

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO DA REMOÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G  
UTILIZANDO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COMO  
ADSORVENTE**

Autor: Fabiano Bisinella Scheufele

MARINGÁ – PR - BRASIL

Novembro de 2014

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO DA REMOÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G  
UTILIZANDO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COMO  
ADSORVENTE**

Autor: Fabiano Bisinella Scheufele

Orientador: Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira

Co-orientadora: Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Rosangela Bergamasco

Co-orientador: Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes

Tese de Doutorado submetida à Universidade Estadual de Maringá, como parte integrante dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química, Área de Desenvolvimento de Processos.

MARINGÁ – PR - BRASIL

Novembro de 2014

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

S328e Scheufele, Fabiano Bisinella  
Estudo da remoção do corante reativo azul 5G  
utilizando bagaço de cana-de-açúcar como  
adsorvente / Fabiano Bisinella Scheufele. --  
Maringá, 2014.  
203 f; Il. Color. tabs.

Orientador: Prof. Dr. Nehemias Curvelo  
Pereira.

Co-orientador: Prof. Dr. Aparecido Nivaldo  
Módenes.

Co-orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Rosangela  
Bergamasco

Tese (doutorado em Engenharia Química) -  
Universidade Estadual de Maringá, Centro de  
Tecnologia. Departamento de Engenharia Química.

1. Adsorção - corante textil. 2. Secagem -  
Bagaço de cana-de-açúcar. 3. Parâmetros  
termodinamicos. I. Pereira, Nehemias Curvelo,  
orient. II. Módenes, Aparecido Nivaldo, orient.  
III. Bergamasco, Rosangela, co-orient. IV.  
Universidade Estadual de Maringá. Pós-graduação  
em Engenharia Química. Departamento de  
Engenharia Química. VI. Título.

21.ed. 541.33

Cicilia Conceição de Maria  
CRB9- 1066

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

Esta é a versão final da Tese de Doutorado apresentada por Fabiano Bisinella Scheufele perante a Comissão Julgadora do Curso de Doutorado em Engenharia Química em 14 de novembro de 2014.

**COMISSÃO JULGADORA**

  
Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira  
Orientador / Presidente

  
Profª Drª Rosângela Bergamasco  
Coorientadora

  
Profª Drª Meuris Gurgel Carlos da Silva  
Membro

  
Prof. Dr. Carlos Eduardo Borba  
Membro

  
Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo  
Membro

  
Prof. Dr. Marcelo Fernandes Vieira  
Membro

## DEDICATÓRIA

*À minha família,  
meus pais Rudi Scheufele e Ester Bisinella Scheufele  
pelo amor, princípios, educação, incentivo e apoio incondicional durante toda jornada.*

*À minha namorada Caroline Ribeiro  
pelo amor, carinho, paciência, suporte, compreensão  
e companheirismo, fundamentais para meu desenvolvimento pessoal e profissional.*

## AGRADECIMENTOS

*Ao Professor Dr. Nehemias Curvelo Pereira pela oportunidade, amizade, orientação, ensinamentos transmitidos e dedicação para a realização deste trabalho.*

*Ao Professor Dr. Aparecido Nivaldo Módenes pela oportunidade, amizade, conhecimentos proporcionados, orientação e confiança na elaboração deste.*

*À Professora Dra. Rosângela Bergamasco, pela oportunidade, auxílio, orientação e incentivo.*

*Ao Professor Carlos Eduardo Borba pela amizade, incentivo, ensinamentos e conhecimento compartilhado.*

*Ao Professor Plínio R. F. Campos pelo incentivo e amizade.*

*Aos amigos e colegas de pesquisa Gustavo H. F. dos Santos, Pedro Y. Suzaki, Jamal A. Awadallak, Guilherme Bazarin, Lucas Zeni, Paulo S. Theodoro, Ana Paula de Oliveira, Araceli Scalcon, Priscila Ferri Coldebella, Letícia Shimabuku, Carole Silveira, Flávia Arakawa, Diego R. Manenti, Rodrigo Zunta Raia, Priscila Marin, Silvia Priscila Dias Leandro D. Paris e Vilmar Steffen pela amizade, apoio pessoal e conhecimentos transmitidos.*

*Aos colegas de laboratório Maráisa Menezes, Gredson Keiff, Douglas Aguiar, Andreia C. Oro, Sandro M. de Oliveira, Janaína Medeiros pela amizade e auxílio.*

*Aos alunos Alexandre Diório e Mariana Fazolo pela colaboração e amizade.*

*Aos amigos Moisés C. Muniz, Olga Maria Ritter, Cleusa Zimmer Neneve, Dirce Hagemann, Fioravante J. A. Neto Rosa, pelo suporte e prestatividade.*

*Ao meu amigo Dilmer Cordeiro e a Usina Santa Terezinha - USAÇÚCAR de Tapejara – PR, pelo fornecimento do bagaço de cana.*

*Ao Prof. Gilson Croscato pelo fornecimento do corante e sugestões.*

*À Universidade Estadual do Oeste do Paraná pela disponibilização de espaço e condições para o desenvolvimento do trabalho.*

*Ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.*

*Aos colegas discentes do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.*

*Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.*

*À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro.*

*À todos contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.*

# **ESTUDO DA REMOÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G UTILIZANDO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COMO ADSORVENTE**

**AUTOR: FABIANO BISINELLA SCHEUFELE**

**ORIENTADORES: PROF. Dr. NEHEMIAS CURVELO PEREIRA**

**PROF<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. ROSÂNGELA BERGAMASCO**

**PROF. Dr. APARECIDO NIVALDO MÓDENES**

Tese de Doutorado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo 5790, Bloco E-46 - 09, CEP 87020-900 - Maringá – PR, Brasil.

## **RESUMO**

O bagaço de cana-de-açúcar é um resíduo agroindustrial de elevada importância, devido à sua abundância e disponibilidade. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade de remoção do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana utilizando como material adsorvente. Inicialmente, o bagaço proveniente do setor sucroalcooleiro foi submetido à secagem, avaliando-se a cinética e o equilíbrio de sorção de umidade, na qual investigou-se as melhores condições de temperatura de secagem para utilização como material adsorvente. Posteriormente, foi caracterizado em termos de granulometria, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise de área específica por fisissorção do N<sub>2</sub>, análise centesimal, caracterização elementar (análise SR-TXRF), ponto de carga zero e espectroscopia no infravermelho (FT-IR). Os testes preliminares de adsorção foram realizados em sistema fechado e batelada, avaliando-se o efeito de parâmetros operacionais: granulometria do adsorvente, temperatura de secagem do adsorvente, pH inicial e velocidade de agitação. Nas melhores condições foram obtidos os dados de cinética e equilíbrio de adsorção, descritos por modelos matemáticos disponíveis na literatura. Finalmente, aplicou-se a adsorção em leito fixo, obtendo-se as curvas de ruptura em diferentes concentrações de alimentação. Além disso, estudou-se a dessorção do corante em sistema batelada e em leito fixo. Com relação à secagem do bagaço, observou-se que altas temperatura de secagem conduziram à tempos de secagem curtos e menores umidades de equilíbrio. O bagaço de cana apresentou período de taxa decrescente de secagem, no qual a difusão no interior do sólido limita o processo. As isotermas de sorção de umidade e o calor isostérico de sorção indicaram que o bagaço possui alta afinidade com a água, sendo altamente higroscópico, verificando-se, desta forma, a necessidade da secagem para a aplicação como adsorvente. Na caracterização do adsorvente verificou-se pela análise centesimal a predominância de fibras, características da estrutura lignocelulósica do bagaço.

Verificou-se pela MEV e análise de área específica que o bagaço é um material pouco poroso, apresentando baixos valores de área específica ( $7,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e volume de poros ( $9,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ), em sua maioria mesoporos. Na espectrofotometria no infravermelho do bagaço antes e após a adsorção visualizou-se uma modificação das bandas características de hidroxilas e carboxilas, indicando que a adsorção ocorre por meio destes grupamentos. Nos testes preliminares as melhores condições obtidas foram: a mistura granulométrica, pH inicial 2, velocidade de agitação de 150 rpm e temperatura de secagem de 30-80 °C. Nenhum tratamento químico aumentou a capacidade de adsorção do bagaço, portanto, utilizou-se o bagaço sem tratamentos, com exceção da secagem do material. O estudo cinético de adsorção mostrou que o tempo de equilíbrio é atingido em 48 h, sendo que o modelo de Elovich melhor se ajustou aos dados experimentais. A interpretação do modelo de difusão intrapartícula indicou etapas de difusão externa e intrapartícula, e ainda, que a adsorção ocorre em múltiplas camadas, em altas concentrações. No estudo do equilíbrio de adsorção verificou-se que as isotermas são do tipo II, características de adsorção em multicamada. Observou-se que a temperatura exerce influência sobre a capacidade de adsorção, favorecendo, principalmente, a formação das multicamadas. As isotermas de BET e Langmuir-BET melhor se ajustaram aos dados de equilíbrio em todas temperaturas avaliadas. O equilíbrio de adsorção, no entanto, não sofreu influência da temperatura de secagem do bagaço, na faixa entre 30 a 80 °C. No estudo dos parâmetros termodinâmicos do processo verificou-se a existência de etapas distintas na adsorção do corante. Primeiramente, a formação da monocamada, a qual é exotérmica e de natureza química. Na sequência, formam-se as multicamadas, sendo esta endotérmica e de natureza física. Ambos processos mostraram-se espontâneos e favoráveis. O eluente mais adequado na dessorção do corante foi o NaOH ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), no entanto, não foi possível dessorvê-lo totalmente, devido à parte do corante adsorvida quimicamente. Em sistema leito fixo, as curvas de ruptura apresentaram inclinações elevadas e zonas de transferência de massa favoráveis. E ainda, maiores capacidades adsorptivas que no sistema batelada ( $q_{eq} = 11,963 \text{ mg g}^{-1}$ ). Além disso, em leito fixo, teores elevados de dessorção ( $P_d = 75,57 \%$ ) foram obtidos e verificou-se a possibilidade de reutilização do bagaço em processos cíclicos de adsorção-dessorção. Estes resultados indicam a viabilidade do aumento de escala e a possibilidade de operação em sistema contínuo desse adsorvente. De uma maneira geral, baseado nos resultados obtidos em sistema batelada e leito fixo, o bagaço de cana apresentou teores de remoção do corante Azul 5G elevados em relação à outros adsorventes observados na literatura. Desta forma, considerando-se que o bagaço de cana é um resíduo de origem renovável subaproveitado que possui alta disponibilidade e abundância. Caracterizando-se como um material alternativo com potencial de aplicação como adsorvente na remoção de efluentes têxteis contendo o corante reativo Azul 5G.

**Palavras-chave:** adsorção, corantes reativos, bagaço de cana-de-açúcar, parâmetros termodinâmicos, biossorção

# **ESTUDO DA REMOÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G UTILIZANDO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COMO ADSORVENTE**

**AUTHOR: FABIANO BISINELLA SCHEUFELE**

**SUPERVISORS: PROF. D.Sc. NEHEMIAS CURVELO PEREIRA**

**PROF. D.Sc. ROSÂNGELA BERGAMASCO**

**PROF. D.Sc. APARECIDO NIVALDO MÓDENES**

D.Sc. Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 - 09; CEP: 87020-900 - Maringá - PR, Brazil, presented on November 14, 2014, 223 p.

## **ABSTRACT**

Sugarcane bagasse is a significant agroindustrial residue due to its abundance and availability. In this sense, the aim of this work was to evaluate the removal of the reactive Blue 5G dye using sugarcane bagasse as sorbent material. The bagasse coming from the sugarcane sector was initially submitted to a drying process, where it was evaluated the kinetics, moisture sorption equilibrium and the temperature conditions to prepare as a adsorbent material. The bagasse was later characterized regarding to granulometry, scanning electron microscopy (SEM), surface area analysis by nitrogen adsorption, centesimal analysis, elemental characterization (SR-TXRF), charge point zero and infrared spectroscopy (FT-IR). The preliminary adsorptions tests was performed at closed and batch system to evaluate operational parameters: granulometry and drying temperature of the adsorbent, initial pH and stirring speed. Kinetic and equilibrium data were obtained at the best preliminary attained conditions, and described by mathematical models. Finally, fixed bed adsorption process was studied by the breakthrough curves at different feed concentration. Regarding to the drying process, high temperatures led to shorter drying times and equilibrium moisture contents. The sugarcane showed falling rate drying period, in which the solid diffusion limit the global process. Moisture sorption isotherms and isosteric heat of sorption indicated an elevated water affinity, characterizing the bagasse as a hygroscopic material. The results states the drying necessity for the adsorbent application. By centesimal analysis at adsorbent characterization it was noticed the preponderance of fibers, related to the lignocellulosic structure from the bagasse. It was found by SEM and surface area analysis that bagasse presents low porosity due to the values of specific surface area ( $7.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e volume de pores ( $0.0098 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ), the average diameter of pores was typical of mesoporous. At infrared spectroscopy of the bagasse before and after the adsorption process a change at carboxyl and hydroxyl group bands was

observed, inferring that the sorption process occurred at these groups. At preliminary tests the best conditions observed was: granulometric mixture, initial pH 2, stirring speed 150 rpm and drying temperature 30 °C. The bagasse was employed with no chemical treatments because of acid, alkali and Fenton treatments did not enhance the sorption capacity of the adsorbent. Kinetic adsorption experiments exhibited 48 h equilibrium times, wherein the Elovich model presented the best fit to experimental data. Intraparticle diffusion model interpretation has demonstrated that the sorption process occurs by external and intraparticle diffusion steps and monolayer adsorption, additionally, multilayer sorption at high values of dye concentration in solution. At equilibrium adsorption evaluation it was verified isotherms type II related to multilayer sorption. The temperature influenced the dye removal leading to an multilayer process more evidenced. BET and Langmuir-BET modification isotherms showed the best fit at equilibrium data at studied temperature. However, the drying temperature at the range of 30 to 80 °C did not influence adsorption equilibrium. The process thermodynamic parameters indicated distinct steps at dye adsorption. Initially, and exothermic and chemical nature monolayer formation, followed by the multilayer formation, which is endothermic and physical. Both steps were spontaneous and favorable. The more efficient desorption eluent was the NaOH (0.1 mol L<sup>-1</sup>), nevertheless the desorption was not complete due to the chemical adsorbed dye portion. At fixed bed process a similar behavior to batch system was observed with multiple layers formation. The breakthrough curves showed elevated inclination, favorable mass transfer zones and higher adsorption capacities than in batch system. Moreover, at fixed bed were attained higher desorption yields showing the possibility of the bagasse reuse at cyclic adsorption-desorption process. The results indicate the viability of this adsorbent material, the possibility of continuous operation and scale up of the process. Based on the results at batch and fixed bed system, the bagasse without treatment has shown high levels of reactive Blue 5G removal. In this way, considering that the sugarcane bagasse is an underused abundant residue originating from a renewable source. It characterizes as an alternative potential material for the treatment of textile effluents containing the reactive Blue 5G dye.

**Keywords:** adsorption, reactive dyes, sugarcane bagasse, thermodynamic parameters, biosorption

## Sumário

RESUMO .....	vii
ABSTRACT .....	ix
LISTA DE FIGURAS .....	xv
LISTA DE TABELAS .....	xx
NOMENCLATURA.....	xxii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
2.1. Indústria Têxtil.....	4
2.2. Corantes .....	4
2.2.1. Classificação de Corantes.....	6
2.3. Corantes Reativos .....	8
2.3.1. Corante Azul Reativo 5G .....	9
2.4. Processos de remoção de corantes .....	11
2.5. Adsorventes .....	12
2.5.1. Bagaço de cana-de-açúcar .....	14
2.5.2. Tratamento do adsorvente .....	20
2.5.3. Caracterização do adsorvente .....	21
2.6. Secagem do adsorvente.....	23
2.6.1. Cinética de Secagem.....	24
2.6.2. Modelagem matemática da secagem .....	27
2.6.3. Curvas generalizadas de secagem.....	29
2.6.4. Determinação do coeficiente de difusividade e energia de ativação .....	31
2.6.5. Isotermas de sorção de umidade.....	32
2.6.6. Calor isostérico de sorção.....	35
2.7. Adsorção .....	36
2.7.1. Cinética de adsorção .....	37

2.7.2.	Modelos Cinéticos .....	38
2.7.3.	Isotermas de adsorção.....	41
2.7.4.	Adsorção em leito fixo .....	46
2.7.5.	Parâmetros que influenciam na adsorção de corantes .....	51
2.7.6.	Termodinâmica de adsorção.....	53
2.8.	Resumo da revisão bibliográfica.....	65
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	67
3.1.	Corante.....	67
3.2.	Adsorvente .....	67
3.3.	Caracterização do adsorvente .....	67
3.3.1.	Determinação de umidade .....	68
3.3.2.	Análise granulométrica.....	68
3.3.3.	Morfologia de superfície .....	71
3.3.4.	Análise de área específica do adsorvente .....	72
3.3.5.	Análise centesimal.....	72
3.3.6.	Caracterização elementar.....	72
3.3.7.	Ponto de carga zero do adsorvente ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ).....	73
3.3.8.	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) 73	
3.4.	Secagem do bagaço de cana-de-açúcar.....	74
3.4.1.	Determinação das curvas de secagem .....	75
3.4.2.	Modelagem dos dados cinéticos de secagem .....	75
3.4.3.	Determinação das isotermas de equilíbrio.....	76
3.5.	Calor isostérico de sorção .....	78
3.6.	Testes preliminares de adsorção .....	79
3.7.	Tratamentos químicos no adsorvente .....	80
3.7.1.	Tratamento ácido .....	80
3.7.2.	Tratamento básico.....	81

3.7.3.	Tratamento oxidativo (reagente Fenton) .....	81
3.8.	Cinética de adsorção .....	82
3.9.	Adsorção de metal pesado ( $Zn^{2+}$ ) .....	82
3.10.	Isotermas de adsorção .....	83
3.11.	Adsorção em leito fixo .....	84
3.12.	Experimentos de dessorção .....	85
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	87
4.1.	Secagem do bagaço de cana-de-açúcar .....	87
4.1.1.	Umidade inicial .....	87
4.1.2.	Curvas de secagem .....	87
4.1.3.	Curvas de taxa de secagem .....	88
4.1.4.	Modelagem cinética de secagem .....	89
4.1.5.	Curvas generalizadas de secagem .....	92
4.1.6.	Determinação da difusividade efetiva e energia de ativação .....	93
4.1.7.	Isotermas de secagem .....	95
4.1.8.	Calor isostérico líquido de sorção .....	100
4.1.9.	Considerações finais da secagem do bagaço de cana .....	102
4.2.	Caracterização do adsorvente .....	104
4.2.1.	Caracterização granulométrica .....	104
4.2.2.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	106
4.2.3.	Análise de área específica (Fisissorção $N_2$ ) .....	107
4.2.4.	Análise centesimal .....	110
4.2.5.	Caracterização elementar .....	110
4.2.6.	Ponto de carga zero do adsorvente ( $pH_{pcz}$ ) .....	111
4.2.7.	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)	
	113	
4.3.	Adsorção em sistema fechado e batelada .....	119

4.3.1.	Determinação da concentração do corante reativo Azul 5G .....	119
4.3.2.	Testes preliminares de adsorção .....	122
4.3.3.	Cinética de adsorção .....	135
4.3.4.	Equilíbrio de adsorção .....	152
4.3.5.	Parâmetros termodinâmicos .....	160
4.3.6.	Dessorção em sistema batelada .....	164
4.4.	Adsorção em leito fixo.....	172
4.4.1.	Dessorção em leito fixo .....	175
5.	CONCLUSÕES .....	179
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	183
7.	ANEXOS.....	201

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1.</b> Estrutura química característica de um grupo cromóforo de um azocorante.	5
<b>Figura 2.2.</b> Estrutura característica de corantes reativos (GR – grupo eletrofílico; Q – grupo ligante; X – grupo nucleofílico de saída; W – grupo solúvel em água e C – grupo cromóforo). Fonte: Adaptado de ZOLLINGER (1991).	8
<b>Figura 2.3.</b> Grupos funcionais presentes no corante reativo Azul 5G: (a) cromóforo azo, (b) sulfonato, (c) reativo vinilsulfona e (d) reativo monoclorotriazina.	10
<b>Figura 2.4.</b> Estrutura química do corante reativo Azul 5 (C.I. Reactive Blue 5).	10
<b>Figura 2.5.</b> Formação da molécula da celobiose, através da ligação glicosídica entre duas unidades de $\beta$ -D-glicose. Fonte: Adaptado de SOLOMONS & FRYHLE (1998).	16
<b>Figura 2.6.</b> Representação da estrutura linear da celulose, formada pelas unidades de celobiose. Fonte: Adaptado de SOLOMONS & FRYHLE (1998).	16
<b>Figura 2.7.</b> Representação dos monossacarídeos constituintes das hemiceluloses: (1) D-glucose; (2) D-galactose; (3) L-arabinose; (4) D-xilose; (5) D-manose; (6) 4-O-metil-D-glucurônico; (7) L-ramnose. Fonte: MARTINS (2005).	17
<b>Figura 2.8.</b> Estrutura dos álcoois precursores da lignina: (a) Álcool p-cumarílico, (b) Álcool coniferílico e (c) Álcool sinapílico.	18
<b>Figura 2.9.</b> Representação da estrutura da lignina.	18
<b>Figura 2.10.</b> Representação do complexo lignina-carboidrato.	19
<b>Figura 2.11.</b> Curva de secagem típica em condições constantes de secagem, teor de umidade em função do tempo. Fonte: Adaptado de GEANKOPLIS (1993).	25
<b>Figura 2.12.</b> Curva de taxa de secagem em função do teor de umidade sob condições constantes de secagem. Fonte: Adaptado de GEANKOPLIS (1993).	25
<b>Figura 2.13.</b> Isoterma de sorção típica.	34
<b>Figura 2.14.</b> Processos envolvidos na adsorção em adsorventes porosos.	38
<b>Figura 2.15.</b> Classificação dos tipos de isotermas.	42
<b>Figura 2.16.</b> Perfil de concentração na coluna de adsorção em leito fixo.	48
<b>Figura 2.17.</b> Curva de ruptura de um processo de adsorção em leito fixo.	50
<b>Figura 3.1.</b> Frascos para determinação das isotermas de equilíbrio pelo método estático.	77

<b>Figura 3.2.</b> Módulo experimental de adsorção em coluna de leito fixo: (1) Tanque de alimentação, (2) Bomba peristáltica, (3) Coluna de adsorção, (4) Frasco de coleta de amostra. Fonte: Adaptado de PIETROBELLI (2012).....	84
<b>Figura 4.1.</b> Curvas de secagem do bagaço de cana-de-açúcar para as temperaturas de 30 a 80 °C.....	88
<b>Figura 4.2.</b> Curvas de taxa de secagem do bagaço de cana-de-açúcar para as temperaturas de 30 a 80 °C.....	89
<b>Figura 4.3.</b> Ajuste do modelo cinético de Lewis aos dados experimentais de secagem do bagaço de cana-de-açúcar.....	91
<b>Figura 4.4.</b> (a) Curva de secagem generalizada e (b) curva de taxa de secagem normalizada do bagaço de cana-de-açúcar. ....	93
<b>Figura 4.5.</b> Dependência entre a difusividade efetiva e a temperatura segundo a expressão de Arrhenius.....	94
<b>Figura 4.6.</b> Dados de equilíbrio de sorção de água no bagaço de cana-de-açúcar. ....	95
<b>Figura 4.7.</b> Ajuste das isotermas de equilíbrio de sorção de água no bagaço de cana-de-açúcar nas temperaturas de (a) 35 °C, (a) 50 °C e (a) 65 °C. ....	99
<b>Figura 4.8.</b> Calor isostérico líquido de sorção do bagaço de cana-de-açúcar em função da umidade de equilíbrio. ....	101
<b>Figura 4.9.</b> Histograma de distribuição granulométrica do bagaço de cana-de-açúcar. ....	105
<b>Figura 4.10.</b> Amostra do bagaço de cana-de-açúcar.....	105
<b>Figura 4.11.</b> Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do bagaço de cana-de-açúcar (a) antes e (b) após adsorção, com ampliação de 40 vezes, e (c) antes e (d) após adsorção, com ampliação de 2000 vezes. ....	107
<b>Figura 4.12.</b> Isoterma de fisissorção de N <sub>2</sub> para a amostra de bagaço de cana-de-açúcar. ....	108
<b>Figura 4.13.</b> Distribuição do tamanho de poros para a amostra de bagaço de cana-de-açúcar.....	109
<b>Figura 4.14.</b> Determinação do pH <sub>pcz</sub> do bagaço de cana. ....	112
<b>Figura 4.15.</b> Espectro de FT-IR do corante reativo Azul 5G. ....	113
<b>Figura 4.16.</b> Espectros FT-IR do bagaço de cana-de-açúcar: (a) Antes da adsorção, (b) Após tratamento no pH 2 e (c) Após adsorção no pH 2.....	115
<b>Figura 4.17.</b> Ampliação dos espectros de FT-IR na faixa 1800 a 1400 cm <sup>-1</sup> do bagaço de cana-de-açúcar: (a) Antes da adsorção e (b) Após adsorção. ....	119

