinhada, não apresentou poros, porém apresentou algumas irregularidades e desníveis. As imagens que representam a Serragem de eucalipto (Figura 14) apresentam superfície altamente irregular com a presença de filamentos e ranhuras.

6.5 OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DA RODAMINA B POR PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para avaliar os efeitos combinados da granulometria da biomassa, o pH da solução de corante e a dosagem de biomassa adicionada foi realizado um planejamento experimental do tipo delineamento composto central rotacional (DCCR) 2³, com seis pontos axiais e quatro repetições no ponto central. A Tabela 13 apresenta a matriz do planejamento realizado e as respostas de capacidade de adsorção de Rodamina B utilizando o bagaço de cana-de-açúcar, a palha de cana-de-açúcar, o pseudocaule de bananeira e a serragem de eucalipto e a Tabela 14 apresenta as respostas de porcentagem de remoção.

Tabela 13 - Valores das variáveis do planejamento experimental e respostas da capacidade de remoção do corante Rodamina B utilizando biomassas lignocelulósicas.

Ensaio	Variáveis			Capacidade de remoção (mg.g ⁻¹)			
	Gran.	pH	Dosag.	BC*	PC*	PB*	SE*
1	0,15	3,62	0,49	14,81	12,88	13,53	16,92
2	0,35	3,62	0,49	19,92	12,96	12,29	16,62
3	0,15	8,38	0,49	13,05	12,11	12,49	16,21
4	0,35	8,38	0,49	13,08	11,97	11,51	15,80
5	0,15	3,62	1,61	4,95	4,76	5,30	5,09
6	0,35	3,62	1,61	4,98	4,77	5,35	5,06
7	0,15	8,38	1,61	4,67	4,63	5,21	4,89
8	0,35	8,38	1,61	4,59	4,64	5,16	4,87
9	0,06	6,00	1,05	7,05	6,70	8,16	7,59
10	0,44	6,00	1,05	6,90	6,63	7,87	7,49
11	0,25	2,00	1,05	6,63	7,26	8,17	7,00
12	0,25	10,00	1,05	7,20	6,55	7,49	7,24
13	0,25	6,00	0,10	30,19	20,72	19,07	47,26
14	0,25	6,00	2,00	3,81	3,76	4,40	3,96
15	0,25	6,00	1,05	7,06	6,70	7,66	7,58
16	0,25	6,00	1,05	7,07	6,77	7,75	7,58
17	0,25	6,00	1,05	7,16	6,73	7,75	7,57
18	0,25	6,00	1,05	7,02	6,70	7,72	7,56

Fonte: Da autora.

*BC: Bagaço de cana-de-açúcar; PC: Palha de cana-de-açúcar; PB: Pseudocaule de bananeira; SE: Serragem de eucalipto.

Tabela 14 - Valores das variáveis do planejamento experimental e respostas da porcentagem de remoção do corante Rodamina B utilizando biomassas lignocelulósicas.

Ensaio	Variáveis			Porcentagem de remoção (%)			
	Gran.	pH	Dosag.	BC*	PC*	PB*	SE*
1	0,15	3,62	0,49	84,55	69,35	67,94	90,42
2	0,35	3,62	0,49	85,07	69,73	61,61	88,72
3	0,15	8,38	0,49	78,77	66,79	63,88	89,91
4	0,35	8,38	0,49	78,96	65,98	58,83	87,51
5	0,15	3,62	1,61	94,05	85,52	88,57	96,71
6	0,35	3,62	1,61	94,73	85,62	89,38	96,11
7	0,15	8,38	1,61	94,02	85,05	88,93	96,46
8	0,35	8,38	1,61	92,36	85,22	88,22	96,16
9	0,06	6,00	1,05	91,80	81,32	88,18	94,89
10	0,44	6,00	1,05	89,91	80,30	85,01	94,68
11	0,25	2,00	1,05	92,06	92,33	94,40	93,89
12	0,25	10,00	1,05	91,79	79,34	82,53	94,47
13	0,25	6,00	0,10	37,52	23,57	19,57	57,52
14	0,25	6,00	2,00	94,50	86,83	90,58	96,31
15	0,25	6,00	1,05	92,04	81,10	82,74	96,87
16	0,25	6,00	1,05	92,22	82,04	83,68	96,87
17	0,25	6,00	1,05	93,29	81,47	83,70	96,65
18	0,25	6,00	1,05	91,45	81,22	83,36	96,61

*BC: Bagaço de cana-de-açúcar; PC: Palha de cana-de-açúcar; PB: Pseudocaule de bananeira; SE: Serragem de eucalipto.

Fonte: Da autora

A partir das condições utilizadas no processo de adsorção da Rodamina B, definidas pelo planejamento experimental, a capacidade de remoção do bagaço de cana-de-açúcar variou entre 3,81 mg.g⁻¹ e 30,19 mg.g⁻¹. Utilizando a palha de cana-de-açúcar a capacidade de remoção variou entre 3,76 mg.g⁻¹ e 20,72 mg.g⁻¹, o pseudocaule de bananeira variou entre 4,40 mg.g⁻¹ e 19,07 mg.g⁻¹ e a serragem de eucalipto a variação foi entre 3,96 mg.g⁻¹ e 47,26 mg.g⁻¹.

Em relação à porcentagem de remoção, o bagaço de cana-de-açúcar apresentou valores que variaram entre 37,52% e 94,73% e a palha de cana-de-açúcar apresentou valores entre 23,57% e 92,33%. Utilizando o pseudocaule de bananeira, os valores de porcentagem de remoção variaram entre 19,57% e 94,40% enquanto que com a serragem de eucalipto os valores variaram entre 57,52% e 96,87%.

Dentre as biomassas estudadas, a Serragem de eucalipto apresentou os maiores valores de capacidade de adsorção da Rodamina B. Este fato pode ser explicado através das análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), pois foi possível verificar na sua superfície a presença de vários filamentos e ranhuras, que conferem a esta biomassa maior capacidade para

a adsorver a Rodamina B. Desta forma, os ensaios cinéticos, de isotermas e termodinâmico foram realizados utilizando a Serragem de eucalipto.

O Pseudocaulé de bananeira apresentou os menores valores de capacidade de adsorção, pois de acordo com a Figura 13 sua superfície possui aspecto liso, sem poros e com poucas irregularidades, o que prejudica a adsorção da Rodamina B.

O bagaço e a palha são oriundos do mesmo material, a cana-de-açúcar, porém o bagaço apresentou maior capacidade de adsorção que a palha por apresentar superfície com mais irregularidades com a presença de poros (Figura 14), favorecendo a adsorção do corante.

Ao analisar os valores de respostas foi possível observar que as repetições dos pontos centrais (ensaios 15, 16, 17 e 18) não apresentaram grande variação nos valores de capacidade de adsorção e também nos valores de porcentagem de remoção para as quatro biomassas, o que segundo Rodrigues e Iemma (2009) indica boa repetibilidade do processo.

Por meio do *Software* Statística 7.0 e a partir dos valores de resposta das Tabelas 13 e 14, foram feitas análises estatísticas para obter a estimativa dos efeitos principais e de interação com a aplicação do modelo quadrático com interação. Os fatores foram avaliados em um intervalo de confiança de 95% e nível de significância de 5%. De acordo com Rodrigues e Iemma (2009) as variáveis estatisticamente significativas foram aquelas que apresentaram p-valor menor que o nível de significância adotado ($p < 0,05$).

Nas tabelas de efeitos estimados os fatores estatisticamente significativos se encontram destacados em negrito e as letras “L” e “Q” referem-se aos termos lineares e quadráticos do modelo, respectivamente.

6.5.1 Bagaço de cana-de-açúcar

A partir das análises estatísticas realizadas para a análise das respostas do processo de adsorção da Rodamina B utilizando o bagaço da cana-de-açúcar foi possível obter os valores dos efeitos, do erro padrão, p-valor e das estimativas por intervalo. A Tabela 15 apresenta os valores obtidos considerando a capacidade de adsorção e a Tabela 16 apresenta os valores considerando a porcentagem de remoção por meio da aplicação do modelo quadrático com interação.

Tabela 15 - Efeitos estimados, erro padrão, p-valor e estimativas por intervalo para avaliação dos efeitos da granulometria, pH e dosagem na adsorção da Rodamina B pelo bagaço da cana-de-açúcar considerando como resposta a capacidade de adsorção.

Fatores	Efeitos	Erro Padrão	p-valor	Estimativa por Intervalo (95%)	
				L. Inferior	L. Superior
Média	7,10	1,03	0,0001	4,72	9,48
Granul. (L)	0,71	1,12	0,5445	-1,87	3,29
Granul. (Q)	-0,28	1,16	0,8140	-2,96	2,40
pH (L)	-1,22	1,12	0,3085	-3,80	1,36
pH (Q)	-0,33	1,16	0,7869	-3,01	2,36
Dosag. (L)	-12,60	1,12	< 0,0001	-15,18	-10,02
Dosag. (Q)	6,81	1,16	0,0004	4,12	9,49
Granul. × pH	-1,30	1,46	0,4009	-4,67	2,08
Granul. × Dosag.	-1,30	1,46	0,4009	-4,67	2,08
pH × Dosag.	1,98	1,46	0,2123	-1,39	5,36

Fonte: Da autora.

Tabela 16 -Efeitos estimados, erro padrão, p-valor e estimativas por intervalo para avaliação dos efeitos da granulometria, pH e dosagem na adsorção da Rodamina B pelo bagaço da cana-de-açúcar considerando como resposta a porcentagem de remoção.

Fatores	Efeitos	Erro Padrão	p-valor	Estimativa por Intervalo (95%)	
				L. Inferior	L. Superior
Média	91,99	3,97	< 0,0001	82,83	101,14
Granul. (L)	-0,51	4,30	0,9095	-10,43	9,42
Granul. (Q)	1,37	4,47	0,7666	-8,94	11,69
pH (L)	-2,16	4,30	0,6294	-12,08	7,77
pH (Q)	2,13	4,47	0,6466	-8,18	12,44
Dosag. (L)	21,04	4,30	0,0012	11,11	30,96
Dosag. (Q)	-16,19	4,47	0,0068	-26,51	-5,88
Granul. × pH	-0,67	5,62	0,9084	-13,63	12,30
Granul. × Dosag.	-0,42	5,62	0,9420	-13,39	12,54
pH × Dosag.	2,37	5,62	0,6842	-10,59	15,34

Fonte: Da autora.

Verifica-se pela Tabela 15 e pela Tabela 16 que apenas os termos lineares e quadráticos para a dosagem de biomassa foram estatisticamente significativos, considerando o nível de significância de 5% ($p < 0,05$). Dessa forma, os termos lineares e quadráticos para o pH e a granulometria da biomassa, e a interação entre as variáveis não foram significativos e foram incorporados aos resíduos para obter a análise de variância ANOVA para as respostas de capacidade de adsorção e porcentagem de remoção.

A partir dos coeficientes de regressão foi possível obter um modelo, porém, as variáveis estatisticamente não significativas foram excluídas. As Equações 17 e 18 representam o modelo encontrado para a capacidade de adsorção e a porcentagem de remoção, respectivamente.

$$q_e = 7,10 + 0,35.X_1 - 0,14.X_1^2 - 0,61.X_2 - 0,16.X_2^2 - 6,30.X_3 + 3,41.X_3^2 - 0,65.X_1.X_2 - 0,65.X_1.X_3 + 0,99.X_2.X_3 \quad (17)$$

$$\% \text{ Remoção} = 991,98 - 0,25.X_1 - 0,69.X_1^2 - 1,08.X_2 + 1,07.X_2^2 + 10,52.X_3 - 8,09.X_3^2 - 0,33.X_1.X_2 - 0,21.X_1.X_3 + 1,19.X_2.X_3 \quad (18)$$

Onde:

X_1 é a variável granulometria da biomassa na sua forma codificada.

X_2 é a variável pH na sua forma codificada.

X_3 é a variável dosagem de biomassa na sua forma codificada.

Foi realizada a análise de variância (ANOVA) para obter os valores dos quadrados médios e aplicar o teste F, com o objetivo de verificar se os modelos obtidos explicam os dados experimentais de forma significativa. A Tabela 17 apresenta os dados da ANOVA para a resposta capacidade de adsorção e a Tabela 18 para a porcentagem de remoção.

Tabela 17 - Análise de variância ANOVA do modelo para os efeitos da granulometria, pH e dosagem no processo de adsorção da Rodamina B utilizando bagaço de cana-de-açúcar considerando como resposta a capacidade de adsorção.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F _{calc}	p-valor
Regressão	726,72	9	80,75	18,87	0,0002
Resíduos	34,22	8	4,28		
Total	760,95	17			

Fonte: Da autora.

$R^2=0,9550$; $F_{5\%,9,8}=3,39$.

Tabela 18 - Análise de variância ANOVA do modelo para os efeitos da granulometria, pH e dosagem no processo de adsorção da Rodamina B utilizando bagaço de cana-de-açúcar considerando como resposta a porcentagem de remoção.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrad o Médio	F _{calc}	p-valor
Regressão	2519,71	9	279,97	4,43	0,0239
Resíduos	505,92	8	63,24		
Total	3025,63	17			

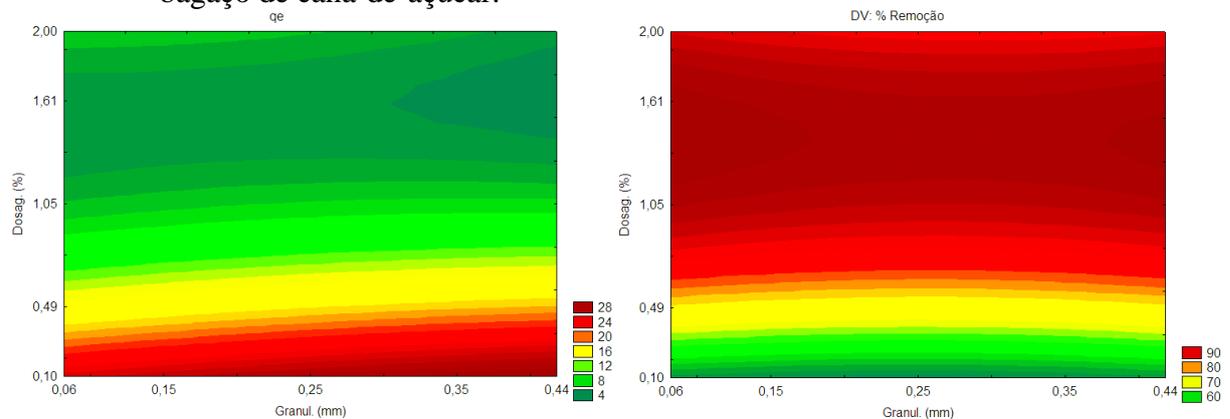
Fonte: Da autora.

$R^2=0,8328$; $F_{5\%,9,8}=3,39$.

Analisando as tabelas ANOVA, para a capacidade de adsorção e para a porcentagem de remoção, foi possível verificar que os modelos apresentados foram significativos, pois, os p-valor obtidos foram menores que o nível de significância adotado. Os coeficientes de correlação dos modelos representam que 95,50% e 83,28% da variabilidade dos dados pode ser explicada pelo modelo para a capacidade de adsorção e para a porcentagem de remoção, respectivamente. Isso indica que o modelo se ajusta bem aos dados experimentais.

