

Uso do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* para remoção do corante Remazol Vermelho

Victor Lorejan Pinto¹; Marcela Breves de Abreu²; Pedro R. Anizelli^{3*}

DOI: <https://doi.org/10.35699/2447-6218.2021.35603>

Resumo

No presente artigo foi investigado a viabilidade do bagaço de cana-de-açúcar para o tratamento de uma solução de Remazol Vermelho. Para isso, um planejamento fatorial 2² foi realizado variando o pH e massa do bioissorvente tendo como resposta a eficiência de adsorção, onde foi verificado que as melhores condições de adsorção são em pH ácido e menores valores de massa de material. A caracterização do bioissorvente foi realizado pelo pH do ponto de carga zero (PCZ), onde foi observado que o valor foi próximo a 6,00. Os dados de espectroscopia no infravermelho (FTIR), mostrou a presença de grupos característicos de matéria orgânica, e a microscopia eletrônica de varredura (MEV), mostrou que a superfície do material é irregular e porosa. Foi realizado um estudo cinético para determinar o mecanismo de adsorção, onde os dados experimentais se ajustaram ao modelo de pseudo-segunda ordem, que indica que a adsorção ocorre por quimiossorção. O percentual de descontaminação atingiu o valor de 72,44% (9,08 ± 0,008 mg g⁻¹) em 30 minutos. No estudo de isoterma os dados experimentais se ajustaram ao modelo de Freundlich, que indica uma superfície heterogênea. Os resultados de leito fixo apresentaram valores de 40,63% eficiência de remoção e 71,38% de saturação da coluna. Portanto, o bagaço de cana-de-açúcar apresentou boa capacidade para adsorção do corante Remazol Vermelho.

Palavras-chave: Adsorção. Biomassa. Corante sintético.

Use of sugarcane bagasse *in natura* to removal remazol red dye

Abstract

In the present article, the feasibility of sugarcane bagasse for the treatment of a synthetic solution of Remazol Vermelho was investigated. For this, a 2² factorial design was performed by varying the pH and mass of the biosorbent in response to the adsorption efficiency, and it was verified that the best adsorption conditions are in acidic pH and lower material mass values. The characterization of the biosorbent was carried out by the pH of the point of zero charge point (PZC), where it was observed that the value was close to 6.00. Infrared spectroscopy (FTIR) data showed the presence of characteristic groups of organic matter and scanning electron microscopy (SEM) showed that the material surface is irregular and porous. A kinetic study was carried out to determine the adsorption mechanism, where the experimental data fit the pseudo-second order model, which indicates that the adsorption occurs by chemisorption. The decontamination percentage reached the value of 72.44% (9.08 ± 0.008 mg g⁻¹) in 30 minutes. In the isotherm study, the experimental data fit the Freundlich model, which indicates a heterogeneous surface. The fixed bed results showed values of 40.63% removal efficiency and 71.38% of column saturation. Therefore, the sugarcane bagasse showed good adsorption capacity for the dye Remazol Vermelho.

Keywords: Adsorption. Biomass. Synthetic dye.

¹Instituto Federal do Paraná. Jacarezinho, PR. Brasil.

<https://orcid.org/0000-0001-9684-2963>

²Instituto Federal do Paraná. Jacarezinho, PR. Brasil.

<https://orcid.org/0000-0001-6810-5819>

³Instituto Federal do Paraná. Jacarezinho, PR. Brasil.

<https://orcid.org/0000-0003-2131-5434>

*Autor para correspondência: pedro.anizelli@ifpr.edu.br

Introdução

Os corantes sintéticos são utilizados em muitos setores, mas principalmente na indústria têxtil (Guarati e Zanoni, 2000). Por serem tão difundidos, existem cerca de 10.000 tipos de corantes e pigmentos, em um consumo anual de $7,0 \cdot 10^5$ toneladas no mundo, sendo 26.500 toneladas no Brasil (Kunz et al., 2002; Catanho, Malpassa e Motheo, 2006), onde o Remazol Vermelho (Figura 1) é um exemplo de corante sintético relevante nesse contexto (Costa e Paranhos, 2019). O intenso consumo desses produtos afeta diretamente o meio ambiente, principalmente quando o despejo dos efluentes têxteis é realizado inadequadamente visto que essas substâncias são tóxicas às muitas espécies da biota aquática e causam riscos à saúde da população humana, sendo, portanto, conhecidas como contaminantes emergentes. Por isso, a legislação brasileira estabelece que a presença de corantes advindos de fontes antrópicas deve constar como virtualmente ausente nos recursos hídricos (Montagner, Vidal e Acayaba, 2017).

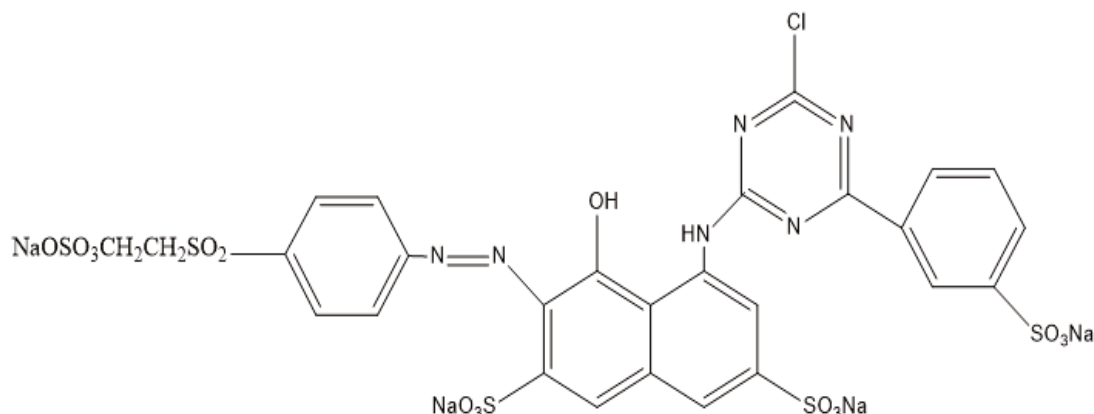
Métodos físico-químicos de tratamentos de efluentes são convencionais, mas pouco rentáveis, pois envolvem processos onerosos e demorados (Rao, Parwate e Bhole,

2002, Rauf, Marzouki e Körbahti, 2008). Porém, estudos apontam que a adsorção é uma técnica versátil, eficiente e barata, principalmente quando se é possível utilizar materiais alternativos, como resíduos agroindustriais, por exemplo, o bagaço da cana-de-açúcar (Kunz et al., 2002; Gupta e Ali, 2000). A cana-de-açúcar é um produto agroindustrial bem popular e o Brasil é o país que mais a produz no mundo. É estimado que para cada tonelada de cana-de-açúcar, geram-se 280 quilogramas de bagaço (Battistelle, Marcilio e Lahr, 2009; Cerqueira et al., 2010) e esse resíduo é utilizado, principalmente, na geração de energia, porém ele tem se tornado um material promissor na remoção de contaminantes, via processo de adsorção (Seixas, Gimenes e Fernandes-Machado, 2016; Nascimento et al., 2014).