<b>Figura 4.18.</b> Espectro de absorção molecular do corante reativo Azul 5G em função da concentração. ....	120
<b>Figura 4.19.</b> Espectro de absorção molecular do corante reativo Azul 5G em função do pH. ....	121
<b>Figura 4.20.</b> Efeito da granulometria do bagaço de cana-de-açúcar sobre a adsorção do corante reativo Azul 5G. Condições: pH 2,0, 50 mL de solução de corante ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ), 0,3 g de adsorvente, seco a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , a 150 rpm e temperatura $30 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	123
<b>Figura 4.21.</b> Efeito do pH inicial da solução sobre a adsorção do corante reativo Azul 5G com o bagaço de cana-de-açúcar. Condições: 50 mL de solução de corante ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ), 0,3 g de adsorvente (mistura granulométrica), seco a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , a 150 rpm por 48 h na temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . ....	124
<b>Figura 4.22.</b> Efeito da velocidade de agitação sobre a adsorção do corante reativo azul 5G com o bagaço de cana-de-açúcar. Condições: pH 2,0, 50 mL de solução de corante ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ), 0,3 g de adsorvente (mistura granulométrica), seco a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , por 48 h na temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . ....	125
<b>Figura 4.23.</b> Efeito da temperatura de secagem do bagaço de cana-de-açúcar sobre a capacidade de adsorção do corante reativo azul 5G. Condições: pH 2,0, 50 mL de solução de corante ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ), 0,3 g de adsorvente (mistura granulométrica), a 150 rpm e temperatura $30 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	126
<b>Figura 4.24.</b> Espectros de FT-IR do bagaço de cana-de-açúcar seco nas temperaturas de: (a) $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , (b) $55 \text{ }^\circ\text{C}$ , (c) $80 \text{ }^\circ\text{C}$ e (d) $105 \text{ }^\circ\text{C}$ . ....	127
<b>Figura 4.25.</b> Porcentagem de remoção do corante reativo Azul 5G em função dos tratamentos químicos realizados no bagaço de cana-de-açúcar. Condições: pH 2,0, 50 mL de solução de corante ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ), 0,3 g de adsorvente por 48 h na temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	130
<b>Figura 4.26.</b> Espectros de FT-IR do algodão: (a) Antes da adsorção, (b) Tratado com HCl, (c) Após adsorção no pH 2 e (d) Após dessorção. ....	133
<b>Figura 4.27.</b> Cinética da adsorção do corante reativo Azul 5G com o bagaço de cana-de-açúcar em função da concentração de alimentação. Condições: 50 mL de solução de corante, 0,3 g de adsorvente (mistura granulométrica), seco a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , a 150 rpm na temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . ....	136
<b>Figura 4.28.</b> Ajuste dos modelos cinéticos aos dados de adsorção do corante reativo Azul 5G com o bagaço de cana para as concentrações iniciais de (a) $50 \text{ mg L}^{-1}$ , (b) $100 \text{ mg L}^{-1}$ , (c) $200 \text{ mg L}^{-1}$ e (d) $300 \text{ mg L}^{-1}$ . Condições: 50 mL de solução de corante, 0,3 g	

de adsorvente (mistura granulométrica), seco a 30 °C, a 150 rpm na temperatura de 30 °C.....	139
<b>Figura 4.29.</b> Cinética da adsorção do corante reativo Azul 5G com o bagaço de cana-de-açúcar em função da temperatura. Condições: 50 mL de solução de corante, concentração inicial 100 mg L <sup>-1</sup> , 0,3 g de adsorvente (mistura granulométrica), seco a 30 °C, a 150 rpm.....	140
<b>Figura 4.30.</b> Cinética da adsorção do corante reativo Azul 5G com o bagaço de cana-de-açúcar para temperaturas de adsorção de (a) 30 °C, (b) 40 °C, (c) 50 °C e (d) 60 °C. Condições: 50 mL de solução de corante, concentração inicial de 100 mg L <sup>-1</sup> , 0,3 g de adsorvente (mistura granulométrica), seco a 30 °C, a 150 rpm.....	142
<b>Figura 4.31.</b> Espectro de absorção molecular do corante reativo Azul 5G na temperatura de 60 °C em função da concentração. ....	143
<b>Figura 4.32.</b> Espectro de absorção molecular da solução extraída do bagaço de cana-de-açúcar, corante reativo Azul 5G e ainda da mistura (1:1) destas soluções na temperatura de 60 °C. ....	144
<b>Figura 4.33.</b> Cinética de difusão intrapartícula da adsorção do corante reativo Azul 5G no bagaço para uma concentração inicial de corante de: (a) 50 mg L <sup>-1</sup> , (b) 100 mg L <sup>-1</sup> , (c) 200 mg L <sup>-1</sup> e (d) 300 mg L <sup>-1</sup> . ....	145
<b>Figura 4.34.</b> Cinética de difusão intrapartícula da adsorção do zinco em bagaço de cana. Condições: 50 mL de solução de Zn <sup>2+</sup> , concentração inicial de 125 mg L <sup>-1</sup> , 0,3 g de adsorvente (mistura granulométrica), seco a 30 °C, temperatura de 30 °C, a 150 rpm.....	149
<b>Figura 4.35.</b> Cinética de difusão intrapartícula da adsorção do corante reativo Azul 5G no bagaço para as temperaturas de adsorção de: (a) 30 °C, (b) 40 °C, (c) 50 °C e (d) 60 °C.....	150
<b>Figura 4.36.</b> Dados de equilíbrio de adsorção do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana-de-açúcar. Condições: 50 mL de solução de corante, pH inicial 2,0, 0,3 g de adsorvente (mistura granulométrica), seco a 30 °C, a 150 rpm por 72 h. ....	153
<b>Figura 4.37.</b> Ajuste das isotermas de adsorção aos dados de equilíbrio do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana-de-açúcar para as temperaturas de (a) 30 °C, (b) 40 °C, (c) 50 °C e (d) 60 °C. ....	156
<b>Figura 4.38.</b> Dados de equilíbrio de adsorção do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana-de-açúcar em função das temperaturas de secagem. Condições: 50 mL de solução de corante, 0,3 g de adsorvente (mistura granulométrica), a 150 rpm e 30 °C por 72 h. ....	157

<b>Figura 4.39.</b> Ajuste das isotermas de adsorção aos dados de equilíbrio de adsorção do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana-de-açúcar para as temperaturas de secagem de (a) 30 °C, (b) 55 °C e (c) 80 °C. ....	159
<b>Figura 4.40.</b> Ajuste da isoterma BET aos dados de equilíbrio de adsorção do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana-de-açúcar (em valores molares) para as temperaturas de adsorção de (a) 30 °C, (b) 40 °C, (c) 50 °C e (d) 60 °C.....	161
<b>Figura 4.41.</b> Avaliação do eluente na dessorção do corante reativo Azul 5G no bagaço de cana. Condições: 50 mL de solução de eluente, a 30 °C e 150 rpm por 48 h.....	165
<b>Figura 4.42.</b> Capacidade de adsorção e dessorção do corante reativo Azul 5G no bagaço de cana para as concentrações iniciais de corante de 50, 100, 200 e 300 mg L <sup>-1</sup> . Condições: 50 mL de solução de eluente, a 30 °C e 150 rpm por 48 h.....	166
<b>Figura 4.43.</b> Espectro de absorção molecular da soluções: bagaço de cana no pH 13, corante reativo Azul 5G (pH 13) e do corante dessorvido no pH 13. ....	168
<b>Figura 4.44.</b> Espectros de FT-IR do bagaço de cana (a) Antes da adsorção, (b) Após Adsorção, (c) Após dessorção com NaOH (pH 13) e (d) Após Tratamento com NaOH (pH 13).....	169
<b>Figura 4.45.</b> Espectros de FT-IR do bagaço de cana (a) Antes da adsorção, (b) Após dessorção com Etanol (50% v/v) e (c) Após Adsorção. ....	171
<b>Figura 4.46.</b> Curvas de ruptura da adsorção do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana em coluna de leito fixo para as concentrações de alimentação de 25, 50, 75 e 100 mg L <sup>-1</sup> . Condições: $Q = 2 \text{ mL min}^{-1}$ , $T = 30 \text{ °C}$ , $pH_{\text{alimentação}} = 2$ , $H_T = 15 \text{ cm}$ .....	172
<b>Figura 4.47.</b> Equilíbrio de adsorção do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana em leito fixo.....	174
<b>Figura 4.48.</b> Dessorção do corante reativo Azul 5G do bagaço de cana em leito fixo.	175
<b>Figura 4.49.</b> Curva de ruptura da adsorção do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana dessorvido em coluna de leito fixo. Condições: $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ , $Q = 2 \text{ mL min}^{-1}$ , $T = 30 \text{ °C}$ , $pH = 2$ , $H_T = 15 \text{ cm}$ . ....	177
<b>Figura 7.1.</b> Ajuste dos modelos: (a) GGS, (b) RRB e (c) LN aos dados experimentais de distribuição granulométrica do bagaço de cana-de-açúcar. ....	201
<b>Figura 7.2.</b> Curva de calibração do corante reativo Azul 5G. ....	202
<b>Figura 7.3.</b> Curva de calibração do corante reativo Azul 5G na temperatura de 60 °C. ....	203

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1.</b> Propriedades do corante Azul Reativo 5G.....	11
<b>Tabela 2.2.</b> Faixa de absorção das ligações no infravermelho. ....	23
<b>Tabela 2.3.</b> Modelos cinéticos de secagem em camada fina. ....	29
<b>Tabela 2.4.</b> Modelos de sorção empregados na modelagem de isotermas de equilíbrio de sorção de umidade. ....	35
<b>Tabela 2.5.</b> Modelos de isotermas de adsorção. ....	45
<b>Tabela 2.6.</b> Principais características da adsorção física e da adsorção química. ....	55
<b>Tabela 3.1.</b> Constantes do ajuste polinomial do modelo log-normal. ....	71
<b>Tabela 3.2.</b> Umidade relativa dos sais em função da temperatura. ....	76
<b>Tabela 3.3.</b> Solubilidade dos sais em função da temperatura. ....	77
<b>Tabela 4.1.</b> Valores dos parâmetros estimados dos modelos cinéticos de secagem para o bagaço de cana-de-açúcar. ....	90
<b>Tabela 4.2.</b> Parâmetros dos modelos generalizados de secagem e taxa de secagem do bagaço de cana-de-açúcar. ....	92
<b>Tabela 4.3.</b> Difusividade efetiva em função temperatura de secagem do bagaço de cana. ....	93
<b>Tabela 4.4.</b> Parâmetros estimados das isotermas aos dados experimentais de sorção de água pelo bagaço de cana-de-açúcar. ....	96
<b>Tabela 4.5.</b> Parâmetros estimados pelos modelos empíricos de calor isostérico de sorção aos dados experimentais do bagaço de cana-de-açúcar. ....	102
<b>Tabela 4.6.</b> Parâmetros dos modelos de distribuição granulométricas ajustados aos dados experimentais para o bagaço de cana de açúcar. ....	106
<b>Tabela 4.7.</b> Área específica, volume de poros e tamanho de poros pelo método da fisissorção de N <sub>2</sub> do bagaço de cana. ....	108
<b>Tabela 4.8.</b> Análise centesimal do bagaço de cana-de-açúcar. ....	110
<b>Tabela 4.9.</b> Composição elementar do bagaço de cana-de-açúcar pela técnica de SR-TXRF. ....	111
<b>Tabela 4.10.</b> Comparação entre bandas dos espectros FT-IR para o bagaço de cana-de-açúcar antes e após adsorção. ....	117
<b>Tabela 4.11.</b> Comprimento de absorção máxima de luz pelo corante reativo Azul 5G em função do pH da solução. ....	121
<b>Tabela 4.12.</b> Análise de variância da avaliação da capacidade de adsorção do corante reativo Azul 5G em função da temperatura de secagem do bagaço de cana-de-açúcar. ....	128

<b>Tabela 4.13.</b> Teste de comparação de médias da capacidade de adsorção do corante reativo Azul 5G em função da temperatura de secagem do bagaço de cana-de-açúcar. ....	129
<b>Tabela 4.14.</b> Porcentagem de remoção e capacidade de adsorção do corante reativo Azul 5G pelo algodão e pelo bagaço de cana-de-açúcar. ....	132
<b>Tabela 4.15.</b> Valores dos parâmetros estimados dos modelos cinéticos de adsorção aos dados experimentais de adsorção do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana-de-açúcar para as concentrações iniciais avaliadas. ....	137
<b>Tabela 4.16.</b> Valores dos parâmetros estimados dos modelos cinéticos de adsorção aos dados experimentais de adsorção do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana-de-açúcar para as temperaturas avaliadas. ....	140
<b>Tabela 4.17.</b> Parâmetros estimados do modelo de difusão intrapartícula para as concentrações de 50, 100, 200 e 300 mg L <sup>-1</sup> para o corante reativo Azul 5G no bagaço de cana. ....	147
<b>Tabela 4.18.</b> Parâmetros estimados do modelo de difusão intrapartícula aos dados experimentais de adsorção do corante reativo Azul 5G no bagaço de cana, para as temperaturas de adsorção de 30, 40, 50 e 60 °C. ....	151
<b>Tabela 4.19.</b> Valores dos parâmetros estimados das isotermas de adsorção aos dados experimentais de adsorção do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana-de-açúcar para as temperaturas avaliadas. ....	155
<b>Tabela 4.20.</b> Valores estimados dos parâmetros das isotermas de adsorção do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana-de-açúcar para as temperaturas de secagem de 30, 55 e 80 °C. ....	158
<b>Tabela 4.21.</b> Valores dos parâmetros estimados das isotermas de adsorção aos dados experimentais de adsorção do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana. ....	160
<b>Tabela 4.22.</b> Parâmetros termodinâmicos da adsorção do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana. ....	162
<b>Tabela 4.23.</b> Parâmetros obtidos pelas curvas de ruptura da adsorção do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana. ....	173
<b>Tabela 7.1.</b> Comparação espectros FT-IR do bagaço de cana-de-açúcar seco nas temperaturas de 30, 55, 80 e 105 °C. ....	203
<b>Tabela 7.2.</b> Comparação espectros FT-IR do algodão. ....	203

# NOMENCLATURA

## *Letras latinas*

$1/n$  - parâmetro ajustável de Freundlich (-);

$A, B, C$  - parâmetros ajustáveis das isotermas de sorção de umidade (-);

$a, b, c, d, e$  e  $f$  - constantes do ajuste polinomial do modelo log-normal (-);

$a_p$  - parâmetro ajustável da curva generalizada de secagem de Page (1949) (-);

$a_H, b_H$  - parâmetros ajustáveis do modelo de taxa de secagem normalizada de Hodges (1982);

$a_{AS}, a_S$  e  $a_A$  - atividades dos sítios ocupados, dos sítios disponíveis e do adsorbato em solução, respectivamente;

$a_e$  - atividade do adsorbato em solução no equilíbrio;

$A_S$  - constante dependente da natureza do solvente e da temperatura do sistema;

$a_w$  - atividade da água do material (-);

$b_L$  - constante de equilíbrio de Langmuir relacionada com a entalpia de adsorção, ou constante de afinidade ( $L\ mg^{-1}$ );

$B_S$  - parâmetro relacionado com a energia de interação com a superfície ( $L\ mg^{-1}$ );

$C$  - concentração final de corante em solução ( $mg\ L^{-1}$ );

$C_d$  - constante relacionada com a espessura da camada limite de difusão do modelo de difusão intrapartícula ( $mg\ g^{-1}$ );

$C(t)$  - concentração de corante na fase líquida no tempo  $t$  ( $mg\ L^{-1}$ );

$C_a$  - concentração de corante na solução de alimentação ( $mg\ L^{-1}$ );

$C_0$  - concentração inicial de corante em solução ( $mg\ L^{-1}$ );

$C_{ad}$  - concentração do adsorbato adsorvida no equilíbrio ( $mg\ L^{-1}$ );

$C_e$  - concentração de equilíbrio do adsorbato na fase fluida ( $mg\ L^{-1}$ );

$C_{ed}$  - concentração do corante dessorvido na fase fluida ( $mg\ L^{-1}$ );

$C_S$  - concentração para formar uma monocamada sobre a superfície do adsorvente na isoterma BET ( $mg\ L^{-1}$ );

$C_s^\circ$  - concentração molar de uma solução padrão referencial ( $1\ mol\ L^{-1}$ );

$C_t$  - concentração do soluto na solução na saída da coluna ( $mg\ L^{-1}$ );

$d$  - diâmetro de abertura da peneira (mm);

$D, E, F$  - parâmetros ajustáveis do modelo de Bahloul de calor isostérico de adsorção (-);

$d_p$  - diâmetro médio das partículas em cada peneira (mm);

$D$  - diâmetro médio de Sauter (mm);

$D_0$  - constante da difusividade à temperaturas tendendo ao infinito ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ );

$D_{50}$  - parâmetro ajustável do modelo de distribuição granulométrica LN (mm);

$D_{eff}$  - coeficiente de difusividade efetiva ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ );

$d_{GGS}$  - parâmetro ajustável do modelo de distribuição granulométrica GGS (mm);

$D_p$  - diâmetro médio de poros (nm);

$d_{RRB}$  - parâmetro ajustável do modelo de distribuição granulométrica RRB (mm);

$E_a$  - energia de ativação do processo de secagem ( $\text{kJ mol}^{-1}$ );

$FO$  - função objetivo utilizada na estimação dos parâmetros dos modelos pelo método PSO;

$H_T$  - comprimento total do leito (cm);

$H_U$  - comprimento utilizável do leito (cm);

$H_{UNB}$  - altura não utilizável do leito, ou Zona de Transferência de Massa (ZTM) (cm);

$I_e$  - força iônica do soluto no equilíbrio da adsorção ( $\text{mol L}^{-1}$ );

$K$  - constante de integração da equação de Clausius-Clapeyron (-);

$k$  - constante de secagem ( $\text{min}^{-1}$ );

$k_1$  - constante da taxa de adsorção do modelo pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ );

$K_1$  - constante de equilíbrio relativa à adsorção em monocamada ( $\text{L mg}^{-1}$ );

$K_p$  - taxa de secagem da curva generalizada de secagem de Page (1949) ( $\text{min}^{-1}$ );

$k_2$  - constante da taxa de adsorção do modelo pseudo-segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ );

$K_2$  - constante de equilíbrio relativa à adsorção em multicamada ( $\text{L mg}^{-1}$ );

$K_a$  - constante de equilíbrio termodinâmico (-);

$K_c$  - constante de partição ou constante de distribuição calculada pela razão  $C_{ad}/C_e$  (-);

$K_d$  - constante de partição ou constante de distribuição calculada pela razão  $q_e/C_e$  (-);

$k_{dif}$  - constante da difusão intrapartícula ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ );

$k_{d,i}$  - constante da difusão intrapartícula para uma região linear “i” ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ );

$K_F$  - capacidade de adsorção de Freundlich ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$k_R, a_R, g$  - parâmetros ajustáveis da isoterma de Redlich-Peterson;

$k_S, a_S, \beta_S$  - parâmetros ajustáveis da isoterma de Sips;

$k_T, a_T, \tau$  - parâmetros ajustáveis da isoterma de Toth;

$L$  - comprimento característico relativo à semi-espessura da amostra (m);

$m_{ad}$  - massa de adsorvente utilizada em cada ensaio em batelada (g);  
 $m_{ads}$  - massa de adsorvente em base seca (g);  
 $m_{ads}$  - massa de adsorvente empacotado no leito (g);  
 $m_f$  - massa da amostra após a secagem (g);  
 $m_{GGS}$  - parâmetro ajustável do modelo de distribuição granulométrica GGS (-);  
 $m_i$  - massa da amostra inicialmente úmida (g);  
 $m_{seca}$  - massa seca obtida em estufa 105 °C por 24h (g);  
 $m_{úmida}$  - massa inicial da amostra (g);  
 $N$  - número de dados experimentais (-);  
 $n$  - parâmetro ajustável do modelo cinético de Page (adimensional);  
 $N$  - taxa de secagem instantânea em um dado  $t$  qualquer ( $\text{min}^{-1}$ );  
 $n, a, b$  - parâmetros ajustáveis dos modelos cinéticos em camada fina;  
 $N_C$  - taxa de secagem em  $t = 0$  ( $\text{min}^{-1}$ );  
 $N_{max}$  - taxa de secagem máxima ( $\text{min}^{-1}$ );  
 $n_{RRB}$  - parâmetro ajustável do modelo de distribuição granulométrica RRB (-);  
 $P_d$  - porcentagem de corante dessorvido (%);  
 $pH_{pcz}$  - ponto de carga zero do adsorvente (-);  
 $P_{sat}(T)$  - pressão parcial da água pura a mesma temperatura ( $\text{N m}^{-2}$ );  
 $P_w$  - pressão parcial de vapor da água ( $\text{N m}^{-2}$ );  
 $q$  - quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente, ou capacidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ );  
 $Q$  - vazão de alimentação da solução de corante ( $\text{L min}^{-1}$ );  
 $Q_0$  - vazão de alimentação da solução eluente ( $\text{L min}^{-1}$ );  
 $q_{exp}^*$  - quantidade de corante adsorvido no equilíbrio obtida experimentalmente ( $\text{mg g}^{-1}$ );  
 $q_{pred}^*$  - quantidade de corante adsorvido no equilíbrio predita pelo modelo ( $\text{mg g}^{-1}$ );  
 $q(t)$  - quantidade de corante adsorvido no tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ );  
 $q_0$  - capacidade de adsorção na monocamada na isoterma BET ( $\text{mg g}^{-1}$ );  
 $q_1, b_1, q_2, B_2, C_2$  - parâmetros ajustáveis da isoterma de Langmuir-BET;  
 $q_e$  - quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente, ou capacidade de adsorção no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );  
 $q_{ed}$  - quantidade de corante dessorvida do bagaço ( $\text{mg g}^{-1}$ );  
 $q_{eq}$  - concentração de equilíbrio de adsorbato na fase sólida em leito fixo ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$q_m$  - densidade de sítios da monocamada, ou capacidade de adsorção em monocamada ( $\text{mol g}^{-1}$ );  
 $q_{max}$  - máxima quantidade de corante por unidade de massa de adsorvente necessária para a formação completa da monocamada da superfície da isoterma de Langmuir ( $\text{mg g}^{-1}$ );  
 $q_{st}$  - calor isostérico líquido de sorção ( $\text{kJ mol}^{-1}$ );  
 $q_{st}^0$  - calor isostérico líquido da primeira molécula de água ( $\text{kJ mol}^{-1}$ );  
 $R$  - constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ );  
 $r^2$  - coeficiente de determinação do modelo (-);  
 $S_{BET}$  - área específica ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ );  
 $T$  - temperatura absoluta (K);  
 $t$  - tempo (min);  
 $t_{ad}$  - tempo adimensional (-);  
 $t_b$  - tempo relativo ao ponto de ruptura (min);  
 $t_d$  - tempo total do experimento de dessorção (min);  
 $TSN$  - taxa de secagem normalizada (-);  
 $t_t$  - tempo total de operação para a saturação do leito (min);  
 $t_u$  - tempo útil do leito (min);  
 $U$  - teor de umidade da amostra em base seca (%);  
 $UR$  - umidade relativa do ambiente (%);  
 $V$  - volume de solução de corante usado nos ensaios em batelada (L);  
 $V_{el}$  - volume da solução eluente (L);  
 $V_p$  - volume total de poros ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ );  
 $X$  - umidade em um tempo qualquer  $t$  ( $\text{g H}_2\text{O g}^{-1}$  sólido seco);  
 $X_0$  - teor de umidade inicial em base seca (b.s.) ( $\text{g H}_2\text{O g}^{-1}$  sólido seco);  
 $X_{ad}$  - teor de umidade adimensional (-);  
 $X_e$  - umidade de equilíbrio ( $\text{g H}_2\text{O g}^{-1}$  sólido seco);  
 $X_{exp,i}$  - teor de umidade adimensional experimental (%);  
 $X_m$  - conteúdo de umidade na monocamada molecular da isoterma de BET ( $\text{g H}_2\text{O g}^{-1}$  sólido seco);  
 $X_{pred,i}$  - teor de umidade predito pelo modelo (%);  
 $X_s$  - concentração total de sólido adsorvente ( $\text{g L}^{-1}$ );  
 $z$  - carga característica do soluto (-);  
 $\Delta G^\circ$  - variação da energia livre de Gibbs do processo de adsorção ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )

$\Delta H^\circ$  - variação de entalpia do processo de adsorção ( $\text{kJ mol}^{-1}$ );

$\Delta H_{\text{vap}}$  - calor latente de vaporização da água ( $\text{kJ mol}^{-1}$ );

$\Delta S^\circ$  - variação de entropia do processo de adsorção ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ).