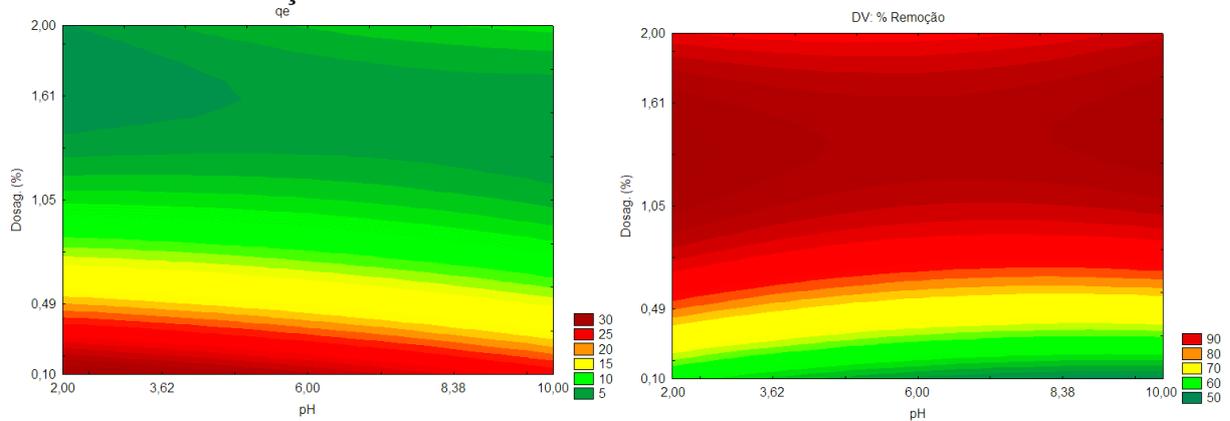
O teste F indicou que os modelos são preditivos, pois para as duas respostas analisadas o F-calculado foi maior que o F-tabelado. Desta forma, verifica-se que o modelo de regressão obtido pode ser utilizado para a geração das curvas de contorno, que permitem obter a região ótima para o processo de adsorção da Rodamina B que apresente uma alta capacidade de adsorção e também uma alta porcentagem de remoção.

Figura 15 - Curvas de contorno da adsorção da Rodamina B para a capacidade de adsorção (q_e) e para a porcentagem de remoção em função da granulometria e da dosagem de bagaço de cana-de-açúcar.



Fonte: Da autora.

Figura 16 - Curvas de contorno da adsorção da Rodamina B para a capacidade de adsorção (q_e) e para a porcentagem de remoção em função do pH e da dosagem de bagaço de cana-de-açúcar.



Fonte: Da autora.

A partir das Figuras 15 e 16 observou-se que a variação dos valores de granulometria da biomassa e do pH da solução não apresentaram grandes variações nas respostas. Já a dosagem de biomassa influenciou fortemente o processo de adsorção, evidenciado pela variação vertical das cores dos gráficos.

Em dosagens abaixo de 0,49% observa-se os maiores valores de capacidade de adsorção, porém em valores acima de 0,49% observa-se as maiores porcentagens de remoção. Desta forma, para otimizar o processo de adoção da Rodamina B em relação à capacidade de adsorção e à porcentagem de remoção, a melhor dosagem encontrada foi de 0,49%.

A granulometria da biomassa e o pH da solução não são parâmetros para a otimização da adsorção da Rodamina B, pois de acordo com as análises, ambos não foram estatisticamente significativos. Porém, a granulometria de 0,44 mm é encontrada em maior proporção de acordo com a distribuição granulométrica (Tabela 10).

6.5.2 Palha de cana-de-açúcar

A partir dos resultados obtidos para a capacidade de adsorção e porcentagem de remoção da Rodamina B utilizando a palha de cana-de-açúcar foram realizadas análises estatísticas. Os valores dos efeitos das várias analisadas, do erro padrão, do p-valor e das estimativas por intervalo estão apresentados na Tabela 19 e na Tabela 20 considerando como resposta a capacidade de adsorção e a porcentagem de remoção, respectivamente.

Tabela 19 - Efeitos estimados, erro padrão, p-valor e estimativas por intervalo para avaliação dos efeitos da granulometria, pH e dosagem na adsorção da Rodamina B pela palha da cana-de-açúcar considerando como resposta a capacidade de adsorção.

Fatores	Efeitos	Erro Padrão	p-valor	Estimativa por Intervalo (95%)	
				L. Inferior	L. Superior
Média	6,73	0,37	< 0,0001	5,87	7,59
Granul. (L)	-0,02	0,40	0,9559	-0,96	0,91
Granul. (Q)	-0,10	0,42	0,8223	-1,07	0,87
pH (L)	-0,47	0,40	0,2780	-1,40	0,46
pH (Q)	0,07	0,42	0,8679	-0,90	1,04
Dosag. (L)	-8,73	0,40	< 0,0001	-9,67	-7,80
Dosag. (Q)	3,84	0,42	< 0,0001	2,88	4,81
Granul. × pH	-0,05	0,53	0,9197	-1,27	1,16
Granul. × Dosag.	0,02	0,53	0,9707	-1,20	1,24
pH × Dosag	0,38	0,53	0,4980	-0,84	1,59

Fonte: Da autora.

Tabela 20 - Efeitos estimados, erro padrão, p-valor e estimativas por intervalo para avaliação dos efeitos da granulometria, pH e dosagem na adsorção da Rodamina B pela palha da cana-de-açúcar considerando como resposta a porcentagem de remoção.

Fatores	Efeitos	Erro Padrão	p-valor	Estimativa por Intervalo (95%)	
				L. Inferior	L. Superior
Média	81,30	3,53	< 0,0001	73,15	89,45
Granul. (L)	-0,27	3,83	0,9446	-9,11	8,56
Granul. (Q)	0,91	3,98	0,8244	-8,27	10,09
pH (L)	-4,25	3,83	0,2994	-13,09	4,58
pH (Q)	4,47	3,98	0,2945	-4,71	13,65
Dosag. (L)	25,77	3,83	0,0001	16,93	34,60
Dosag. (Q)	-17,20	3,98	0,0025	-26,38	-8,02
Granul. × pH	-0,28	5,01	0,9568	-11,82	11,26
Granul. × Dosag.	0,18	5,01	0,9730	-11,37	11,72
pH × Dosag	1,36	5,01	0,7927	-10,18	12,90

Fonte: Da autora.

Ao analisar os p-valor apresentados na Tabela 19 e na Tabela 20 foi possível verificar que o termo linear e quadrático para a dosagem de biomassa foi estatisticamente significativos, considerando o nível de significância de 5% ($p < 0,05$). Os termos que não foram estatisticamente significativos foram incorporados aos resíduos na análise de variância ANOVA. Desta forma, é possível afirmar que o pH da solução e a granulometria da biomassa

não apresentam efeitos estatisticamente significativos para o processo de adsorção da Rodamina B utilizando a palha de cana-de-açúcar.

A partir da aplicação do modelo quadrático com interação foi possível obter uma equação que representa o modelo dos dados, porém, as variáveis estatisticamente não significativas foram excluídas. Os modelos para a capacidade de adsorção e para a porcentagem de remoção da Rodamina B utilizando a palha de cana-de-açúcar estão apresentados a partir das Equações 6 e 7, respectivamente.

$$q_e = 6,73 - 1,01.X_1 - 0,05.X_1^2 - 0,23.X_2 + 0,04.X_2^2 - 4,37.X_3 + 1,30.X_3^2 - 0,03.X_1.X_2 + 0,01.X_1.X_3 + 0,19.X_2.X_3 \quad (19)$$

$$\% \text{ Remoção} = 81,30 - 0,14.X_1 + 0,46.X_1^2 - 2,12.X_2 + 2,23.X_2^2 + 12,88.X_3 - 8,60.X_3^2 - 0,14.X_1.X_2 + 0,08.X_1.X_3 + 0,68.X_2.X_3 \quad (20)$$

Onde:

X_1 é a variável granulometria da biomassa na sua forma codificada.

X_2 é a variável pH na sua forma codificada.

X_3 é a variável dosagem de biomassa na sua forma codificada.

As Tabelas 21 e 22 apresentam os valores obtidos a partir da análise de variância (ANOVA), contendo os valores da soma dos quadrados, dos graus de liberdade, do quadrado médio, do teste F realizado e também do p-valor do modelo. A ANOVA verifica se os modelos obtidos explicam os dados experimentais de forma significativa.

Tabela 21 - Análise de variância ANOVA do modelo para os efeitos da granulometria, pH e dosagem no processo de adsorção da Rodamina B utilizando palha de cana-de-açúcar considerando como resposta a capacidade de adsorção..

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F _{calc}	p-valor
Regressão	312,09	9	34,68	62,10	< 0,0001
Resíduos	4,47	8	0,56		
Total	316,56	17			

Fonte: Da autora.

$R^2=0,9859$; $F_{5\%,9,8}=3,39$.

Tabela 22 - Análise de variância ANOVA do modelo para os efeitos da granulometria, pH e dosagem no processo de adsorção da Rodamina B utilizando palha de cana-de-açúcar considerando como resposta a porcentagem de remoção.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrad o Médio	Fcalc	p-valor
Regressão	3516,26	9	390,70	7,80	0,0041
Resíduos	400,92	8	50,11		
Total	3917,18	17			

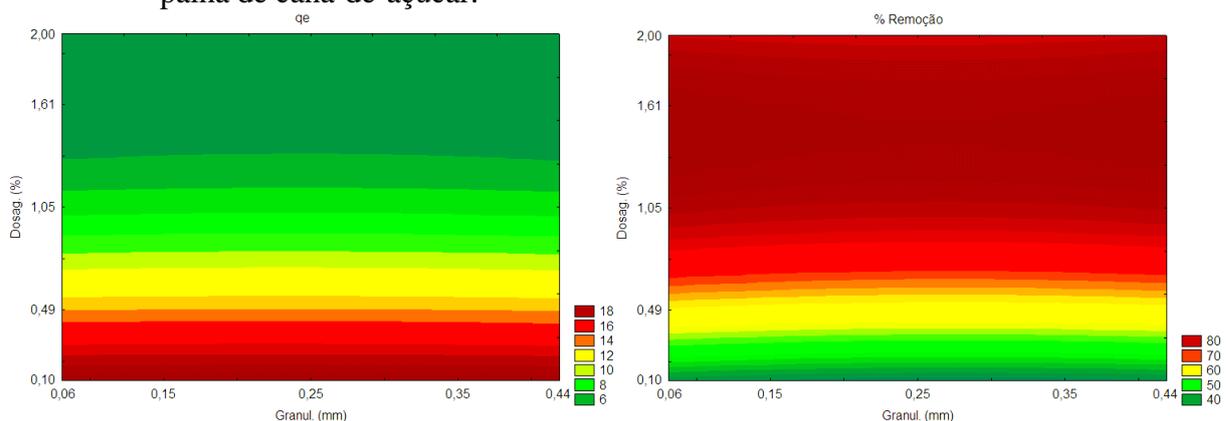
Fonte: Da autora.

$R^2=0,8976$; $F_{5\%,9,8}=3,39$.

Foi possível verificar através das tabelas ANOVA que os dois modelos foram significativos, pois os p-valor obtidos foram menores que a significância adotada ($p < 0,05$). Os coeficientes de correlação indicam que os modelos se ajustam bem aos dados experimentais, pois apresentaram que 98,59% e 89,76% da variabilidade dos dados pode ser explicada pelo modelo para a capacidade de adsorção e para a porcentagem de remoção, respectivamente.

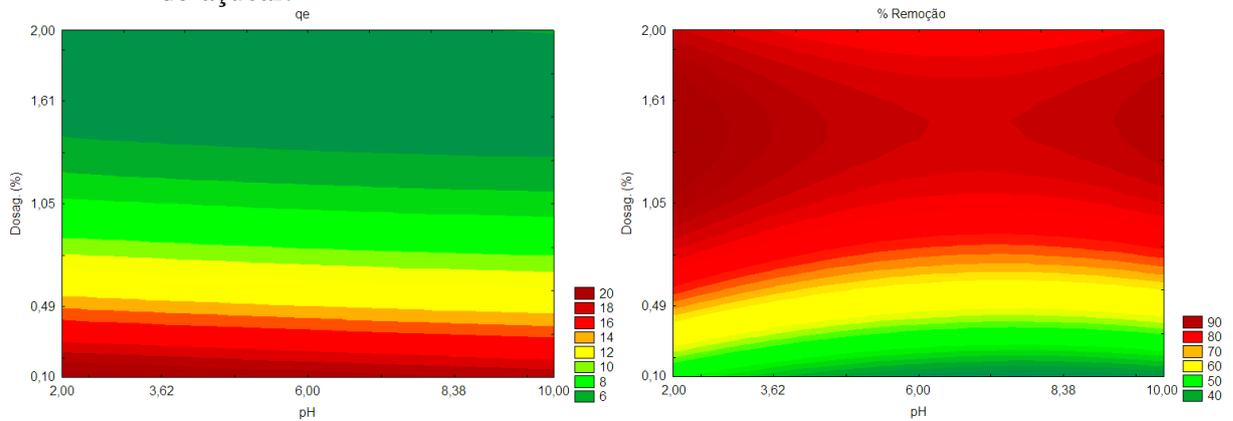
A partir dos valores do F-calculado para os dois modelos, foi possível verificar que o modelo de regressão obtido pode ser utilizado para a geração das curvas de contorno, pois os valores e F-calculado foram menores que o valor de F-tabelado. As curvas de contorno permitem encontrar as condições ótimas para o processo de adsorção da Rodamina B.

Figura 17 - Curvas de contorno da adsorção da Rodamina B para a capacidade de adsorção (q_e) e para a porcentagem de remoção em função da granulometria e da dosagem de palha de cana-de-açúcar.



Fonte: Da autora.

Figura 18 - Curvas de contorno da adsorção da Rodamina B para a capacidade de adsorção (q_e) e para a porcentagem de remoção em função do pH e da dosagem de palha de cana-de-açúcar.



Fonte: Da autora.

Ao analisar as curvas de contorno das Figuras 17 e 18 foi possível observar que a ao variar os valores de granulometria da biomassa e o pH da solução de corante as respostas não apresentaram variações significativas. Enquanto uma pequena variação na dosagem alterou fortemente as respostas, evidenciadas pelas alterações verticais dos gráficos. As curvas de contorno confirmam os resultados apresentados nas Tabelas 19 e 20, pois as variáveis granulometria e pH não apresentam efeitos estatisticamente significativos para o processo de adsorção da Rodamina B utilizando a palha de cana-de-açúcar.

De acordo com as curvas de contorno, ao aumentar a dosagem de biomassa a capacidade de adsorção diminui, enquanto que a porcentagem de remoção aumenta, porém para um processo de adsorção ser eficiente ambos os parâmetros devem apresentar valores elevados. Assim, para otimizar o processo de adsorção da Rodamina B utilizando a palha de cana-de-açúcar foi determinada que a dosagem de biomassa deve ser de 0,49%, pois acima a capacidade de adsorção é reduzida, porém, abaixo deste valor a porcentagem de remoção também é reduzida.

A granulometria da biomassa e o pH da solução não apresentaram efeitos estatisticamente significativos, por isso não são parâmetros para a otimização da adsorção da Rodamina B. A granulometria encontrada em maior proporção de acordo com a distribuição granulométrica da palha de cana-de-açúcar, é de 0,44 mm de diâmetro, podendo ser utilizada para o processo de adsorção da Rodamina B. O pH da solução não precisa ser ajustado a um valor específico.

6.5.3 Pseudocaule de bananeira

As Tabelas 23 e 24 apresentam os valores dos efeitos estimados, do erro padrão, do p-valor e das estimativas por intervalo a partir da análise estatística e aplicação do modelo quadrático com interação para as respostas de capacidade de adsorção e porcentagem de remoção da Rodamina B.

Tabela 23 - Efeitos estimados, erro padrão, p-valor e estimativas por intervalo para avaliação dos efeitos da granulometria, pH e dosagem na adsorção da Rodamina B pelo pseudocaule de bananeira considerando como resposta a capacidade de adsorção.

Fatores	Efeitos	Erro Padrão	t Calc	p-valor	Estimativa por Intervalo (95%)	
					L. Inferior	L. Superior
Média	7,74	0,29	26,89	<0,0001	7,08	8,40
Granul. (L)	-0,40	0,31	-1,27	0,2395	-1,12	0,32
Granul. (Q)	0,02	0,32	0,07	0,9443	-0,72	0,77
pH (L)	-0,48	0,31	-1,52	0,1664	-1,19	0,24
pH (Q)	-0,11	0,32	-0,33	0,7489	-0,86	0,64
Dosag. (L)	-7,83	0,31	-25,09	<0,0001	-8,55	-7,11
Dosag. (Q)	2,65	0,32	8,18	<0,0001	1,91	3,40
Granul. × pH	0,04	0,41	0,10	0,9243	-0,90	0,98
Granul. × Dosag.	0,56	0,41	1,36	0,2105	-0,39	1,50
pH × Dosag.	0,39	0,41	0,94	0,3727	0,56	1,33

Fonte: Da autora.