Considerando os impactos ambientais que corantes sintéticos causam em recursos hídricos e para contribuir com o valor agregado de resíduos agroindustriais, o objetivo deste trabalho foi avaliar a viabilidade do uso do bagaço de cana *in natura* para a remoção do Remazol Vermelho, via processo de adsorção.

Materiais e métodos

Figura 1 – Estrutura do corante Remazol Vermelho RB



Os ensaios foram realizados no Instituto Federal do Paraná, Jacarezinho entre os anos 2018 e 2019. Foram preparados soluções-estoque de $5,49 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a partir do corante com grau analítico, utilizando-se de água deionizada. Os testes de adsorção foram realizados em batelada e em leito fixo em condições ambientes. Para tanto, as soluções-estoques foram diluídas na proporção 1:5, com ajuste de pH em 2,00 e 8,00 para o Remazol Vermelho RB (RV), por adição de ácido clorídrico (HCl) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ou 6 mol L^{-1} , para ajuste do pH 2,00, e hidróxido de sódio (NaOH) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, para ajuste do pH 8,00. As concentrações do corante sintético foram determinadas por meio da calibração externa, com cinco pontos nas seguintes proporções de corante e água deionizada: 1, 1:2, 1:3, 1:4 e 1:6. Posteriormente, as soluções nas proporções

citadas foram lidas em cubetas de vidro de 1 cm, por um espectrofotômetro UV-VIS da marca BEL SPECTRO S-200 (Jacarezinho, PR, Brasil), com comprimento de onda de 518 nm.

Preparação do biossorbente

O bagaço de cana, cedido pela empresa Dacalda de Jacarezinho, PR, foi previamente limpo com água deionizada a 25°C , posteriormente, cortado com 1 cm de comprimento e seco em estufa de secagem com circulação forçada de ar a 60°C por 48 horas. Em seguida, o material *in natura* foi triturado e peneirado com aparelhos convencionais e armazenado em embalagens secas e fechadas.

Determinação do ponto de carga zero (PCZ) do biossorvente.

O PCZ é o valor de pH em que a carga líquida na superfície do biossorvente é neutra. Neste trabalho, seguiu-se a metodologia dos 11 pontos que consiste na avaliação do perfil estacionário em determinada faixa de pH após um determinado tempo, pela relação do pH inicial e final (Mimura *et al.*, 2010; Hao *et al.*, 2004). Foi utilizado um pHmetro da marca BEL PHS3BW (Jacarezinho, PR, Brasil), devidamente calibrado. Pesou-se 0,0500 g do biossorvente seco e triturado em um Erlenmeyer de 250 mL, adicionando-se 100 mL de água deionizada, ajustando-se o pH de 2,00 a 12,00 por meio de HCl e NaOH de 0,1 mol L⁻¹. O teste foi realizado em duplicata e submetido à agitação constante por 24 horas em 180 rpm, de acordo com base em experimentos preliminares. Após o tempo de agitação, as amostras foram lidas para obter o valor do pH final. A diferença dos valores gerou uma resposta gráfica, com o auxílio do *software* OriginPro 5,0 (Jacarezinho, Paraná, Brasil) e do Excel 2010 (Jacarezinho, Paraná, Brasil), cujo ponto constante correspondeu ao pH_{PCZ}.

Análise de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada em Fourier (FTIR)

As análises de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada em Fourier e Microscopia Eletrônica de Varredura foram realizadas no departamento de química da Universidade Estadual de Londrina (UEL).

Os espectros gerados na FTIR foram obtidos pelo espectrômetro da marca Bruker, modelo Vertex 70 (Londrina, Paraná, Brasil), com a resolução espectral de

4 cm⁻¹ e 16 varreduras nas faixas de 400 a 4000 cm⁻¹ de comprimento.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens do material foram obtidas por um Microscópio Eletrônico de Varredura, Philips Quanta 200 (FEI) SEM, equipado com energia dispersiva raio-X (EDX), modelo INCA 200 a 30 keV (Londrina, Paraná, Brasil), no laboratório de microanálise da Universidade Estadual de Londrina (UEL). As amostras foram fixadas em “stubs” com fita adesiva de carbono e, em seguida, revestidas com uma camada de ouro com espessura de 30 nm. Foram realizadas micrografias das amostras, juntamente com a análise elementar por espectroscopia de energia dispersiva.

Planejamento fatorial

A otimização dos testes de adsorção foi realizada por meio de um planejamento fatorial 2², variando a quantidade do biossorvente e o pH, e as respostas foram avaliadas por meio do *software* Statística 6.0 (Jacarezinho, Londrina, Brasil). Esse planejamento foi desenvolvido utilizando-se 50 mL da solução de corante diluída em frascos Erlenmeyers de 250 mL nos níveis mínimos 0,050 g em pH 2,00 e máximo 0,250 g em pH 6,00 para o remazol vermelho, assim como consta na Tabela 1. As amostras foram submetidas à agitação constante de 180 rpm, em um sistema de batelada, a temperatura ambiente e por 2 horas. O sobrenadante da solução foi lido em espectrofotometria e os resultados foram expressos em corante adsorvido pela massa do biossorvente (mg g⁻¹) (Barros, *et al.*, 2010)

Tabela 1 – Níveis codificados e valores reais das variáveis massa do biossorvente e pH para o planejamento fatorial 2² aplicados na resposta da absorção do corante RV

Níveis codificados		Valores Reais	
x ₁	x ₂	Massa do biossorvente (g)	pH
-1	-1	0,05	2,0
+1	-1	0,250	2,0
-1	+1	0,05	6,0
+1	+1	0,250	6,0

x₁ e x₂ representam as variáveis massa do biossorvente e pH, respectivamente. Experimento realizado a temperatura ambiente a 180 rpm e em duplicata.

Fonte: Elaborado pelos autores, 2021.

Efeito do pH na adsorção

Para estudar a influência do pH no processo de adsorção de corante, foram realizados experimentos com a adição da solução de corante na concentração 1,098 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ e 0,100 g do biossorvente em Erlenmeyers de 250 mL, nos valores de pH, 2,00, 3,00, 4,00, 5,00, 6,00, 7,00 e 8,00. Cada teste de adsorção, que representa um valor de pH, foi realizado em duplicata.