### ***Letras gregas***

$\Delta\phi$  - fração mássica das partículas retidas em cada peneira (%);

$\alpha$  - taxa de adsorção inicial do modelo cinético de Elovich ( $\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$ );

$\beta$  - relação do grau de cobertura da superfície, relacionada com a energia de ativação envolvida na quimissorção, do modelo cinético de Elovich ( $\text{g mg}^{-1}$ );

$\gamma_e$  - coeficiente de atividade no equilíbrio da adsorção;

$\theta$  - fração total de adsorção (-);

$\theta_e$  - fração da superfície coberta de adsorbato no equilíbrio (-);

$\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_n$  - frações das superfícies recobertas em cada camada (-);

$\sigma$  - parâmetro ajustável do modelo de distribuição granulométrica LN (-);

$\chi^2$  - qui-quadrado reduzido (-).

# 1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a humanidade tem enfrentado diversos problemas ambientais. Dentre eles, a contaminação dos sistemas aquáticos devido aos milhares de compostos químicos industriais é um dos mais relevantes (ZHANG *et al.*, 2011a). Nos últimos anos, devido à crescente preocupação com o ambiente, a remoção de poluentes de águas residuárias industriais tem sido foco de várias pesquisas. Corantes, que são os principais componentes nos efluentes industriais têxteis, de papel, de plástico, petroquímicos, alimentícios e cosméticos, e são potenciais contaminantes de corpos d'água, visto que parte dos corantes sintéticos produzidos são perdidos durante operações de processamento (MAHMOODI *et al.*, 2011; DJILANI *et al.*, 2012).

Corantes afetam o ambiente de várias formas, são altamente visíveis e possuem alta absorção de luz, o que afeta a fotossíntese das plantas aquáticas (XING *et al.*, 2010). Muitos corantes são tóxicos e perigosos para os organismos aquáticos, sendo alguns mutagênicos e carcinogênicos (GUARATINI & ZANONI, 2000). Além disto, a maioria dos corantes são compostos orgânicos e, desta forma, aumentam a demanda química de oxigênio (DQO) da água em que estão presentes (HAMEED *et al.*, 2007). Desta forma, a remoção de corantes de efluentes é um problema significativo, representando uma fonte considerável de poluição.

Considerando-se que a remoção destes poluentes é de grande interesse muitas pesquisas têm sido realizadas na busca de métodos de tratamento economicamente viáveis e eficientes. Nas últimas três décadas diversos métodos físicos, químicos e biológicos de descoloração foram aplicados, entretanto, poucos foram aceitos pelas indústrias de papel e têxteis. Dentre os principais métodos empregados por pesquisadores para a remoção de corantes de águas residuárias industriais encontram-se a sorção (RAFATULLAH *et al.*, 2010), floculação (FANG *et al.*, 2010), a oxidação (DUKKANCI *et al.*, 2010) e a eletrólise (RUAN *et al.*, 2010).

Dentre estes métodos, a sorção têm ganhado notoriedade devido à sua eficiência na remoção de vários poluentes e a sua fácil aplicação. A adsorção apresenta maior potencial na remoção destes materiais. Recentemente, muitos estudos no desenvolvimento de adsorventes de menor custo e eficazes foram realizados. Muitos materiais não-convencionais de baixo custo, incluindo biossorventes e resíduos

industriais e agrícolas foram apresentados por diversos pesquisadores para a remoção de corantes em solução (WANG *et al.*, 1998; MITTAL *et al.*, 2009; FIORENTIN *et al.*, 2010; RAFATULLAH *et al.*, 2010; MÓDENES *et al.*, 2011).

Adsorventes convencionais, como carvão ativado, ainda apresentam algumas desvantagens. Apesar da sua eficácia, muitos deles possuem custo elevado (O'CONNELL *et al.*, 2008). Portanto, nos últimos anos, adsorventes provenientes materiais naturais e/ou residuários tem chamado a atenção, na busca por materiais adsorventes alternativos de baixo custo, grande disponibilidade e elevada eficiência.

Baseado no elevado consumo de água pelas indústrias têxteis e, por consequência, grande geração de efluente líquido contaminado com corantes, a busca por tecnologias que reduzam o impacto ambiental deste efluente é de extrema importância. O corante reativo Azul 5G é amplamente empregado no setor têxtil, sendo um dos corantes mais utilizados por lavanderias industriais para o tingimento de tecidos do tipo *jeans*. Os efluentes deste setor são extremamente coloridos havendo, portanto, a necessidade de realizar-se o tratamento antes do descarte nos corpos aquáticos. O lançamento de efluentes nos corpos de água, portanto, devem estar dentro dos padrões e exigências legislativas, não sendo permitido alterar a coloração dos corpos receptores ou mudar suas características (CONAMA, 2005).

O bagaço de cana-de-açúcar é um subproduto do setor sucroalcooleiro produzido em grandes quantidades. Atualmente, o mesmo é utilizado como fonte energética no próprio setor, no entanto, existe ainda um excedente. Desta forma, o bagaço de cana-de-açúcar apresenta-se como um resíduo agroindustrial de elevada importância, devido à sua abundância e disponibilidade. Assim, sua utilização em aplicações alternativas, como material adsorvente, por exemplo, possui elevado potencial. Possibilitando o desenvolvimento de uma tecnologia que associa benefícios ambientais e financeiros.

Desta forma, o objetivo geral deste trabalho foi avaliar a capacidade de remoção do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana-de-açúcar utilizando como material adsorvente. Para tanto, os principais objetivos específicos do trabalho foram:

- Caracterização química e morfológica do adsorvente (bagaço de cana);
- Avaliação da secagem do bagaço de cana e a obtenção dos dados cinéticos e de equilíbrio da secagem do bagaço de cana;
- Avaliação do efeito de diferentes pré-tratamentos químicos no adsorvente;

- Avaliação do efeito dos parâmetros temperatura de secagem do adsorvente, diâmetro de partícula do adsorvente, pH inicial da solução de corante e velocidade de agitação na adsorção do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana;
- Obtenção de dados experimentais da cinética e equilíbrio de adsorção, bem como a descrição da cinética utilizando modelos matemáticos disponíveis na literatura;
- Avaliação do comportamento termodinâmico do processo de adsorção;
- Avaliação da possibilidade de adsorção do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana em colunas de leito fixo e a reutilização do adsorvente;

O presente trabalho está estruturado em seis capítulos. No Capítulo 1 apresenta-se uma introdução, contextualizando-se sucintamente a problemática e as técnicas, usualmente, utilizadas para a solução da mesma. No Capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica, contendo a fundamentação teórica e as informações necessárias ao desenvolvimento do trabalho, em relação à indústria têxtil, corantes, métodos de tratamento e ao processo de adsorção. No Capítulo 3 são descritos os materiais e a metodologia empregada no desenvolvimento deste trabalho. No capítulo 4, por sua vez, apresentam-se os resultados e as discussões obtidas neste trabalho, quanto à secagem, caracterização do adsorvente, e posteriormente, a adsorção do corante reativo Azul 5G em sistema batelada e leito fixo. No Capítulo 5 encontram-se as principais conclusões do trabalho, e finalmente, no Capítulo 6 as referências bibliográficas.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Indústria Têxtil

A indústria têxtil caracteriza-se pelo grande consumo de água em seu processo, produzindo um elevado volume de efluentes, os quais possuem diversos contaminantes em concentrações variadas. As características do efluente dependem do tipo de preparação e de tingimento utilizados (KUNZ *et al.*, 2002).

Os efluentes da indústria têxtil contêm espécies de coloração elevada, os problemas relacionados com estes produtos não são apenas estéticos, mas impedem a penetração da luz e podem acarretar distúrbios em processos biológicos nos corpos d'água. Ademais, corantes são tóxicos para muitos organismos, tornando necessária sua remoção das águas residuárias antes de seu despejo no ambiente (MALIK, 2004; MÓDENES *et al.*, 2013b).

O tingimento e processos de acabamento de materiais têxteis consistem em um grande problema ambiental, devido à coloração elevada, demanda química de oxigênio (DQO), compostos orgânicos e não biodegradáveis entre outras substâncias danosas características dos efluentes (KHATAEE & MIRZAJANI, 2010). Além disto, algumas classes de corantes, principalmente os azocorantes, podem ser carcinogênicas e/ou mutagênicas (KUNZ *et al.*, 2002). Durante a produção e operações de processamento dos corantes sintéticos, 10 a 20% destes corantes são perdidos, transformando-se em águas residuárias industriais (GUARATINI & ZANONI, 2000; DEMIRBAS, 2009; MÓDENES *et al.*, 2013b).

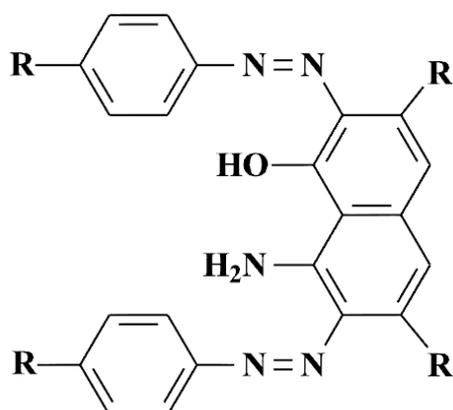
### 2.2. Corantes

Os corantes sintéticos são uma importante classe dentre os compostos orgânicos amplamente utilizados na indústria. A remoção de cor causada por estes poluentes é difícil devido a sua estrutura aromática complexa. Estima-se que existam aproximadamente 100.000 corantes comercialmente disponíveis, dos quais muitos são reconhecidamente tóxicos ou carcinogênicos (AL-DURI & MCKAY, 1991; ROBINSON *et al.*, 2001; AL-DEGS *et al.*, 2008; MAHMOODI *et al.*, 2011). Os

corantes podem causar malefícios para a saúde pela sua ingestão e, ainda, causar irritação na pele e nos olhos pelo contato direto (GUPTA & SUHAS, 2009).

Os corantes interferem na penetração da luz solar em sistemas aquáticos, retardam a fotossíntese, inibem o crescimento de bioma aquático e interferem na solubilidade de gases nos meios aquáticos (KHATAEE & MIRZAJANI, 2010).

Os corantes são divididos em dois grupos principais: o grupo cromóforo e o grupo funcional. O primeiro é responsável pela coloração pela absorção da luz solar. O grupo funcional, por sua vez, é a estrutura que realiza a fixação do corante às fibras. Há uma grande variedade nos tipos de grupos cromóforos, tais como antraquinona, nitro e azo. Entretanto, o grupo mais amplamente utilizado pertence à família dos azocorantes, representando aproximadamente 60% dos corantes usados mundialmente. Os azocorantes caracterizam-se pela presença de um ou mais agrupamentos  $-N=N-$  ligados a anéis aromáticos (ZOLLINGER, 1991; KUNZ *et al.*, 2002), conforme apresentado na Figura 2.1.



**Figura 2.1.** Estrutura química característica de um grupo cromóforo de um azocorante.

Fonte: KUNZ *et al.* (2002).

Existem atualmente várias classes de corantes classificados segundo sua fixação, como, por exemplo, ácidos, diretos, básicos, de enxofre e reativos, sendo este último o mais utilizado mundialmente (KUNZ *et al.*, 2002).

Devido à grande complexidade estrutural e baixa biodegradabilidade, é extremamente difícil a remoção de corantes reativos em solução. Neste contexto, a remoção destes poluentes tóxicos dos efluentes se tornou rapidamente de grande interesse e esforços expressivos têm sido focados no desenvolvimento de processos de tratamento efetivos e economicamente viáveis (FANG *et al.*, 2010).

### 2.2.1. Classificação de Corantes

A classificação dos corantes, basicamente, é realizada de acordo com a estrutura química ou pelo método no qual o corante se fixa à fibra têxtil. Os corantes e pigmentos são classificados segundo o Índice Internacional de Cores (*Colour Index International*), o qual padroniza a nomenclatura e identifica cada corante proposto pela *Society of Dyers and Colourists* (1971-1996). A classificação pelo modo de fixação é descrita a seguir (ZOLLINGER, 1991; GUARATINI & ZANONI, 2000; KIERNAN, 2001).

1. Corantes ácidos: pertencem a um grande grupo de corantes aniônicos, caracterizado pela presença de um a três grupos sulfônicos, os quais tornam o corante solúvel em água. Estes corantes possuem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação;
2. Corantes diretos: compostos solúveis em água que possuem a capacidade de tingir diretamente as fibras de celulose por meio de interações de Van der Waals. A afinidade do corante aumenta pela utilização de eletrólitos. Os corantes diretos, geralmente, possuem mais de um grupo azo ou pré-transformados em complexos metálicos;
3. Corantes azóicos: são compostos coloridos, insolúveis em água, os quais são efetivamente sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. A fibra é impregnada com um composto solúvel em água, denominado agente de acoplamento, o qual apresenta alta afinidade pela celulose, a adição de um sal diazônio ( $R-N_2^+$ ) provoca uma reação com o agente de acoplamento fixado na fibra, produzindo um corante insolúvel em água;
4. Corantes a cuba: é uma classe ampla e de grande importância, que são praticamente insolúveis em água, entretanto, durante o processo de tingimento são reduzidos com ditionito, em solução básica, transformando-se em um composto solúvel. Em seguida, são oxidados pelo ar ou peróxido de hidrogênio regenerando-se a sua forma original sobre a fibra. Estes corantes apresentam ótima solidez à lavagem, luz e transpiração;
5. Corantes básicos: possuem baixa solubilidade em água. Caracterizam-se pela formação de ligações iônicas entre o cátion da molécula do corante, e os sítios aniônicos na fibra;
6. Corantes de enxofre: são compostos macromoleculares com pontes de sulfetos. Estes corantes são altamente insolúveis em água. São aplicados

após pré-redução em banho com ditionito de sódio, conferindo uma forma solúvel, sendo reoxidados sobre a fibra pelo contato com o ar. Esta classe de corantes é utilizada na tintura de fibras celulósicas, conferindo cores escuras, preto, verde oliva, azul marinho, marrom, apresentando boa fixação, porém, apresentam resíduos altamente tóxicos;

7. Corantes dispersivos: são insolúveis em água. Esta classe é aplicada em fibras de celulose, bem como outras fibras hidrofóbicas através da sua suspensão. Durante a tintura o corante é hidrolisado transformando o composto originalmente insolúvel em uma dispersão, a qual é precipitada sobre o acetato de celulose. Esta classe de corantes tem sido aplicada basicamente em tinturas de fibras sintéticas, como acetato celulose, nylon, poliéster e poliacrilonitrila;
8. Corantes branqueadores: são substâncias aplicadas em tecidos brancos proporcionando alta reflexão de luz, inclusive de comprimento de onda não visíveis, sendo transformados em comprimentos visíveis por excitação e retorno de elétrons aos níveis normais. A diminuição da tonalidade amarela nos tecidos é realizada por oxidação da fibra com alvejantes químicos ou utilizado corantes brancos, denominados branqueadores ópticos ou fluorescentes;
9. Corantes reativos: contêm um grupo eletrofílico capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, grupo amino, hidroxila e tióis das fibras proteicas e ainda com grupos amino das poliamidas. Os principais tipos de corantes reativos possuem a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e grupos clorotriazina, sulfato e vinilsulfona como grupos reativos. Estes corantes caracterizam-se pela reação química, que ocorre diretamente pela substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose. Os corantes reativos possuem alta solubilidade em água e realizam uma ligação covalente entre o corante e a fibra, conferindo maior estabilidade da cor no tecido, em relação à outros tipos de corantes.

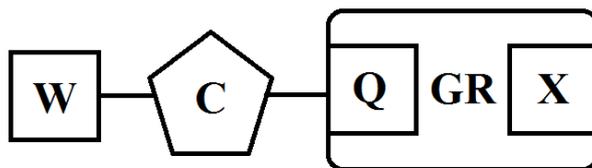
As ligações azo ou antraquinona caracterizam quimicamente os principais tipos de corantes, sendo que, ainda, os corantes do tipo azo são os mais amplamente utilizados alcançando em torno de 65-70% de todos os corantes produzidos (GUPTA & SUHAS, 2009).

### 2.3. Corantes Reativos

Os corantes reativos, na sua maioria, são corantes do tipo azo, já que aproximadamente 80% dos corantes reativos possuem o grupamento cromóforo azo.

Os corantes reativos são compostos coloridos os quais possuem um ou mais grupos capazes de realizar ligações covalentes entre átomos de carbono ou fósforo, presentes na molécula do corante, e um oxigênio, nitrogênio ou enxofre de grupos hidroxil, amino ou mercapto, respectivamente, no substrato. Estas ligações covalentes são formadas juntamente aos grupos hidroxila presentes em fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e mercapto presentes em fibras protéicas e em grupos amino presentes em poliamidas (ZOLLINGER, 1991).

Basicamente, os corantes reativos possuem a seguinte estrutura, conforme a Figura 2.2.



**Figura 2.2.** Estrutura característica de corantes reativos (GR – grupo eletrofílico; Q – grupo ligante; X – grupo nucleofílico de saída; W – grupo solúvel em água e C – grupo cromóforo). Fonte: Adaptado de ZOLLINGER (1991).

De uma maneira geral, os corantes reativos possuem os seguintes grupos em sua estrutura química (ZOLLINGER, 1991):

a) Grupo reativo eletrofílico (GR):

Quanto ao mecanismo de reação, os corantes reativos podem reagir por substituição nucleofílica bimolecular. Dentre os principais grupos que realizam este tipo de reação encontram-se os di ou mono-halogeno-triazina, 2,4,5-tri-halogeno-pirimidina, 2,3-dicloro-quinoxalina. Alguns, entretanto, contém dois grupos reativos, ou ainda, um ou dois grupos reativos bifuncionais. Os grupos bifuncionais, possuem dois halogênios, como o cloro e o flúor, os quais podem reagir com dois sítios ativos no substrato;

b) Grupo solúvel em água (W)

No caso de corantes utilizados em fibras celulósicas e proteínas, os grupos sulfônicos conferem a solubilidade em água, porém, para corantes dispersos para fibras de poliamida os grupos solubilizantes, geralmente, não são necessários;

c) Grupo cromóforo (C)

O grupo cromóforo é responsável por conferir cor, de acordo com o corante os grupos cromóforos podem ser monoazo, diazo, derivados de antraquinona e até possuir complexos metálicos, como o cobre, em sua constituição;

d) Grupo ligante (Q)

O grupo ligante pode influenciar na reatividade do sistema, na seletividade, na estabilidade da coloração e na afinidade à celulose;

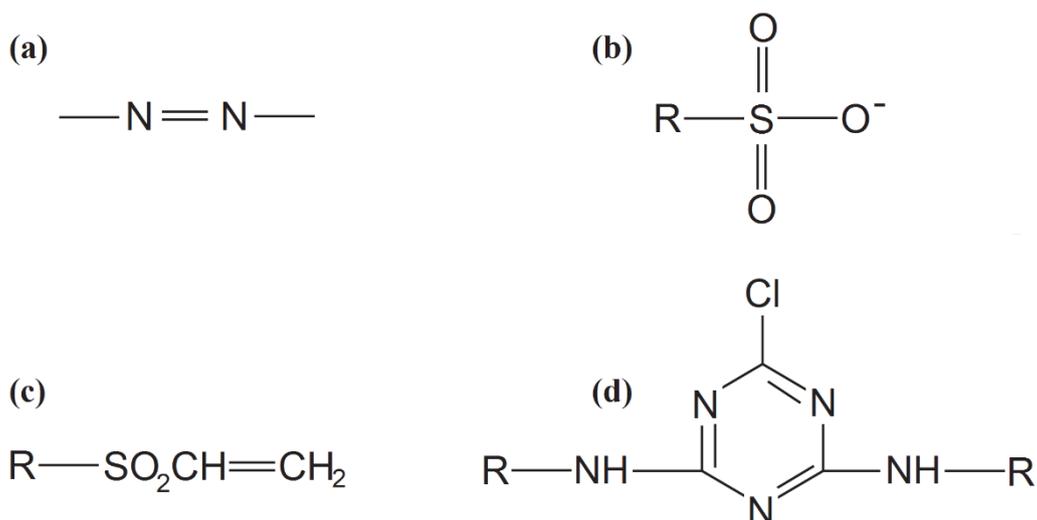
e) Grupo nucleofílico de saída (X)

Para que um grupo seja um bom grupo de saída numa substituição nucleofílica, deve-se formar um íon ou molécula estável após a dissociação. Este critério é cumprido no caso de halogênios e grupos sulfonatos (pelo próton presente no grupo).

### **2.3.1. Corante Azul Reativo 5G**

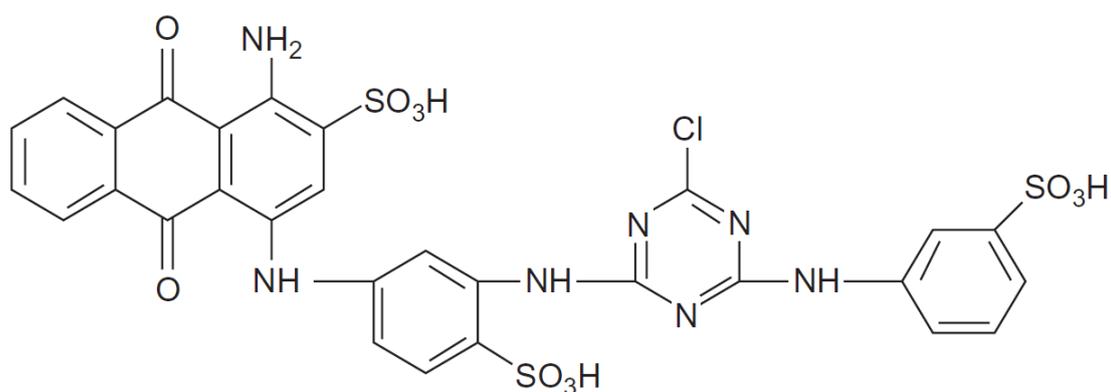
O corante Azul Reativo BF-5G, distribuído pela Texpal Indústria Química, é amplamente empregado nas indústrias têxteis e lavanderias industriais no tingimento de tecidos, geralmente de algodão. Este corante é composto com um sistema de cromóforos, ligados a dois sistemas reativos: um grupamento vinilsulfona e outro grupamento cloro triazina (TEXPAL, 2005).

Este corante encontra-se na classe dos corantes reativos monoclorotriazina do tipo azo, caracterizados pela presença de grupamentos  $-N=N-$  ligados a anéis aromáticos (KOPRIVANAC *et al.*, 2005). Além do grupamento azo, que corresponde ao grupo cromóforo do corante, responsável pela cor, o corante reativo Azul 5G possui grupos sulfonato, os quais conferem solubilidade e caráter aniônico para o corante, característico dos corantes reativos (KIMURA *et al.*, 2000; SCHIMMEL, 2008). Na Figura 2.3 são apresentados os grupos funcionais encontrados na estrutura do corante reativo Azul 5G.



**Figura 2.3.** Grupos funcionais presentes no corante reativo Azul 5G: (a) cromóforo azo, (b) sulfonato, (c) reativo vinilsulfona e (d) reativo monoclorotriazina.

Na Figura 2.4 encontra-se a estrutura química do corante reativo Azul 5 (C.I. Reactive Blue 5), o qual possui uma estrutura similar ao do corante reativo Azul 5G.



**Figura 2.4.** Estrutura química do corante reativo Azul 5 (C.I. Reactive Blue 5).

Na Figura 2.4 podemos observar todos os grupos funcionais citados anteriormente, sendo que há três grupos sulfonatos ligados à um íon hidrogênio. Segundo Khosravi *et al.* (2013), a massa molar do corante reativo Azul 5 é  $774,16 \text{ g mol}^{-1}$ . Possivelmente, o corante reativo Azul 5G possui outros íons ligados ao grupo sulfonato como o sódio, por exemplo, modificando a massa molar do corante, conforme pode-se visualizar na Tabela 2.1, na qual são apresentadas algumas características do corante reativo Azul 5G.

**Tabela 2.1.** Propriedades do corante Azul Reativo 5G.

Aspecto	Pó escuro
Coloração	Azul esverdeado
Característica	Excelente estabilidade à luz
pH em solução	6,5 – 8,5
Solubilidade (a 25 °C)	100 g L <sup>-1</sup>
Massa molar	815 g mol <sup>-1</sup>

Fonte: TEXPAL (2005).

Lambrecht *et al.* (2009) realizaram o estudo de adsorção do corante reativo Azul 5G em carvão ativado e resíduo de óleo de xisto pirolisado. Estimaram, baseando-se em cálculos semi-empíricos do *software* Gaussian 03, que o corante Azul Reativo 5G possui um comprimento longitudinal de 22,35 Å e um diâmetro médio da molécula de 9 Å.

#### 2.4. Processos de remoção de corantes

Aproximadamente 20% dos corantes azo produzidos mundialmente são perdidos durante os processos de tingimento nas indústrias têxteis. Os corantes azo possuem grupamentos azo (-N=N-) ligados à anéis aromáticos, o que os tornam extremamente tóxicos e praticamente não biodegradáveis. Desta forma, estes corantes caracterizam-se como importantes poluentes presentes nos efluentes, sendo que seu despejo em corpos hídricos aumenta a demanda bioquímica de oxigênio, prejudica a fotossíntese das plantas aquáticas, conseqüentemente, prejudicando o desenvolvimento da biota local (ZOLLINGER, 1991; SHIRZAD-SIBONI *et al.*, 2014).