Tabela 24 - Efeitos estimados, erro padrão, p-valor e estimativas por intervalo para avaliação dos efeitos da granulometria, pH e dosagem na adsorção da Rodamina B pelo pseudocaule de bananeira considerando como resposta a porcentagem de remoção.

Fatores	Efeitos	Erro Padrão	t Calc	p-valor	Estimativa por Intervalo (95%)	
					L. Inferior	L. Superior
Média	83,39	2,79	< 0,0001	76,94	89,83	83,39
Granul. (L)	-2,43	3,03	0,4451	-9,42	4,55	-2,43
Granul. (Q)	2,11	3,15	0,5210	-5,15	9,37	2,11
pH (L)	-4,04	3,03	0,2188	-11,03	2,94	-4,04
pH (Q)	3,43	3,15	0,3069	-3,82	10,69	3,43
Dosag. (L)	32,55	3,03	< 0,0001	25,56	39,54	32,55
Dosag. (Q)	-20,18	3,15	0,0002	-27,43	-12,92	-20,18
Granul. × pH	-0,06	3,96	0,9883	-9,19	9,07	-0,06
Granul. × Dosag.	2,87	3,96	0,4890	-6,26	12,00	2,87
pH × Dosag.	1,51	3,96	0,7127	-7,62	10,64	1,51

Fonte: Da autora.

Os fatores estatisticamente significativos no processo de adsorção da Rodamina B utilizando o pseudocaule de bananeira, de acordo com as Tabelas 23 e 24, foram o termo linear e quadrático da dosagem de biomassa, levando em consideração o nível de significância de 5% ($p < 0,05$). Os fatores lineares e quadráticos das variáveis granulometria e pH, e também a interação entre as variáveis, não apresentaram efeitos estatisticamente significativos para o processo e foram incorporados aos resíduos na obtenção da análise de variância ANOVA.

Os modelos encontrados para a capacidade de adsorção e para a porcentagem de remoção da Rodamina B utilizando o pseudocaule de bananeira estão apresentados nas Equações 8 e 9.

$$q_e = 7,74 - 0,19.X_1 + 0,01.X_1^2 - 0,23.X_2 - 0,53.X_2^2 - 3,92.X_3 + 1,33.X_3^2 + 0,02.X_1.X_2 + 0,28.X_1.X_3 + 0,20.X_2.X_3 \quad (21)$$

$$\% \text{ Remoção} = 83,39 - 1,22.X_1 + 1,06.X_2^2 - 2,02.X_2 + 1,72.X_2^2 + 16,28.X_3 - 10,09.X_3^2 - 0,03.X_1.X_2 + 1,43.X_1.X_3 + 0,75.X_2.X_3 \quad (22)$$

Onde:

X_1 é a variável granulometria da biomassa na sua forma codificada.

X_2 é a variável pH na sua forma codificada.

X_3 é a variável dosagem de biomassa na sua forma codificada

As tabelas da análise de variância realizada (ANOVA) para os dois modelos estudados estão apresentadas nas Tabelas 25 e 26. A ANOVA apresenta os valores da soma dos quadrados, dos graus de liberdade, do quadrado médio, do valor obtido a partir do teste F e também do p-valor que avalia se o modelo obtido foi significativo.

Tabela 25 - Análise de variância ANOVA do modelo para os efeitos da granulometria, pH e dosagem no processo de adsorção da Rodamina B utilizando pseudocaule de bananeira considerando como resposta a capacidade de adsorção

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F_{calc}	p-valor
Regressão	235,91	9	26,21	78,84	< 0,0001
Resíduos	2,6597	8	0,33		
Total	238,5664	17			

Fonte: Da autora.

$R^2=0,9888$; $F_{5\%,9,8}=3,39$.

Tabela 26 - Análise de variância ANOVA do modelo para os efeitos da granulometria, pH e dosagem no processo de adsorção da Rodamina B utilizando pseudocaule de bananeira considerando como resposta a porcentagem de remoção.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F_{calc}	p-valor
Regressão	5281,27	9	586,81	18,73	0,0002
Resíduos	250,63	8	31,33		
Total	5531,90	17			

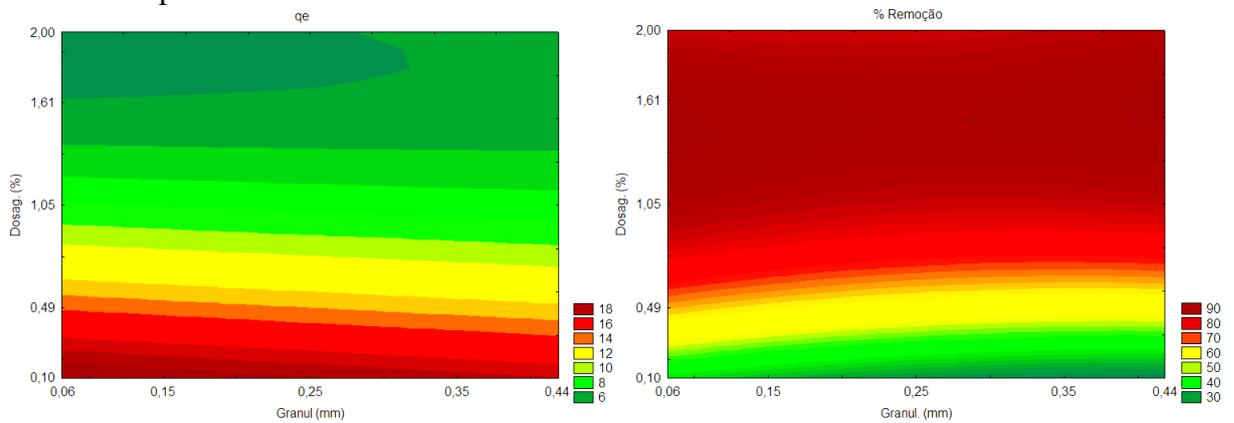
Fonte: Da autora.

$R^2=0,9547$; $F_{5\%,9,8}=3,39$.

A partir dos valores apresentados na ANOVA foi possível verificar que os modelos apresentados para a capacidade de adsorção e para a porcentagem de remoção da Rodamina B utilizando o pseudocaule de bananeira foram significativos, pois apresentaram p-valor menor que o nível de significância adotado ($p < 0,05$). Os modelos de capacidade de adsorção e de porcentagem de remoção explicam 98,88% e 95,47% da variabilidade dos dados, respectivamente.

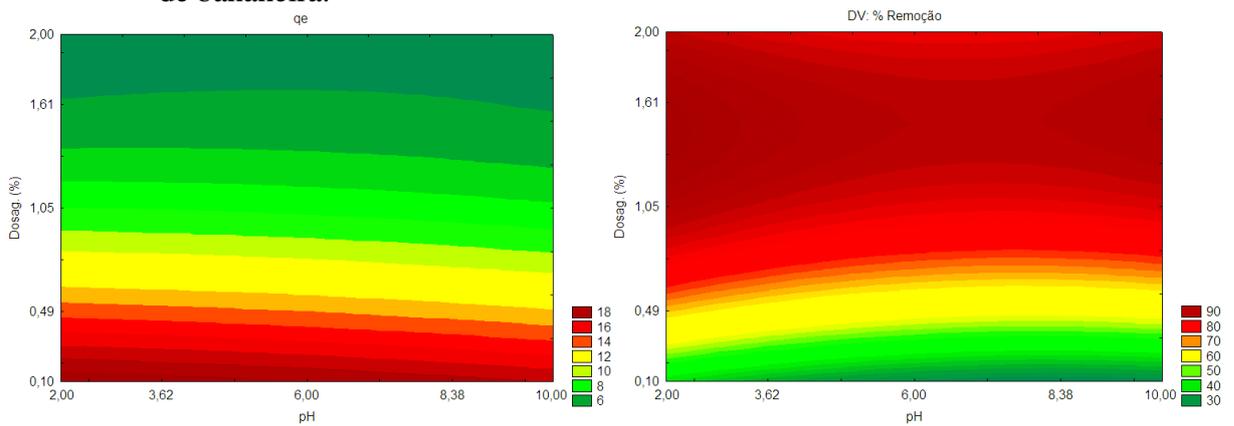
A partir do teste F realizado foi possível verificar que os dois modelos são preditivos e que o modelo de regressão obtido pode ser utilizado para a geração das curvas de contorno, pois os valores de F-calculado foram maiores que o valor de F-tabelado. As curvas obtidas pelos modelos estão apresentadas nas Figuras 19 e 20 permitem a obtenção da região ótima para o processo de adsorção da Rodamina B utilizando o pseudocaule de bananeira.

Figura 19 - Curvas de contorno da adsorção da Rodamina B para a capacidade de adsorção (q_e) e para a porcentagem de remoção em função da granulometria e da dosagem de pseudocaule de bananeira.



Fonte: Da autora.

Figura 20 - Curvas de contorno da adsorção da Rodamina B para a capacidade de adsorção (q_e) e para a porcentagem de remoção em função do pH e da dosagem de pseudocaule de bananeira.



Fonte: Da autora.

As curvas de contorno das Figuras 19 e 20 demonstram que a variação da dosagem de biomassa apresenta grande alteração nas respostas de capacidade de adsorção e de porcentagem de remoção, porém, a variação da granulometria e do pH não apresentam fortes alterações nas respostas analisadas. Este comportamento é evidenciado pela variação vertical das respostas e pela baixa variação horizontal.

Os comportamentos identificados nas curvas de contorno vão de acordo com os dados obtidos nas tabelas de efeito (Tabelas 23 e 24), pois estatisticamente apenas a dosagem de biomassa é significativa para o processo de adsorção enquanto que a granulometria da biomassa e o pH da solução não são significativas.

De acordo com as Figuras 19 e 20 ao aumentar a dosagem de biomassa, a capacidade de adsorção diminui, porém, a porcentagem de remoção aumenta. Por isso foi preciso determinar um valor de dosagem que apresente valores satisfatórios de capacidade de adsorção e de porcentagem de remoção para que o processo de adsorção da Rodamina B utilizando o pseudocaule de bananeira seja eficiente.

Em dosagens acima de 0,49% foi possível observar os maiores valores de porcentagem de remoção e em valores abaixo de 0,49% observou-se os menores valores de capacidade de adsorção. Assim, para otimizar o processo de adsorção e obter altos valores de capacidade de adsorção e de porcentagem de remoção, a dosagem de biomassa foi estabelecida em 0,49%.

Os parâmetros que não apresentaram efeitos estatisticamente significativos não são parâmetros analisados para a otimização do processo de adsorção da Rodamina B utilizando o pseudocaule de bananeira. Porém, de acordo com a distribuição granulométrica realizada o diâmetro médio encontrado em maior proporção é de 0,44 mm, que pode ser adotado para a realização do processo. Em relação ao pH, este não apresenta a necessidade de ser ajustado.

6.5.4 Serragem de eucalipto

As respostas de capacidade de adsorção e de porcentagem de remoção da Rodamina B utilizando a serragem de eucalipto foram analisadas estatisticamente através da aplicação do modelo quadrático com interação. As respostas da análise em relação à capacidade de adsorção estão apresentadas na Tabela 27 e os resultados em relação à porcentagem de remoção estão apresentados na Tabela 28.

Tabela 27 - Efeitos estimados, erro padrão, p-valor e estimativas por intervalo para avaliação dos efeitos da granulometria, pH e dosagem na adsorção da Rodamina B pela serragem de eucalipto considerando como resposta a capacidade de adsorção.

Fatores	Efeitos	Erro Padrão	p-valor	Estimativa por Intervalo (95%)	
				L. Inferior	L. Superior
Média	7,72	2,50	0,0150	1,95	13,50
Granul. (L)	-0,14	2,71	0,9613	-6,39	6,12
Granul. (Q)	-1,36	2,82	0,6417	-7,87	5,14
pH (L)	-0,22	2,71	0,9368	-6,48	6,04
pH (Q)	-1,66	2,82	0,5722	-8,16	4,84
Dosag. (L)	-17,35	2,71	0,0002	-23,61	-11,09
Dosag. (Q)	11,41	2,82	0,0037	4,91	17,92
Granul. × pH	-0,02	3,55	0,9945	-8,20	8,15
Granul. × Dosag.	0,17	3,55	0,9640	-8,01	8,34
pH × Dosag.	0,29	3,55	0,9379	-7,89	8,46

Fonte: Da autora.

Tabela 28 - Efeitos estimados, erro padrão, p-valor e estimativas por intervalo para avaliação dos efeitos da granulometria, pH e dosagem na adsorção da Rodamina B pela serragem de eucalipto considerando como resposta a porcentagem de remoção.

Fatores	Efeitos	Erro Padrão	p-valor	Estimativa por Intervalo (95%)	
				L. Inferior	L. Superior
Média	96,53	2,94	< 0,0001	89,74	103,31
Granul. (L)	-0,78	3,19	0,8120	-8,14	6,57
Granul. (Q)	0,61	3,31	0,8586	-7,03	8,25
pH (L)	-0,14	3,19	0,9665	-7,49	7,22
pH (Q)	0,18	3,31	0,9576	-7,46	7,82
Dosag. (L)	13,78	3,19	0,0025	6,43	21,14
Dosag. (Q)	-12,03	3,31	0,0067	-19,67	-4,39
Granul. × pH	-0,10	4,17	0,9814	-9,71	9,51
Granul. × Dosag.	0,80	4,17	0,8525	-8,81	10,41
pH × Dosag.	0,38	4,17	0,9296	-9,23	9,99

Fonte: Da autora.

Por meio dos valores das Tabelas 27 e 28 foi possível verificar que apenas os termos linear e quadrático para a dosagem de biomassa foram estatisticamente significativos para o nível de confiança adotado ($p < 0,05$). Os termos que não foram estatisticamente significativos foram incorporados nos resíduos para a análise de variância ANOVA.

Os modelos obtidos a partir dos coeficientes de regressão para a capacidade de adsorção e para a porcentagem de remoção estão apresentados nas Equações 23 e 24, respectivamente. Nestes modelos, as variáveis não significativas foram excluídas.

$$q_e = 7,72 - 0,07 \cdot X_1 - 0,68 \cdot X_2^2 - 0,11 \cdot X_2 - 0,83 \cdot X_2^2 - 8,67 \cdot X_3 + 5,71 \cdot X_3^2 - 0,01 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0,08 \cdot X_1 \cdot X_3 + 0,14 \cdot X_2 \cdot X_3 \quad (23)$$

$$\% \text{ Remoção} = 96,53 - 0,39 \cdot X_1 + 0,31 \cdot X_2^2 - 0,07 \cdot X_2 + 0,09 \cdot X_2^2 + 6,89 \cdot X_3 - 6,01 \cdot X_3^2 - 0,05 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0,40 \cdot X_1 \cdot X_3 + 0,19 \cdot X_2 \cdot X_3 \quad (24)$$

Onde:

X_1 é a variável granulometria da biomassa na sua forma codificada.

X_2 é a variável pH na sua forma codificada.

X_3 é a variável dosagem de biomassa na sua forma codificada

Os valores da soma dos quadrados, dos graus de liberdade, do quadrado médio, do valor obtido pelo teste F e o p-valor, que foram obtidos a partir da análise de variância estão apresentados nas Tabelas 29 e 30.

Tabela 29 - Análise de variância ANOVA do modelo para os efeitos da granulometria, pH e dosagem no processo de adsorção da Rodamina B utilizando serragem de eucalipto considerando como resposta a capacidade de adsorção.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F _{calc}	p-valor
Regressão	1526,02	9	169,56	6,74	0,0066
Resíduos	201,18	8	25,15		
Total	1727,20	17			

Fonte: Da autora.

$R^2=0,8835$; $F_{5\%,9,8}=3,39$.