Estudo cinético

O estudo cinético foi realizado com a adição de 50 mL da solução de corante na concentração 1,098 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ e 0,200 g do biossorvente em Erlenmeyers de 250 mL, com o pH ajustado em 2,0. A agitação foi mantida em 180 rpm, a temperatura ambiente, em sistema de batelada. Foram coletadas alíquotas nos tempos de 1,00, 2,00, 3,00, 4,00, 8,00, 16,00, 30,00, 60,00, e 120,00

minutos. As amostras foram lidas em espectrofotometria. Os modelos ajustados aos resultados seguiram de acordo com a literatura (Moussavi e Khosravi, 2010; Anizelli et al., 2015).

Pseudo-primeira ordem:

$$\ln(q_{e1} - q_t) = \ln q_{e1} - k_1 t \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde q_{e1} é capacidade de adsorção na condição de equilíbrio (mg g^{-1}); q_t é a capacidade de adsorção no tempo t (mg g^{-1}); t é o tempo de equilíbrio (min); k_1 é a constante da taxa de adsorção do pseudo-primeira ordem (min^{-1}), (Eq. 1).

Pseudo-segunda ordem:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e2}^2} + \frac{1}{q_{e2}} t \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde k_2 é a constante da taxa de adsorção do pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$); q_{e2} é a capacidade de adsorção na condição de equilíbrio (mg g^{-1}), (Eq. 2).

Difusão Intrapartícula:

$$q_t = K_d t^{0,5} + C \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde K_d é o coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$); C é a constante relacionada com a resistência à difusão (mg g^{-1}), (Eq. 3).

Isotermas de adsorção

Para os testes de isoterma, foram pesados 0,025, 0,050, 0,100, 0,150 e 0,200 g do biossorvente submetidos à mesma condição descrita no estudo cinético. Os modelos ajustados seguiram de acordo com a literatura (Moussavi e Khosravi, 2010; Pereira et al., 2019; Anizelli et al., 2015).

Isoterma de Langmuir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_{\text{máx}}} + \frac{C_e}{q_{\text{máx}}} \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde C_e é a concentração do adsorbato em solução, no equilíbrio (mg L^{-1}); q_e é a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}); $q_{\text{máx}}$ é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}); b é a energia de adsorção ($\text{mg}^{-1} \text{L}$), (Eq. 4).

Isoterma de Freundlich:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde K_F é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n)} (\text{g}^{-1}) \text{L}^{1/n}$); $1/n$ é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície, (Eq. 5).

Adsorção em leito fixo

Para o estudo de adsorção em leito fixo foi utilizada uma coluna convencional com empacotamento de 2,3 cm do biossorvente em uma coluna de 19,5 cm e 1,4 cm de diâmetro, submetido a um escoamento vertical, descendente e contínuo da solução do corante Remazol Vermelho a $1,098 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em pH 2,00 até a saturação máxima do leito fixo. Alíquotas da solução RV foram lidas em espectrofotometria a 518 nm quando se aferiam 4 mL da solução de saída, com auxílio de uma proveta.

Desta forma, foi possível construir uma curva de adsorção de leito fixo para que se obtenha: o tempo útil (Eq. 6) que é o tempo em que se tem a capacidade utilizável do leito, compreendendo desde o tempo zero da operação até o ponto de ruptura do gráfico, o tempo total (Eq. 7) que é conhecido como o tempo de exaustão do bagaço de cana, cuja razão da concentração de saída pela concentração de entrada da coluna tende a ser um, a eficiência do leito na remoção do corante (Eq. 8) que é calculada como o valor percentual da remoção do contaminante após a solução ser retirada pela coluna, a zona de transferência de massa (ZTM) (Eq. 9) que é classificada como a parte onde ocorre maior adsorção do corante ao bagaço em um determinado tempo, expressada no comportamento típico de uma curva de ruptura e, por fim, a capacidade máxima de adsorção do leito (Eq. 10) que compreende a quantidade máxima do contaminante adsorvido em todo o processo de tratamento (Nascimento et al., 2014, Araujo et al., 2013; Geankopolis, 1993).

$$t_u = \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (\text{Eq. 6})$$

Onde t_u é o tempo útil (min), t_b é o tempo de ruptura, cuja concentração da solução de saída é próximo à 5% da concentração inicial (min); C é a concentração da solução de saída no tempo t_b (mol L^{-1}); C_0 é a concentração da solução de entrada (mol L^{-1}).

$$t_t = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt = A_1 + A_2 \quad (\text{Eq. 7})$$

Onde t_t é o tempo total (min), C é a concentração da solução de saída do tempo t (mol L^{-1}); A_1 de integração é a área representada pelo tempo 0 a t_b e A_2 é a área de integração representada pelo tempo t_b ao tempo final do experimento.

$$\emptyset_{\text{leito}}(\%) = \left(\frac{t_u}{t_t}\right) \cdot 100 \quad (\text{Eq. 8})$$

Onde $\emptyset_{\text{leito}}(\%)$ é o valor percentual de eficiência de remoção do soluto.

$$ZTM = H_t - H_u \quad (\text{Eq. 9})$$

Onde ZTM é a zona de transferência de massa (cm); H_t é a altura total do leito (cm); H_u é a altura útil do leito (cm) dado pela razão de t_u/t_t multiplicado por H_t .

$$q_u = \frac{C_o Q}{1000 m} \int_0^{t_s} \left(1 - \frac{C}{C_o}\right) dt \quad (\text{Eq. 10})$$

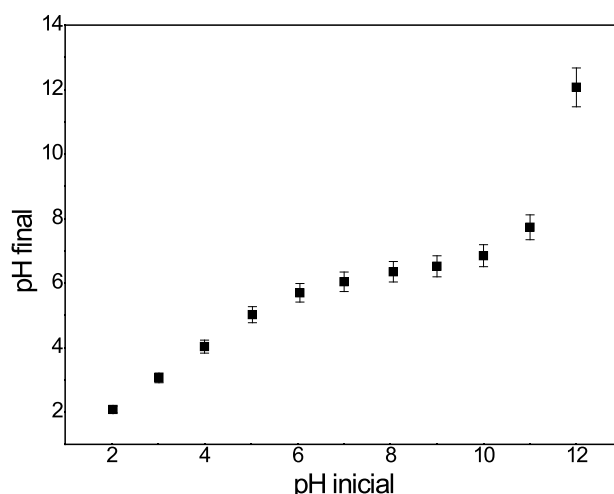
Onde q_u é a capacidade máxima de adsorção do leito (mg g^{-1}); Q é a vazão ($\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$); C_o é o valor da concentração de entrada (mg L^{-1}); m é a massa do adsorvente no leito (g); t_s é o tempo total do experimento (min).

Resultados e discussões

Determinação do ponto de carga zero (PCZ) do biossorvente.