No que se refere à remoção de corantes de efluentes têxteis diversas técnicas foram utilizadas como, por exemplo, coagulação (LEE *et al.*, 2006; JIRANKOVA *et al.*, 2007), floculação (MISHRA & BAJPAI, 2005), processos de separação por membrana (GAI & KIM, 2008; FERSI & DHAHBI, 2008; FIORENTIN, 2009), eletrocoagulação (MERZOUK *et al.*, 2011), processos oxidativos avançados (VILAR *et al.*, 2011; MÓDENES *et al.*, 2012), degradação fotocatalítica (PALÁCIO *et al.*, 2012), processos biotecnológicos (PEARCE *et al.*, 2003). Estes processos de remoção são classificados em três categorias: químicos, físicos e biológicos (ROBINSON *et al.*, 2001).

Apesar de métodos químicos e biológicos serem efetivos na remoção de corantes, geralmente requerem equipamentos específicos e possuem um alto consumo de energia, além de gerar subprodutos indesejáveis. Os métodos físicos, os quais incluem a adsorção, a troca iônica e a filtração por membrana podem ser eficientes na remoção de corantes dos efluentes (AL-DEGS *et al.*, 2008).

Dentre estes métodos, a adsorção tem sido empregada devido a razões econômicas e a alta qualidade dos efluentes tratados, quando os processos de sorção são projetados adequadamente. Elevada capacidade de redução de volume dos efluentes por transferência de fases. A adsorção com carvão ativado é amplamente aplicada, porém, possui algumas restrições como o alto custo deste adsorvente, a necessidade de regeneração após sua saturação e a perda de eficiência do carvão regenerado (ASHOKA & INANDAR, 2010; SALLEH *et al.*, 2011).

A troca iônica é, basicamente, um processo químico reversível, no qual um íon de uma solução é substituído por um íon de mesma carga ligado à superfície de uma partícula sólida. A troca iônica é um processo amplamente empregado no tratamento de metais pesados em solução (MÓDENES *et al.*, 2013a). No que se refere à aplicação em processos em batelada e leito fixo, a troca iônica compartilha diversas características em comum com a adsorção (GUPTA & SUHAS, 2009).

Desta forma, recentemente as pesquisas têm sido focadas no aproveitamento de materiais residuais e subprodutos agrícolas como adsorventes alternativos, pois estes materiais possuem baixo custo viabilizando economicamente o processo de adsorção. Além disso, possuem grande disponibilidade e a sua utilização agrega um destino mais adequado e ambientalmente correto para estes resíduos (ABDULLAH *et al.*, 2005; AMIN, 2008; ASHOKA & INANDAR, 2010; SALLEH *et al.*, 2011).

## **2.5. Adsorventes**

O conceito de adsorvente aplica-se, usualmente, a um sólido que mantém o soluto na sua superfície pela ação de forças físicas, sendo que a substância adsorvida é denominada adsorbato (RUTHVEN, 1984).

Dentre os adsorventes mais empregados no tratamento de corantes em efluentes encontram-se: a alumina, um gel cristalino poroso sintético; a sílica gel, preparada pela coagulação de ácido silícico coloidal, resultando em grânulos não cristalinos e porosos de diferentes tamanhos; as zeólitas, que são importantes adsorventes microporosos, os

quais são encontrados naturalmente ou também sintetizados. Estes são considerados como adsorventes seletivos e ainda apresentam propriedades de troca iônica; o carvão ativado, é o adsorvente mais antigo conhecido, sendo preparado a partir de materiais carbonáceos por meio de dois métodos de ativação: físico e químico (GUPTA & SUHAS, 2009).

Recentemente, diversos esforços têm sido realizados no desenvolvimento de adsorventes efetivos baratos. Dentre os adsorventes não convencionais de baixo custo propostos por diferentes pesquisadores encontram-se materiais naturais, bioadsorventes, resíduos industriais e agrícolas que podem ser usados como adsorventes na remoção de corantes em efluentes têxteis (RAFATULLAH *et al.*, 2010, ZHANG *et al.*, 2011b, CARDOSO *et al.*, 2011).

Dentre os diferentes resíduos agroindustriais e materiais naturais utilizados na remoção de corantes encontram-se: cinzas de caldeira (MALL *et al.*, 2006), palha de trigo (ZHANG *et al.*, 2011), casca de frutas (CARDOSO *et al.*, 2011), bagaço de laranja (FIORENTIN *et al.*, 2010), farelo de soja (MITTAL *et al.*, 2009), argilas (ERRAIS *et al.*, 2012; REHMAN *et al.*, 2013), macrófitas (MÓDENES *et al.*, 2011; MÓDENES *et al.*, 2013b), lodo de esgoto (GÓMEZ-PACHECO *et al.*, 2012), entre outros.

Para obter elevadas taxas de remoção de efluentes, o adsorvente deve possuir: alta capacidade de adsorção, grande área específica, alta seletividade para realizar uma separação adequada, cinética favorável entre o adsorvente e o adsorbato, estabilidade térmica e química e baixíssima solubilidade para preservar as características da adsorção e do adsorvente, dureza e força mecânica para evitar o estrangulamento dos poros e a erosão das partículas, nenhuma tendência de realizar reações químicas indesejáveis, baixo custo e possibilidade de regeneração das propriedades adsorptivas por meio da dessorção (SEADER & HENLEY, 1998).

A maior parte dos adsorventes industriais possuem uma estrutura porosa extremamente complexa, a qual consiste de poros de diferentes tamanhos e formas. De acordo com as recomendações propostas pela IUPAC (SING, 1982), a porosidade é classificada em três grupos:

1. Microporos: são definidos como os poros que não excedam 2 nm;
2. Mesoporos: poros que possuem diâmetro entre 2 e 50 nm;
3. Macroporos: poros de diâmetro maior que 50 nm.

Atualmente, ainda utiliza-se a expressão "nanoporos", a qual engloba micro e mesoporos (EVERETT, 1971; DABROWSKI, 2001).

O tamanho de poros possui uma grande influência sobre o processo de adsorção. A adsorção por microporos difere-se das demais, pois caso o tamanho do poro seja comparável à molécula do adsorbato todos os átomos ou moléculas do adsorbente podem interagir com a espécie do adsorbato. Desta forma, a adsorção em microporos é, basicamente, um processo de "preenchimento" dos poros, na qual o seu volume é o fator limitante (DABROWSKI, 2001).

Processos adsorptivos que utilizam carvão ativado são amplamente empregados na remoção de poluentes de águas residuárias. Entretanto, os carvões ativados comerciais possuem custo elevado. Recentemente, o interesse em adsorventes provenientes de subprodutos ou resíduos agrícolas tem crescido, devido ao seu baixo custo, disponibilidade e proveniência de fontes renováveis. A utilização destas matérias-primas, tanto para a produção de carvão ativado, como sua utilização *in natura* reduz o custo do processo de adsorção consideravelmente (TSAI *et al.*, 2001; HAMMED *et al.*, 2007). A reutilização de resíduos, além de minimizar problemas ambientais relacionados a sua produção, reduz o uso de matérias-primas nobres e de custo elevado (KARNITZ JR. *et al.*, 2007).

### **2.5.1. Bagaço de cana-de-açúcar**

O bagaço de cana-de-açúcar é um subproduto da indústria sucroalcooleira e uma importante fonte combustível para o setor. É um material fibroso, de baixa densidade, possui tamanho de partícula variado e alta umidade (RASUL *et al.*, 1999).

O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar para a produção de álcool e açúcar. O setor sucroalcooleiro produz uma grande quantidade de bagaço de cana. Atualmente, as operações para beneficiamento ou tratamento deste resíduo estão relacionadas à utilização como material orgânico na adubação agrícola e na produção de energia pela sua queima, porém, além de ainda existir um excedente significativo, problemas ambientais são gerados, como a poluição do ar e emissões de gases do efeito estufa. Desta maneira, o bagaço de cana possui grande importância como resíduo industrial, havendo interesse no desenvolvimento de métodos de aproveitamento do mesmo (TSAI *et al.*, 2001; KARNITZ JR. *et al.*, 2007).

A produção deste resíduo no Brasil totalizou 425 milhões de toneladas na safra 2006/2007. China e Índia, os maiores produtores na Ásia, juntamente produziram 437 milhões de toneladas no ano de 2008. Esta cultura, ainda encontra-se em franca

expansão, principalmente, devido às perspectivas na produção de bioetanol para a utilização como combustíveis alternativos e de origem renovável, de forma que espera-se um aumento considerável da produção deste resíduo num futuro próximo (LIOU, 2010).

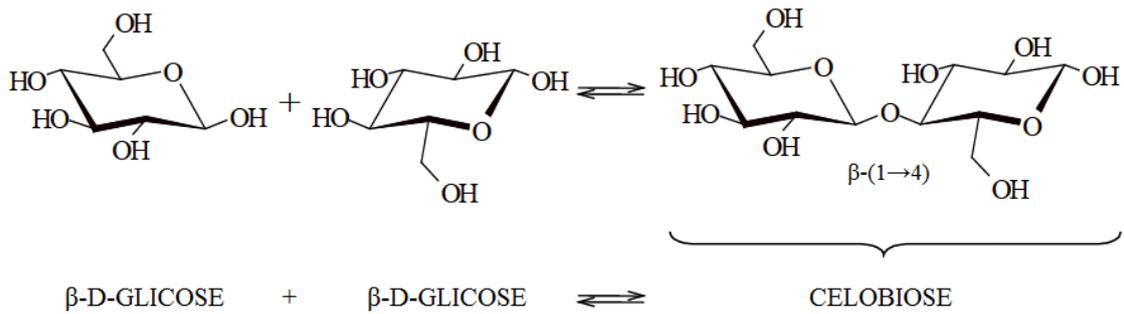
Em torno de 50% do bagaço é utilizado como fonte de energia nas destilarias e o restante é armazenado (PANDEY *et al.*, 2000; GUSMÃO *et al.*, 2012). Este excedente além causar problemas de armazenamento gera diversas preocupações ambientais (VALIX *et al.*, 2008). Sua utilização em aplicações alternativas à queima para produção energética, unem benefícios econômicos e ambientais (CARDONA *et al.*, 2010). Estas características potencializam seu uso, por exemplo, como material adsorvente na remoção de corantes de efluentes (AMIN, 2008).

Além da utilização do bagaço de cana-de-açúcar *in natura*, é possível produzir carvão ativado desta matéria-prima de baixo custo e elevada disponibilidade. A produção de carvão ativado é realizada por meio de tratamentos térmicos a partir de materiais de baixo teor de cinzas. Desta forma, o bagaço de cana apresenta-se como uma matéria-prima adequada, pois seu teor de cinzas encontra-se de acordo com estas necessidades (LIOU, 2010). No entanto, a pirólise e ativação de um material, podem torná-lo inviável economicamente.

O bagaço de cana-de-açúcar é uma biomassa fibrosa que contém cerca de 50% celulose, 25% hemicelulose e 25% lignina (PANDEY *et al.*, 2000; CARDONA *et al.*, 2010; SINDHU *et al.*, 2010).

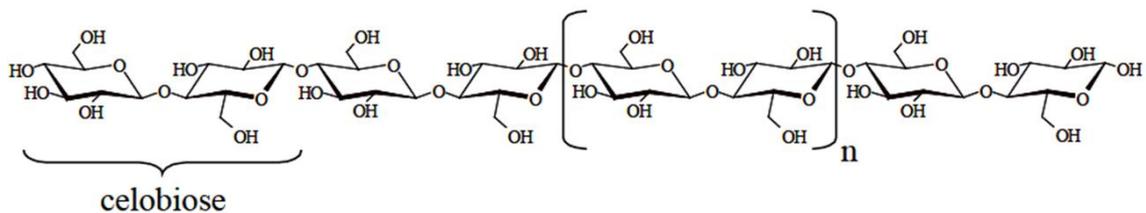
A celulose é um polímero linear composto por subunidades de repetição de celobiose, um dissacarídeo de D-glicose unidas por ligações glicosídicas  $\beta$ -1,4. A celobiose, por sua vez, forma longas cadeias unidas por pontes de hidrogênio intra e intermoleculares e forças de Van der Waals, formando microfibrilas de 3 a 5 nm de diâmetro (CHUNDAWAT *et al.*, 2011).

A celulose é biossintetizada a partir da união de unidades de D-glucose, onde a hidroxila glicosídica do carbono 1 de uma unidade sofre reação de condensação com a hidroxila do carbono 4 de outra unidade, formando a ligação glicosídica do tipo  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) e o dímero denominado celobiose, o qual é monômero base para a formação da celulose (SOLOMONS & FRYHLE, 1998). A Figura 2.5 representa a estrutura celobiose, formada pela ligação entre duas unidades de  $\beta$ -D-glicose através das ligações  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4).



**Figura 2.5.** Formação da molécula da celobiose, através da ligação glicosídica entre duas unidades de  $\beta$ -D-glicose. Fonte: Adaptado de SOLOMONS & FRYHLE (1998).

A Figura 2.6, por sua vez, apresenta a estrutura da cadeia linear da celulose formada pela celobiose.

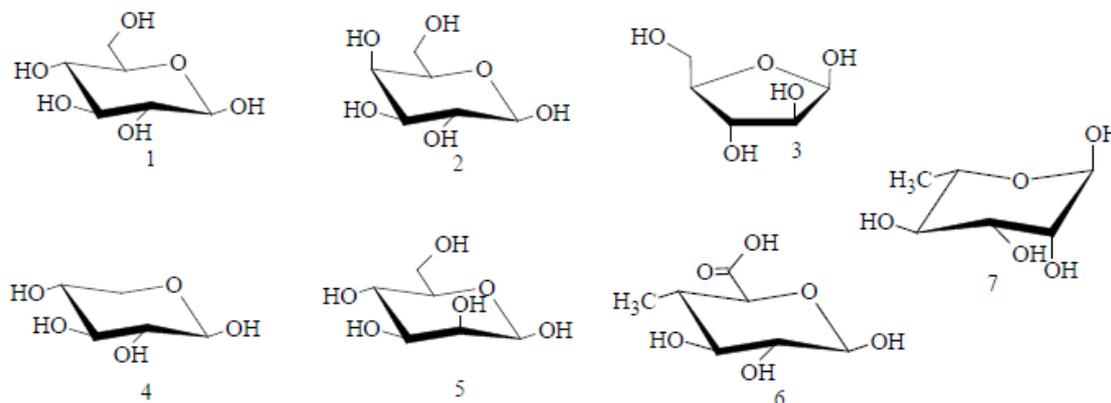


**Figura 2.6.** Representação da estrutura linear da celulose, formada pelas unidades de celobiose. Fonte: Adaptado de SOLOMONS & FRYHLE (1998).

As hemiceluloses, ou glucanos de ligação cruzada, por sua vez, são polissacarídeos flexíveis que ligam-se à superfície da celulose, formando correntes entre as microfibrilas de celulose resultando em uma rede coesa ou impedindo o contato direto entre as mesmas formando um revestimento. Possuem um peso molecular muito menor que a celulose, a hemicelulose é um polissacarídeo com grau de polimerização que varia entre 100 e 200. Nas hemiceluloses os monômeros são ligados através de diferentes ligações glicosídicas. Os açúcares são unidos por ligações glicosídicas do tipo  $\beta$ -1,4 e, ocasionalmente,  $\beta$ -1,3 (SÁNCHEZ, 2009; SIPOS, 2010).

As hemiceluloses são formadas por uma ampla variedade de blocos construtivos incluindo pentoses (por exemplo, xilose, ramnose e arabinose), hexoses (por exemplo, glucose, manose e galactose) e ácidos urônicos (como os ácidos 4-O-metilglucurônico e galacturônico). São estruturalmente mais parecidas com a celulose, em comparação com a lignina, e são depositadas na parede celular em um estágio anterior a lignificação. Sua estrutura apresenta ramificações e cadeias laterais que interagem facilmente com a

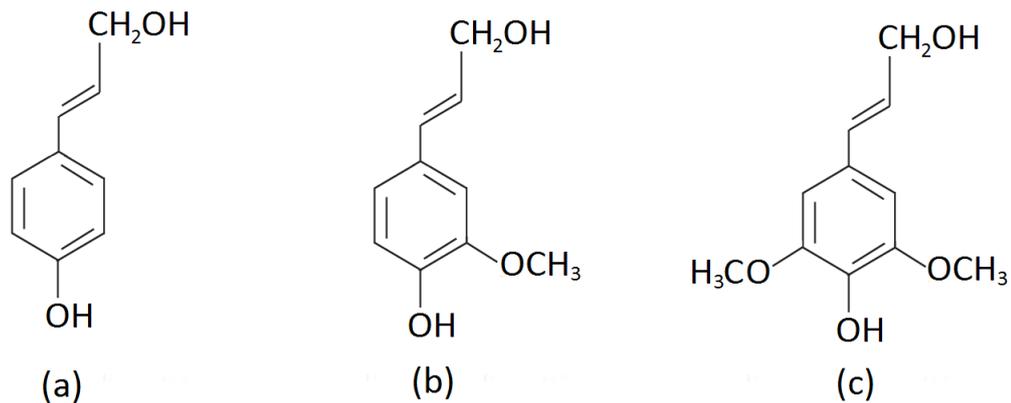
celulose, dando estabilidade e flexibilidade ao agregado (RAMOS, 2003; MARTINS, 2005). Na Figura 2.7 são apresentados os principais monossacarídeos que formam a estrutura das hemiceluloses.



**Figura 2.7.** Representação dos monossacarídeos constituintes das hemiceluloses: (1) D-glucose; (2) D-galactose; (3) L-arabinose; (4) D-xilose; (5) D-manose; (6) 4-O-metil-D-glucurônico; (7) L-ramnose. Fonte: MARTINS (2005).

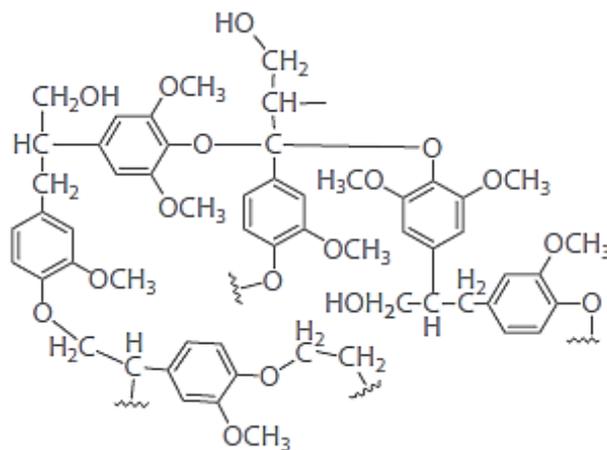
A lignina é um heteropolímero amorfo, insolúvel em água formado por unidades de fenilpropano conectadas por ligações não-hidrolisáveis, que se liga tanto à hemicelulose quanto à celulose, formando uma barreira física que torna a parede celular vegetal impenetrável. Presente na parede celular, a lignina proporciona suporte estrutural, impermeabilidade e resistência a ataques microbianos e oxidativos (SÁNCHEZ, 2009). A lignina está presente na madeira em cerca de 20% a 30%, agindo como material adesivo, como agente de enrijecimento e como barreira contra degradação enzimática e/ou microbiana da parede celular (CHUNDAWAT *et al.*, 2011).

A lignina é uma macromolécula amorfa com estrutura tridimensional extremamente complexa, sua síntese é baseada em três precursores monoméricos: os álcoois coniferílico, sinapílico e p-cumarílico (Figura 2.8). A proporção desses monômeros varia entre diferentes espécies de plantas. Dependendo do grau de metoxilação, o grupo aromático é o p-hidroxibenzil (derivado do álcool p-cumarílico), guaiacil (derivado do álcool coniferílico) ou siringil (derivado do álcool sinapílico). A propriedade física mais importante dessa macromolécula orgânica é a sua rigidez, que não só confere estrutura ao tecido da planta, mas, também, previne o colapso de elementos condutores de água (MARTINS, 2005; SÁNCHEZ, 2009; SIPOS, 2010).



**Figura 2.8.** Estrutura dos álcoois precursores da lignina: (a) Álcool p-cumarílico, (b) Álcool coniferílico e (c) Álcool sinapílico.

Na Figura 2.9 apresenta-se uma provável estrutura da lignina, pois a concentração de hidroxibenzil, guaiacil e siringil variam de acordo com a planta. As madeiras duras, ou angiospermas, contêm ligninas formadas principalmente por unidades de guaiacil e siringil. As madeiras moles, ou gimnospermas, possuem ligninas formadas fundamentalmente de unidades guaiacil. E ainda, ligninas de gramíneas compreendem as três unidades. A formação deste polímero ocorre, principalmente, por ligações  $\beta$ -aril éter (CHUNDAWAT *et al.*, 2011).



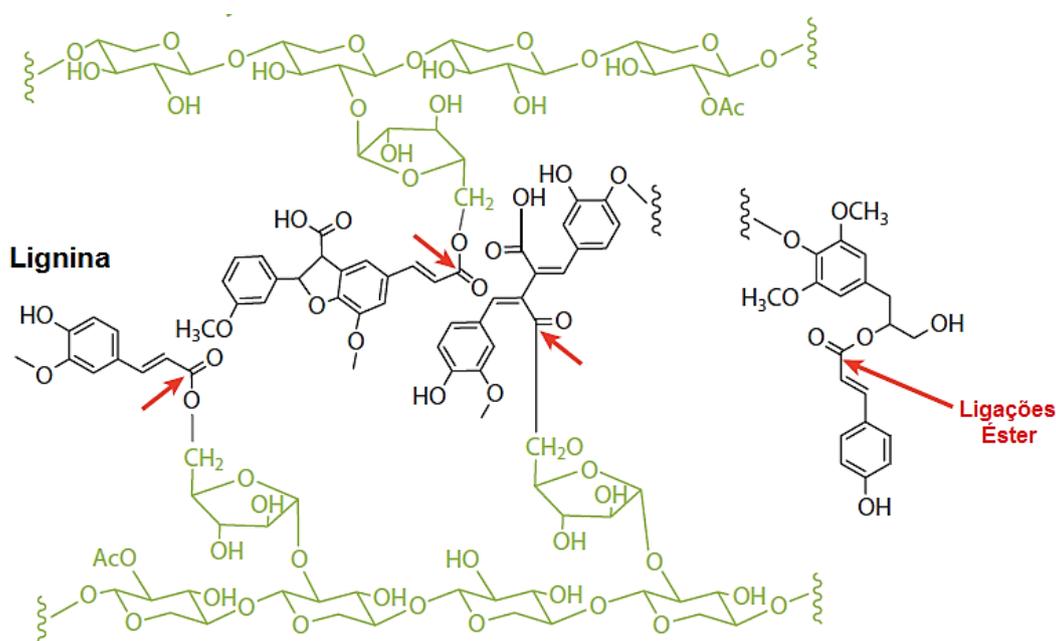
**Figura 2.9.** Representação da estrutura da lignina.

Fonte: CHUNDAWAT *et al.* (2011).

A estrutura lignocelulósica, desta forma, é composta pelas microfibrilas de celulose envoltas por uma matriz de hemicelulose e lignina. A ligação entre a lignina e a hemicelulose são formadas, majoritariamente, por ligações éster entre as cadeias laterais

de ambos polímeros, conhecida como complexos lignina-carboidrato (LCC). À estes complexos são atribuídos as características de hidrofobicidade e resistência química, tornando estas estruturas muito estáveis (CHUNDAWAT *et al.*, 2011).

A ruptura das ligações éster só ocorre em condições extremas. Sendo realizadas, geralmente, por meio de tratamentos termoquímicos como, por exemplo, alcalino, alcalino oxidativo e a explosão à vapor (SUN & CHENG, 2002), frequentemente empregados na hidrólise de materiais lignocelulósicos para produção de etanol de segunda geração. Na Figura 2.10 é apresentada a representação dos complexos lignina-carboidrato, os quais constituem a estrutura lignocelulósica das plantas.



**Figura 2.10.** Representação do complexo lignina-carboidrato.

Fonte: Adaptado de CHUNDAWAT *et al.* (2011).

A estabilidade da estrutura lignocelulósica e a sua, consequente, resistência térmica e química traz uma vantagem técnica para a utilização deste material como adsorvente. Visto que a maior parte dos materiais naturais e resíduos agroindustriais apresentam lixiviação e degradação de sua estrutura quando submetidos à condições extremas de temperatura e pH, comumente apresentados pelos efluentes industriais.

### 2.5.2. Tratamento do adsorvente

A utilização de adsorventes alternativos, como materiais de origem natural ou de resíduos industriais e agrícolas, pode tornar o processo de adsorção economicamente viável. Entretanto, a capacidade de adsorção destes adsorventes sem nenhuma modificação é, geralmente, insignificante, pois estes materiais são deficitários em grupos iônicos, os quais possuem grande importância na remoção de corantes iônicos. A melhoria da capacidade de adsorção destes materiais poderia ser feita pela introdução de alguns grupos iônicos em sua superfície por meio de modificações químicas (ZHANG *et al.*, 2011a).