Tabela 30 - Análise de variância ANOVA do modelo para os efeitos da granulometria, pH e dosagem no processo de adsorção da Rodamina B utilizando serragem de eucalipto considerando como resposta a porcentagem de remoção.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F _{calc}	p-valor
Regressão	1158,00	9	128,67	3,71	0,0393
Resíduos	277,762	8	34,72		
Total	1435,760	17			

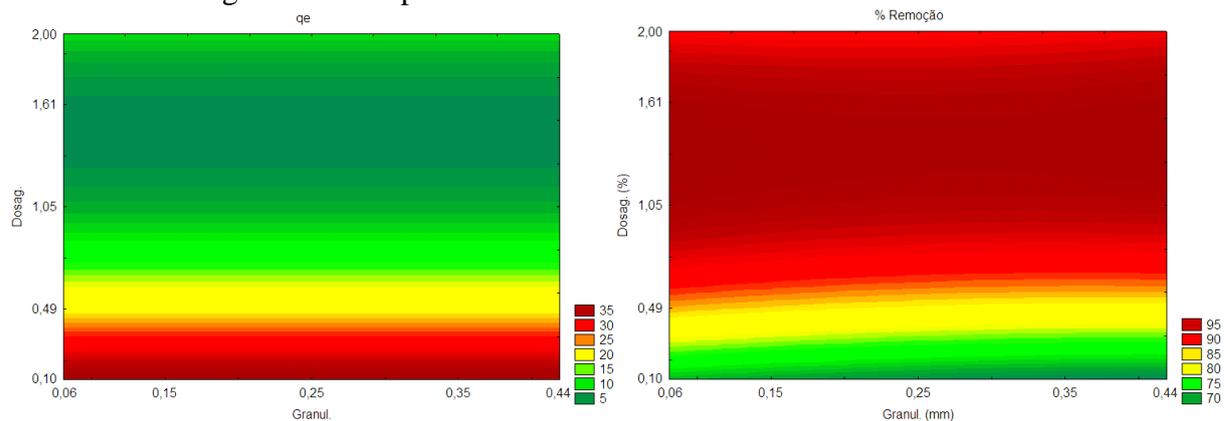
Fonte: Da autora.

$R^2=0,8065$; $F_{5\%,9,8}=3,39$.

A partir dos valores das Tabelas ANOVA considerando as respostas de capacidade de adsorção e de porcentagem de remoção, foi possível verificar que os modelos apresentados foram significativos, pois apresentaram p-valor menor que o nível de significância adotado. Os valores dos coeficientes de correlação demonstram que os modelos apresentaram bom ajuste aos dados experimentais, explicando 83,35% e 80,65% da variabilidade dos dados de capacidade de adsorção e de porcentagem de remoção, respectivamente.

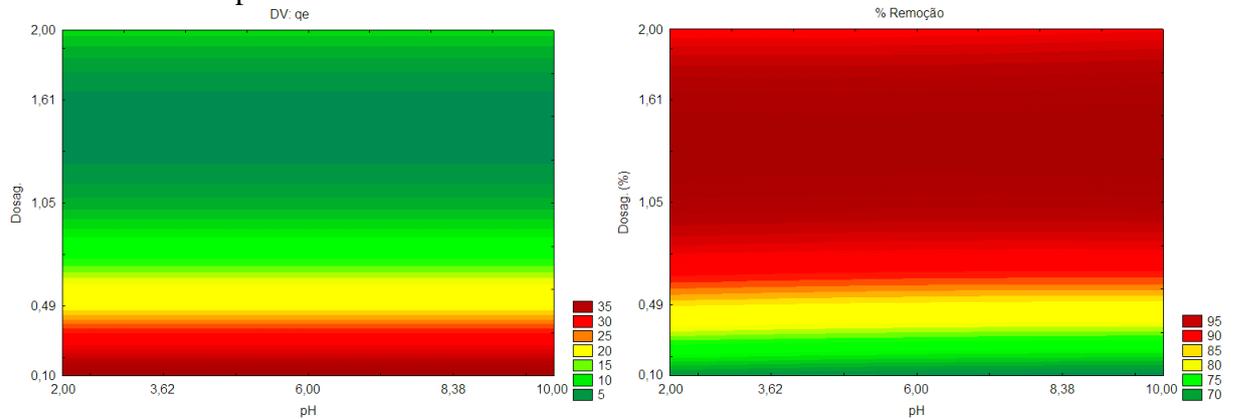
Os valores de F-calculado obtidos a partir do teste F indicou que os modelos são preditivos, pois seus valores foram maiores que o valor de F-tabelado. Assim, o modelo de regressão obtido pelas análises estatísticas podem ser utilizados para a geração das curvas de contorno, que permitiram a obtenção da região ótima para o processo em estudo.

Figura 21 - Curvas de contorno da adsorção da Rodamina B para a capacidade de adsorção (q_e) e para a porcentagem de remoção em função da granulometria e da dosagem de serragem de eucalipto.



Fonte: Da autora.

Figura 22 - Curvas de contorno da adsorção da Rodamina B para a capacidade de adsorção (q_e) e para a porcentagem de remoção em função do pH e da dosagem de serragem de eucalipto.



Fonte: Da autora.

Ao analisar as Figuras 21 e 22 foi possível verificar que a dosagem de serragem apresentou grandes variações nas respostas de capacidade de adsorção e de porcentagem de remoção, enquanto que a variação da granulometria e do pH da solução não causou grande alterações nas respostas. Este comportamento é evidenciado pela variação apenas vertical das respostas das curvas de contorno.

Para otimizar o processo de adsorção é preciso obter valores satisfatórios de capacidade de adsorção e também de porcentagem de remoção do corante. Por isso é necessário obter os parâmetros que satisfaçam as duas condições.

De acordo com as curvas de contorno a capacidade de adsorção diminui com o aumento da quantidade de serragem de eucalipto, enquanto a porcentagem de remoção aumenta. Os maiores valores de capacidade de adsorção foram observados abaixo da dosagem de 0,49% e os maiores valores de porcentagem de remoção foram observados acima deste valor. Por isso, para otimizar o processo de adsorção da Rodamina B utilizando a serragem de eucalipto a dosagem de biomassa a ser adicionada é de 0,49%.

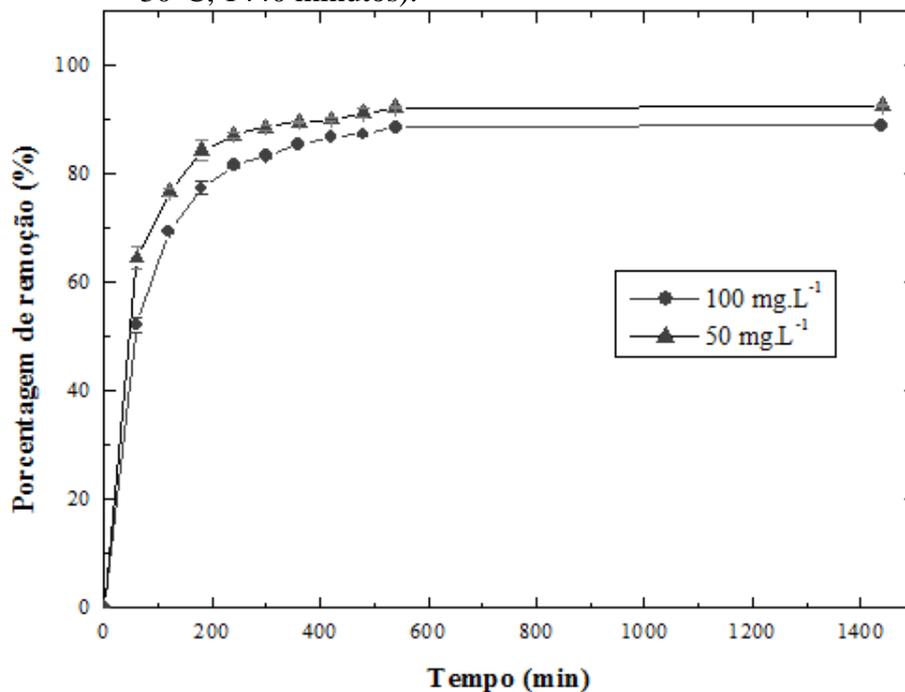
A granulometria da biomassa e o pH da solução não são parâmetros para a otimização da adsorção da Rodamina B, pois de acordo com as análises, ambos não foram estatisticamente significativos. Porém, a granulometria de 0,44 mm é encontrada em maior proporção de acordo com a distribuição granulométrica, e o pH da solução não precisa ser ajustado a um valor específico, pois mesmo com ajuste ele retorna ao seu valor original após 2 horas do início do processo de adsorção.

6.6 ESTUDO CINÉTICO

De acordo com o estudo anterior, a serragem de eucalipto apresentou maior capacidade de adsorção e para porcentagem de remoção. Desta forma, os estudos cinético e termodinâmico foram realizados para esta biomassa.

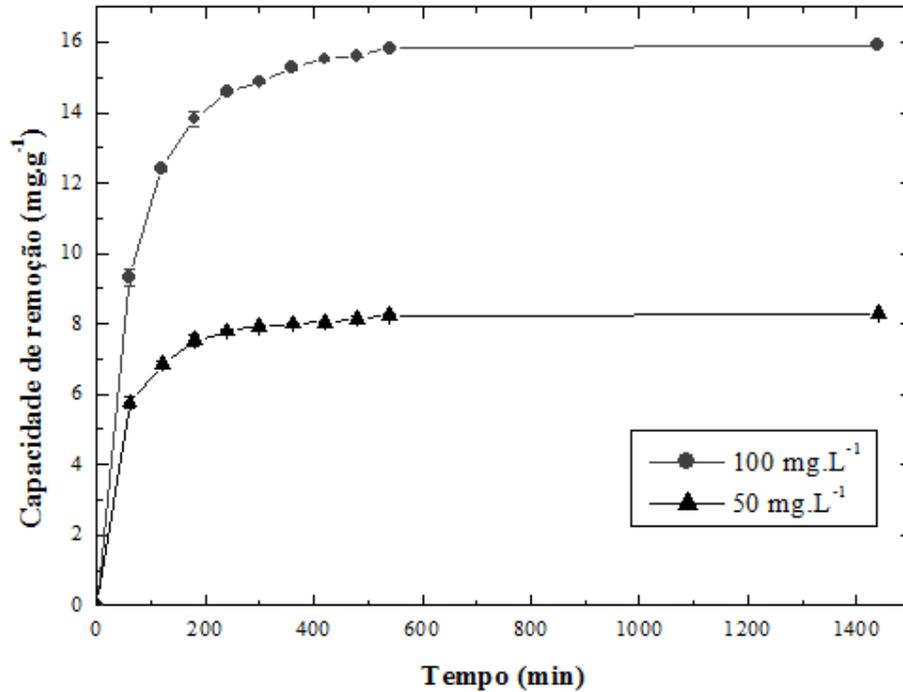
O estudo cinético foi realizado utilizando as condições definidas por meio do planejamento experimental. Foi utilizada a serragem de eucalipto com granulometria de 0,44 mm, dosagem de 0,49 % em contato com a solução de corante sem ajuste de pH. O estudo foi realizado em um período de 24 horas, e as amostras foram analisadas nos tempos 0, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 480, 540 e 1440 minutos. Os resultados de porcentagem de remoção e de capacidade de remoção em função do tempo são apresentados nos gráficos das Figuras 23 e 24, respectivamente.

Figura 23 - Dados cinéticos em função da porcentagem de remoção no processo de adsorção do corante Rodamina B pela serragem de eucalipto (150 rpm, 30°C, 1440 minutos).



Fonte: Da autora.

Figura 24 - Dados cinéticos em função da capacidade de adsorção no processo de adsorção do corante Rodamina B pela serragem de eucalipto (150 rpm, 30°C, 1440 minutos).



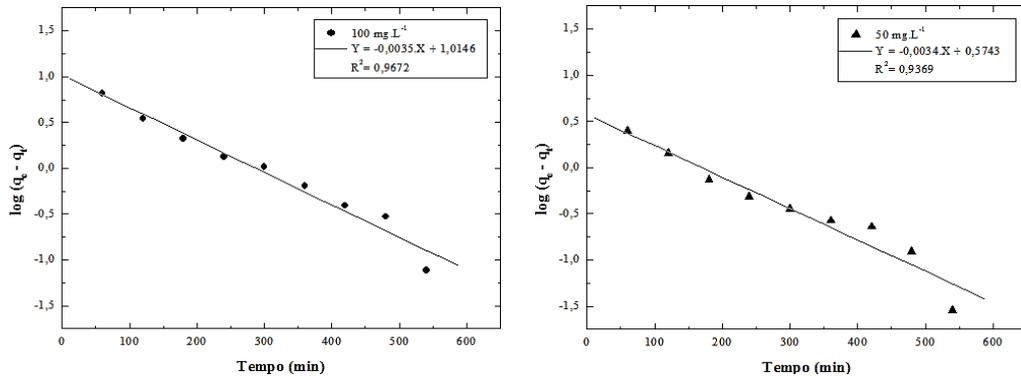
Fonte: Da autora.

A partir dos gráficos das Figuras 23 e 24 foi possível verificar que o processo de remoção da Rodamina B utilizando a serragem de eucalipto atinge o equilíbrio em um intervalo de tempo de 420 minutos para as duas concentrações analisadas. Os ensaios cinéticos realizados com concentração inicial de Rodamina B de 100 mg.L⁻¹ apresentaram no equilíbrio valores de porcentagem de remoção de 87% e capacidade de adsorção de 15,53 mg.g⁻¹. Para os ensaios realizados com concentração inicial de 50 mg.L⁻¹ os valores de porcentagem de remoção e de capacidade de adsorção foram de 90% e de 8,05 mg.g⁻¹, respectivamente.

Ao avaliar os gráficos dos dados cinéticos em função da porcentagem de remoção e da capacidade de adsorção foi possível observar que a adsorção é rápida nos primeiros instantes de contato, seguindo um período extenso em que o processo é lento. Este fato pode ser explicado pela quantidade de sítios livres no início do processo, que ao longo do tempo se ocupam e impedem a adsorção da Rodamina B por estes sítios.

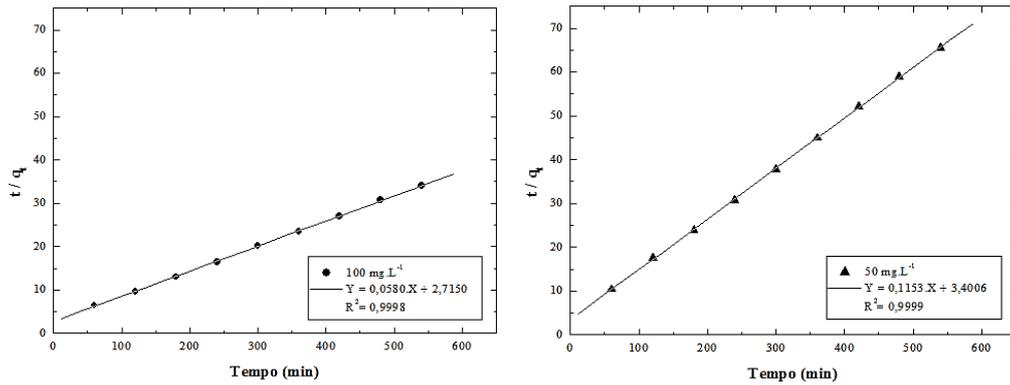
Para estudar a cinética de adsorção da Rodamina B pela serragem de eucalipto os dados dos ensaios cinéticos realizados nas duas concentrações foram ajustados aos modelos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e de Difusão Intrapartícula apresentados nas Figuras 25, 26 e 27, respectivamente.

Figura 25 – Dados experimentais ajustados ao modelo cinético de Pseudo-primeira ordem



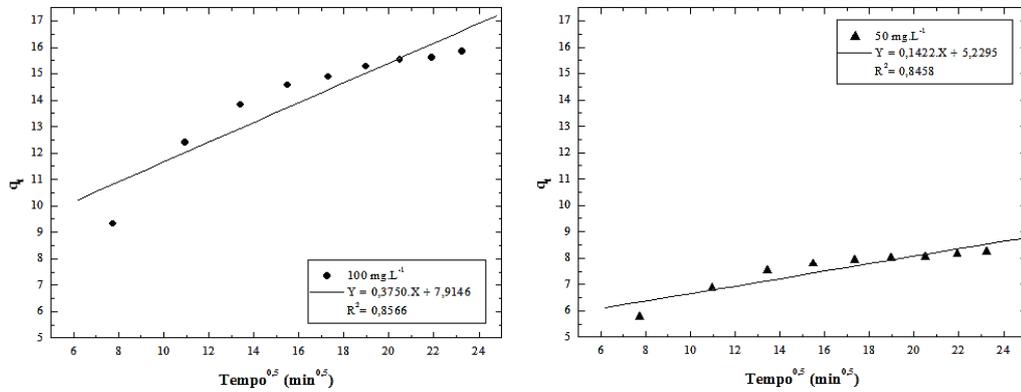
Fonte: Da autora

Figura 26 – Dados experimentais ajustados ao modelo cinético de Pseudo-segunda ordem



Fonte: Da autora.