Existem mecanismos de adsorção que são desconhecidos. Entretanto, sabe-se que a superfície do material adsorvente tem uma grande contribuição, seja pela captura de espécies aniônicas ou catiônicas em meio aquoso, via processo de adsorção física ou química (Shen *et al.*, 2004; Nascimento *et al.*, 2014). Essas superfícies apresentam vários sítios de ativos que são modificados quando é variado o pH, favorecendo ou não a remoção do contaminante (Nascimento *et al.*, 2014; Sekar, Sakthi e Rengaraj, 2004). Portanto, o comportamento ácido-básico da superfície do bagaço de cana-de-açúcar, determinado pela análise de PCZ, pode ser visualizado na Figura 2.

Figura 2 – Curva de PCZ do bagaço de cana-de-açúcar determinado pelo método dos onze pontos, variando o pH inicial de 2 a 12.



Onde, no eixo x, tempo tem-se os valores de pH inicial e no eixo y, os valores de pH final. Massa do biossorvente = 0,1000 g, agitação constante de 180 rpm por 24 horas em temperatura ambiente.

Fonte: Elaborado pelos autores, 2021.

O perfil estacionário no pH igual a 6,00 caracteriza a região tampão do biossorvente, indicando o seu PCZ. Soluções com valores de pH abaixo do PCZ promoverá a formação de cargas superficiais líquidas positivas no bagaço de cana, predominantemente pela presença do excesso de íons hidrônios. Enquanto valores acima, a superfície apresentará predominância de cargas negativas pelo excesso de íons hidroxilas (Mimura *et al.*, 2010). Nesse sentido, a adsorção do RV, corante aniônico, ocorre em regiões de pH abaixo do PCZ (Souza, Antunes e Conceição, 2013).

A variação da quantidade de corante adsorvido pela massa do biossorvente, expressa em mg g^{-1} (q_u) pelo pH pode ser observado na Figura 3. Nota-se que o valor de q_u diminuiu para o RV à medida que o pH aumentou. A quantidade máxima de corante RV adsorvido correspondeu ao pH 2,00 com $2,08 \text{ mg g}^{-1}$ de corante adsorvido por bagaço de cana. Estudos do efeito do pH no processo de adsorção em biossorvente encontrados na literatura para outro tipo de corante azo apresentaram o mesmo

comportamento gráfico, cujo valor de pH 2,00 também foi o de maior adsorção, corroborando com os dados apresentados (Rocha *et al.*, 2012; Longhinotti *et al.*, 1996).

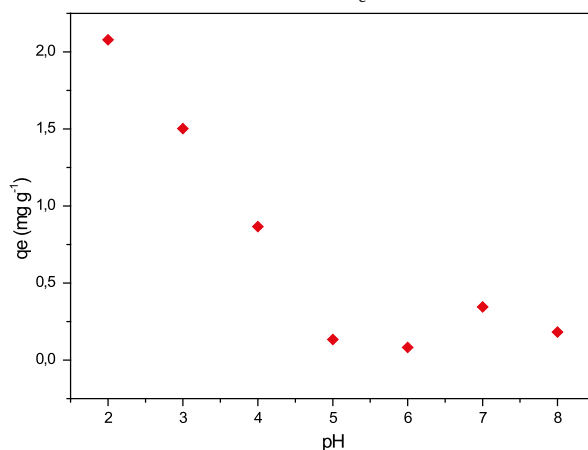
Espectroscopia de Infravermelho por Transformada em Fourier (FTIR)

A biomassa, como o bagaço da cana-de-açúcar, é basicamente matéria orgânica que contém como principais elementos o carbono, oxigênio e hidrogênio. Por meio da análise do espectro na região do infravermelho foi possível verificar como estes elementos estão ligados e quais os grupos funcionais estão presentes na estrutura da biomassa. A Figura 4 apresenta o espectro do bagaço de cana (BC), na qual se observa, principalmente, o estiramento da ligação O-H, em 3340 cm^{-1} característico de hidroxilas de fenóis, ácidos carboxílicos e álcoois atribuídas a celulose e lignina do bagaço. Também pode ser observado o estiramento da ligação C-H, em 2900 cm^{-1} , estiramento da ligação C=O, em 1728 cm^{-1} , característicos

de grupos carbonilados como ácido carboxílico e cetona da hemicelulose existentes na lignina, estiramento da ligação C=C, em 1602 cm^{-1} , devido a anéis aromáticos presentes no material. Outras bandas observadas são em

1244 cm^{-1} , característicos do estiramento C-C, em 1032 cm^{-1} , característicos do estiramento C-O e em 833 , devido a deformação angular do grupo CH_2 (Vieira et al., 2011; Lopes e Fascio, 2004).

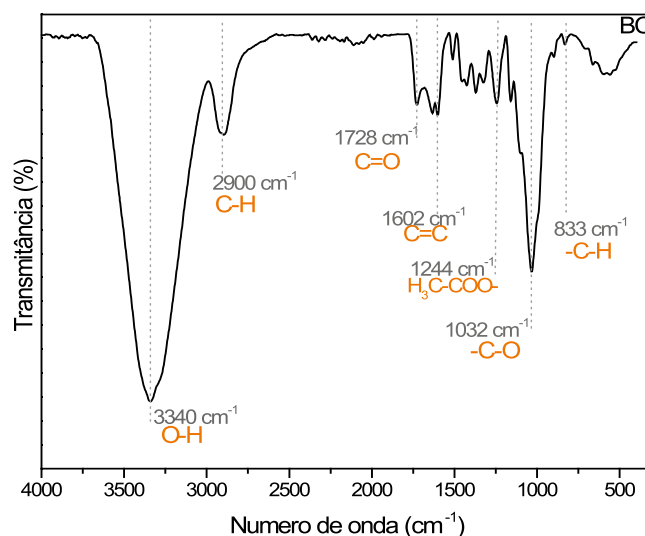
Figura 3 – Avaliação do efeito do pH na capacidade adsorviva (q_e) do bagaço de cana para a remoção do contaminante.



Onde, no eixo x, tempo tem-se os valores de pH e no eixo y, q_e (mg g⁻¹) a quantidade de corante adsorvido, em mg, por grama de material, no equilíbrio. Concentração inicial do corante Remazol Vermelho: $1,098 \times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$, massa do biossorvente = 0,1000 g e agitação constante de 180 rpm em temperatura ambiente.

Fonte: Elaborado pelos autores, 2021.

Figura 4 – Espectro de infravermelho por Transformada em Fourier do bagaço de cana-de-açúcar



Onde, no eixo x, tempo tem-se o número de onda da radiação, em cm^{-1} , e no eixo y, a porcentagem de transmitância.