A ativação química consiste na reação da matéria-prima com compostos químicos que podem promover o aumento da porosidade do material, ou o estabelecimento de novos sítios ativos específicos para um dado adsorbato. Dentre os compostos mais empregados nestas ativações encontram-se:  $ZnCl_2$ ,  $KOH$ ,  $HNO_3$ ,  $H_3PO_4$  e  $H_2SO_4$ . A ativação química pode apresentar vantagens em comparação à ativação física, além disso, em algumas situações realiza-se a ativação química em altas temperaturas tornando-se um processo de ativação físico-químico (DJILANI *et al.*, 2012).

Os tratamentos mais comuns em biomassas para uso como adsorvente com intuito de aumentar a capacidade de adsorção de corantes e metais pesados são os ácidos e básicos. Kalavathy & Miranda (2010), por exemplo, avaliaram o tratamento de serragem com ácido fosfórico e hidróxido de sódio na remoção de cobre em solução. Verificaram que o tratamento básico foi mais efetivo no aumento da capacidade de remoção do metal.

Asgher & Bhatti (2012) testaram diferentes tratamentos químicos na biomassa de resíduos da extração de sucos de frutos cítricos (bagaço e casca) para a remoção de corantes reativos aniônicos. Observaram que o tratamento com ácido clorídrico, ácido acético, acetonitrila e cloreto de zinco aumentaram a capacidade sortiva do adsorvente, ao passo que os tratamentos com ácido sulfúrico, fosfórico, etanol, metanol, EDTA e cloreto de sódio prejudicaram a capacidade de adsorção.

Tratamentos alternativos aos tradicionais ácidos e básicos têm sido propostos na literatura. Segundo Miretzky & Muñoz (2011), processos oxidativos avançados (POA), envolvendo a produção de radicais hidroxilas ( $\bullet OH$ ), os quais são altamente reativos, têm se destacado como uma alternativa em potencial aos tratamentos convencionais no

tratamento de contaminantes orgânicos. O radical hidroxila pode ser gerado pela combinação de agentes oxidantes como ozônio, peróxido de hidrogênio com a luz ultravioleta ou a radiação solar e catalisadores como íons metálicos, por exemplo.

A reação Fenton pode, ainda, ser utilizada para oxidar grupos hidroxila presentes na celulose e na hemicelulose, componentes majoritários no bagaço de cana-de-açúcar, com o intuito de potencializar a capacidade de adsorção do material. MIRETZKY & MUÑOZ (2011) utilizaram o tratamento Fenton na biomassa da macrófita *Eichhornia crassipes* para potencializar a adsorção de metais pesados.

### **2.5.3. Caracterização do adsorvente**

#### **2.5.3.1. Propriedades físicas**

As propriedades adsorptivas de um determinado material são dependentes, principalmente, das suas propriedades texturais, como a área específica, volume, tipo e distribuição de poros. Além das propriedades texturais, a estrutura química na superfície de um adsorvente exerce grande influência na capacidade de adsorção de compostos orgânicos e íons em soluções (YOUSSEF *et al.*, 2005). Estas propriedades podem ser ativadas ou melhoradas de acordo com a aplicação na qual o adsorvente será empregado. Desta forma, a caracterização dos adsorventes torna-se importante, uma vez que sua aplicação industrial se baseia tanto em suas características texturais, como em sua estrutura química (ISMADJI *et al.*, 2005; SCHIMMEL, 2008).

Diversas técnicas podem caracterizar a estrutura porosa dos adsorventes, as mais utilizadas são a adsorção física de gases e vapores. A metodologia proposta pelo modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET), geralmente consiste na medida da isoterma de adsorção por moléculas de gás nitrogênio, porém, CO<sub>2</sub> também pode ser utilizado (BRUNAUER *et al.*, 1938; SING, 1982).

A distribuição do tamanho de poros é um parâmetro fundamental para o estudo da estrutura porosa, pois está relacionado à área total do adsorvente. O modelo de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) é o mais utilizado nos cálculos de volume e distribuição de poros, principalmente no que se refere aos materiais mesoporosos (SCHIMMEL, 2008). Os mesoporos possuem grande contribuição na adsorção, pois servem como uma espécie de meio arterial, pelo qual o adsorbato é transportado (HU *et al.*, 2003).

A técnica de microscopia eletrônica de varredura tem sido empregada para observar a morfologia física da superfície de adsorventes, complementando a caracterização do material. De uma maneira geral, as técnicas mais comumente utilizadas na caracterização física de adsorventes são: área específica ( $S_{BET}$ ), pela adsorção com nitrogênio; porosidade e distribuição de tamanhos de poros, por meio de porosímetros; e morfologia do material é observada por microscopia eletrônica (HU *et al.*, 2003; EL-HENDAWY, 2005).

#### 2.5.3.2. Propriedades químicas

A identificação dos grupos funcionais na superfície dos adsorventes é importante, no que se refere à determinação dos mecanismos responsáveis pela ligação do adsorbato à estrutura destes materiais. Os métodos para a determinação destes grupos funcionais, presentes na superfície do adsorvente, incluem técnicas titulométricas e a espectroscopia no infravermelho (BOEHM, 1994; LIMA & MARSHALL, 2005; EL-HENDAWY, 2005; CHINGOMBE *et al.*, 2005).

A espectroscopia no infravermelho se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas. Estas correspondem a níveis de energia da molécula, chamados níveis vibracionais. As frequências dependem de fatores como: a forma da superfície, da energia potencial da molécula, da geometria molecular e das massas dos átomos.

Nesta técnica um raio monocromático de luz infravermelha incide sobre a amostra e a quantidade de energia absorvida é registrada. Esta operação é realizada ao longo de uma faixa de comprimentos de onda (normalmente  $4000-450\text{ cm}^{-1}$ ), denominado região do infravermelho médio. A partir destes resultados elabora-se um gráfico, no qual identificam-se os picos que representam os grupos presentes na superfície do adsorvente, já que cada composto fornece um pico em um determinado comprimento de onda (COLTHUP, 1950; CHEN & WU, 2004; CHINGOMBE *et al.*, 2005, HOLLER, 2009). A Tabela 2.2 apresenta os principais grupos funcionais encontrados em materiais lignocelulósicos e suas respectivas faixas de absorção.

**Tabela 2.2.** Faixa de absorção das ligações no infravermelho.

Grupamento funcional	Faixa de absorção (cm <sup>-1</sup> )
O–H – álcool	3450–3400
C–H – grupos metil e metileno	2930–2910
C=O – carbonilas	1740–1730
C=C – alcenos	1640–1618
C=C – aromáticos	1515–1504
CH <sub>2</sub> – celulose ou lignina	1462–1425
C–H – celulose ou hemicelulose	1384–1346
O–H – fenol	1260–1234
O–H – álcoois (primário e secundário) e ésteres alifáticos	1170–1153
C=C - alcenos	910

Fonte: COLTHUP (1950), BODÎRLĂU & TEACĂ (2009); HOLLER (2009).

Um único grupo dá origem a várias vibrações (bandas) podendo aparecer bandas largas, indicando a sobreposição de picos, tornando a interpretação dos espectros uma análise complexa (CHEN & WU, 2004).

## 2.6. Secagem do adsorvente

Os processos adsorptivos são fenômenos interfaciais, desta forma, considerando-se este fato o estudo da secagem do material é fundamental para a viabilização de um processo de adsorção efetivo.

Devido à elevada umidade, geralmente apresentada pelo bagaço de cana proveniente do setor sucroalcooleiro, faz-se necessário reduzir a umidade por um processo de secagem para viabilizar seu emprego, bem como realizar o seu armazenamento. A redução da atividade de água, evita a proliferação de micro-organismos que possam vir a degradar ou alterar as características do material (GHAZANFARI *et al.* 2006; CASTELL-PALOU & SIMAL, 2011). Além disso, no caso do emprego como material adsorvente é fundamental a retirada da umidade, pois as moléculas de água ligadas à superfície podem prejudicar o processo sortivo. Torna-se necessário, portanto, realizar-se o estudo do processo de secagem com o intuito de verificar se as condições de secagem do material influenciam na sua aplicação como adsorvente.

A secagem é uma operação unitária, na qual realiza-se a eliminação parcial ou total da água presente em um material, geralmente, sólido por meio da sua evaporação. A evaporação da água acontece pela aplicação de calor ao material, ocorrendo dois processos simultaneamente (VIEIRA, 2006; MUJUMDAR, 2006):

a) Transferência de calor do ambiente para evaporar a umidade na superfície do material sólido. Neste processo a remoção da água sob a forma de vapor depende principalmente de condições externas como, por exemplo: temperatura, umidade, fluxo de ar, área da superfície exposta e pressão;

b) Transferência da umidade presente no interior do material para a superfície do sólido e sua subsequente evaporação, em que o transporte da umidade interna é função da natureza do sólido, da temperatura e do conteúdo de umidade.

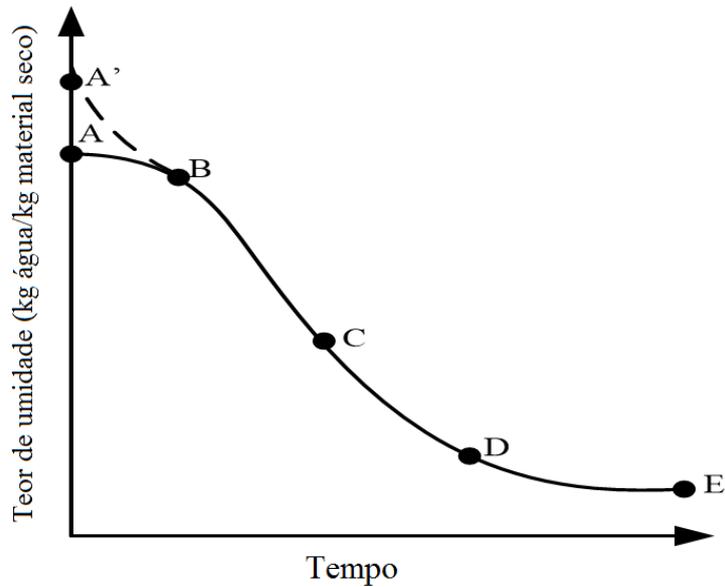
Geralmente, um dos mecanismos tem predominância em um dado instante do processo, podendo ocorrer diferentes mecanismos em fases distintas, ou, até mesmo, na mesma fase do ciclo completo de secagem. Estas características dependem do tipo de sólido, suas características estruturais e a distribuição de umidade através do material durante o processo de secagem. Na determinação do mecanismo predominante, comumente realiza-se uma simplificação, desprezando mecanismos de menor importância ou incorporando outros mais simples matematicamente (SOUSA, 2003).

A secagem tem aplicação em diversos segmentos industriais e agrícolas sendo utilizada como um método de preservação, tendo como propósito auxiliar na melhoria da qualidade do produto e diminuir seu potencial de deterioração durante a estocagem. A redução de volume e peso, para facilitar o transporte do material (VIEIRA, 2006).

### **2.6.1. Cinética de Secagem**

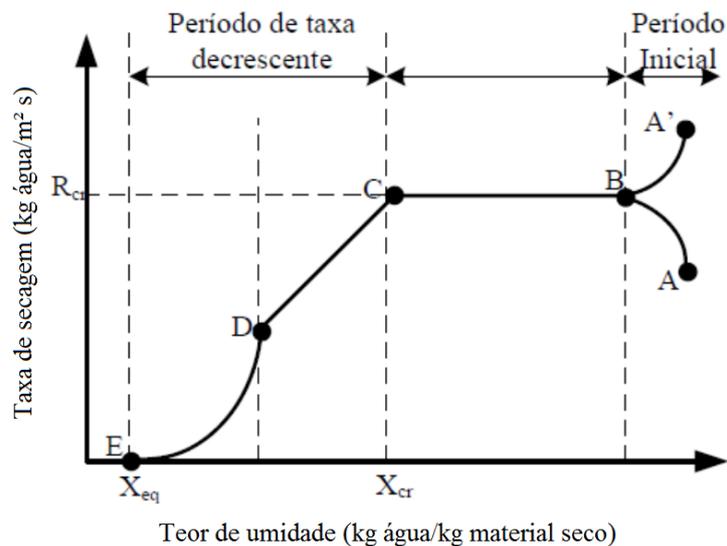
Na cinética de secagem se objetiva determinar o comportamento do material sólido, geralmente estudam-se as curvas de secagem e de taxa de secagem. A determinação destas duas curvas é de fundamental importância no entendimento dos mecanismos envolvidos no processo, descrevendo o comportamento da secagem de um material, em determinadas condições de operação do secador.

Na Figura 2.11 apresenta-se um comportamento característico de um processo de cinética de secagem, a qual relaciona o teor de umidade em função do tempo.



**Figura 2.11.** Curva de secagem típica em condições constantes de secagem, teor de umidade em função do tempo. Fonte: Adaptado de GEANKOPLIS (1993).

A Figura 2.12, por sua vez, apresenta o gráfico da taxa de secagem em função do teor de umidade que descreve o processo de secagem pela derivada dos dados da curva de secagem.



**Figura 2.12.** Curva de taxa de secagem em função do teor de umidade sob condições constantes de secagem. Fonte: Adaptado de GEANKOPLIS (1993).

Os intervalos observados nas Figuras 2.11 e 2.12 representam períodos característicos durante um processo de secagem.

- **Período inicial de secagem (AB e A'B):** etapa de acondicionamento do material, ou seja, é o período em que o sólido e o meio secante tendem a atingir uma condição de equilíbrio entre suas temperaturas. Caso o sólido possua uma temperatura menor que a do meio secante (segmento AB) haverá a absorção de calor sensível pelo sólido, causando o aumento da taxa de evaporação até atingir o ponto B. Para a situação A'B, o meio secante possui uma temperatura menor que o sólido, absorvendo o calor do sólido, causando a redução da taxa de secagem até o ponto B. O ponto B representa o momento em que a temperatura da superfície da amostra entra em equilíbrio com a temperatura do fluxo do ar-vapor, denominado ponto de bolha.
- **Período de taxa constante (BC):** neste período a taxa de secagem permanece constante, enquanto ocorre a diminuição da umidade no sólido. Nesta etapa a quantidade de água disponível no interior do sólido é elevada, de forma que a água evapora-se como água livre. A pressão de vapor de água na superfície é constante e igual à pressão de vapor de água pura à uma determinada temperatura. Nesta etapa as transferências de calor e massa se compensam exatamente, assim a velocidade de secagem é constante, mantendo-se enquanto a difusão de água do interior até a superfície do produto for suficiente, suprimindo a perda por evaporação de água na superfície. Quando atinge-se o ponto C, denominado ponto crítico, o material sólido apresenta um teor de umidade crítico, de forma que a disponibilização de água na superfície começa a ficar limitada.
- **Primeiro período de taxa decrescente (CD):** durante este período, a velocidade em que o líquido é transportado no interior do sólido para a superfície é menor que a velocidade de transferência de massa na superfície, de maneira que a concentração superficial de líquido seja reduzida. No ponto D, o material não apresenta em sua superfície uma área significativamente saturada de líquido.
- **Segundo período de taxa decrescente (DE):** neste momento toda a evaporação ocorre a partir do interior do sólido, neste período, a troca de calor não é mais compensada, causando uma tendência na elevação da temperatura do produto à temperatura do ar. O fator limitante é a migração interna de água. No final deste período, o produto atingirá o equilíbrio com o

ar e a velocidade de secagem torna-se nula. O ponto E representa o teor máximo de secagem que se consegue obter sob uma dada condição operacional, este é denominado umidade de equilíbrio.

Durante o período de taxa de secagem constante, a taxa de secagem global é governada, somente, pelas condições de transferência de calor e massa externas ao material submetido à secagem, como: temperatura, velocidade do gás, pressão total e pressão parcial de vapor. Durante o período de taxa decrescente de secagem, as taxas internas de transferência de calor e massa determinam a taxa de secagem (MUJUMDAR, 2006).

### **2.6.2. Modelagem matemática da secagem**

A descrição matemática dos processos de secagem é uma tarefa complexa, pois envolvem os fenômenos de transferência de calor e massa simultaneamente. Os modelos matemáticos, que descrevem estes mecanismos de transferência, apresentados na literatura podem ser classificados em três categorias principais: modelos teóricos, semi-empíricos e empíricos (MUJUMDAR, 2006).

Segundo Afzal & Abe (2000), os modelos teóricos englobam as equações da difusão e de transferência de calor e massa. As aproximações semi-teóricas, por sua vez, relacionam equações teóricas aproximadas e as equações empíricas empregadas na simulação de secagem como regressões, as quais dependem apenas dos dados experimentais. O ajuste destes modelos e a simulação dos dados cinéticos de secagem são necessários no projeto de secadores e auxiliam a otimização do processo.

Dentre os diferentes tipos de modelos do processo de secagem, todos têm a variável temporal. Alguns modelos não consideram a variável espacial, sendo denominados modelos de camada fina. Os modelos que consideram as variáveis espaciais são conhecidos como modelos de leito profundo. Nos modelos de camada fina, considera-se que todo sólido a ser secado está sob condições uniformes, ou seja, os parâmetros como temperatura e teor de umidade do grão e do ar em todo o volume são iguais em todo sólido em um dado instante.

O transporte de umidade no material depende de parâmetros como difusividade de umidade, condutividade térmica e coeficientes de transferência de massa, no entanto, em algumas situações a literatura utiliza o termo constante de secagem ( $k$ ) como a

combinação destes parâmetros de transporte, esta abordagem é amplamente utilizada nos estudos de secagem em camada fina.

Vários modelos matemáticos são descritos baseando-se na teoria de difusão, assumindo que a transferência de calor e massa é restrita à camada delgada na superfície das partículas. Lewis (1921) sugeriu um modelo semi-empírico, análogo à Lei de Newton do resfriamento, para a secagem de materiais higroscópicos no período de taxa de secagem constante, conforme a Equação (2.1). Este modelo é também conhecido como “Lei exponencial” (BRUCE, 1985). A Equação (2.1) infere que a taxa de variação da umidade no material é proporcional à diferença de umidade instantânea e a de equilíbrio. O modelo assume que a difusão ocorre na superfície do material e que o mesmo encontra-se numa fina camada ou que a velocidade do ar é suficientemente alta para que as condições de temperatura e umidade permaneçam constantes em todo o material (BRUCE, 1985; MUJUMDAR, 2006; GEANKOPLIS, 1993).

$$-\frac{dX}{dt} = k(X - X_e) \quad (2.1)$$

Em que  $X$  é a umidade em um tempo qualquer  $t$ ,  $X_e$  a umidade de equilíbrio ( $\text{g H}_2\text{O g}^{-1}$  sólido seco) e  $k$  a constante cinética de secagem ( $\text{min}^{-1}$ ).

Integrando a Equação (2.1), considerando-se que na condição inicial  $t=0$ , a umidade possui um valor  $X=X_0$ , obtêm-se a Equação (2.2). Este modelo é amplamente utilizado no estudo da secagem em camada fina de produtos agrícolas.

$$X_{ad} = \frac{X - X_e}{X_0 - X_e} = e^{-kt} \quad (2.2)$$

Em que,  $X_{ad}$  é o teor de umidade adimensional e  $X_0$  é o teor de umidade inicial do material a ser secado ( $\text{g H}_2\text{O g}^{-1}$  sólido seco).

Page (1949) propôs uma modificação no modelo preconizado por Lewis, adicionando um termo exponencial na variável tempo. Esta modificação gerou um modelo mais preciso na descrição cinética de secagem. A equação de Page para camada fina é apresentada na Equação (2.3).

$$X_{ad} = \frac{X - X_e}{X_0 - X_e} = e^{-kt^n} \quad (2.3)$$

Em que,  $n$  é um parâmetro ajustável do modelo de Page (adimensional).

Uma série de outras modificações foram propostas por diversos autores com o intuito de ajustar os modelos às características específicas de cada tipo de secagem e material utilizado. Na Tabela 2.3 são apresentados os modelos mais utilizados.

**Tabela 2.3.** Modelos cinéticos de secagem em camada fina.

Nome	Modelo	Referências	
Lewis	$X_{ad} = \exp(-kt)$	(Bruce, 1985)	(2.4)
Page	$X_{ad} = \exp(-kt^n)$	(Page, 1949)	(2.5)
Henderson & Pabis	$X_{ad} = a \exp(-kt^n)$	(Henderson, 1974; Wang <i>et al.</i> , 2007)	(2.6)
Logarítmico	$X_{ad} = a \exp -kt + b$	(Yaldiz <i>et al.</i> , 2001; Togrul and Pehlivan, 2002)	(2.7)
Midilli–Kucuk	$X_{ad} = a \exp -kt^n + bt$	(Midilli <i>et al.</i> , 2002; Hii <i>et al.</i> , 2009)	(2.8)
Dois termos exponencial	$X_{ad} = a \exp -kt + (1 - a) \exp -kat$	(Akpinar <i>et al.</i> , 2003)	(2.9)
Wang & Sing	$X_{ad} = 1 + at + bt^2$	(Wang <i>et al.</i> , 2007; Yaldiz <i>et al.</i> , 2001)	(2.10)

### 2.6.3. Curvas generalizadas de secagem

É possível, ainda, realizar outra abordagem relacionando a umidade das amostras durante um processo de secagem, por meio das curvas generalizadas de secagem, as quais relacionam a umidade da amostra, em sua forma adimensionalizada, pela umidade inicial com uma variável adimensional de tempo, definida pela taxa constante de secagem e da umidade inicial (MOTTA LIMA *et al.*, 2000; STENZEL *et al.*, 2003; SOUSA *et al.*, 2006).

Sob o ponto de vista do uso de curvas generalizadas, avalia-se a dependência da umidade adimensional ( $Y$ ), definida como a razão entre a umidade ( $X$ ) e a umidade

inicial ( $X_0$ ), ou a umidade adimensional em função da umidade "livre" do material ( $X_{ad}$ ), em função do tempo adimensional ( $t_{ad}$ ), definido a partir do produto da taxa de secagem ( $N_C$ ) em  $t=0$  ( $\text{min}^{-1}$ ) pelo tempo (min), dividido pela umidade inicial ( $X_0$ ) em base seca (b.s.), conforme as Equações (2.11) a (2.13).

$$Y = \frac{X}{X_0} \quad \text{ou} \quad X_{ad} = \frac{X - X_e}{X_0 - X_e} \quad (2.11)$$

$$N_C = \left. \frac{dX}{dt} \right|_{t=0} \quad (2.12)$$

$$t_{ad} = \frac{N_C t}{X_0} \quad (2.13)$$

Desta maneira, Page (1949) propôs uma expressão para a curva de secagem generalizada, conforme a Equação (2.14).

$$X_{ad} = \exp(-k_p t_{ad}^{a_p}) \quad (2.14)$$

Em que,  $k_p$  ( $\text{min}^{-1}$ ), e  $a_p$  (adimensional) são os parâmetros ajustáveis do modelo.

As curvas de taxa de secagem foram adimensionalizadas. Normalizou-se dividindo a taxa instantânea ( $N$ ), ou seja, a taxa em um dado  $t$  qualquer, pela taxa de secagem máxima ( $N_{max}$ ), obtendo uma Taxa de Secagem Normalizada (TSN), conforme proposta por Hodges (1982), conforme a Equação (2.15).

$$TSN = \frac{N}{N_{max}} = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{X}{a_H} \right)^{b_H} \right] \quad (2.15)$$

Em que,  $TSN$  é a taxa de secagem normalizada ( $N N_{max}^{-1}$ ),  $a_H$  e  $b_H$  são parâmetros ajustáveis do modelo de taxa de secagem normalizada,  $X$  é a umidade da amostra ( $\text{g H}_2\text{O g}^{-1}$  sólido seco).

#### 2.6.4. Determinação do coeficiente de difusividade e energia de ativação

Muitos modelos teóricos, empíricos e semi-empíricos tem sido desenvolvidos para a modelagem de dados experimentais de secagem e absorção de água para produtos agrícolas (KASHANINEJAD *et al.*, 2007; CORZO *et al.*, 2008; MAZZUTI *et al.*, 2010; YILDIRIM *et al.*, 2011). A secagem de materiais orgânicos durante o período de taxa de secagem decrescente pode ser descrita pela equação da difusão de Fick.

A teoria da difusão, também conhecida como a 2ª Lei de Fick, representa um fator de proporcionalidade da quantidade de substância difundindo por unidade de área pelo gradiente de concentração em uma unidade de tempo, conforme a Equação (2.16).

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_{eff} \frac{\partial^2 X}{\partial z^2} \quad (2.16)$$

Em que,  $D_{eff}$  é o coeficiente de difusividade efetiva ( $m^2 s^{-1}$ );

A Equação (2.16) despreza a interdifusão, baseando-se em que a água migra dentro de uma matriz fixa. Empregando-se as seguintes condições iniciais e de contorno:

- Condição inicial: em  $t = 0$  e  $0 \leq z \leq L \rightarrow X = X_0$
- Condição de contorno no centro do sólido:  $z = 0$  e  $t \geq 0 \rightarrow \frac{\partial X}{\partial z} = 0$
- Condição de contorno na superfície do sólido:  $z = L$  e  $t \geq 0 \rightarrow X = X_e$

Soluções analíticas foram desenvolvidas por Crank (1975). Para o caso de placa plana tem-se a Equação (2.17).

$$X_{ad} = \frac{X - X_e}{X_0 - X_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_{eff} t}{4L^2}\right) \quad (2.17)$$

Em que,  $X_{ad}$  é o teor de água adimensional (-),  $X$  o teor de água médio ( $kg H_2O kg^{-1} m_{seca}$ ),  $X_e$  o teor de água de equilíbrio ( $kg H_2O kg^{-1} m_{seca}$ ),  $X_0$  o teor de água no instante

inicial ( $\text{kg H}_2\text{O kg}^{-1} \text{ m}_{\text{seca}}$ ),  $D_{\text{eff}}$  o coeficiente de difusão ( $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ ),  $t$  o tempo de secagem (s) e  $L$  o comprimento característico relativo à semi-espessura da amostra (m).