Figura 27 – Dados experimentais ajustados ao modelo cinético de Difusão Intrapartícula.



Fonte: Da autora.

A partir do ajuste aos dados experimentais e da regressão linear foi possível obter os valores de capacidade de adsorção teórica no equilíbrio ($q_{e\text{ calc}}$), a constante da taxa de adsorção (k) também os coeficientes de correlação (R^2) para cada um dos modelos aplicados, que estão apresentados na Tabela 31.

Tabela 31 – Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção da Rodamina B utilizando serragem de eucalipto como adsorvente e seus respectivos coeficientes de correlação.

Modelo cinético	$C_{inicial}$	$q_{e\text{ calc}}$	k	R^2
Pseudo-primeira ordem	100 mg.L ⁻¹	10,3419 mg.g ⁻¹	0,0081 min ⁻¹	0,9672
	50 mg.L ⁻¹	3,7523 mg.g ⁻¹	0,0078 min ⁻¹	0,9369
Pseudo-segunda ordem	100 mg.L ⁻¹	17,2414 mg.g ⁻¹	0,0012 g.mg ⁻¹ .min ⁻¹	0,9998
	50 mg.L ⁻¹	8,6731 mg.g ⁻¹	0,0039 g.mg ⁻¹ .min ⁻¹	0,9999
Intrapartícula	100 mg.L ⁻¹	-	0,3750 mg.g ⁻¹ .min ^{-0,5}	0,8566
	50 mg.L ⁻¹	-	0,1422 mg.g ⁻¹ .min ^{-0,5}	0,8458

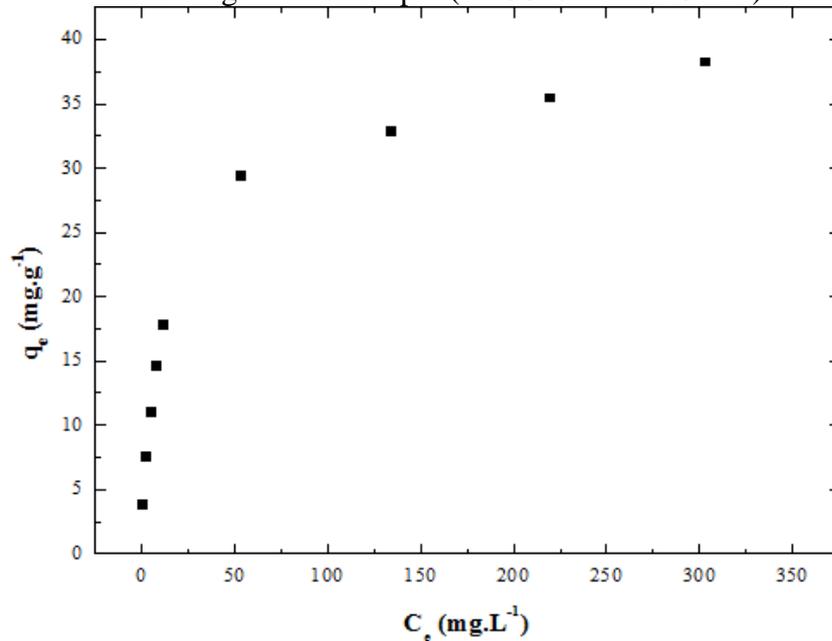
Fonte: Da autora.

Ao analisar a Tabela 31 verificou-se que o modelo cinético de Pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados cinéticos experimentais, pois seu valor de coeficiente de correlação foi mais próximo de 1 e seus valores de capacidade de adsorção no equilíbrio foram coerentes com os valores experimentais. A capacidade de adsorção fornecida pelo modelo foi de 17,24 mg.g⁻¹ para o estudo realizado com concentração inicial de 100 mg.L⁻¹ e de 8,67 mg.g⁻¹, enquanto que os valores experimentais foram de 15,53 mg.g⁻¹ e 8,05 mg.g⁻¹, respectivamente.

6.7 ESTUDO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Para analisar a relação entre a quantidade de Rodamina B adsorvida por unidade de massa da serragem de eucalipto foi realizado o estudo das isotermas. Este estudo foi realizado com tempo de equilíbrio de 420 minutos, como determinado anteriormente no estudo cinético, e relacionou a capacidade de adsorção (q_e) com a concentração do corante na fase líquida (C_e). O gráfico dos dados experimentais que relacionam q_e com C_e está apresentado na Figura 28.

Figura 28 - Dados experimentais da isoterma de adsorção da Rodamina B em serragem de eucalipto ($T= 30^{\circ}\text{C}$ e $t= 420$ min).



Fonte: Da autora.

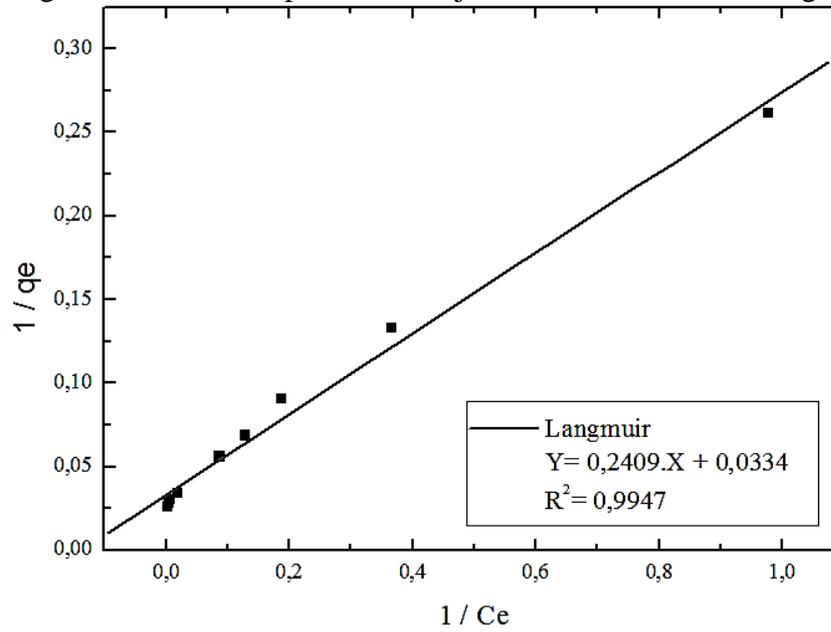
A partir do gráfico da Figura 28

Figura 28 foi possível observar que a isoterma obtida pelos dados experimentais do processo de adsorção da Rodamina B utilizando serragem de eucalipto possui a forma côncava, e de acordo com a classificação de McCabe et al. (1993) a adsorção é altamente favorável, pois grandes quantidades podem ser adsorvidas em baixas concentrações do adsorvato. Neste caso, a massa de corante retida por unidade de massa da serragem é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do corante na fase líquida.

De acordo com a classificação de GILES et al. (1960) a isoterma obtida é do tipo L indicando alta afinidade entre o adsorvato e o adsorvente em um processo de quimissorção, indicando que ocorre a troca ou partilha de elétrons entre a Rodamina B e a superfície da serragem de eucalipto.

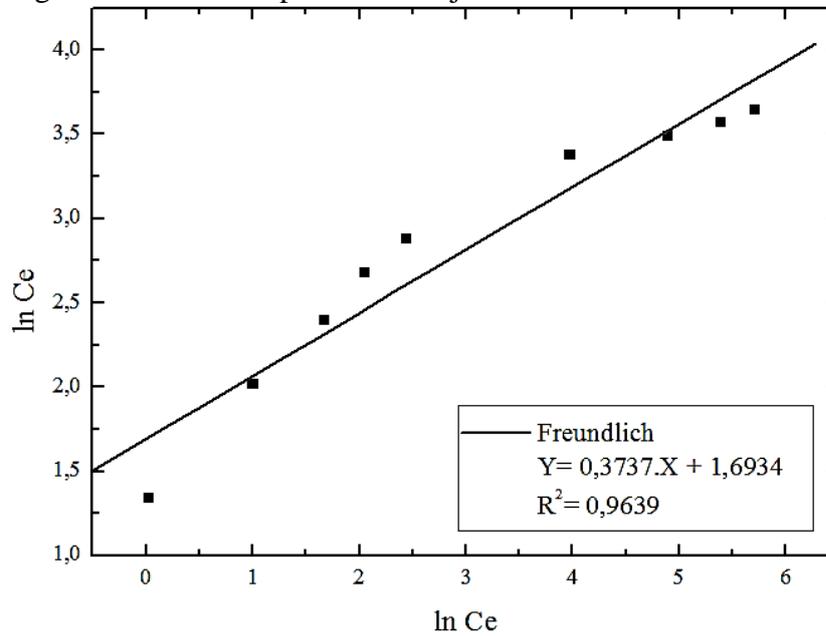
Para melhor entendimento do processo de adsorção em estudo os dados experimentais foram ajustados aos modelos das isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips, de acordo com as equações da Tabela 9. Os gráficos das Figuras 29, 30 e 31 apresentam os dados experimentais de equilíbrio ajustados aos modelos de cada isoterma.

Figura 29 - Dados experimentais ajustados ao modelo de Langmuir.



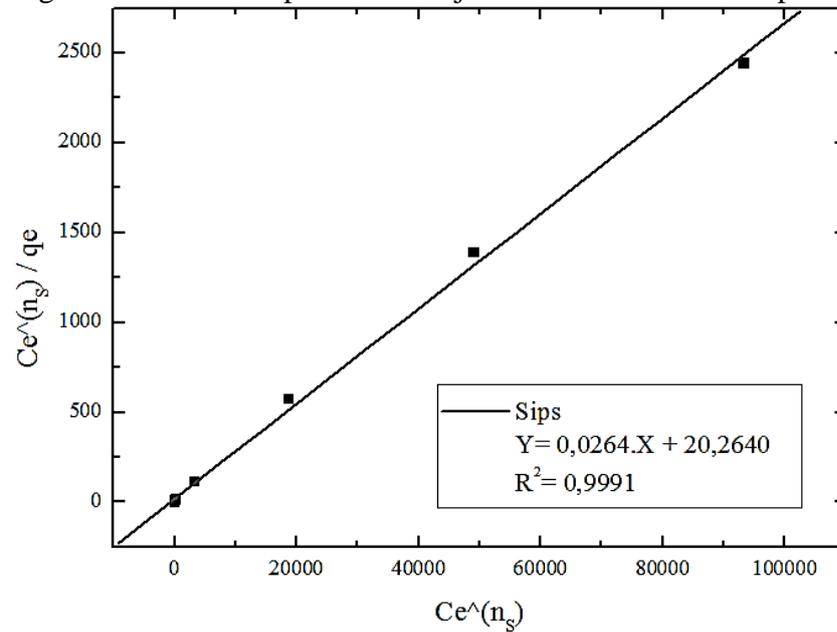
Fonte: Da autora.

Figura 30 - Dados experimentais ajustados ao modelo de Freundlich.



Fonte: Da autora

Figura 31 - Dados experimentais ajustados ao modelo de Sips.



Fonte: Da autora.

A partir dos ajustes das isotermas aos dados experimentais de equilíbrio foi possível estimar os valores dos parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich por regressão linear e os parâmetros do modelo de Sips foram estimados por regressão não-linear através do suplemento Solver do *Software Excel*. Os parâmetros de cada modelo e o coeficiente de correlação estão apresentados na Tabela 32.

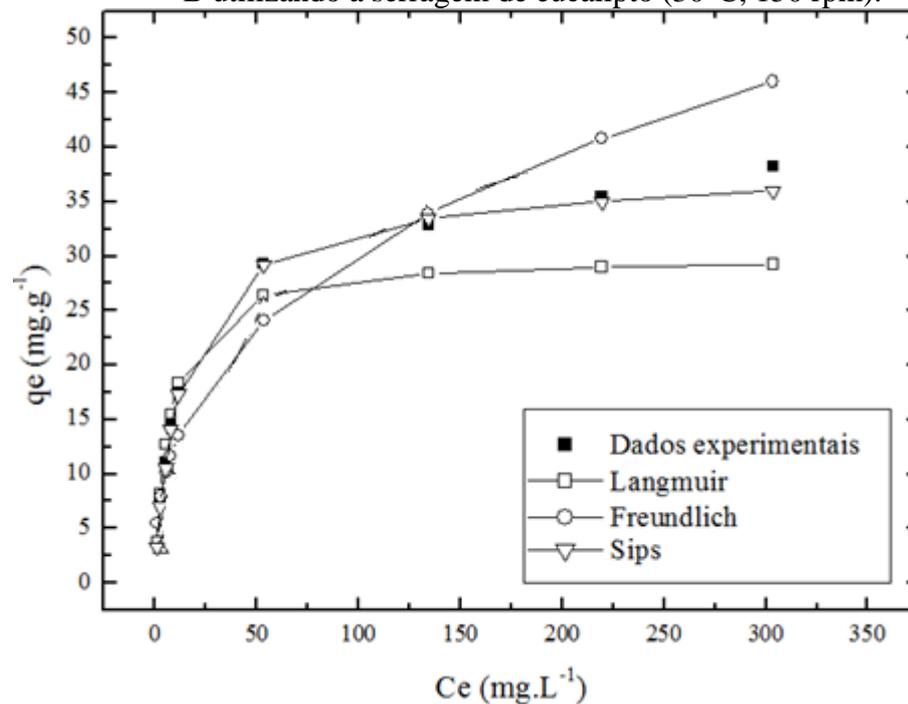
Tabela 32 - Parâmetros dos modelos das isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips para a adsorção da Rodamina B utilizando serragem de eucalipto (30°C, 150 rpm).

Modelo	Parâmetros
Langmuir	$q_{m\acute{a}x} = 29,94 \text{ mg.g}^{-1}$ $K_L = 0,1386 \text{ L. mg}^{-1}$ $R_L = 0,014 \text{ a } 0,268$ $R^2 = 0,9947$
Freundlich	$K_F = 5,4379 \text{ (mg.g}^{-1}\text{).(L.mg}^{-1}\text{)}$ $n = 2,68$ $R^2 = 0,9639$
Sips	$q_{m\acute{a}x} = 37,88 \text{ mg.g}^{-1}$ $K_S = 0,0013 \text{ L.g}^{-1}$ $R^2 = 0,9991$

Fonte: Da autora.

A Figura 32 apresenta os dados experimentais e os modelos das isotermas estudadas em um gráfico da capacidade de adsorção (q_e) em função da concentração de equilíbrio C_e . Este gráfico permite a visualização do ajuste de cada isoterma em relação aos dados experimentais.

Figura 32 - Isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips para a adsorção da Rodamina B utilizando a serragem de eucalipto (30°C, 150 rpm).



Fonte: Da autora.

A partir dos valores do coeficiente de correlação (R^2) da Tabela 32 e o gráfico da Figura 32 foi possível verificar que o modelo da isoterma de Sips apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais ($R^2=0,9991$). De acordo com os parâmetros ajustados do modelo a constante de Sips apresentou valor de $1,30 \cdot 10^{-4} \text{ L.g}^{-1}$ e capacidade máxima teórica de adsorção da Rodamina B utilizando a serragem de eucalipto de $37,88 \text{ mg.g}^{-1}$.

O modelo de Langmuir apresentou coeficiente de correlação (R^2) de 0,9947) e seu valor de R_L indica que a adsorção é favorável, ou seja, a Rodamina B prefere a fase sólida à líquida. O valor da capacidade teórica máxima de adsorção foi de $29,94 \text{ mg.g}^{-1}$, porém experimentalmente observou-se valores maiores de capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e).