Fonte: Elaborado pelos autores, 2021.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

De acordo com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) os poros podem ser classificados em macroporo ($> 500\text{ \AA}$), mesoporo ($200 - 500\text{ \AA}$) ou microporo ($< 200\text{ \AA}$). A partir da avaliação da micrografia do MEV (Figura 5), o bagaço de cana é classificado como misto, pois apresentou poros meso e macro com diâmetro de 336.000 a 777.200 \AA . Não foi possível afirmar se houve alterações significativas nos poros após o fenômeno de adsorção, tendo em vista que a superfície do material é bastante irregular e porosa (Nascimento et al. 2014; Rouquerol et al., 1994).

Planejamento fatorial

Pelo planejamento fatorial 2^2 foi possível verificar a influência dos parâmetros estudados (pH e massa do biossorvente) no processo de adsorção, avaliado a partir da resposta obtida por espectrofotometria, ou seja, da massa dos corantes adsorvidos em miligramas pela massa do resíduo de cana em gramas. A Figura 6 contém as superfícies de resposta e os gráficos de Pareto que trazem informações a respeito do modelo estatístico que representa cada um dos corantes.

Figura 5 – Micrografia da superfície do Bagaço de cana-de-açúcar (BC) gerada pela Microscopia Eletrônica de Varredura



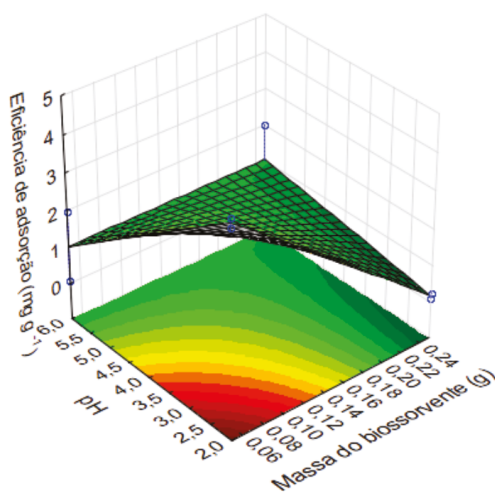
Resolução aumentada em 200 vezes.

Fonte: Elaborado pelos autores, 2021.

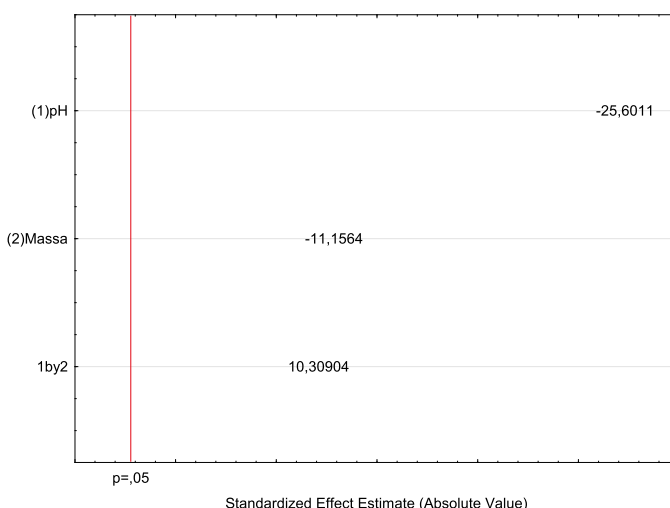
Para os dados avaliados, o Gráfico de Pareto (Figura 6b) indicaram que o pH e a massa do bioissorvente são variáveis significativas para o processo de adsorção. Pode-se observar também que há uma dependência entre as duas variáveis no modelo estudado. Já se observando a variável massa nas Figuras 6a e 6b, tendo-se $t = -97,0639$, esse valor negativo indica que há possibilidade de aumentar a adsorção, mesmo trabalhando-se com massas reduzidas, desde que o pH seja alcalino.

Analisando-se o gráfico de Pareto (Figura 6b), que representa o modelo criado para os dados obtidos da adsorção do RV, temos $t = -25,6011$ para a massa e $t = -11,1564$ para o pH, sendo ambos valores negativos, podemos concluir que as duas variáveis são inversamente proporcionais ao processo de adsorção para esse corante. Sendo assim, pode-se trabalhar com massa de bioissorvente reduzida, desde que o pH esteja em valores mais baixos, ou seja, na região ácida, parâmetros que são comprovados observando-se a superfície de resposta do RV.

Figura 6 – Superfície de resposta da eficiência de adsorção expressa em mg de corante por g do bioissorvente em função das variáveis pH e massa do bioissorvente (a); e Gráfico de Pareto (b)



(a)

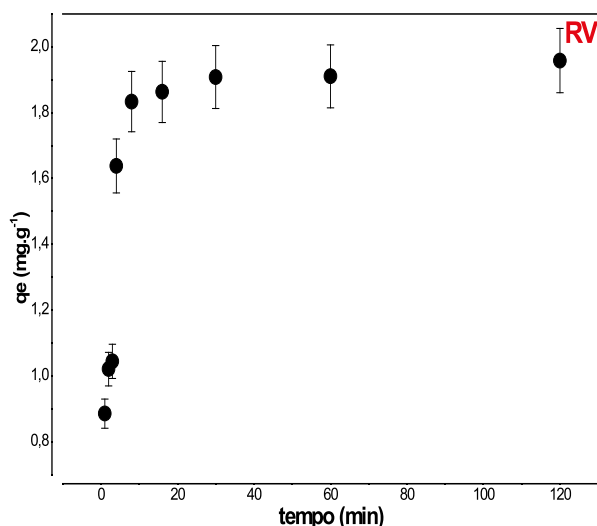


(b)

Fonte: Elaborado pelos autores, 2021.

Estudo cinético

O comportamento cinético de adsorção do corante RV no adsorvente pode ser visualizado Figura 7.

Figura 7 – Gráfico de q_e em função do tempo no estudo cinético de adsorção

Onde, no eixo x, tempo tem-se o tempo de adsorção em minutos e no eixo y, q_e (mg g⁻¹) a quantidade de corante adsorvido, em mg, por grama de material, no equilíbrio. Concentração inicial do corante Remazol Vermelho: $1,098 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, pH 2,00, massa do biossorvente = 0,2000 g e agitação constante de 180 rpm em temperatura ambiente. Fonte: Elaborado pelos autores, 2021.

A adsorção ocorreu rapidamente durante 30 minutos para o RV atingindo o equilíbrio no sistema com adsorção máxima de $0,830 \pm 0,006$ mg g⁻¹ (72,44%) para o corante estudado. A partir dos dados experimentais, os modelos cinéticos foram aplicados e validados comparan-

do-se os coeficientes de correlação (Ho e Mckay, 2000; Somorjai e Li, 2010). As equações das curvas lineares geradas para cada modelo, bem como seus respectivos coeficientes estão expressos na Tabela 2.