Para tempos longos de secagem, é possível considerar  $n=1$  (DOYMAZ, 2006), reduzindo-se a equação apenas ao primeiro termo da série, obtendo-se a Equação (2.18).

$$X_{ad} = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D_{\text{eff}} t}{4L^2}\right) \quad (2.18)$$

Em que,  $L$  é a metade da espessura da amostra (m).

O coeficiente de difusividade é uma propriedade de fundamental importância para o projeto e otimização de processos que envolvem o transporte interno de umidade. A difusividade pode ser entendida como a facilidade com que a água é removida do material. Este parâmetro é função não apenas do material, mas também das condições de secagem, desta maneira, convencionou-se difusividade efetiva. O coeficiente de difusividade efetiva ( $D_{\text{eff}}$ ) incorpora os efeitos da somatória dos fenômenos que interferem na migração da água no interior do sólido. A dependência difusividade efetiva da absorção de água ou secagem de um material pela temperatura pode ser representada pela expressão de Arrhenius, conforme a Equação (2.19), obtendo-se a energia de ativação ( $E_a$ ). Este parâmetro representa o nível de energia necessário para que as moléculas de água difundam e evaporem (TUNDE-AKINTUNDE & OGUNLAKIN, 2011; YILDIRIM *et al.*, 2011; CHEN *et al.*, 2012).

$$D_{\text{eff}} = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.19)$$

Em que,  $D_0$  é a constante da difusividade a temperaturas tendendo ao infinito ( $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ ),  $R$  a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $T$  a temperatura absoluta (K) e  $E_a$  a energia de ativação ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ).

### 2.6.5. Isotermas de sorção de umidade

A umidade de equilíbrio é definida como a menor umidade que um material pode atingir em um processo de secagem sob determinadas condições de temperatura e pressão constantes. A relação entre a umidade do material e a umidade do ar pode ser determinada experimentalmente pelo contato entre o material e o ar a uma dada umidade relativa sob temperatura constante por um tempo de contato suficientemente longo para atingir o equilíbrio (VIEIRA, 2006). As isotermas de equilíbrio de secagem, consistem na relação entre o conteúdo de umidade de equilíbrio do sólido ( $X_e$ ) com a umidade relativa do ar ( $Y$  ou  $UR$  %) ou a atividade da água ( $a_w$ ), para uma dada temperatura (SOUSA, 2003).

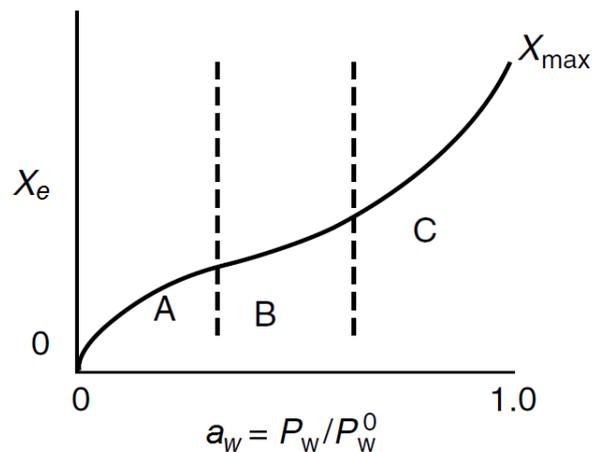
A atividade da água em um sólido é expressada pela razão entre a pressão parcial de vapor d'água na fase gasosa em equilíbrio com a fase sólida úmida, a uma determinada temperatura, e a pressão de vapor d'água saturada na mesma temperatura, sendo também uma função da umidade relativa do ambiente (GEANKOPLIS, 1993), conforme apresentada na Equação (2.20).

$$a_w = \frac{P_w}{P_{sat(T)}} = \frac{UR}{100} \quad (2.20)$$

Em que,  $a_w$  é a atividade da água na fase gasosa (adimensional),  $P_w$  a pressão parcial de vapor em uma dada condição ( $N\ m^{-2}$ ),  $P_{sat(T)}$  a pressão parcial da água pura a mesma temperatura ou pressão de vapor de saturação ( $N\ m^{-2}$ ) e  $UR$  a umidade relativa do ambiente (%).

As isotermas de equilíbrio podem ser aplicadas tanto na adsorção quanto na dessorção, ou seja, umidificação e secagem, respectivamente. Quando surge uma irreversibilidade no processo de sorção, ou seja, a isoterma de dessorção não segue o mesmo perfil da isoterma de dessorção, caracteriza-se o fenômeno conhecido como histerese (MUJUMDAR, 2006).

As isoterma de sorção de umidade pode ser dividida em três regiões, dependendo do estado em que se encontra a água presente, assim como apresentado na Figura 2.13.



**Figura 2.13.** Isoterma de sorção típica.

Fonte: Adaptado de MUJUMDAR (2006).

- Região A ( $0 < a_w < 0,35$ ): moléculas de água encontram-se ligadas a sítios individuais e não se encontra disponível. Esta é a região em que as camadas monomoleculares são formadas.
- Região B ( $0,35 < a_w < 0,60$ ): é uma região de transição, na qual, a água encontra-se mais fracamente ligada e a sorção acontece em dupla e múltiplas camadas, ainda pode ocorrer condensação capilar.
- Região C ( $a_w > 0,60$ ): nesta região a inclinação da curva aumenta, a qual é atribuída principalmente pela condensação capilar, onde a umidade se condensa nos poros do material, seguida pela dissolução de componentes solúveis presentes. A máxima higroscopicidade ( $X_{max}$ ) é atingida quando o sólido entra em equilíbrio com ar na umidade de saturação ( $Y=1$ ).

Várias teorias de adsorção resultam em equações que predizem a relação entre  $X_e$ ,  $a_w$  e  $T$ . Entretanto, estas equações são aplicáveis somente em faixas de umidade relativa limitadas. Além disso, a dependência com a temperatura normalmente não é incluída explicitamente (SOUSA, 2003; VIEIRA, 2006). Um grande número de equações tem sido propostas na literatura, porém, nenhuma delas consegue descrever completamente o fenômeno da histerese (MUJUMDAR, 2006).

Dentre as equações apresentadas na literatura encontram-se equações teóricas, semi-empíricas e empíricas com a finalidade de descrever o fenômeno de sorção, uma das expressões mais conhecidas é a equação semi-empírica proposta por Henderson

(1952) baseada no modelo de adsorção de Gibbs. Na Tabela 2.4 são apresentados alguns destes modelos empregados na modelagem das isotermas de equilíbrio.

**Tabela 2.4.** Modelos de sorção empregados na modelagem de isotermas de equilíbrio de sorção de umidade.

Modelo	Equação	Referências	
Oswin (1946)	$X_e = A \frac{a_w}{1 - a_w}^B$	(Oswin, 1946; Al-Muhtaseb <i>et al.</i> , 2002; Bejar <i>et al.</i> , 2012)	(2.21)
Henderson (1952)	$X_e = A \frac{1}{T} \ln \frac{1}{1 - a_w}^B$	(Henderson, 1952; Al-Muhtaseb <i>et al.</i> , 2002)	(2.22)
Halsey (1976)	$X_e = A T \ln \frac{1}{a_w}^{-B}$	(Halsey, 1948; Mujumdar, 2006)	(2.23)
BET (1938)	$X_e = \frac{X_m C a_w}{(1 - a_w)(1 + C a_w - a_w)}$	(Brunauer <i>et al.</i> , 1938; Bejar <i>et al.</i> , 2012)	(2.24)

Em que,  $a_w$  a atividade de água do material (-),  $T$  é a temperatura do ensaio ( $^{\circ}\text{C}$ ),  $A$ ,  $B$ ,  $C$  são os parâmetros ajustáveis e  $X_m$  é o conteúdo de umidade na monocamada molecular ( $\text{g H}_2\text{O g}^{-1}$  sólido seco).

### 2.6.6. Calor isostérico de sorção

A determinação da energia relacionada com o processo de secagem é essencial para o projeto e otimização dos equipamentos de secagem. Além disso, o entendimento desta propriedade auxilia na interpretação dos mecanismos de sorção de umidade. A quantidade de energia total envolvido em um processo de secagem não corresponde apenas ao calor latente de vaporização da água ( $\Delta H_{vap}$ ). Além desta energia, durante um processo de secagem, é necessário suprir energia para romper as forças intermoleculares entre as moléculas de água e a superfície do material adsorvente. Esta energia é chamada de calor isostérico de sorção (TSAMI, 1991; BAHLOUL *et al.*, 2008).

O calor isostérico líquido de sorção ( $q_{st}$ ) somado ao calor latente de vaporização ( $\Delta H_{vap}$ ), portanto, corresponde ao calor total de sorção, ou seja, a energia envolvida no processo de sorção (TSAMI, 1991; STAUDT *et al.*, 2013). O calor isostérico líquido de sorção, além de fornecer informações fundamentais para a determinação da energia necessária no processo de secagem, indica os mecanismos de sorção envolvidos,

podendo ser utilizado para a determinação dos pontos de transição entre um mecanismo e outro (TSAMI, 1991; MRAD *et al.*, 2012).

## 2.7. Adsorção

O termo adsorção se refere ao acúmulo de uma substância na interface entre duas fases, uma sólida e a outra fluida, gasosa ou líquida. A substância que é acumulada é chamada de adsorbato e o sólido, na qual a adsorção ocorre, é denominado adsorvente. Na superfície dos sólidos existem forças atrativas, as quais são responsáveis pela adsorção. Nos casos em que a adsorção ocorre devido às forças fracas de van der Waals é chamada adsorção física ou fisissorção. Existe a possibilidade de uma molécula do adsorbato se ligar quimicamente ao adsorvente, ou ainda, possuir interações moleculares fortes, sendo nestas situações denominada adsorção química ou quimissorção (RUTHVEN, 1984; WEBER & SMITH, 1986; DABROWSKI, 2001).

A adsorção é um método efetivo na diminuição da concentração de corantes dissolvidos em efluentes. Outros métodos para a remoção de corantes como oxidação química, coagulação e osmose reversa são, geralmente, inviáveis economicamente (HAMEED *et al.*, 2007).

A adsorção é considerada por possuir algumas vantagens em comparação à outras técnicas, no que se refere ao tratamento de efluentes e reutilização de água. Este processo possui custo inicial baixo, flexibilidade e simplicidade de projeto, fácil operação, maior remoção de substâncias orgânicas, não afetada por substâncias tóxicas (RUTHVEN, 1984; AMIN, 2008; RAFATULLAH *et al.*, 2010; MAHMOODI *et al.*, 2011). A adsorção também não resulta na formação de substâncias nocivas (CRINI, 2006). Os processos sortivos são efetivos em condições de baixas concentrações de corantes presentes em solução. Ademais, este processo pode remover e/ou minimizar uma ampla variedade de poluentes, possuindo uma grande aplicabilidade no controle de poluição de água (BHATNAGAR & SILLANPÄÄ, 2010). Os corantes transferidos para a fase sólida, na maioria das vezes podem ser recuperados, posteriormente, por dessorção evitando o contato com o ambiente.

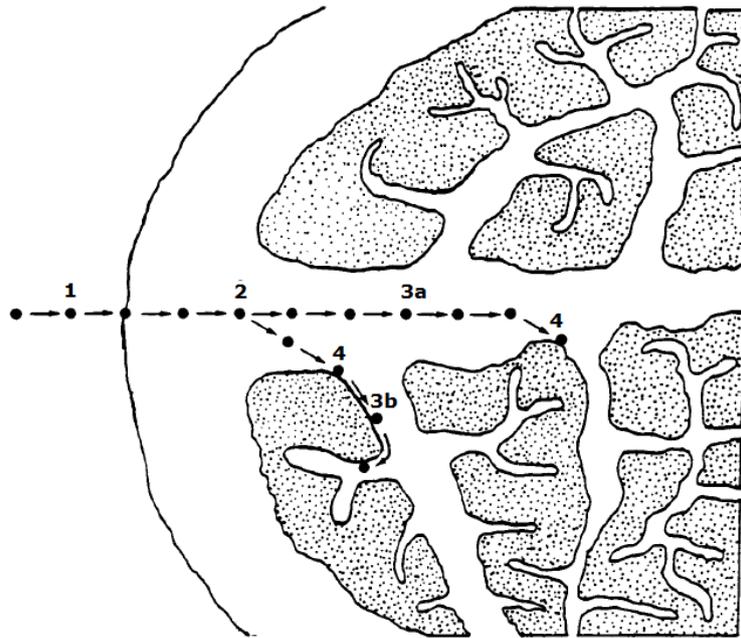
### 2.7.1. Cinética de adsorção

A cinética de adsorção relaciona a concentração do adsorbato com o tempo, a qual decresce até atingir um valor constante, alcançando o equilíbrio dinâmico, ou seja, a quantidade adsorvida é a mesma quantidade que está se desorvendo. O tempo necessário para atingir este ponto é conhecido como tempo de equilíbrio e a quantidade do adsorbato retido neste tempo determina a capacidade de adsorção no equilíbrio em uma determinada condição operacional.

O estudo da cinética de adsorção é de extrema importância para determinar os mecanismos envolvidos no processo, a viabilidade do adsorvente e os parâmetros que influenciam o sistema, tais como o tamanho, estrutura e composição das partículas do adsorvente, temperatura, pH, concentração inicial de corante, entre outros.

A cinética de adsorção é determinada por uma sucessão de estágios conforme apresentado na Figura 2.14 (WEBER & SMITH, 1986; DABROWSKI, 2001).

1. Transporte no seio da solução: nesta etapa ocorre o movimento das moléculas do adsorbato do seio da solução líquida até a camada-limite de líquido existente nas proximidades da superfície externa do adsorvente;
2. Transporte por difusão pela camada limite: nesta fase adsorbato é transportado por difusão através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente, chamada difusão externa;
3. Transporte nos poros: o transporte do adsorbato no interior dos poros ocorre por uma combinação de (a) difusão molecular pelo líquido contido no interior dos poros e (b) difusão ao longo da superfície do adsorvente, esta etapa é denominada difusão interna;
4. Adsorção: nesta etapa ocorre a interação do adsorbato em um sítio disponível do adsorvente, podendo envolver vários mecanismos, como por exemplo: adsorção física, adsorção química, troca iônica, precipitação e complexação.



**Figura 2.14.** Processos envolvidos na adsorção em adsorventes porosos.

Fonte: Adaptado de WEBER & SMITH (1986).

Todas estas etapas compõe um conjunto de resistências sucessivas à transferência de massa do adsorbato na solução até o adsorvente, geralmente, a primeira e a última etapa são mais rápidas, de forma que os processos difusivos são etapas limitantes do processo de adsorção (WEBER & SMITH, 1986).

### 2.7.2. Modelos Cinéticos

A predição dos dados de adsorção tem sido proposta na literatura por diferentes modelos matemáticos, os quais podem ser classificados em modelos de reação em superfície e modelos difusivos de adsorção, apresentando diferenças na sua fundamentação. Os modelos difusivos baseiam-se em três etapas consecutivas: (1) difusão no filme na fase líquida em torno da partícula de adsorvente; (2) difusão no líquido no interior dos poros do adsorvente, conhecida como difusão intrapartícula, a qual pode ser dividida em: (a) difusão nos macroporos e (b) difusão nos microporos; e (3) adsorção e dessorção entre o adsorbato e os sítios ativos disponíveis no adsorvente.

Os modelos de reação em superfície, por sua vez, consideram que a cinética do processo global de adsorção é limitada apenas pela reação química na superfície do adsorvente, sem considerar as etapas difusivas anteriores. Dentre os modelos de reação

em superfície mais utilizados na literatura encontram-se os modelos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda ordem (PLAZINSKI *et al.*, 2009) e, ainda, o modelo de Elovich.

#### 2.7.2.1. Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

O modelo proposto por Lagergren (1898) assume que a velocidade de remoção do adsorbato em função do tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos do sólido. A velocidade de adsorção deste modelo é determinada por uma expressão de pseudo-primeira ordem, para a adsorção em um sistema sólido-líquido baseado na capacidade do sólido. A Equação (2.25) representa o modelo do pseudo-primeira ordem descrito por Lagergren (1898).

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_1 (q_e - q(t)) \quad (2.25)$$

Em que,  $q$  é a quantidade de soluto adsorvido em um dado tempo ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k_1$  é a constante cinética de taxa de adsorção do modelo pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ),  $q_e$  é a massa de adsorbato retida por massa de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $t$  o tempo (min).

#### 2.7.2.2. Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem considera que a velocidade de reação é dependente da quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio (HO & MCKAY, 1998). Este modelo, geralmente, está associado em situações em que a taxa de adsorção/dessorção controla o processo adsortivo como um todo, comportando-se como uma reação química (PLAZINSKI *et al.*, 2009). O modelo não linear de pseudo-segunda ordem é representada pela equação diferencial de Ho (HO & MCKAY, 1998), apresentado na Equação (2.26).

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_2 (q_e - q(t))^2 \quad (2.26)$$

Em que,  $k_2$  é a constante da taxa de adsorção do modelo pseudo-segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ).

#### 2.7.2.3. Modelo cinético Elovich

A equação de Elovich é uma equação cinética envolvendo processo de quimissorção (LOW, 1960; PEERS, 1965). Essa equação é frequentemente validada para sistemas em que a superfície adsorvente é heterogênea, sua expressão na forma diferencial é dada pela Equação (2.27).

$$\frac{dq(t)}{dt} = \alpha \exp -\beta q(t) \quad (2.27)$$

Integrando esta equação para as condições limite, em  $t = 0$  a capacidade de adsorção é  $q(0) = 0$ , e em um tempo qualquer  $t$  temos  $q(t)$  e, ainda, assumindo que  $\alpha\beta t \gg 1$ , obtém-se a Equação (2.28).

$$q t = \frac{1}{\beta} \ln \alpha\beta + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (2.28)$$

Em que,  $\alpha$  é a taxa de adsorção inicial ( $\text{mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) e  $\beta$  é a relação do grau de cobertura da superfície e, também, está relacionada com a energia de ativação envolvida na quimissorção ( $\text{g mg}^{-1}$ ).

#### 2.7.2.4. Modelo de difusão intrapartícula

Além dos modelos cinéticos de reação em superfície, é possível que o processo de adsorção seja constituído por uma série de etapas sucessivas que levam o adsorbato da fase fluida até a superfície do adsorvente. Todas as etapas difusivas, além da etapa de adsorção nos sítios ativos podem limitar o processo global de adsorção, individualmente ou cumulativamente.

A determinação dos mecanismos dominantes no processo de adsorção foi avaliada baseando-se no modelo cinético de difusão intrapartícula (WEBER &

MORRIS, 1963), conforme Equação (2.29). Weber & Morris verificaram que em diversas situações a adsorção do soluto é proporcional à  $t^{1/2}$  ao invés do tempo. Desta forma, por meio quantidade adsorvida do corante ( $q$ ) versus a raiz quadrada do tempo ( $t^{1/2}$ ) é possível distinguir algumas retas as quais representam cada uma das etapas sucessivas do processo adsorptivo (WEBER & MORRIS, 1963).

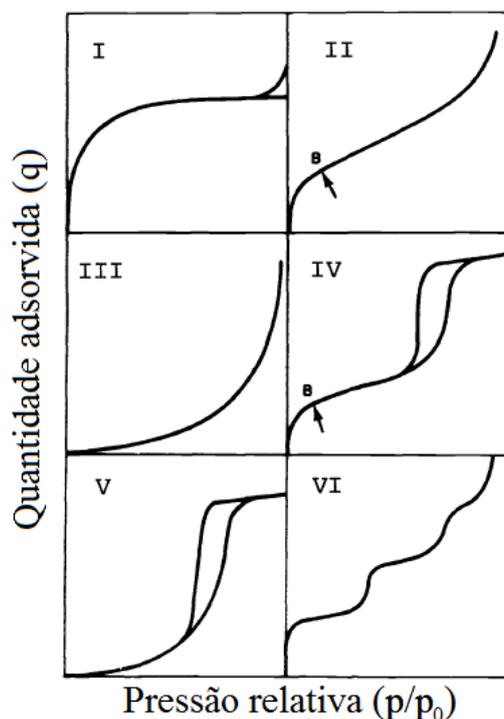
$$q t = k_{dif} \bar{t} + C_d \quad (2.29)$$

Em que,  $k_{dif}$  é a constante da difusão intrapartícula ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ),  $C_d$  é a constante relacionada com a espessura da camada limite de difusão ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $t$  é o tempo (min).

### 2.7.3. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção consistem na relação de equilíbrio entre a quantidade de material adsorvido e a pressão, no caso de gases, ou concentração na fase fluida, no caso de líquidos, no equilíbrio, sob temperatura constante (RUTHVEN, 1984; ROUQUEROL *et al.*, 1999; DABROWSKI, 2001). As isotermas de adsorção fornecem informações importantes sobre o mecanismo de adsorção, a capacidade do adsorvente ou quantidade requerida para remover uma unidade de massa do poluente sob as condições do sistema.

A porosidade do sólido exerce influência sobre o formato das isotermas de equilíbrio, as quais foram classificadas em seis formatos principais, para a adsorção física em sistemas sólido-gás. Na Figura 2.15 são apresentados os tipos de isotermas conforme a classificação da IUPAC (SING, 1982). Na maioria das situações, em baixos teores de cobertura do adsorvente, as isotermas se reduzem à uma região linear ( $q_e = k C_e$ ), a qual é conhecida como região da lei de Henry.



**Figura 2.15.** Classificação dos tipos de isothermas.

Fonte: Adaptado de SING (1982).

A isoterma tipo I é conhecida como tipo Langmuir, e é caracterizada por uma aproximação monotônica para um limite na capacidade de adsorção que corresponde à formação de uma camada completa. Este tipo de isoterma tem sido observada para adsorventes microporosos em que os capilares têm uma largura de somente poucos diâmetros moleculares (0,8 nm a 1,8 nm), e possuem áreas específicas externas relativamente baixas. É, comumente, encontrada em sistemas em que o adsorbato é quimissorvido.

A isoterma tipo II é definida pela formação de camadas múltiplas do adsorbato na superfície do sólido. Este tipo que é conhecido como BET (Brunauer, Emmett e Teller), sendo encontrada em sistema de sólidos não porosos, ou com poros relativamente grandes (macroporos). O ponto B indica o estágio em que a adsorção em monocamada se completa, iniciando-se o processo de adsorção das camadas múltiplas.

A isoterma do tipo III também é observada em sólidos não porosos e indica a formação de camadas múltiplas. Porém, é uma forma relativamente rara, na qual a adsorção inicial é lenta em virtude de forças de adsorção pouco intensas, devido à baixa afinidade entre adsorvente-adsorbato em comparação às interações adsorbato-adsorbato.

As isotermas do tipo IV apresentam o fenômeno da histerese, o qual está relacionado com a condensação capilar ocorrida, geralmente, nos mesoporos, limitando a adsorção acima de certos valores de  $p/p_0$ . A região inicial da isoterma do tipo IV pode ser atribuída à adsorção em mono e multicamada, apresentando o mesmo formato da isoterma tipo II. A isoterma do tipo IV é observada em diversos adsorventes industriais mesoporosos (com diâmetros de poros entre 2 nm e 50 nm).

As isotermas do tipo V são incomuns e estão relacionadas com as isotermas do tipo III, na qual há uma baixa afinidade entre o adsorvente e o adsorbato, no entanto, é obtida para adsorventes com uma certa quantidade de mesoporos.

As isotermas tipo VI representam a adsorção em multicamadas em etapas graduais em superfícies uniformes não porosas. Os degraus representam a capacidade da monocamada para cada camada adsorvida, e no caso mais simples, permanece praticamente constante até que duas ou três camadas sejam adsorvidas (SING, 1982; RUTHVEN, 1984).

#### 2.7.3.1. Isoterma de Langmuir

A isoterma proposta por Langmuir (1918) constitui um modelo simples, amplamente empregado no estudo da adsorção em superfície homogênea. Esta isoterma é caracterizada por representar uma quantidade limite na adsorção, assumindo a formação de uma monocamada. As isotermas do tipo I, geralmente são bem representadas pelo modelo de Langmuir, que se constitui em um modelo teórico fundamentado nas seguintes hipóteses (RUTHVEN, 1984):

1. As moléculas são adsorvidas em pontos fixos, denominados sítios ativos;
2. Cada sítio adsorve apenas uma molécula, ou seja, a adsorção ocorre apenas em monocamada;
3. Todos os sítios são equivalentes energeticamente;
4. Não há interações entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos.