Ao analisar a sua isoterma no Gráfico da Figura 32 foi possível verificar que em altas concentrações o modelo não se ajustou aos dados experimentais. Segundo Bansal e Goyal

(2005) os dados experimentais não foram bem ajustados à isoterma de Langmuir porque este modelo assume que o adsorvente é estruturalmente homogêneo, onde todos os sítios do adsorvente são idênticos e energeticamente equivalentes, o que diminui a capacidade de adsorção teórica em relação à observada experimentalmente.

A isoterma de Freundlich não apresentou bom coeficiente de correlação ($R^2 = 0,9639$) pois a equação do modelo é incapaz de prever dados de equilíbrio de adsorção quando são utilizadas faixas de concentração elevadas, além disso, a equação se reduz à expressão de adsorção linear em baixas concentrações.

A isoterma de Freundlich não se ajustou aos dados experimentais em altas concentrações porque o modelo não considera a formação de uma monocamada completa à medida que a concentração de equilíbrio aumenta não prevendo a saturação do adsorvente, por isso, a equação do modelo fornece valores de capacidade de adsorção que continuam a aumentar com o aumento de C_e , o que fisicamente é impossível.

O modelo de Sips apresentou o melhor ajuste porque incorpora um terceiro parâmetro em uma equação empírica e assume conceitos das isotermas de Langmuir e de Freundlich. Por isso este modelo permitiu prever com confiança o valor da capacidade de adsorção teórica máxima de adsorção pois assume que a superfície do adsorvente é heterogênea em relação à sua estrutura e energia, e que a adsorção ocorre em monocamadas (FOO; HAMMED, 2010).

6.8 ESTUDO TERMODINÂMICO

O estudo termodinâmico foi realizado para três temperaturas diferentes. Primeiramente os valores da constante de equilíbrio da adsorção (K_{ads}) foram determinadas através de gráficos $(C_0 - C_e)$ versus C_e . Os valores de K_{ads} para cada temperatura estão apresentados na Tabela 33.

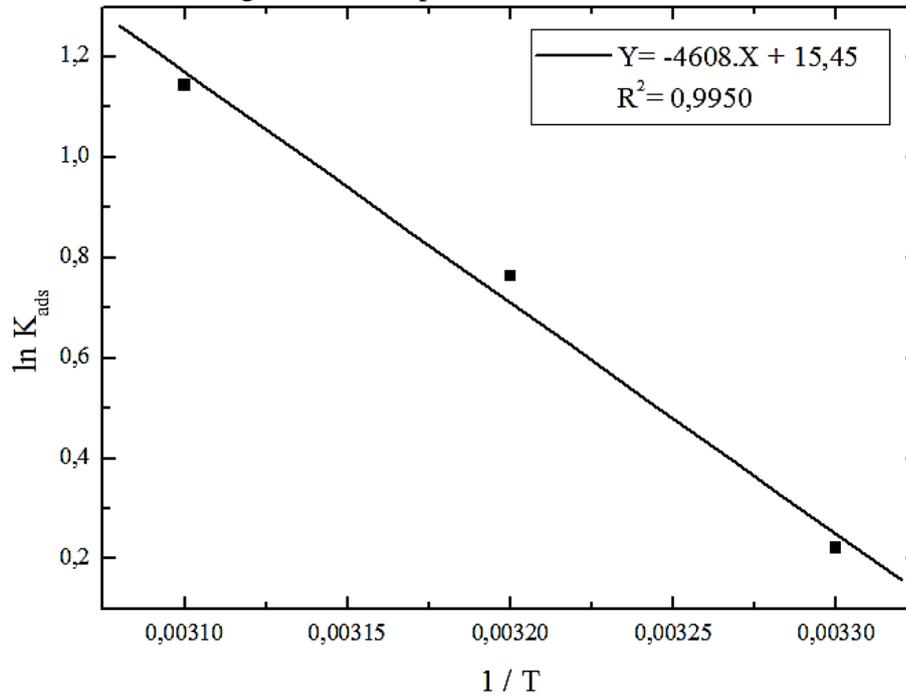
Tabela 33 - Valores das constantes de equilíbrio de adsorção para cada temperatura estudada.

Temperatura	K_{ads}
30°C (303 K)	1,249
40°C (313 K)	2,145
50°C (323 K)	3,139

Fonte: Da autora.

A partir dos valores das constantes de equilíbrio de adsorção e através da Equação de Van't Hoff, foi possível construir o gráfico da $\ln(K_{ads})$ versus T^{-1} (Figura 33), cujo comportamento linear permitiu a estimativa direta dos parâmetros termodinâmicos ΔS^0_{ads} e ΔH^0_{ads} a partir dos coeficientes linear e angular.

Figura 33 - Gráfico de Van't Hoff para a adsorção da Rodamina B utilizando serragem de eucalipto.



Fonte: Da autora.

A partir da regressão linear foi possível obter a equação da reta que representa o gráfico de Van't Hoff. Os valores de ΔG^0_{ads} , ΔS^0_{ads} e ΔH^0_{ads} determinados a partir do gráfico da e das Equações estão apresentados na Tabela 34. O valor da constante dos gases (R) adotado foi de $8,3145 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Tabela 34 - Parâmetros termodinâmicos para a adsorção da Rodamina B utilizando serragem de eucalipto.

Temperatura	Parâmetros			
	ΔG^0_{ads} (kJ.mol ⁻¹)	ΔH^0_{ads} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^0_{ads} (J.mol ⁻¹)	R^2
30°C (303 K)	-609,83			
40°C (313 K)	-1.894,34	38,31	128,45	0,9950
50°C (323 K)	-3.178,86			

Fonte: Da autora.

Ao analisar os valores da variação da Energia de Gibbs (ΔG^0_{ads}) foi possível verificar que o processo de adsorção da Rodamina B utilizando a serragem de eucalipto é espontâneo e favorável ($\Delta G^0_{ads} < 0$). Foi possível verificar também que o aumento da temperatura aumenta a espontaneidade do processo, observada pelo aumento da negatividade da Energia de Gibbs.

Em relação ao valor da variação da Entalpia (ΔH^0_{ads}) o valor encontrado indica que o processo é endotérmico ($\Delta H^0_{ads} > 0$), o que vai de acordo com os valores de Energia de Gibbs observados, pois ao aumento da temperatura favorece o processo de adsorção da Rodamina B, pois este absorve energia do sistema.

De acordo com DENG et al. (2007) o valor da variação da Entalpia também pode ser utilizado para indicar o tipo de adsorção do processo. Quando o valor varia entre 2,09 a 20,9 kJ.mol⁻¹ indica que ocorre fisissorção, enquanto que a quimissorção apresenta valores de entalpia variando entre 20,9 a 418,4 kJ.mol⁻¹. Desta forma, o valor da variação da entalpia obtido no presente estudo ($\Delta H^0_{ads} = 38,31$ kJ.mol⁻¹) indica que a adsorção da Rodamina B utilizando serragem de eucalipto é de natureza química.

O valor positivo para a variação da Entropia sugere o aumento da desordem na interface sólido-líquido com mudanças estruturais no adsorvato e no adsorvente. A variação positiva da Entropia no processo de adsorção que apresenta valores negativos de variação de Energia de Gibbs indica que o adsorvato possui grande afinidade pelo adsorvente (NASCIMENTO et al. 2014).

7 CONCLUSÃO

A partir dos estudos realizados no presente trabalho foi possível caracterizar o bagaço e a palha de cana-de-açúcar, o pseudocaule de bananeira e a serragem de eucalipto. O ponto de carga zero mostrou os valores de pH em que a superfície é carregada negativamente e positivamente. Através da análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi possível analisar a composição química e comprovar a presença de celulose, hemicelulose e lignina em todas as biomassas e em diferentes proporções.

Através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível analisar a morfologia das superfícies das biomassas. O bagaço e a palha de cana-de-açúcar apresentaram superfícies heterogêneas com a presença de desníveis, porém o bagaço apresentou poros e mais irregularidades do que a palha. O pseudocaule de bananeira apresentou superfície homogênea e alinhada com a presença de alguns desníveis, enquanto que a serragem de eucalipto apresentou aspecto folhosa com vários filamentos e ranhuras. Desta forma, avaliando a morfologia das biomassas a adsorção da Rodamina B é favorecida utilizando a serragem de eucalipto.

A partir do planejamento experimental do tipo Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) foi possível concluir que apenas a dosagem de biomassa é estatisticamente significativa para o processo de adsorção, considerando o intervalo analisado. O valor encontrado, através da otimização, para a dosagem de biomassa de 0,49% (g de adsorvente/mL de solução de corante). A solução pode ser utilizada sem ajuste de pH e a granulometria da biomassa pode ser de 0,44 mm. A serragem de eucalipto apresentou os melhores resultados para a capacidade de adsorção e para a porcentagem de remoção da Rodamina B.

A partir do estudo cinético realizado foi possível concluir que o processo de adsorção da Rodamina B utilizando a serragem de eucalipto se ajustou ao modelo de Pseudo-segunda ordem. A isoterma de Sips foi a que melhor se ajustou ao processo de adsorção do presente estudo e a capacidade máxima de adsorção encontrada foi de 37,88 mg.g⁻¹.

A partir do estudo termodinâmico foi possível concluir que a adsorção da Rodamina B é espontânea e favorecida pelo aumento da temperatura, observado pelo aumento da negatividade da Energia de Gibb com o aumento da temperatura do sistema. A partir do valor da variação da Entalpia foi possível concluir que o processo é endotérmico e a remoção da Rodamina B ocorre por interações químicas (quimissorção).

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros podem ser mencionadas as seguintes possibilidades:

- Estudar a dessorção, buscando o reuso do material adsorvente.
- Encontrar soluções para o descarte sustentável da biomassa após a adsorção.
- Realizar o estudo cinético, de isothermas e termodinâmico com as outras três biomassas (bagaço e a palha de cana-de-açúcar e o pseudocaule de bananeira).
- Utilizar intervalos maiores de granulometria e de dosagem de biomassa para a otimização do processo de adsorção da Rodamina B através do planejamento experimental.

REFERÊNCIAS

- ABDULRAZAK, A. A.; ROHANI, S. Sodium Dodecyl Sulfate-Modified Fe₂O₃/Molecular Sieves for Removal of Rhodamine B Dyes. **Advances in Materials Science and Engineering**, 2018.
- AFROZE, S.; SEN, T. K.; ANG, H. M. Adsorption performance of continuous fixed bed column for the removal of methylene blue (MB) dye using Eucalyptus sheathiana bark biomass. **Research on Chemical Intermediates**, v. 42, n. 3, p. 2343–2364, 2015.
- BRASIL. AGÊNCIA INTERNACIONAL DE PESQUISA SOBRE O CÂNCER – IARC. **Lista de Classificação**, v. 1 – 122, 1987.
- ALLEN, S. J.; MCKAY, G.; KHADER, K. Y. H. Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat. **Environmental Pollution**, v. 56, n. 1, p. 39–50, 1989.
- ALMEIDA, E. J. R.; CORSO, C. R. Comparative study of toxicity of azo dye Procion Red MX-5B following biosorption and biodegradation treatments with the fungi *Aspergillus niger* and *Aspergillus terreus*. **Chemosphere**, v. 112, p. 317–322, 2014.
- ANANTHASHANKAR, A. G. Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review. **Journal of Chemical Engineering: Process Technology**, v. 5, n. 1, 2013.
- ANASTOPOULOS, I.; KYZAS, G. Z. Agricultural peels for dye adsorption: A review of recent literature. **Journal of Molecular Liquids**, v. 200, p. 381–389, 2014.
- BAKRY, F.; CARREL, F.; CARUANA, M. L.; COTE, F. X.; JENNY, C.; TEZENAS, D. H. Les Bananiers. Amelioration des plantes tropicales. **Ciradorstom**, p. 109–139, 1997.
- BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated carbon adsorption**. Boca Raton: CRC Press, 2005.
- BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. Processo oxidativos avançado e sua aplicação ambiental. **Revista Eletronica de Engenharia Civil**, v. 1, n. 3, p. 35-47, 2012.
- BROADBENT, A. D. Basic Principles of Textile Coloration. **Society of Dyers and Colourists**, 2001.
- CANETTIERI, E. V.; ALMEIDA E SILVA, J. B.; FELIPE, M. G. A. Application of Factorial Design to the Study of Xylitol Production from Eucalyptus Hemicellulosic Hydrolysate. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 94, n. 2, p. 159–168, 2001.
- CASTRO, B.; CONTI, M. T.; SAKATA, S. K. Remoção do corante têxtil Violeta Reativo 5 utilizando bagaço de cana-de-açúcar nas formas bruta e ativada. In: X Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2014, Guarujá. **Anais...** Guarujá, 2014.
- CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA (CEPEA). **PIB do Agronegócio Brasileiro**. USP. Piracicaba, 2018.

CHEN, P.; TAO, S.; ZHENG, P. Efficient and repeated production of succinic acid by turning sugarcane bagasse into sugar and support. **Bioresource Technology**, v. 211, p. 406–413, 2016.

CHENG, Y.-Y.; TSAI, T.-H. Pharmacokinetics and Biodistribution of the Illegal Food Colorant Rhodamine B in Rats. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 65, n. 5, p. 1078–1085, 2017.

CHEQUER, F. M. D.; OLIVEIRA, G. A. R.; FERRAZ, E. R. A.; CARDOSO, J. C.; ZANONI, M. V. B.; OLIVEIRA, D. P. Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact. **Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing**, 2013.

CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. São Paulo: Moderna, 1981.

CRAESMEYER, G. R.. **Tratamento de efluente contendo urânio com zeólita magnética**. 2013. 108 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Nuclear), Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

DA ROSA, A. L. D.; CARISSIMI, E.; DOTTO, G. L.; SANDER, H.; FERIS, L. A. Biosorption of rhodamine B dye from dyeing stones effluents using the green microalgae *Chlorella pyrenoidosa*. **Journal of Cleaner Production**, v. 198, p. 1302–1310, 2018. DOI:10.1016/j.jclepro.2018.07.128.

DANTAS, J. L. L.; SOARES FILHO, W. S. Classificação botânica: origem e evolução. In: CODEIRO, J. M. (Org.). **Banana produção: aspectos técnicos**. Brasília: Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia, 2000.

DEL RÍO, J. C.; LINO, A. G.; COLODETTE, J. L.; LIMA, C. F.; GUTIÉRREZ, A., MARTÍNEZ, Á. T.; RENCORET, J. Differences in the chemical structure of the lignins from sugarcane bagasse and straw. **Biomass and Bioenergy**, v. 81, p. 322–338, 2015. DOI:10.1016/j.biombioe.2015.07.006.

DELLE-SITE, A. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sor-bent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 30, p. 187-439, 2001.

DENG, L.; SU, Y.; SU, H.; WANG, X.; ZHU, X. Sorption and desorption of lead (II) from wastewater by green algae *Cladophora fascicularis*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, v. 1-2, p. 220–225, 2007. DOI:10.1016/j.jhazmat.2006.09.009.

DING, L.; ZOU, B.; GAO, W.; LIU, Q.; WANG, Z.; GUO, Y.; LIU, Y. Adsorption of Rhodamine-B from aqueous solution using treated rice husk-based activated carbon. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 446, p. 1–7, 2014. DOI:10.1016/j.colsurfa.2014.01.030.

DINGER, D. Medidas de Pontos Isoelétricos sem o Uso de Analisador de Potencial Zeta. **Cerâmica Industrial**, v. 11, n. 3, 2006.

DOGAN, M.; ALKAN, M.; DEMIRBAS, Ö. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite. **Chemical Engineering Journal**, v. 124, p. 89-101, 2006.

DOMINGUES, V. M. F. **Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas**. 2005. 224 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto. 2005.

DOTTO G.L.; LIMA E.C.; PINTO L.A.A., Biosorption of food dyes onto *Spirulina platensis* nanoparticles: Equilibrium isotherm and thermodynamic analysis. **Bioresource Technology**, v. 103, p. 123–130, 2012.