Tabela 2 – Coeficientes de regressões lineares dos modelos cinéticos de adsorção empregados para o tratamento do Remazol Vermelho sobre o biossorvente bagaço de cana-de-açúcar e os parâmetros do modelo com melhor ajuste

Modelo	Coeficiente de regressão (R ²)		
Pseudo-primeira ordem	0,5649		
Pseudo-segunda ordem	0,9997		
Difusão intrapartícula	0,4593		
	Parâmetros		
	k (mg ⁻¹ min ⁻¹)	$q_{e2(\text{calc})}$ (mg g ⁻¹)	$q_{e(\text{exp})}$ (mg g ⁻¹)
Remazol Vermelho	0,359	1,978	1,908

Fonte: Elaborado pelos autores, 2021.

Os estudos cinéticos apontaram que a equação de pseudo-segunda ordem (Tabela 2) apresentou os melhores valores ajustados a partir dos dados experimentais e, portanto, a adsorção ocorreu predominantemente por interações químicas. O mecanismo da velocidade de adsorção dos corantes dependeu das suas concentrações adsorvidas na superfície do bagaço e adsorvidas no equilíbrio (Moussavi e Khosravi, 2010; Somsesta, Srirachonchaikul e Aht-Ong, 2020). Além disso, os valores de q_e calculados ($q_{e2(\text{calc})}$) corroboram com os apresentados experimentalmente ($q_{e(\text{exp})}$), visto que estão numericamente próximos. Outro aspecto relevante é que apesar do material possuir poros meso e macro, não ocorreu a difusão intrapartícula para o remazol vermelho,

provavelmente pelo elevado tamanho da molécula do corante. Portanto, o estudo cinético indica que a etapa determinante na velocidade de adsorção não é a difusão intrapartícula.

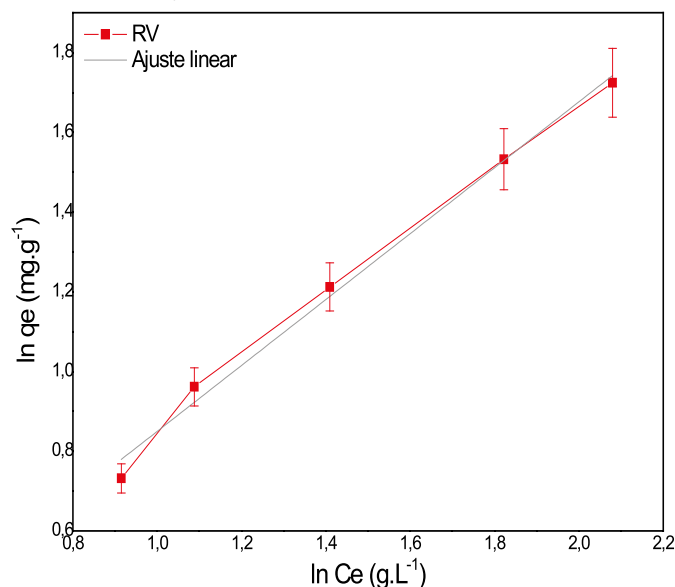
Isoterma de adsorção

O modelo que melhor se ajustou para representar o comportamento de adsorção dos corantes foi de Freundlich, com R² igual a 0,990, enquanto os coeficientes de correlação obtidos pelo modelo de Langmuir foi de 0,898 para o RV. A Figura 8 expressa o gráfico da linearização do modelo melhor ajustado ao corante sintético estudado.

A isoterma de Freundlich prediz que o processo de remoção não se restringe à formação da monocamada do biossorbente, bem como o sistema possui sítios ativos heterogêneos de energia, devido a uma diversidade de sítios de adsorção na superfície do material. Além disso, existe interação entre as moléculas dos corantes adsorvidos. O valor da constante de capacidade de adsorção K_f

foi de $1,024 \text{ mg g}^{-1}(\text{L.mg}^{-1})^{1/n}$ e como esse valor é maior que 1,00, o modelo indica que existe uma afinidade entre o corante e o bagaço de cana. Outro aspecto relevante é o valor de $1/n$ foi de 0,770 o que sugere, segundo o modelo de Freundlich, uma adsorção favorável, pois estão entre 0 e 1 (Seixas, Gimenes e Fernandes-Machado, 2016; Somorjai e Li, 2010).

Figura 8 – Gráfico de $\ln q_e$ em função de $\ln C_e$, representando a linearização da isoterma de Freundlich.



Onde, no eixo x, C_e é a concentração do adsorbato em solução, no equilíbrio (mg L^{-1}) e no eixo y, q_e a quantidade de corante adsorvido, em mg, por grama de material (mg g^{-1}), no equilíbrio. Concentração inicial do corante Remazol Vermelho: $1,098 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,00, massa do biossorbente = 0,2000 g e agitação constante de 180 rpm em temperatura ambiente.

Fonte: Elaborado pelos autores, 2021.

Avaliações de processos de adsorção encontrados na literatura para a remediação do RV utilizam zeólita de carvão (Magdalena, Fungaro e Cunico, 2011), cinzas da casca de arroz (Costa e Paranhos, 2019) e Mesocarpo do coco verde (Monteiro *et al.*, 2017) apresentando percentuais de remoção de 75 a 91 %, 91 % e 80 %, respectivamente do contaminante, enquanto resíduo de canola (Balarak *et al.*, 2015), casca do café (Oliveira *et al.*, 2008) e polpa de beterraba (Vučrović, Razmovski e Tekic, 2012) foram os biossorbente aplicados para o tratamento do Azul de Metileno com valores de remoção iguais a 97 %, 96 % e 92 %, respectivamente. Todos os modelos cinéticos ajustaram-se ao pseudo segunda ordem. Os valores de remoção do bagaço de cana *in natura* apresentado por esse trabalho estão próximos aos dados obtidos pela literatura, sendo um material de baixo custo útil para a descontaminação desses tipos de corantes.

Estudo em leito fixo

Recomenda-se que o ponto de quebra da curva de adsorção do leito fixo seja estabelecido quando a concentração do corante efluente à coluna é de 5%. Neste trabalho, observaram-se valores de 6,31% no tempo de quebra igual a 21,55 minutos para o corante estudado (Figura 9). Não foi possível perceber a completa saturação

do leito, visto que o percentual de C/C_0 foi de 71,38 e os tempos úteis e totais calculados para o RV foram 20,18 min e 49,66 min.