A expressão que representa a Isoterma de Langmuir é dada pela Equação (2.30).

$$q_e = \frac{q_{max} b_L C_e}{1 + b_L C_e} \quad (2.30)$$

Em que,  $q_e$  é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_{max}$  é a máxima quantidade de adsorbato por unidade de massa de adsorvente necessária para a formação completa da monocamada da superfície ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $b_L$  é a constante de equilíbrio de Langmuir relacionada com a entalpia de adsorção, também conhecida como constante de afinidade ( $\text{L mg}^{-1}$ ) e  $C_e$  e a concentração de equilíbrio na fase fluida ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

No processo de adsorção favorável, os dados de equilíbrio são caracterizados por formar uma região tipo platô, na qual ocorre a saturação dos sítios ativos ocupados pelas moléculas de forma que não ocorre nenhuma adsorção posterior (FOO & HAMEED, 2010).

### 2.7.3.2. Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich (1906) é a isoterma mais antiga. Trata-se de uma equação empírica, a qual não possui embasamento teórico do mecanismo de adsorção, porém, ainda é amplamente empregada na descrição do equilíbrio de adsorção (BRUNAUER, 1943), está associada à sorção sobre superfícies heterogêneas, admitindo uma distribuição exponencial de calores de adsorção representada pela Equação (2.31).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.31)$$

Em que,  $K_F$  é a capacidade de adsorção de Freundlich ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $1/n$  é o parâmetro ajustável que incorpora todos os fatores que afetam o processo de adsorção. O valor de  $1/n$  varia entre 0 e 1, de acordo com as características do processo adsorptivo, sendo que valores próximos à zero indicam uma natureza heterogênea do adsorvente. Os valores de  $1/n$  indicam também a não linearidade entre a concentração na fase líquida e adsorvida, caso seja igual a 1, a adsorção tem comportamento linear (TREYBAL, 1987).

A isoterma de Freundlich é utilizada em processos de adsorção em multicamada, na qual ocorrem interação entre as moléculas adsorvidas. A principal restrição deste modelo é que ele não prevê a saturação dos sítios, portanto, deve ser utilizado somente na faixa de concentração em que foram ajustados seus parâmetros, de forma que, quando  $C_e$  tende ao infinito a  $q_e$  também tende ao infinito.

### 2.7.3.3. Isoterma BET

Brunauer *et al.* (1938) desenvolveram uma modificação da isoterma de Langmuir, a qual considera adsorção em multicamadas, chamada isoterma BET. As demais considerações relacionadas a uniformidade da superfície, distribuição de sítios e influência negligenciável dos sítios vizinhos são as mesmas que para a isoterma de Langmuir para monocamada. A energia da monocamada, porém, é diferente daquela para a segunda e para as demais camadas, as quais são equivalentes à energia de liquefação (RUTHVEN, 1984). A equação BET para adsorção física é dada pela Equação (2.32).

$$q_e = \frac{q_0 B_S C_e}{(C_s - C_e)(1 + (B_S - 1)(C_e/C_s))} \quad (2.32)$$

Em que,  $C_s$  é a concentração para formar uma monocamada sobre a superfície do adsorvente ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $q_0$  é a capacidade de adsorção na monocamada ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $B_S$  está relacionada com a energia de interação com a superfície ( $\text{L mg}^{-1}$ ).

### 2.7.3.4. Modificações empíricas

É possível ainda encontrar na literatura modificações das isotermas tradicionais de Langmuir, Freundlich e BET. Na Tabela 2.5 são apresentadas algumas desta isotermas.

**Tabela 2.5.** Modelos de isotermas de adsorção.

Isoterma	Equação	Aplicação
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{k_R C_e}{1 + a_R C_e^g}$	Modificação empírica de Langmuir (REDLICH & PETERSON, 1959)
Toth	$q_e = \frac{k_T C_e}{a_T + C_e^{1/\tau}}$	Modificação de Langmuir (aplicável em sistemas heterogêneos) (TOTH, 1971)
Sips	$q_e = \frac{k_s C_e^{\beta_s}}{1 + a_s C_e^{\beta_s}}$	Combinação empírica de Langmuir e Freundlich (SIPS, 1948)

Langmuir-	$q_e = \frac{q_1 b_1 C_e}{1 + b_1 C_e}$	Combinação das isotermas de Langmuir e	
BET	$+ \frac{q_2 B_2 C_e}{(C_2 - C_e)(1 + (B_2 - 1)(C_e/C_2))}$	BET (adsorção multicamada)	(2.36)
		(FIORENTIN <i>et al.</i> , 2010)	

Em que,  $k_R, a_R, g, k_T, a_T, \tau, k_S, a_S, \beta_S, q_1, b_1, q_2, B_2$  e  $C_2$ , são os parâmetros ajustáveis dos modelos.

#### 2.7.4. Adsorção em leito fixo

Os processos de adsorção podem ser realizados em sistema fechado e batelada, bem como em sistema aberto. Os processos em sistema fechado são usualmente empregados em escala laboratorial para o estudo de variáveis que influenciam o processo, avaliação cinética e de equilíbrio de adsorção, ou ainda quando deseja-se tratar pequenos volumes de efluentes. Em escalas maiores, em nível industrial, os sistemas fechados apresentam algumas dificuldades operacionais, de forma que trabalhar em sistema aberto é mais aconselhável, possibilitando inclusive trabalhar em processo contínuo empregando mais de uma coluna de leito fixo.

Geralmente, os processos sortivos em leito fixo são mais vantajosos, devido à simplicidade operacional, a possibilidade de atingir altos teores de remoção e pela facilidade de se realizar o *scale-up* do nível laboratorial para o industrial. A operação de transferência de massa nos sistemas em leito fixo é favorecida pela força motriz (diferença de concentração) ser mantida durante todo o tempo de operação, possibilitando maiores eficiências de remoção de poluentes (BORBA *et al.*, 2008). Além disso, a operação em leito fixo permite a operação contínua em ciclos de adsorção-dessorção do material adsorvente, possibilitando um melhor aproveitamento do material adsorvente e uma vantagem econômica (MARIN *et al.*, 2014). Após a saturação da coluna, o adsorvente pode ser regenerado pelo emprego de soluções efluentes apropriadas ou, então, substituído por um novo adsorvente (SILVA, 2001).

Um sistema de adsorção em leito fixo é, geralmente, composto por uma coluna na qual as partículas de adsorventes são empacotadas pela qual o fluido a ser tratado é colocado em contato com o sólido adsorvente com o objetivo de remover uma substância ou mais substâncias da fase fluida para a fase sólida. Este tipo de leito é denominado fixo quando as partículas sólidas permanecem imóveis no interior da coluna, impedindo-as de fluidizarem, geralmente, operando em vazões baixas (GEANKOPLIS, 1993).

O fluxo do fluido pode ser uma corrente em fluxo ascendente ou descendente a uma taxa constante. O escoamento ascendente do fluido de alimentação é, geralmente, preferível para minimizar os efeitos de possíveis caminhos preferenciais que podem surgir devido à aceleração causada pela força da gravidade sobre o fluido. Além disso, o fluxo ascendente pode ser utilizado para evitar a compactação do leito, principalmente, no caso de biomassas adsorventes, evitando portanto maiores perdas de cargas.

A fluidodinâmica de um processo de adsorção em leito fixo é um fator primordial para a sua viabilização. Fatores como tamanho de partícula, velocidade do fluido e dimensões do leito exercem impactos consideráveis, principalmente, no que se refere à queda de pressão no leito (RUTHVEN, 1984). O aumento da vazão leva à diminuição do tempo de residência, ou seja, o tempo de contato entre adsorbato e adsorvente. O aumento da vazão pode proporcionar, ainda, a diminuição da resistência à difusão no filme externo sem causar alteração na difusão do soluto no interior da partícula (MARIN *et al.*, 2014).

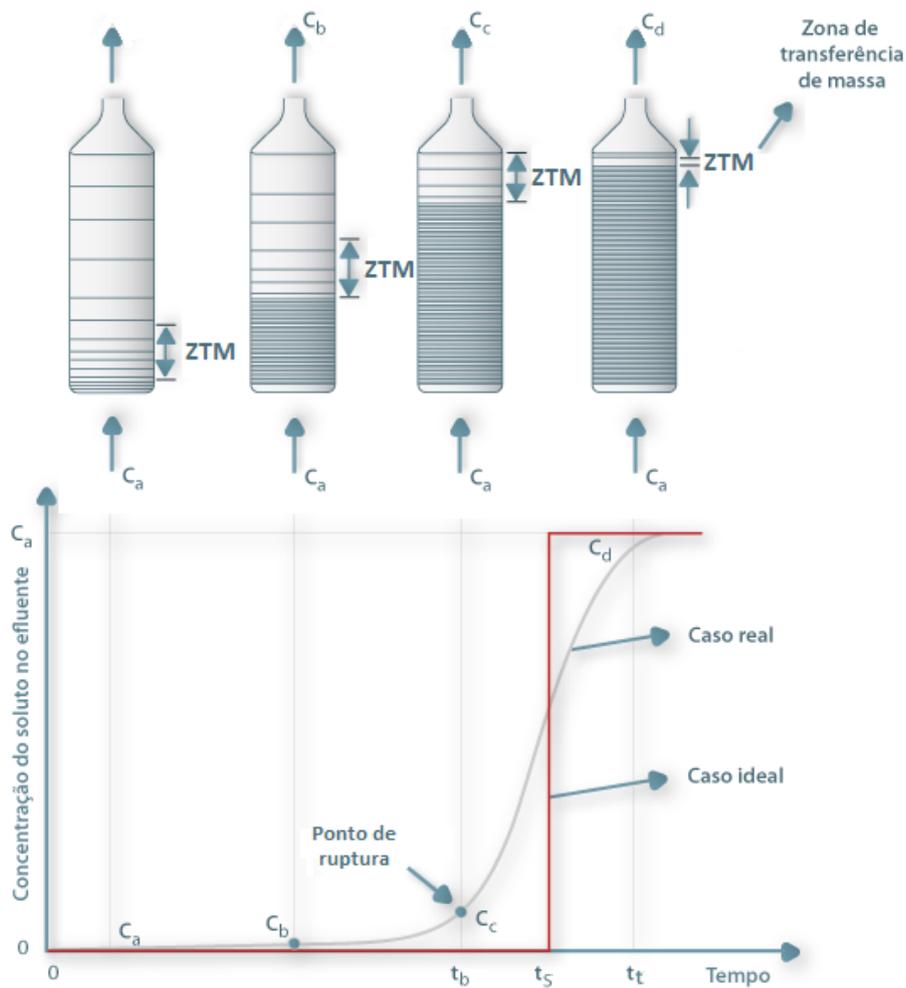
Devido ao processo de transferência de massa do adsorbato, inicialmente presente na fase líquida, para a fase sólida (superfície do adsorvente) ocorre a variação das concentrações na fase fluida e sólida tanto em função do tempo quanto com a posição no interior do leito (McCABE *et al.*, 2001).

No início da operação, a concentração do adsorbato na fase sólida é nula em todo leito, portanto, forma-se um perfil de concentração assim que o fluido é colocado em contato com o leito. Este perfil, denominado “Zona de Transferência de Massa” (ZTM - região onde acontece a mudança na concentração), ocorre inicialmente próximo à entrada do leito, na qual a concentração do fluido diminui exponencialmente com a distância em um determinado instante de tempo. Após um dado intervalo de tempo, o sólido próximo à entrada fica saturado e a maior parte da transferência de massa ocorre em posições posteriores no interior do leito. A ZTM, conseqüentemente, se desloca até atingir o final do leito saturando-o por completo (SUZUKI, 1990). A ZTM é também conhecida como altura não utilizável do leito  $H_{UNB}$ .

O comportamento dos adsorventes nas colunas de leito fixo é avaliado por meio da análise das curvas de concentração de efluente versus tempo (curva de ruptura), as quais dependem da vazão, do equilíbrio de adsorção e dos efeitos de transferência de massa (GEANKOPLIS, 1993). Numa curva de ruptura, tem-se um gráfico em que o eixo das ordenadas representa a concentração do adsorbato na fase fluida e o eixo das abscissas o tempo de operação da coluna. Geralmente, o eixo da concentração é

adimensionalizado realizando-se a razão da concentração na saída da coluna, em um determinado tempo, pela concentração de alimentação ( $C/C_0$ ).

Na Figura 2.16 é possível visualizar o comportamento do processo de transferência de massa no processo de adsorção em colunas de leito fixo, juntamente com a curva de ruptura característica do sistema.



**Figura 2.16.** Perfil de concentração na coluna de adsorção em leito fixo.

Fonte: Adaptado de FEUP (2013).

Além da capacidade não utilizável da coluna ( $H_{UNB}$ ), existe a capacidade utilizável da coluna ( $H_U$ ), que corresponde à área superior à curva até atingir-se o ponto de ruptura ( $t_b$ ). A capacidade não utilizável da coluna ( $H_{UNB}$ ), por sua vez, refere-se à área superior à curva entre o ponto de ruptura ( $t_b$ ) e o ponto de saturação. O ponto de ruptura ( $t_b$ ) representa a concentração limítrofe, a qual pode-se atingir no topo da coluna. Este valor pode variar de acordo com a legislação vigente, ou ainda,

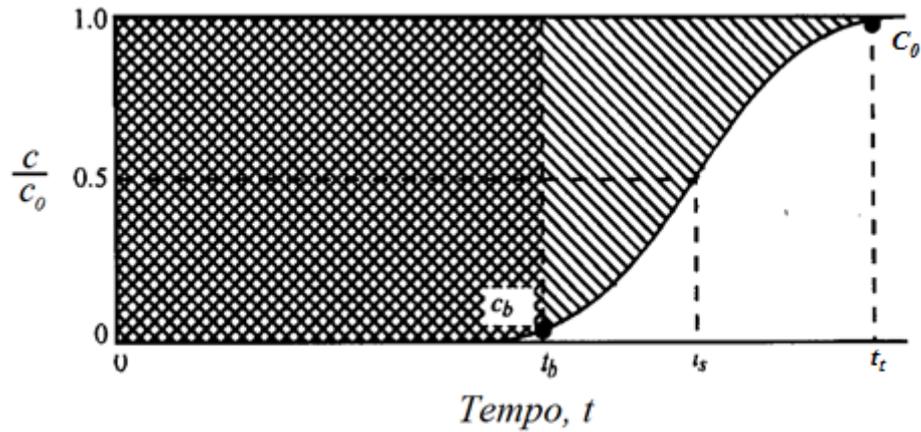
convencionalmente, considera-se este valor como sendo igual à 5% da concentração inicial de alimentação (GEANKOPLIS, 1993). Em termos práticos uma coluna de adsorção não é operada até atingir a saturação, mas sim o processo é interrompido no ponto de ruptura.

Idealmente, a coluna deveria apresentar um comportamento tipo degrau, conforme a Figura 2.16, de forma que a concentração do soluto na saída da coluna fosse nula até o momento da completa saturação do adsorvente, saltando instantaneamente para o valor da concentração de alimentação. Entretanto, em situações reais, uma curva de ruptura possui um formato sigmoidal, devido à fatores como: resistências à transferência de massa, dispersão axial e possibilidade de formação de caminhos preferenciais. De forma que verifica-se a presença de soluto na saída da coluna antes da total saturação do leito (McCABE *et al.*, 2001).

A partir dos dados experimentais da curva de ruptura, pode-se determinar a capacidade total de adsorção da coluna. A capacidade total ocorreu quando o equilíbrio entre as fases fluida e sólida é atingido, sendo que a concentração na saída se iguala à concentração de alimentação ( $C_0$ ). A capacidade total de adsorção é representada graficamente pela área sobre a curva de ruptura (Figura 2.17), a qual corresponde à integral até o tempo total de operação ( $t_t$ ). O balanço de massa na coluna é dado pela Equação (2.37).

$$q_{eq} = \frac{C_0 Q}{m_{ads}} \int_0^{t_t} \left( 1 - \frac{C_t}{C_0} \right) dt - \frac{V_L \varepsilon C_0}{m_{ads}} \quad (2.37)$$

Em que,  $q_{eq}$  é a concentração de equilíbrio na fase sólida ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_0$  é a concentração de corante na solução de alimentação ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $Q$  é a vazão de alimentação ( $\text{L min}^{-1}$ ),  $m_{ads}$  é a massa de adsorvente em base seca (g),  $C_t$  é a concentração do soluto na solução na saída da coluna ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $V_L$  é o volume do leito (L),  $\varepsilon$  é a porosidade do leito (-) e  $t_t$  é o tempo total de operação para a saturação do leito (min).



**Figura 2.17.** Curva de ruptura de um processo de adsorção em leito fixo.

Fonte: Adaptada de GEANKOPLIS (1993).

A capacidade total do leito é representada pela área total sobre a curva de ruptura, ou seja, até a sua saturação. O limite superior da integral de  $t_t$ , corresponde ao tempo para o qual o valor da razão  $C/C_0$  é igual a 1, segundo a Equação (2.38).

$$t_t = \int_0^{\infty} 1 - \frac{C_t}{C_0} dt \quad (2.38)$$

Em que,  $t_t$  o tempo equivalente a saturação do leito (min).

O tempo útil ( $t_u$ ) do leito, por sua vez, representa o tempo de operação até que se atinja o ponto de ruptura ( $t_b$ ), como apresentado na Equação (2.39).

$$t_u = \int_0^{t_b} 1 - \frac{C_t}{C_0} dt \quad (2.39)$$

Em que,  $t_b$  é o tempo relativo ao ponto de ruptura (min).

O tempo de operação de uma coluna de leito fixo é determinado pela sua capacidade de adsorver o contaminante, de tal forma que na saída a concentração do efluente esteja abaixo dos níveis permitidos de concentração pela legislação, determinando-se portanto o tempo de ruptura ( $t_b$ ). Para determinar o comprimento do leito utilizável ( $H_U$ ), ou seja, a altura da coluna correspondente ao tempo útil é possível utilizar a seguinte relação, apresentada na Equação (2.40).

$$H_U = \frac{t_u}{t_t} H_T \quad (2.40)$$

Em que,  $H_T$  o comprimento total do leito (cm).

Um parâmetro fundamental para avaliar o comportamento do leito nos testes de adsorção é a ZTM - Zona de Transferência de Massa, correspondente a parte do leito que não é utilizado efetivamente para a adsorção. A altura do leito não utilizável ( $H_{UNB}$ ), ou ainda, a Zona de Transferência de Massa (ZTM), pode ser determinada pela Equação (2.41), já que a soma entre a capacidade utilizável e não utilizável, devem ser iguais à altura total do leito.

$$H_T = H_U + H_{UNB} \quad (2.41)$$

A ZTM é dependente de parâmetros como: temperatura, velocidade do fluido, tipo de adsorvente, diâmetro da coluna, concentração da solução de alimentação, das taxas de transferência de massa intra e interpartícula, entre outros (McCABE *et al.*, 2001), no entanto, não depende do comprimento total da coluna.

### **2.7.5. Parâmetros que influenciam na adsorção de corantes**

Os parâmetros operacionais exercem influência sobre o processo de adsorção de corantes, dentre os de maior expressão encontram-se: concentração inicial de corante, tempo de contato, quantidade, estrutura e composição do adsorvente, pH inicial e temperatura (DEMIRBAS, 2009).

A concentração inicial de corante na fase fluida pode influenciar na cinética de adsorção, pois a diferença entre a concentração em dado instante e no equilíbrio é a força-motriz do processo. Além disso, este parâmetro é fortemente dependente com a quantidade, estrutura e composição do adsorvente, de forma que deve-se avaliar a melhor proporção adsorvente-adsorbato, para cada sistema.

O pH da solução de corante exerce grande influência no processo de adsorção, afetando a carga superficial do adsorvente, no grau de ionização do poluente em solução. Alterações no pH afetam o processo adsorptivo por meio da dissociação de

grupos funcionais presentes nos sítios ativos do adsorvente (MALL *et al.*, 2006; CRINI *et al.*, 2007; SCHIMMEL, 2008; FIORENTIN *et al.*, 2010).

Existem métodos para determinar as propriedades eletroquímicas dos adsorventes como o ponto de carga zero (PCZ) e o ponto isoelétrico. Estes se diferenciam, principalmente, pela capacidade de determinação das cargas das superfícies. O ponto isoelétrico determina apenas a carga da superfície externa das partículas do adsorvente em solução, enquanto o pH do ponto de carga zero ( $pH_{pcz}$ ) apresenta o valor total, ou seja, a carga tanto da superfície interna quanto da superfície externa (REGALBUTO & ROBLES, 2004).

A temperatura é outro parâmetro de grande importância nas relações de equilíbrio, pois em nível microscópico variações de temperatura altera a agitação molecular do sistema e também interfere nas forças de atração e repulsão entre as moléculas na fase fluida e entre o adsorbato e o adsorvente, também entre duas ou mais moléculas de adsorbato entre si, causando a agregação das mesmas (COATES, 1969).

Segundo Coates (1969), moléculas orgânicas podem ser submetidas à diferentes forças intermoleculares:

- (i) Repulsão eletrostática mútua entre íons de mesma carga;
- (ii) Forças atrativas de van der Waals:
  - a. Íon-dipolo e Íon-dipolo induzido, na qual forças atrativas numa curta distância ( $r^{-5}$ ) entre o íon e a molécula polar, ou entre um íon e a molécula polarizada pelo íon;
  - b. Orientação Dipolo-dipolo e indução dipolo-dipolo induzido, similarmente à (a), no entanto em um alcance menor ( $r^{-6}$ );
- (iii) Interação entre elétrons  $\pi$  de moléculas adjacentes produzindo novos orbitais, formando ligações moleculares efetivamente (covalentes);
- (iv) Interação entre moléculas que contenham F, O, N via pontes de hidrogênio, de natureza essencialmente eletrostática;
- (v) Em distâncias muito pequenas ( $r^{-12}$ ), as nuvens eletrônicas não blindam efetivamente o núcleo atômico e surgindo forças repulsivas.

Para um determinado sistema, pela combinação destas forças entre várias moléculas (agregados) ocorrerá um equilíbrio, o qual é dependente da temperatura. Ao se fornecer maior energia ao sistema (por meio do aumento da temperatura) menos efetivas serão as forças das ligações intermoleculares.

A temperatura, além disso, é um parâmetro importante, pois pode ser utilizada para identificar o mecanismo predominante no processo de adsorção. Para fazer esta análise é necessário dispor de dados de equilíbrio da adsorção em diferentes temperaturas e obter as propriedades termodinâmicas como a energia de Gibbs ( $\Delta G$ ), entalpia ( $\Delta H$ ) e entropia ( $\Delta S$ ). Não existe uma regra que possa explicar, sem exceções, o mecanismo de retenção de corantes, pois os fatores, como pH, solubilidade, volume do corante e também características texturais e químicas da superfície adsorvente são influenciadas pela temperatura e, ainda, podem interagir entre si (SCHIMMEL, 2008).

#### **2.7.6. Termodinâmica de adsorção**

Por meio do estudo dos parâmetros termodinâmicos de adsorção, o qual consiste na determinação das grandezas  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  e  $\Delta G^\circ$ , é possível tirar conclusões referentes à espontaneidade do processo. Além disso, obter informações sobre a heterogeneidade do adsorvente, se o processo é exotérmico ou endotérmico e sobre a natureza física ou química da adsorção.

A adsorção é do tipo física (fisissorção), quando as forças intermoleculares de atração entre as moléculas da fase fluida e da superfície sólida são maiores do que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido, de forma que o adsorbato migra para a superfície sólida. O calor de adsorção é pequeno, e possui ordem de grandeza similares aos calores de condensação. A adsorção física é reversível, de forma que o adsorvente pode ser usado sucessivamente por meio de sua regeneração, o processo de adsorção física pode ocorrer em múltiplas camadas de adsorbato sobrepostas sucessivamente. Durante a fisissorção, há uma diminuição da energia livre superficial do sistema sendo, deste modo, a variação da energia de Gibbs ( $\Delta G$ ) é menor do que zero, indicando um processo espontâneo (RUTHVEN, 1984).

Na adsorção química (quimissorção), ao contrário, formam-se ligações químicas entre as moléculas de adsorvente e adsorbato, envolvendo a transferência de elétrons entre estes. A adsorção química somente acontece em monocamada sendo, normalmente, precedida de adsorção física. A adsorção química é irreversível, e o calor de adsorção possui a mesma ordem de grandeza dos calores de reação, os quais são consideravelmente superiores aos calores característicos de fisissorção.

As principais diferenças entre a adsorção física e química, segundo Ruthven (1984), são mostradas na Tabela 2.6.

**Tabela 2.6.** Principais características da adsorção física e da adsorção química.

<b>Adsorção Física</b>	<b>Adsorção Química</b>
Baixo calor de adsorção (< 2 ou 3 vezes que o calor latente de vaporização)	Alto calor de adsorção (> 2 ou 3 vezes que o calor latente de vaporização)
Não específica	Altamente específica
Formação de monocamada ou multicamada; sem dissociação das espécies adsorvidas.	Formação somente de monocamada; pode envolver dissociação das espécies adsorvidas;
Rápida, não ativada e reversível; sem transferência de elétrons embora possa ocorrer a polarização do adsorbato	Ativada, pode ser lenta e irreversível, ocorre a transferência de elétrons, formando uma ligação entre o adsorbato e o adsorvente

Fonte: RUTHVEN (1984).