DUTTA, A. K.; MAJI, S. K.; ADHIKARY, B. γ -Fe₂O₃ nanoparticles: An easily recoverable effective photo-catalyst for the degradation of rose bengal and methylene blue dyes in the waste-water treatment plant. **Materials Research Bulletin**, v. 49, p. 28–34, 2014. DOI:10.1016/j.materresbull.2013.08.024.

ELANGO, G.; RATHIKA, G.; ELANGO, S. Physico-Chemical Parameters of Textile Dyeing Effluent and Its Impacts with Casestudy. **International Journal of Research in Chemistry and Environment**, v. 7, p. 17-24, 2017.

ELEMEN, S.; AKÇAKOCA, K. E. P.; YAPAR, S. Modeling the adsorption of textile dye on organoclay using an artificial neural network. **Dyes and Pigments**, v. 95, n. 1, p. 102–111, out. 2012.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA E AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. **Processamento de Amostras para Microscopia Eletrônica de Varredura**, 2002.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA E AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. **NASA confirma dados da Embrapa sobre área plantada no Brasil**. Geotecnologia: Gestão ambiental e territorial. Portal Embrapa, 2017.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA E AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. **Estatísticas nacionais**. Geotecnologia: Gestão ambiental e territorial. Portal Embrapa. Federal de Santa Catarina, Santa Catarina-PR, 2018.

FERNANDES, G. A.; SANTOS, M. A.; SANTOS, N. L.; LOPES, T. J. Utilização de técnicas de planejamento experimental na obtenção de carvão de pinhão (*Araucaria angustifolia*) para a adsorção de corante Azul de Metileno. **Ciência; Engenharia**, v. 25, p. 105 – 111, 2016.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 2–10, 2010. DOI:10.1016/j.cej.2009.09.013

FORGIARINI, E. **Degradação de Corantes e Efluentes Têxteis pela Enzima Horseradish Peroxidase (HRP)**. 2006. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

FOUST, A. S.; WENZEL, L.A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L. ANDERSEN, L. B. **Princípio das operações unitárias**. 2. ed. Tradução: Horacio Macedo. Rio de Janeiro: LTC, 1982.

GARG, U. K.; KAUR, M. P.; GARG, V. K.; SUD, D. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, n. 1-2, p. 60–68, 2007. DOI:10.1016/j.jhazmat.2006.06.056.

GEADA, O.D. **Removal of textile dyes using agricultural wastes from maize production.** MSc Thesis in Environmental Engineering, Faculty of Engineering, University of Porto, 2006.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, n. 3973, 1960. DOI:10.1039/jr9600003973.

GONÇALVES, A.P. B.; GUIMARÃES, D. H.; MIRANDA, C. S.; OLIVEIRA, J. C.; CRUZ, A. M. F; LUPORINI, S.; N. M. JOSÉ, N. M. Caracterização Físico-Química de Fibra de Bananeira Roxa. In: 21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2014, Cuiabá. **Anais...** Cuiabá, 2014.

GÜRSES, A.; AÇIKYILDIZ, M.; GÜNEŞ, K.; GÜRSES, M. S. **Dyes and Pigments.** Springer International Publishing, 2016. DOI: 10.1007/978-3-319-33892-7_2.

HAI, F. I.; YAMAMOTO, K.; FUKUSHI, K. Hybrid treatment systems for dye wastewater. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 4, p. 315–377, 2007.

HO, Y. S.; NG, J. C. Y.; MCKAY, G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. **Separation and purification methods**, v. 29, n. 2, p. 189–232, 2000. DOI:10.1081/spm-100100009.

HONORATO, A. C.; MACHADO, J. M.; BORGES, W. G. P.; DRAGUNSKI, D. C.; CAETANO, J. Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, n. 7, 2015.

HUNGER, K. **Industrial Dyes: chemistry, properties, applications.** Frankfurt, Germany. Weinheim: Wiley-VHC. 660 p., 2003.

IMMICH, A. P. S., **Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de Azadirachta indica como adsorvente.** 2006. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, 2006.

INBARAJ, B. S.; SULOCHANA, N. Use of jackfruit peel carbon (JPC) for adsorption of rhodamine-B, a basic dye from aqueous solution. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 13, p. 17-23, 2005.

INGLEZAKIS, V.J.; POULOPOULOS, S.G. **Adsorption, ion exchange and catalysis – design of operations and environmental applications.** Amsterdam: Elsevier, 2006.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. **Em janeiro, IBGE prevê safra 6,0% inferior à de 2017.** Editora: Estatísticas Econômicas. 08 fev 2018.

INYILNBOR, A. A.; ADEKOLA, F. A.; OLATUNJI, G. A. Adsorption of Rhodamine B dye from aqueous solution on Irvingia gabonensis biomass: Kinetics and thermodynamics studies. **South African Journal of Chemistry**, v. 68, 2015. doi:10.17159/0379-4350/2015/v68a17.7.

ITAL. **Série frutas tropicais**, 2. ed. Campinas, SP: ITAL, 1985. v. 3, 302 p.: Banana: cultura, matéria-prima, processamento e aspectos econômicos.

JU, D. J.; BYUN, I. G.; PARK, J. J.; LEE, C. H.; AHN, G. H.; PARK, T. J. Biosorption of a reactive dye (Rhodamine-B) from an aqueous solution using dried biomass of activated sludge. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 17, p. 7971–7975, 2008. doi:10.1016/j.biortech.2008.03.061.

KALIA, S.; KAITH, B. S.; KAUR, I. Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites-A review. **Polymer Engineering; Science**, v. 49, n. 7, p. 1253–1272, 2009. doi:10.1002/pen.21328.

KARIM, M. E.; DHAR, K.; HOSSAIN, M. T. Decolorization of Textile Reactive Dyes by Bacterial Monoculture and Consortium Screened from Textile Dyeing Effluent. **Journal of Genetic Engineering and Biotechnology**, 2018.. doi:10.1016/j.jgeb.2018.02.005.

KHAMPARIA, S.; JASPAL, D. K. Xanthium strumarium L. seed hull as a zero cost alternative for Rhodamine B dye removal. **Journal of Environmental Management**, v. 197, p. 498–506, 2017. DOI:10.1016/j.jenvman.2017.03.099.

KRISHNIA, L.; YADAV, B. S.; PALNITKAR, U.; SATYAM, P. V.; GUPTA, B. K.; KORATKAR, N. A.; TYAGI, P. K. (2018). As-pyrolyzed sugarcane bagasse possessing exotic field emission properties. **Applied Surface Science**, v. 443, 184–190. DOI:10.1016/j.apsusc.2018.02.235.

KUMAR, K. V.; PORKODI, K. Mass transfer, kinetics and equilibrium studies for the biosorption of methylene blue using Paspalum notatum. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, n. 1-2, p. 214–226, 2007. DOI:10.1016/j.jhazmat.2006.12.010.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78–82, 2002. DOI:10.1590/s0100-40422002000100014

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar**, v. 24, p. 1-39, 1898.

LARGURA, M. C. T.; DEBRASSI, A.; SANTOS, H. H.; MARQUES, A. T.; RODRIGUES, C. A. Adsorption of Rhodamine B onto O-Carboxymethylchitosan-N-Lauryl. **Separation Science and Technology**, v. 45, n. 10, p. 1490-1498, 2010. DOI: 10.1080/01496391003698091.

LEE, J. Biological conversion of lignocellulosic biomass to ethanol. **Journal of Biotechnology**, v. 56, n. 1, p. 1–24, 1997. DOI:10.1016/s0168-1656(97)00073-4.

LI, H.; LI, N.; JIANG, J.; CHEN, D.; XU, Q.; LI, H.; LU, J. Molecularly imprinted magnetic microparticles for the simultaneous detection and extraction of Rhodamine B. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 246, p. 286–292, 2017. DOI:10.1016/j.snb.2017.02.055.

LIMA, E. G.; SILVA, D. A. **Resíduos gerados em indústrias de móveis de madeira situadas no pólo moveleiro de Araçongas-PR**. Floresta, Curitiba, v. 35, n. 1, jan/abr. 2005.

LIMA, M. B., SILVA, S. O., FERREIRA, C. F. **Banana**. 2a edição. Embrapa. 2012.

LUO, S.; CHEN, S.; CHEN, S.; ZHUANG, L.; MA, N.; XU, T.; HOU, X. Preparation and characterization of amine-functionalized sugarcane bagasse for CO₂ capture. **Journal of Environmental Management**, 168, 142–148, 2016. DOI:10.1016/j.jenvman.2015.09.033.

MARON, S. H.; PRUTTON, C. F. **Fundamentos de Fisicoquímica**. Mexico DF: LIMUSA, NORIEGA EDITORES, 2005.

MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOT, P. **Units operations of chemical engineering**. 5. ed. New York: McGraw Hill, 1993.

MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters**. Boca Raton: CRC Press, 1996.

MITTER, E. K.; CORSO, C. R. FT-IR Analysis of Acid Black Dye Biodegradation Using *Saccharomyces cerevisiae* Immobilized with Treated Sugarcane Bagasse. **Water, Air,; Soil Pollution**, 224(7), 2013. DOI:10.1007/s11270-013-1607-0.

MORAES, L. M.; MASSOLA, C. P.; SACCOCCIO, E. M.; SILVA, D. P.; GUIMARÃES, Y. B. T. Cenário brasileiro da geração e uso de biomassa adensada. **Revista IPT, Tecnologia e Inovação**, v. 1, n 4, p. 58-73, 2017.

MORAIS, A. P. S.; SANSÍGOLO, C. A.; OLIVEIRA NETO, M. Effects of autohydrolysis of *Eucalyptus urograndis* and *Eucalyptus grandis* on influence of chemical components and crystallinity index. **Bioresource Technology**, v. 214, p. 623–628, 2016. DOI:10.1016/j.biortech.2016.04.124.

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.

NEEDLES, H. L. **Textile Fibers, Dyes, Finishes, and Processes - A Concise Guide**. Noyes Publications. New Jersey, 1986.

NEUREITER, M.; DANNER, H.; THOMASSER, C.; SAIDI, B.; BRAUN, R. Dilute-Acid Hydrolysis of Sugarcane Bagasse at Varying Conditions. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 98-100, n. 1-9, p. 49–58, 2002. DOI:10.1385/abab:98-100:1-9:49.

NGAH, W. S. W.; HANAFIAH, M. A. K. M. (2008). Biosorption of copper ions from dilute aqueous solutions on base treated rubber (*Hevea brasiliensis*) leaves powder: kinetics, isotherm, and biosorption mechanisms. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, n. 10, p. 1168–1176, 2008. DOI:10.1016/s1001-0742(08)62205-6.

OLIVEIRA, J. T. S.; FIEDLER, N. C.; NOGUEIRA, M. **Tecnologias aplicadas ao setor madeireiro III**. Jerônimo Monteiro: Supremo, 2008.

PARPARIȚA, E.; NISTOR, M. T.; POPESCU, M.-C.; VASILE, C. TG/FT-IR/MS study on thermal decomposition of polypropylene/biomass composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 109, p. 13–20, 2014. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2014.06.0.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. 5 ed. Cengage Learning. 2015.

PEREIRA, A. L. S. **Nanocompósitos baseados em PVOH e nanocristais de celulose obtidos de pseudocaule de bananeira**. 2013. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Ceará. Fortaleza – CE, 2013.

PETROSYAN, N. O. M.; KHOLIN, Y. V. Aggregation of Rhodamine B in Water. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 77, n. 3, p. 414–422, 2004. DOI:10.1023/b:rjac.0000031281.69081.d0.

PIZATO, E.; LOPES, A. C.; ROCHA, R. D. C.; BARBOSA, A. M.; CUNHA, M. A. A. Caracterização de efluente têxtil e avaliação da capacidade de remoção de cor utilizando o fungo *Lasiodiplodia theobromae* MMPI. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 22, n. 5, p. 1027–1035, 2017. DOI:10.1590/s1413-41522017121743.

PLANO NACIONAL DE ENERGIA 2030 – PNE. 2006 – 2007. **Geração Termelétrica – Biomassa**. Ministério de Minas e Energia. Secretaria de Planejamento e Desenvolvimento Energético – SPE/MME.

POPESCU, M.-C.; FROIDEVAUX, J.; NAVI, P.; POPESCU, C.-M. Structural modifications of *Tilia cordata* wood during heat treatment investigated by FT-IR and 2D IR correlation spectroscopy. **Journal of Molecular Structure**, v. 1033, p. 176–186, 2013.. DOI:10.1016/j.molstruc.2012.08.035.

PTASZKOWSKA-KONIARZ, M.; GOSCIANSKA, J.; PIETRZAK, R. Removal of rhodamine B from water by modified carbon xerogels. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 543, p. 109–117, 2018. DOI:10.1016/j.colsurfa.2018.01.057.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, n. 3, p. 247–255, 2001. DOI:10.1016/s0960-8524(00)00080-8.

RODRIGUES, C.; WOICIECHOWSKI, A. L.; LETTI, L. A. J.; KARP, S. G.; GOELZER, F. D.; SOBRAL, K. C. A.; CORAL, J. D.; CAMPIONI, T. S.; MACENA, M. A. C.; SOCCOL, C. R. Materiais lignocelulósicos como matéria-prima para a obtenção de biomoléculas de valor comercial. In: RESENDE, R. R. **Biotecnologia Aplicada à Agro&Indústria: Fundamentos e Aplicações**. Vol. 4. São Paulo: Blucher, 2016. cap. 8, p. 283 – 314.

RODRIGUES, J.; FAIX, O.; PEREIRA, H. Determination of Lignin Content of *Eucalyptus globulus* Wood Using FTIR Spectroscopy. **Holzforschung**, v. 52, n. 1, p. 46–50, 1998. DOI:10.1515/hfsg.1998.52.1.46.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. 2009. **Planejamento de Experimentos; Otimização de Processos**. 2a Ed. Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor. Campinas, SP. 358 p.

ROMERO-ANAYA, A. J.; MOLINA, A.; GARCIA, P.; RUIZ-COLORADO, A. A.; LINARES-SOLANO, A.; SALINAS-MARTÍNEZ DE LECEA, C. Phosphoric acid activation of recalcitrant biomass originated in ethanol production from banana plants. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 3, p. 1196–1204, 2011. DOI:10.1016/j.biombioe.2010.12.007.

ROSA, M. F.; SOUZA FILHO, M. S. M.; FIGUEIREDO, M. C. B.; MORAUS, J. P. S.; SANTAELLA, S. T.; LEITÃO, R. C. **Valorização de resíduos da Agroindústria**. II Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais – II SIGERA. Vol I. Foz do Iguaçu, PR, 2011.

SANTHI, T.; PRASAD, A. L.; MANONMANI, S. A comparative study of microwave and chemically treated *Acacia nilotica* leaf as an eco friendly adsorbent for the removal of rhodamine B dye from aqueous solution. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 7, n. 4, p. 494–503, 2014. DOI:10.1016/j.arabjc.2010.11.008.

SARKER, T. C.; AZAM, S. M. G. G.; EL-GAWAD, A. M. A.; GAGLIONE, S. A.; BONANOMI, G. Sugarcane bagasse: a potential low-cost biosorbent for the removal of hazardous materials. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 19, n. 10, p. 2343–2362, 2017. DOI:10.1007/s10098-017-1429-7.

SHAKIR, K.; ELKAFRAWY, A. F.; GHONEIMY, H. F.; ELRAB BEHEIR, S. G.; REFAAT, M. Removal of rhodamine B (a basic dye) and thoron (an acidic dye) from dilute aqueous solutions and wastewater simulants by ion flotation. **Water Research**, v. 44, n. 5, p. 1449–1461, 2010. DOI:10.1016/j.watres.2009.10.029.

SILVA, F. M.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S. Adsorção do corante têxtil Azul de Remazol R por Pseudocaule da Bananeira (*Musa sp.*). **Cad. Pesq.**, São Luís, v. 17, n. 3, det/dez. 2010.

SILVA, W. L. L.; OLIVEIRA, S. P. (2012) **Modification of the sorptive characteristics of sugarcane bagasse for removing methylene blue from aqueous solutions**. Scientia Plena, vol. 8, num. 9.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7 ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2007.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. 7 ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2001.