A região que compreende o tempo de quebra até o tempo de exaustão do leito é chamada de Zona de Transferência de Massa (ZTM), fase cujo processo de adsorção ocorre majoritariamente. Seu comprimento e forma indicam o desempenho da operação. Normalmente, quanto mais aberto é o formato da curva maior é a resistência da transferência de massa do corante ao bagaço, portanto, menor é a eficiência de remoção. Logo, a idealidade se aproxima à medida que a ZTM se parece mais com formato de um degrau (Nascimento *et al.*, 2014). Os valores de ZTM foi de 1,36 cm com comprimento do leito de 2,3 cm. Os percentuais de eficiência de 40,63% na remoção do corante pelo leito corroboram com os valores apresentados pela ZTM. Outro dado importante obtido no estudo de leito fixo é a capacidade máxima de adsorção do leito, expressa em mg g^{-1} , de 1,95 para o RV.

Conclusão

O bagaço de cana-de-açúcar utilizado *in natura* demonstrou ser um ótimo material adsorbente para tratamento de efluentes, provenientes de indústrias têxteis, que contêm

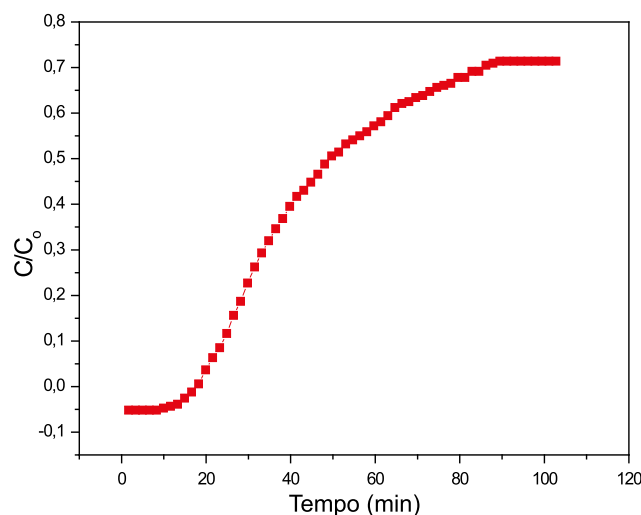
o corante sintético remazol vermelho, considerando o seu baixo custo de obtenção e bom rendimento de remoção por meio do processo de adsorção.

Foi possível observar, pelos tratamentos estatísticos, que ambas as variáveis estudadas no processo de adsorção, isto é, pH e massa do biossorbente, foram significativas para esse processo, entretanto, o pH apresentou maior influência, sendo 2,00 o melhor ajuste. Esse resultado corrobora com o estudo do efeito do pH, no qual foi observado que a adsorção decresce com o aumento da basicidade do meio.

O mecanismo de adsorção foi estudado através do estudo cinético, e foi observado que o percentual de descoloração

da solução foi de 72,44% com 30 minutos de operação, o que também viabiliza a utilização o material para descontaminação de efluentes de indústrias têxteis, devido ao baixo tempo para atingir o equilíbrio de adsorção. Outro aspecto relevante é que o modelo ajustado, de pseudo-segundo ordem, sugere que as interações entre o corante e o bagaço de cana-de-açúcar são fortes e de caráter químico, o que dificulta uma posterior desorção. O estudo das isotermas de adsorção indicou que o melhor ajuste ocorreu pelo modelo de Freundlich, que sugere que a interação da superfície do bagaço de cana-de-açúcar com o corante ocorre em multicamadas. Os estudos em leito fixo apresentaram remoção de 40,63% até a saturação do leito, com 1,95 mg g⁻¹ de capacidade máxima de adsorção.

Figura 9 – Estudo em leito fixo para a adsorção de uma solução de Remazol Vermelho com concentração de 1,098x10⁻⁵ mol L⁻¹, ajustado em pH 2,0 e empacotamento de 0,3935 g



Onde C/C_0 representam, a relação de concentração final e inicial, em mol L⁻¹, respectivamente. Diâmetro da coluna (cm): 1,4, comprimento do leito (cm): 2,3, comprimento da coluna (cm): 19,5, massa do adsorbente no leito (g): 0,3935, área total da coluna (cm²) 88,80, volume da coluna vazia (cm³): 30,00, densidade aparente (g cm⁻³): 0,08, vazão (cm³ min⁻¹): 2,41 mLmin⁻¹, volume da solução tratada (L): 0,224 e tempo de operação (min): 92,82.

Fonte: Elaborado pelos autores, 2021.

Referências bibliográficas

Anizelli, P. R.; Baú, J. P. T.; Gomes, F. P.; Costa, A. C. S.; Carneiro, C. E. A.; Zaia, C. T. B.; Zaia, D. A. M. 2015. A Prebiotic Chemistry Experiment on the Adsorption of Nucleic Acids Bases onto a Natural Zeolite. *Origins of Life and Evolution of Biosphere*, 45: 289–306. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11084-015-9401-1>.

Araujo, A. L. P.; Noqueira, I. L.; Silva, M. G. C.; Gimenes, M. L.; Barros, M. A. S. D. 2013. Adsorção de Ni²⁺ e Zn²⁺ em argila calcinada: estudo de equilíbrio em coluna de leito fixo. *Cerâmica*, 59: 382–388. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0366-69132013000300006>.

Balarak, D.; Jaafari, J.; Hassani, G.; Mahdavi, W.; Tyagi, I.; Agarwal, S.; Gupta, V. K. 2015. The use of low-cost adsorbent (Canola residues) for the adsorption of methylene blue from aqueous solution: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 7: 16–19. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2015.11.004>.

Barros Neto, B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E. 2010. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Bookman, Porto Alegre, RS, Brasil.

Battistelle, R. A. G.; Marcilio, C.; Lahr, F. A. C. 2009. Emprego do bagaço da cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) e das folhas caulinares do bambu da espécie *Dendrocalamus giganteus* na produção de chapas de partículas. *Minerva*, 5: 297–305. Disponível em: [http://www.fipai.org.br/Minerva 05\(03\) 09.pdf](http://www.fipai.org.br/Minerva%2005(03)%2009.pdf).

Catano, M.; Malpassa, G. R. P.; Motheo, A. J. 2006. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. *Química Nova*, 29: 983–989. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000500018>.

- Cerqueira, D. A.; Guimes, R. V.; Carvalho, R. A.; Valente, A. J. M. 2010. Caracterização de acetato de celulose obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar por ^1H -RMN. *Polímeros*, 20: 85–91. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0104-14282010005000017>.
- Costa J. A. S.; Paranhos, C. M. 2019. Evaluation of rice husk ash in adsorption of Remazol Red dye from aqueous media. *SN Applied Sciences*, 1: 1–8. DOI: <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0436-1>.
- Geankopolis, C. J. 1993. *Transport Processes and Separation Process Principles*, 3^a ed, Prentice-Hall international, New Jersey, USA.
- Guaratini, C. C. I.; Zanoni, M. V. B. 2000. Corantes têxteis. *Química Nova*, 23: 71–78. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-4042200000100013>.
- Gupta, V. K.; Ali, I. 2000. Utilisation of bagasse fly ash (a sugar industry waste) for the removal of copper and zinc from wastewater, Separation and Purification Technology, 18: 131–140. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(99\)00058-1](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(99)00058-1).
- Hao, X.; Quack, L.; Korah, J.; Spieker, W. A.; Regalbutto, J. R. 2004. The control of platinum impregnation by PZC alteration of oxides and carbon. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 219: 97–107. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.04.026>.
- Ho, S. Y.; McKay, G. 2000. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research*, 34: 735–742. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00232-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00232-8).
- Kunz, A.; Peralta-Zamora, P.; S. G. Moraes, S. G.; N. Dúran, N. 2002. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, 25: 78–82. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000100014>.
- Longhinotti, E.; Furlan, L.; Laanjeira, M. C. M.; Fávere, V. T. 1996. Adsorção de azul de metileno e croconato amarelo pelo biopolímero quitina. *Química Nova*, 19: 221–224. Disponível em http://static.sites.s bq.org.br/quimicanova.s bq.org.br/pdf/Vol19No3_221_v19_n3_01.pdf.
- Lopes, W. A.; Fascio, M. 2004. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. *Química Nova*, 27: 670–673. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000400025>.
- Magdalena, C. P.; Fungaro, D. A.; Cunico, P. 2011. Adsorção de azo corante reativo utilizando material zeolítico: tempo de contato, pH, temperatura e efeito de sais. *Periódico Tchê Química*, 9: 48–59. Disponível em: <https://www.ipen.br/biblioteca/2012/17858>.
- Mimura, A. M. S.; Vieira, T. V. A.; Martelli, P. B.; Gorgulho, H. F. 2010. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . *Química Nova*, 33: 1279–1284. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000600012>.
- Montagner, C. C.; Vidal, C.; Acayaba, R. D. 2017. Contaminantes Emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. *Química Nova*, 40: 1094–1010. DOI: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170091>.
- Monteiro, M. S.; Farias, R. F.; Chaves, J. A. P.; Santana, S. A.; Silva, H. A. S.; Bezerra, C. W. B. 2017. Wood (*Bagassa guianensis Aubl*) and green coconut mesocarp (*cocos nucifera*) residues as textile dye removers (Remazol Red and Remazol Brilliant Violet). *Journal of Environmental management*, 204: 23–30. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.08.033>.
- Moussavi, G.; Khosravi, R. 2010. Removal of cyanide from wastewater by adsorption onto pistachio hull wastes: Parametric experiments, kinetics and equilibrium analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 183: 724–730. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.07.086>.
- Nascimento, R. F.; Lima, A. C. A.; Vidal, C. B.; Melo, D. Q.; Raulino, G. S. C. 2014. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. *Imprensa Universitária, Fortaleza, CE, Brasil*.
- Oliveira, L. S.; Franca, A. S.; Alves, T. M.; Rocha, S. D. F. 2008. Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters. *Journal of Hazardous Materials*, 155: 507–512. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.093>.
- Pereira, R. C.; Anizelli, P. R.; Di Mauro E.; Valezi, D. F.; Costa, A. C. S.; Zaia, C. T. B.; Zaia, D. A. M. 2019. The effect of pH and ionic strength on the adsorption of glyphosate onto ferrihydrite. *Geochemical Transactions*, 20: 1–14. DOI: <https://doi.org/10.1186/s12932-019-0063-1>.
- Rao, M.; Parwate, A. V.; Bhole, A. G. 2002. Removal of Cr^{6+} and Ni^{2+} from aqueous solution using bagasse and fly ash. *Waste Management*, 22: 821–830. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(02\)00011-9](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(02)00011-9).
- Rauf, M. A.; Marzouki, N.; Körbahti, B. K. 2008. Photolytic decolorization of Rose Bengal by $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ and data optimization using response surface method. *Journal of Hazardous Materials*, 159: 602–609. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.098>.
- Rocha, O. R.; Do Nascimento, G. E.; Campos, N. F.; Silva, V. L.; Duarte, M. M. B. 2012. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. *Química Nova*, 35: 1369–1374. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422012000700016>.
- Rouquerol, J.; Avnir, D.; Fairbridge, C. W.; Everett, D. H.; Haynes, J. M.; Pernicone, N.; Ramsay, J. D. E.; Sing, K. S. W.; Unger, K. K. 1994. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 66: 1739–1758. DOI: <http://dx.doi.org/10.1351/pac199466081739>.
- Seixas, F. L.; Gimenes, M. L.; Fernandes-Machado, N. R. C. 2016. Tratamento da vinhaça por adsorção em carvão de bagaço de cana-de-açúcar. *Química Nova*, 39: 172–179. DOI: <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20160013>.
- Sekar, M.; Sakthi, V.; Rengaraj, S. 2004. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell. *Journal of Colloid and Interface Science*, 279: 307–313. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.06.042>.
- Shen, Z.; Chen, J. F.; Zou, H. K.; Yun, J. 2004. Dispersion of nanosized aqueous suspensions of barium titanate with ammonium polyacrylate. *Journal of Colloid and Interface Science*, 275: 158–164. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.12.025>.
- Somorjai, G. A.; Li, Y. 2010. *Introduction to surface chemistry and catalysis*, 2^a ed, John Wiley & Sons, New York, NY, USA.
- Somsesta, N.; Sricharoenchaikul, V.; Aht-Ong, D. 2020. Adsorption removal of methylene blue onto activated carbon/cellulose biocomposite films: Equilibrium and kinetic studies. *Materials and Chemistry and Physics*, 240: 1–14. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122221>.
- Souza, K. C.; Antunes, M. L. P.; Conceição, F. T. 2013. Adsorção de corante reativo azul 19 em solução aquosa por lama vermelha tratada quimicamente com peróxido de hidrogênio. *Química Nova*: 651–656. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000500007>.
- Vieira, A. P.; Santana, S. A. A.; Bezerra, C. W. B.; Silva, H. A. S.; Chaves, J. A. P.; De Melo, J. C. P.; Da Silva Filho, E. C.; Airolodi, C. 2011. Epicarp and mesocarpo of Babassu (*Orbignya speciosa*): Characterization and application in copper phthalocyanine dye removal. *Journal of Brazilian Chemical Society*, 22: 21–29. DOI: <https://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532011000100003>.
- Vučrović, V. M.; Razmovski, R. N.; Tekić, M. N. 2012. Methylene blue (cationic dye) adsorption onto sugar beet pulp: Equilibrium isotherm and kinetic studies. *Journal of Taiwan Institute Chemical Engineers*, 43: 108–111. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2011.06.008>.