SOUZA, E. L.; LIEBLB, G. F.; MARANGONIA, C.; SELLINA, N.; MONTAGNOLIA, M. S.; SOUZA, O. Bioethanol from fresh and dried banana plant pseudostem. **Chemical engineering transactions**, v. 38, 2014.

TIZAZU, B. Z.; MOHOLKAR, V. S. Kinetic and thermodynamic analysis of dilute acid hydrolysis of sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 250, p. 197–203, 2018. DOI:10.1016/j.biortech.2017.11.032.

TOLEDO, I. B.; GARCÍA, M. A. F.; UTRILLA, J. R.; CASTILLA, C. M.; FERNÁNDEZ, F. J. V. Bisphenol A Removal from Water by Activated Carbon. Effects of Carbon Characteristics and Solution Chemistry. **Environmental Science; Technology**, v. 39, n. 16, p. 6246–6250, 2005. DOI:10.1021/es0481169.

TUZEN, M.; SARI, A. ;SALEH, T. A. Response surface optimization, kinetic and thermodynamic studies for effective removal of rhodamine B by magnetic AC/CeO₂ nanocomposite. **Journal of Environmental Management**, v. 206, p. 170–177, 2018. DOI:10.1016/j.jenvman.2017.10.016.

ULUSOY, H. İ. A versatile hydrogel including bentonite and galloxyanine for trace Rhodamine B analysis. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 513, p. 110–116, 2017. DOI:10.1016/j.colsurfa.2016.11.043.

VASQUES, A. R. **Caracterização e aplicação de adsorvente para remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo**. 2008. 153 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

VASQUES, A. R.; DE SOUZA, S. G.; WEISSENBERG, L.; DE SOUZA, A. A. U.; VALLE, J. A. B. **Adsorção dos corantes R016, RR2 E RR141 utilizando lodo residual da indústria têxtil**. Engenharia Sanitária e Ambiental, v.16, n.3, 2011.

VIANA, L. G.; CRUZ, P. S. **Reaproveitamento de resíduos agroindustriais**. IV Congresso Baiano de Engenharia Sanitária e Ambiental – COBESA. Cruz das Almas, Bahia. 2016.

WAGHMARE, P. R.; KADAM, A. A.; SARATALE, G. D.; GOVINDWAR, S. P. (2014). Enzymatic hydrolysis and characterization of waste lignocellulosic biomass produced after dye bioremediation under solid state fermentation. **Bioresource Technology**, v. 168, p. 136–141, 2014. DOI:10.1016/j.biortech.2014.02.099.

WANDER, P. R. **Utilização de resíduos de madeira e lenha como alternativas de energias renováveis para o desenvolvimento sustentável da região nordeste do estado do Rio Grande do Sul**. 2001. 140 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

WEBB, J. M.; HANSEN, W. H.; DESMOND, A.; FITZHUGH, O. G. Biochemical and toxicologic studies of Rhodamine B and 3,6-Diaminofluoran. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 3, n. 6, p. 696–706, 1961. DOI:10.1016/0041-008x(61)90033-3.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172–184, 2014. DOI:10.1016/j.cis.2014.04.002.

ZENG, H.; GAO, M.; SHEN, T.; DING, F. Modification of silica nanosheets by gemini surfactants with different spacers and its superb adsorption for rhodamine B. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 555, p. 746–753, 2018. DOI:10.1016/j.colsurfa.2018.08.001.

ZENG, S.; DUAN, S.; TANG, R.; LI, L.; LIU, C.; SUN, D. Magnetically separable Ni_{0.6}Fe_{2.4}O₄ nanoparticles as an effective adsorbent for dye removal: Synthesis and study on the kinetic and thermodynamic behaviors for dye adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 258, p. 218–228, 2014. DOI:10.1016/j.cej.2014.07.093.

ZHANG, P.; WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N.; HAMAKER, B. R. Banana starch: production, physicochemical properties, and digestibility—a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 59, n. 4, p. 443–458, 2005. DOI:10.1016/j.carbpol.2004.10.014.

ZHANG, W.; YOU, Y.; LEI, F.; LI, P.; JIANG, J. Acetyl-assisted autohydrolysis of sugarcane bagasse for the production of xylo-oligosaccharides without additional chemicals. **Bioresource Technology**, v. 265, p. 387–393, 2018. DOI:10.1016/j.biortech.2018.06.039.

ZHENG, N. C.; WANG, Z.; LONG, J. Y.; KONG, L. J.; CHEN, D. Y.; LIU, Z. Q. Shape-dependent adsorption of CeO₂ nanostructures for superior organic dye removal. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 525, p. 225–233, 2018. DOI:10.1016/j.jcis.2018.03.087

ZHOU W.; APKARIAN R.; WANG Z.L.; JOY D. (2006) **Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM)**. In: Zhou W., Wang Z.L. (eds) Scanning Microscopy for Nanotechnology. Springer, New York, NY

ZUNIGA, U. F. R.; FARINAS, C. S.; CARNEIRO, R. L.; DA SILVA, G. M.; CRUZ, A. J. G.; GIORDANO, R. L. C.; RIBEIRO, M. P. A. Fast Determination of the Composition of Pretreated Sugarcane Bagasse Using Near-Infrared Spectroscopy. **BioEnergy Research**, v. 7, n. 4, p. 1441–1453, 2014. DOI:10.1007/s12155-014-9488-7.

APÊNDICE A – Ponto de carga zero

Uma suspensão é estável somente quando não há formação de aglomeração, coagulação ou floculação das partículas. As cargas eletrostáticas superficiais afetam significativamente o fluxo das partículas que se encontram na suspensão, provocando repulsão das partículas com cargas iguais e atração de partículas com cargas contrárias (DINGER, 2006).

As cargas superficiais das partículas podem ser controladas a partir do controle do pH da solução, por isso é importante conhecer o ponto isoelétrico da partícula, também chamado de ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Cada partícula apresenta inicialmente carga superficial negativa, positiva ou neutra, apenas pelo fato de estar suspensa em água, e a solução possui pH que está acima, abaixo ou exatamente no ponto de carga zero da partícula (DINGER, 2006; ZETA-METER INC, 2018).

O ponto de carga zero é o valor do pH necessário para que a carga da partícula se anule. Sua determinação é importante para analisar a tendência da superfície do adsorvente se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH. Em valores de pH abaixo do pH_{PCZ} a superfície da partícula é carregada positivamente e em valores acima do pH_{PCZ} a superfície é carregada negativamente (NASCIMENTO et al., 2014; DINGER, 2006).

Quando em solução aquosa os grupamentos superficiais dos sítios ativos do adsorvente são capazes de associar ou dissociar H^+ na solução. Se o adsorvente associar H^+ proveniente da solução com pH ácido, sua superfície torna-se positivamente carregada. E a superfície do adsorvente se torna negativamente carregada se a superfície do adsorvente dissociar H^+ na solução com pH básico (NASCIMENTO et al., 2014).

Este conceito de ponto de carga zero só pode ser aplicado para superfícies de partículas limpas, ou seja, sem de qualquer tipo de aditivo. Por isso, para realizar o método de determinação do pH_{PCZ} é preciso utilizar o material em pó com superfícies puras, limpas e que não contenham aditivos químicos, sais inorgânicos ou aditivos orgânicos, para impedir que a medida não seja adulterada pela presença de contaminantes (DINGER, 2006).

APÊNDICE B – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A radiação eletromagnética na região do infravermelho possui comprimentos de onda na faixa de 100 a 10000 cm^{-1} , que são maiores que os comprimentos de onda da luz visível, mas menores que as micro-ondas. A porção mais utilizada para análise de espectroscopia está situada entre 400 e 4000 cm^{-1} (PAVIA et al., 2015).

A energia da radiação infravermelha não é suficiente para excitar os elétrons de uma molécula, mas aumenta a vibração das ligações covalentes entre átomos e grupos funcionais dos compostos através da absorção. Os grupos funcionais de cada molécula possuem átomos ligados por arranjos específicos, por isso a absorção da energia infravermelha ocorre de modo característico em função das ligações e dos átomos presentes (SOLOMONS; FRYHLE, 2001).

Cada molécula absorve a radiação no infravermelho em frequências específicas que corresponde a alterações de energia na ordem de 8 a 40 kJ/mol. Nessa faixa de energia a radiação corresponde às frequências vibracionais de estiramento e dobramento das ligações. Apenas as ligações que possuem momento de dipolo são capazes de absorver a radiação no infravermelho (PAVIA et al., 2015)

Na técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) a radiação é dividida em dois feixes com determinados comprimentos de onda, sendo um feixe fixo e outro móvel. Um interferograma é obtido pela detecção de alterações na intensidade da radiação devido à variação das distâncias percorridas, que geram sequências de interferências destrutivas. O interferograma é convertido do domínio do tempo para o de frequência pela transformada de Fourier. A radiação quando é absorvida por uma molécula orgânica é convertida em energia de vibração molecular e o espectro reflete o movimento vibracional, que é identificado na forma de bandas (SILVERSTEIN et al., 2007).

As ligações covalentes, durante as vibrações, se comportam como pequenas molas que unem os átomos. Dois átomos unidos por uma ligação covalente podem sofrer vibração de estiramento, que provoca a movimentação dos átomos para frente e para trás, como se estivessem presos pela mola. Os átomos podem também sofrer estiramento simétrico, estiramento assimétrico, deformação no plano (cisalhamento) ou deformação fora do plano (torção) (SOLOMONS; FRYHLE, 2001).

Para obter informações do espectro infravermelho é possível consultar tabelas de correlação no infravermelho encontradas na literatura, que oferecem informações sobre os comprimentos específicos onde vários grupos funcionais absorvem (PAVIA et al., 2015).

APÊNDICE C – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma das técnicas mais versáteis para análise de morfologia e microestrutura de amostras biológicas e não-biológicas, possuindo grande importância para a pesquisa científica. Esta técnica possui limite de resolução de aproximadamente 2.000 Å através do aumento da lente ótica (ZHOU et al., 2006).

A análise se baseia na utilização de elétrons que se dispersam e são emitidos a partir da superfície da amostra. O feixe de elétrons se localiza dentro de uma pequena sonda que se move para frente e para trás sobre a amostra. O padrão de dispersão dos elétrons é afetado pelas diferenças na superfície da amostra, surgindo tons escuros, que representam buracos ou fissuras, e tons claros que representam protuberâncias e saliências (EMBRAPA, 2002).

A amostra a ser analisada precisa ser condutora, porém, para aquelas que não são condutoras é possível realizar processos de deposição de material condutor para melhorar o nível de emissão dos elétrons e facilitar a construção da imagem. Geralmente os materiais condutores mais utilizados são o ouro, liga de puro-paládio, platina ou grafite (NASCIMENTO et al., 2014).

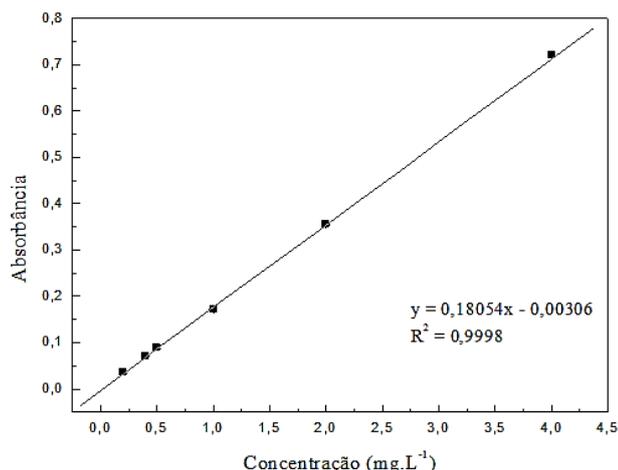
A imagem obtida através da MEV é o resultado da variação de contraste quando um feixe de elétrons varre a superfície da amostra de ponto a ponto. Esta variação de contraste ocorre devido a variação do número de elétrons que são emitidos das amostras e os elétrons que atingem o detector (ZHOU et al., 2006).

APÊNDICE D – Curva de calibração

Para a determinação da curva de calibração da Rodamina B foram utilizadas soluções com seis concentrações diferentes, suas respectivas absorbâncias foram medidas em espectrofotômetro (MODELO edutec) com comprimento de onda de 554 nm (KHAMPARIA; JASPAL, 2017). Por fim, foi feito um ajuste de reta a partir de uma regressão linear para obter a equação que relaciona absorbância com concentração.

As absorbâncias das soluções de Rodamina B, com concentrações conhecidas, foram medidas em espectrofotômetro no comprimento de onda de 554 nm e os valores de absorbância e concentração destas soluções foram utilizados para construir o gráfico da Figura 34. A partir do ajuste dos dados utilizando regressão linear foi possível obter a equação da curva de calibração.

Figura 34 - Curva de calibração para o corante Rodamina B ($\lambda=554$ nm).



Fonte: Da autora.

A equação da curva de calibração obtida apresentou boa correlação linear dos pontos, pois o coeficiente de correlação (R^2) foi de 0,9998. Desta forma, foi possível obter a Equação (12) que foi utilizada para calcular as concentrações de todas as soluções de Rodamina B dos ensaios de adsorção realizados.

$$C = \frac{Abs + 0,00306}{0,18054} \quad (25)$$

Onde:

C é a concentração da Rodamina B na solução (mg.L⁻¹).

Abs é a absorbância da solução de Rodamina B medida em espectrofotômetro.

APÊNDICE E – Delineamento composto central rotacional (DCCR)

O estudo para otimização e definição das melhores condições de um processo é, muitas vezes, inviável devido ao número excessivo de variáveis ou fatores que precisam ser analisados. O grande número de variáveis impossibilita a realização do equacionamento e a realização de experimentos que correspondem às suas possíveis combinações (FERNANDES et al., 2016).

Um dos métodos utilizados para a análise das condições ótimas é o “*one-at-a-time*”, que estuda uma variável por vez a diferentes condições enquanto as outras são fixadas. Porém, este apresenta baixa precisão dos resultados e não abrange todas as possíveis combinações das variáveis do processo (RODRIGUES; IEMMA, 2009).

Outro método usual é a utilização de uma matriz, onde todas as condições são combinadas e investigadas até a obtenção da melhor combinação. Este método, embora vantajoso por abranger todo o espaço experimental, apresenta a desvantagem de necessitar de um grande número de ensaios (RODRIGUES; IEMMA, 2009).

As limitações dos métodos usuais podem ser resolvidas através da metodologia de planejamento experimental fatorial 2^k , um planejamento estatístico que abrange todo o espaço experimental e utiliza um número menor de ensaios. Os planejamentos fatoriais são muito utilizados em experimentos que envolvem vários fatores onde é necessário estudar seus efeitos na resposta (RODRIGUES; IEMMA, 2009).

Em relação às outras metodologias de experimentos, o planejamento fatorial tem algumas vantagens, pois permite a realizar interferências nas variáveis através de um modelo de regressão. Desta forma, após a realização de um planejamento fatorial é possível determinar um valor ótimo para a resposta, seja ele máximo ou mínimo, além de reduzir o a quantidade e o tempo de ensaios e, conseqüentemente, os custos (NASCIMENTO et al., 2014).

Para realizar ensaios através da utilização de um planejamento fatorial as variáveis do processo são codificadas para facilitar as operações com matrizes e também para que todas as suas colunas sejam ortogonais. Essas variáveis variam em um nível inferior, representada por -1, e em um nível superior, +1 (NASCIMENTO et al., 2014).

Quando se deseja aumentar a região de estudo realizando um menor número de ensaios com a possibilidade do cálculo do erro experimental, é possível utilizar um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). Este delineamento é um planejamento fatorial completo, que possui três componentes, o fatorial 2^k nos níveis ± 1 , o axial com arranjo de um fator de cada vez e os pontos centrais. $2^k + 2(k) + 1 =$ número de ensaios necessários (RODRIGUES; IEMMA, 2009).

Para a realização de um DCCR com três fatores é preciso no mínimo 15 ensaios, composto por (a) oito ($2^3 = 8$) ensaios referentes à parte fatorial nos níveis -1 e +1 para cada fator; b) seis ensaios nos pontos axiais nos níveis $-\infty$ e $+\infty$ para um dos fatores e nível zero nos outros dois e (c) um ponto no centro do delineamento (nível zero para os três fatores). (RODRIGUES; IEMMA, 2009).