A variação de energia de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) indica o grau de espontaneidade do processo adsorptivo. Valores negativos são característicos de processos espontâneos, ou seja, termodinamicamente favoráveis e que o adsorbato possui alta afinidade com o adsorvente. Quanto mais elevados os valores de  $\Delta G^\circ$  mais energeticamente favorecido o processo será. A variação de energia de Gibbs pode ser calculada através da relação termodinâmica (ABBOTT *et al.*, 2007), conforme Equação (2.42).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_a) \quad (2.42)$$

Em que,  $K_a$  a constante de equilíbrio termodinâmico (-),  $T$  a temperatura absoluta do sistema (K) e  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ).

A dependência da  $\Delta G^\circ$ , com a variação de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) e com a variação de entropia ( $\Delta S^\circ$ ) de adsorção é dada pela Equação (2.43).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2.43)$$

Substituindo-se a Equação (2.42) na (2.43), obtemos a equação de van't Hoff, conforme Equação (2.44).

$$\ln K_a = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (2.44)$$

Determinando-se os valores da constante de equilíbrio termodinâmico de adsorção ( $K_a$ ) para cada uma das diferentes temperaturas pode-se determinar  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$ , através do coeficiente angular e linear, respectivamente.

Valores positivos de  $\Delta H^\circ$  indicam que o processo é endotérmico, ao contrário valores negativos são característicos de processos exotérmicos, promovendo a liberação de energia. Valores de  $\Delta H^\circ$  entre -40 e -800 kJ mol<sup>-1</sup> caracterizam processo de adsorção química, ao passo que valores entre 0 e -40 kJ mol<sup>-1</sup> representam calores de adsorção física (WU, 2007; MITTAL *et al.*, 2009; ASGHER & BHATTI, 2012; ÇELEKLI *et al.*, 2012; MARTINS *et al.*, 2013).

Variações da entropia negativos ( $\Delta S^\circ$ ) sugerem a diminuição da aleatoriedade na interface sólido/fluido devido às interações existentes entre adsorvente e adsorbato. Caso a variação da entropia seja positiva indica que ocorre um aumento na desordem do sistema na interface sólido/fluido durante a adsorção do corante. Baixos valores de  $\Delta S^\circ$  indicam que não há variação significativa da entropia durante o processo adsorptivo (ZHANG *et al.*, 2011b; ERRAIS *et al.*, 2012).

A determinação dos parâmetros termodinâmicos  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$ , portanto, é dependente da constante de equilíbrio termodinâmico ( $K_a$ ). No entanto, existe uma divergência na literatura quanto à utilização da constante de equilíbrio na determinação da variação da energia de Gibbs. Geralmente, são feitas considerações utilizando-se a constante de afinidade de Langmuir ou a constante de Henry (LIU, 2009).

Dentre as diversas abordagens, a isoterma de Langmuir, amplamente empregada na descrição dos dados de equilíbrio de adsorção, tem sido utilizada na determinação da variação de energia de Gibbs (WU, 2007; MITTAL *et al.*, 2009; ÇELEKLI *et al.*, 2012), utilizando-se a constante de afinidade ( $b$ ) na Equação (2.42). A constante de equilíbrio termodinâmico ( $K_a$ ) é adimensional, no entanto a constante de afinidade possui unidades de L mg<sup>-1</sup>.

Segundo Langmuir (1918), um processo de adsorção pode ser expresso pela Equação (2.45).



Em que,  $A$  representa uma molécula de adsorbato livre,  $S$  um sítio ativo desocupado no adsorvente e  $AS$  um sítio ativo ocupado. Desta maneira, considerando-se o mecanismo

representado pela Equação (2.45), e definindo a constante termodinâmica de equilíbrio ( $K_a$ ), temos a Equação (2.46).

$$K_a = \frac{a_{AS}}{a_s a_A} \quad (2.46)$$

Em que,  $a_{AS}$ ,  $a_s$  e  $a_A$ , as atividades dos sítios ocupados, dos sítios disponíveis e do adsorbato em solução, respectivamente.

Considerando que a atividade dos sítios ocupados e dos disponíveis são equivalentes (WANG *et al.*, 1998), a Equação (2.47), se torna.

$$K_a = \frac{\theta_e}{(1 - \theta_e) a_e} \quad (2.47)$$

Em que,  $\theta_e$  corresponde à fração da superfície coberta de adsorbato no equilíbrio e  $a_e$  é a atividade do adsorbato em solução no equilíbrio. Além disso, a atividade de uma substância está relacionada pela sua concentração molar ( $C_e$ ) pela Equação (2.48).

$$a_e = \gamma_e \frac{C_e}{C_s^\circ} \quad (2.48)$$

Em que,  $\gamma_e$  o coeficiente de atividade no equilíbrio da adsorção,  $C_s^\circ$  a concentração molar de uma solução padrão referencial ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) obtendo-se, portanto, a Equação (2.49).

$$a_e = \gamma_e C_e \cdot 1 \text{ L mol}^{-1} \quad (2.49)$$

Substituindo a Equação (2.49) em (2.47), encontra-se:

$$K_a = \frac{\theta_e}{(1 - \theta_e) \gamma_e C_e} \cdot 1 \text{ mol L}^{-1} \quad (2.50)$$

Pode-se definir, ainda, a fração de cobertura dos sítios como sendo a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $q_e$ ), em determinada condição, e a capacidade máxima de adsorção ( $q_{max}$ ), conforme a Equação (2.51).

$$\theta_e = \frac{q_e}{q_{max}} \quad (2.51)$$

Inserindo a Equação (2.51) na isoterma de Langmuir (Equação 2.30), é possível encontrar.

$$b_L = \frac{\theta_e}{(1 - \theta_e)C_e} \quad (2.52)$$

Comparando-se a Equação (2.52) com a (2.50), pode-se estabelecer a relação entre a constante de equilíbrio termodinâmico ( $K_a$ ) e a constante de afinidade de Langmuir ( $b_L$ ), conforme a Equação (2.53).

$$K_a = \frac{b_L}{\gamma_e} \cdot 1 \text{ mol } L^{-1} \quad (2.53)$$

Desta forma, é possível inserir ( $K_a$ ), na relação termodinâmica dada pela Equação (2.42), obtendo-se a Equação (2.54).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{b_L}{\gamma_e} \cdot 1 \text{ mol } L^{-1} \quad (2.54)$$

Os adsorbatos podem ser classificados em dois grupos quanto à sua carga. No primeiro encontram-se moléculas carregadas eletrostaticamente, por exemplo, íons metálicos (e.g. metais pesados). No outro grupo temos moléculas neutras ou fracamente carregadas, característica de compostos orgânicos, como é o caso dos corantes.

De acordo com a lei limite de Debye-Hückel, o coeficiente de atividade é função da força iônica ( $I_e$ ) do soluto no equilíbrio da adsorção, da carga característica do soluto ( $z$ ) e de uma constante ( $A_S$ ) dependente da natureza do solvente e da temperatura do sistema (LIU, 2009), conforme a Equação (2.55).

$$\log \gamma_e = -Az^2 I_e^{1/2} \quad (2.55)$$

No entanto, adsorbatos neutros ou fracamente carregados possuem coeficiente de atividade igual à unidade (LIU, 2009). Desta forma, a Equação (2.54) pode ser rearranjada na Equação (2.56).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln b_L \cdot 1 \text{ mol L}^{-1} \quad (2.56)$$

A Equação (2.56), desta forma, permite que para adsorbatos fracamente carregados, a constante de Langmuir possa ser empregada na determinação da variação de energia de Gibbs do processo adsorptivo, desde que suas unidades sejam  $\text{L mol}^{-1}$ . Em situações em que adsorbato, mesmo carregados, estejam muito diluídos, a força iônica se tornaria desprezível, também tornando o coeficiente de atividade próximo à unidade.

Segundo Coates (1969), quando uma solução ideal encontra-se suficientemente diluída a  $\Delta G^\circ$  é dependente apenas das concentrações inicial e final do soluto. No entanto em soluções iônicas, existe um acréscimo na variação de energia de Gibbs devido ao trabalho realizado contra as atrações eletrostáticas na remoção do íon do meio de carga iônica oposta. Esta diferença entre a energia livre de uma solução diluída ideal e a real corresponde ao coeficiente de atividade do íon em solução.

Além disso, alguns estudos termodinâmicos de adsorção utilizam a constante de partição, ou constante de distribuição ( $K_c$ ), dada pela Equação (2.57), na determinação de  $\Delta G^\circ$  (SENTHAMARAI *et al.*, 2013).

$$K_c = \frac{C_{ad}}{C_e} = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (2.57)$$

Em que,  $C_e$  e  $C_{ad}$  são as concentrações do adsorbato na fase fluida e adsorvida, no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ), respectivamente. No entanto, a definição de constante de distribuição é dada pela razão entre a concentração de uma substância em uma fase e a sua concentração correspondente na outra fase, no equilíbrio.

Desta forma, o equilíbrio termodinâmico do processo adsorptivo (Equação 2.45) não pode ser atribuído apenas à constante de distribuição na fase líquida, mas sim à constante de equilíbrio termodinâmico ( $K_a$ ), a qual considera a atividade das espécies (Equação 2.46). Apenas em determinadas situações, em que a capacidade de adsorção do material adsorvente seja muito superior à quantidade de adsorbato removida, o adsorvente poderia ser tratado puramente como fase sólida, sendo que a fração de cobertura do adsorvente ( $\theta_e$ ) seria muito pequena. Desta maneira, a constante de equilíbrio termodinâmico se torna.

$$K_a = \frac{a_{AS}}{a_A} \quad (2.58)$$

A Equação (2.58), no entanto, é válida apenas para soluções diluídas, para concentrações muito baixas de adsorbato. Considerando-se que, em soluções diluídas o coeficiente de atividade aproxima-se da unidade, é possível realizar uma aproximação em que a constante de equilíbrio termodinâmico ( $K_a$ ) seja igual à constante de distribuição ( $K_c$ ), conforme a Equação (2.59), podendo ser utilizada no cálculo de  $\Delta G^\circ$ .

$$K_a \approx \frac{C_{AS}}{C_A} = \frac{C_{ad}}{C_e} = K_c \quad (2.59)$$

Na literatura, ainda, encontra-se a constante de distribuição definida conforme a Equação (2.60) (ZHANG *et al.*, 2011b; DOTTO *et al.*, 2011; ASGHER & BHATTI, 2012; ERRAIS *et al.*, 2012).

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (2.60)$$

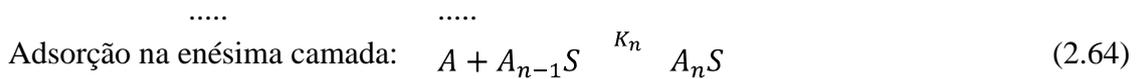
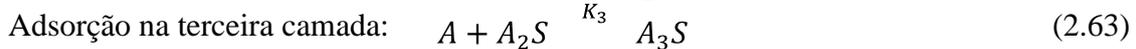
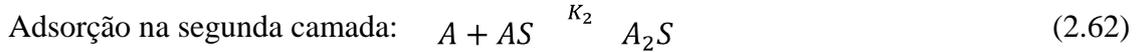
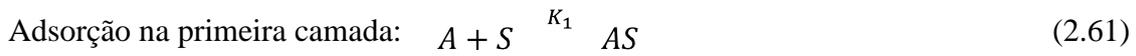
Sendo a variação energia livre de Gibbs calculada utilizando-se  $K_d$ . Utiliza-se ainda, a inclinação dos dados de  $q_e$  em função de  $C_e$  para se determinar a constante de distribuição ( $K_d$ ). Este coeficiente angular, na maioria dos processos adsorptivos não é constante, visto que a dependência entre  $q_e$  e  $C_e$  não é linear em altas concentrações, mas sim relacionada pela isoterma que descreve o sistema. A constante de distribuição ( $K_d$ ) pode ser também interpretada como a constante de Henry, a qual em baixas concentrações segue um comportamento linear conforme a Lei de Henry (RUTHVEN, 1984). Observa-se, além do mais, que  $K_d$  possui unidades de litros por grama do adsorvente, divergindo da constante de afinidade de Langmuir ( $b_L$ ), a qual possui unidades de litros por miligrama de adsorbato, ou  $L \text{ mol}^{-1}$  do adsorbato.

Desta forma, a maneira mais adequada de calcular os parâmetros termodinâmicos, é por meio da constante de equilíbrio ( $K_a$ ), a qual pode ser considerada numericamente idêntica à constante de afinidade de Langmuir ( $b_L$ ), nas unidades de litros por mol de adsorbato, caso o adsorbato seja fracamente carregado (LIU, 2009).

A isoterma de Langmuir considera o processo adsorptivo ocorre apenas em monocamada, sendo que o processo termina após a saturação dos sítios disponíveis na superfície do adsorvente. Sabe-se, entretanto, que alguns processos de adsorção consistem na formação de uma camada inicial sobre o adsorvente, seguida de

multicamadas sobrepostas umas às outras. Desta maneira, nestes casos, devem-se considerar dois tipos sítios ativos. O sítio original presente na superfície sólida do adsorvente, na qual ocorre a adsorção em monocamada. Ainda, o material adsorvido, o qual pode atuar como um novo sítio para a adsorção das camadas subsequentes (em multicamada).

WANG *et al.* (1998) propuseram o mecanismo de adsorção em multicamada, considerando um processo reversível, que a energia de adsorção é uniforme para a primeira camada e que há uma proporção estequiométrica de um sítio para uma molécula. Assim, uma série de reações podem ocorrer, conforme as Equações (2.61) a (2.64).



Em que,  $A$  uma molécula de adsorbato,  $S$  um sítio disponível na superfície do adsorvente e  $A_jS$  o complexo formado entre uma molécula de adsorbato e outra já adsorvida na camada anterior.

Desta maneira, as constantes de equilíbrio para as reações em cada uma das camadas, considerando-se a hipótese de que as moléculas de corante são fracamente carregadas. Portanto o coeficiente de atividade equivale à 1, obtendo-se as Equações (2.65) a (2.68).

$$\text{Primeira camada: } K_1 = \frac{[AS]}{S [A]} \quad (2.65)$$

$$\text{Segunda camada: } K_2 = \frac{[A_2S]}{AS [A]} \quad (2.66)$$

$$\text{Terceira camada: } K_2 = \frac{[A_3S]}{[A_2S][A]} \quad (2.67)$$

.....

$$\text{Enésima camada: } K_2 = \frac{[A_nS]}{[A_{n-1}S][A]} \quad (2.68)$$

A partir da segunda camada, o adsorbato já adsorvido torna-se um novo sítios ativo para a adsorção da próxima camada. Desta forma, é plausível considerar que a energia para o processo de adsorção em multicamada seja idêntica, já que ocorre apenas a interação adsorbato-adsorbato em qualquer camada, ou seja,  $K_2 = K_3 = \dots = K_n$  (WANG *et al.*, 1998).

Durante o processo sortivo em multicamada, uma parte do adsorbato já adsorvido na primeira camada é recoberto pela segunda camada. A partir daí, o adsorbato já recoberto não participa da mais do equilíbrio dinâmico de adsorção-dessorção. Desta maneira, apenas o adsorbato descoberto participa do equilíbrio de adsorção-dessorção, conforme a Equação (2.69).

$$[AS] = X_s q_m (\theta_1 - \theta_2) \quad (2.69)$$

E, ainda, para o sítio ativo original, a Equação (2.70).

$$[S] = X_s q_m (1 - \theta_1) \quad (2.70)$$

Substituindo-as na constante de equilíbrio da primeira camada ( $K_1$ ) obtém-se a Equação (2.71).

$$K_1 = \frac{[AS]}{A [S]} = \frac{X_s q_m (\theta_1 - \theta_2)}{X_s q_m (1 - \theta_1) C_e} \quad (2.71)$$

Em que,  $X_s$  a quantidade total de sólido adsorvente em suspensão na fase líquida ( $\text{g L}^{-1}$ ),  $C_e$  a concentração de adsorbato no equilíbrio ( $\text{mol L}^{-1}$ ),  $q_m$  a densidade de sítios da monocamada, ou a capacidade de adsorção em monocamada ( $\text{mol g}^{-1}$ ),  $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_n$  as frações das superfícies recobertas, respectivamente, na primeira, segunda, ..., e enésima camada. É possível rearranjar a Equação (2.71) da seguinte forma.

$$\theta_1 - \theta_2 = K_1 C_e (1 - \theta_1) \quad (2.72)$$

Similarmente para as demais camadas, obtém-se as Equações (2.73) a (2.75).

$$\theta_2 - \theta_3 = K_2 C_e (\theta_1 - \theta_2) \quad (2.73)$$

$$\theta_3 - \theta_4 = K_2 C_e (\theta_2 - \theta_3) \quad (2.74)$$

$$\dots$$

$$\theta_{n-1} - \theta_n = K_2 C_e (\theta_{n-2} - \theta_{n-1}) \quad (2.75)$$

Somando-se ambos os lados das Equações (2.73) a (2.75), encontra-se a Equação (2.76).

$$\theta_2 = K_2 C_e \theta_1 + (\theta_n - K_2 C_e \theta_{n-1}) \quad (2.76)$$

Sabendo-se que  $\theta_n$  e  $\theta_{n-1}$  correspondem ao grau de cobertura das camadas mais externas, é possível afirmar que ambas são muito pequenas, sendo possível desprezá-las, portanto, a Equação (2.76) se reduz à Equação (2.77).

$$\theta_2 = K_2 C_e \theta_1 \quad (2.77)$$

Realizando-se o mesmo procedimento a partir da Equação (2.74), é possível encontrar as seguintes expressões.

$$\theta_3 = K_2 C_e \theta_2 = K_2 C_e^2 \theta_1 \quad (2.78)$$

$$\theta_4 = K_2 C_e \theta_3 = K_2 C_e^3 \theta_1 \quad (2.79)$$

$$\dots$$

$$\theta_n = K_2 C_e \theta_{n-1} = K_2 C_e^{n-1} \theta_1 \quad (2.80)$$

Definindo a fração total de adsorção ( $\theta$ ) conforme a Equação (2.81).

$$\theta = \theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \theta_4 + \dots + \theta_{n-1} + \theta_n \quad (2.81)$$

Substituindo as Equações (2.77) a (2.80) na Equação (2.81), obtêm-se.

$$\theta = \theta_1 [1 + K_2 C_e + K_2 C_e^2 + K_2 C_e^3 + \dots + K_2 C_e^{n-1}] \quad (2.82)$$

Ou, rearranjando-se a Equação (2.83).

$$\frac{\theta}{\theta_1} = 1 + K_2 C_e + K_2 C_e^2 + K_2 C_e^3 + \dots + K_2 C_e^{n-1} \quad (2.83)$$

Na Equação (2.83) temos uma série geométrica, a qual pode ser simplificada, conforme a Equação (2.84).

$$\theta = \frac{\theta_1 (1 - K_2 C_e)^n}{1 - K_2 C_e} \quad (2.84)$$

Inserindo-se a Equação (2.77) na Equação (2.72), encontra-se a Equação (2.85).

$$\theta_1 = \frac{K_1 C_e}{1 + (K_1 - K_2) C_e} \quad (2.85)$$

Pela combinação das Equações (2.84) e (2.85) é possível obter a seguinte expressão.

$$\theta = \frac{K_1 C_e (1 - K_2 C_e)^n}{1 - K_2 C_e (1 + (K_1 - K_2) C_e)} \quad (2.86)$$

No entanto, na adsorção em multicamada a quantidade de adsorbato nas camadas subsequentes tende à ser menor que a quantidade nas camadas anteriores ( $\theta_1 > \theta_2 > \theta_3 > \dots > \theta_{n-1} > \theta_n$ ). Portanto, observando-se a Equação (2.77) o termo  $K_2 C_e$  será menor que 1, conseqüentemente, não havendo limitações para o número de camadas adsorvidas na superfície o termo  $(K_2 C_e)^n$  tenderá a zero, de forma que a Equação (2.86) pode ser simplificada.

$$\theta = \frac{K_1 C_e}{1 - K_2 C_e (1 + (K_1 - K_2) C_e)} \quad (2.87)$$

Utilizando a quantidade adsorvida ao invés do grau de cobertura do adsorvente obtém-se a Equação (2.88).

$$q_e = \frac{q_m K_1 C_e}{1 - K_2 C_e (1 + (K_1 - K_2) C_e)} \quad (2.88)$$

Em que,  $q_e$  a quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio ( $\text{mol g}^{-1}$ ),  $q_m$  a quantidade de soluto adsorvida na monocamada ( $\text{mol g}^{-1}$ ),  $C_e$  a concentração do soluto na fase fluida no equilíbrio ( $\text{mol L}^{-1}$ ),  $K_1$  a constante de equilíbrio da monocamada de adsorção ( $\text{L mol}^{-1}$ ) e  $K_2$  a constante de equilíbrio da adsorção em multicamada ( $\text{L mol}^{-1}$ ).

Observa-se que a Equação (2.88) é similar à isoterma de BET (Equação 2.32), no entanto, as constantes de equilíbrio ( $K_1$ ) e ( $K_2$ ) podem ser melhor interpretadas no sentido de descrever a natureza do mecanismo adsorptivo (químico e físico). A Equação (2.88) simplifica-se à isoterma de Langmuir quando não há adsorção em multicamada ( $K_2 = 0$ ).

Como ambos mecanismos podem ocorrer em conjunto na adsorção do corante, é possível determinar os parâmetros termodinâmicos para a adsorção em monocamada e para a adsorção em multicamada, utilizando as constantes de equilíbrio  $K_1$  e  $K_2$ , respectivamente, conforme as Equações (2.89) e (2.90).

$$\Delta G^\circ_1 = -RT \ln(K_1) \quad (2.89)$$

$$\Delta G^\circ_2 = -RT \ln(K_2) \quad (2.90)$$

Considerando-se que as constantes  $K_1$  e  $K_2$  possuem as mesmas unidades da constante de afinidade de Langmuir ( $\text{L mol}^{-1}$ ) e, ainda, que as moléculas do corante são fracamente carregadas, possuindo coeficiente de atividade igual à um. Torna-se possível aplicar as Equações (2.89) e (2.90) na avaliação das propriedades termodinâmicas do processo adsorptivo.

## 2.8. Resumo da revisão bibliográfica

O desenvolvimento populacional e industrial acelerado nos últimos anos leva a uma crescente preocupação com danos ambientais relacionados. Dentre os diversos setores, a indústria têxtil se destaca como uma importante fonte poluidora. No processo de tingimento parte dos corantes é perdida, gerando efluentes com elevada carga orgânica e coloração. Além disto, muitos corantes são tóxicos e perigosos para os organismos aquáticos, bem como para os seres humanos. Assim, antes do despejo destes efluentes nos corpos receptores, torna-se necessário realizar a remoção destes poluentes.

Os corantes reativos do tipo azo caracterizam-se como o grupo de corantes mais utilizado industrialmente. O corante reativo Azul 5G, por sua vez, é amplamente

empregado no setor têxtil na região norte do Paraná, sendo utilizado por lavanderias industriais no tingimento de tecidos do tipo *jeans*. Os tratamentos tradicionalmente empregados por este tipo de indústria são ineficientes, na maioria das vezes, de modo que não se atingem os padrões de lançamento de efluentes pela legislação.

Dentre os tratamentos mais empregados aos efluentes têxteis a adsorção se destaca devido à alta capacidade de remoção destes poluentes. No entanto, seu custo pode inviabilizar o processo, principalmente, devido ao custo dos adsorventes tradicionalmente utilizados como, por exemplo, o carvão ativado. Diversas pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de encontrar materiais alternativos visando viabilizar seu uso em nível industrial. Dentre estes destacam-se os materiais naturais, resíduos agrícolas e industriais.

Neste contexto, o bagaço de cana-de-açúcar apresenta-se como um resíduo agroindustrial do setor sucroalcooleiro. Atualmente, sua destinação está relacionada com a queima e produção de energia nas destilarias, porém ainda existe um excedente o qual acarreta problemas de armazenamento. No entanto, devido à elevada umidade do bagaço de cana faz-se necessário um processo de secagem, evitando a proliferação de micro-organismos, que possam vir a degradar ou alterar as características do material, e viabilizando seu armazenamento e emprego.

Desta forma, a avaliação do potencial do emprego do bagaço de cana-de-açúcar, um material de origem residuária em uma destinação mais nobre, como material adsorvente na remoção do corante reativo Azul 5G torna-se interessante considerando sua elevada abundância e disponibilidade.

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1. Corante**

O corante utilizado nos experimentos de adsorção foi o corante reativo Azul BF5G, fornecido pela Texpal Indústria Química S/A. O corante reativo Azul 5G é um corante do tipo azo, que possui caráter aniônico de massa molar  $815 \text{ g mol}^{-1}$ . Inicialmente, preparou-se uma solução estoque de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , a qual foi diluída posteriormente para a realização dos experimentos.

#### **3.2. Adsorvente**

O bagaço de cana-de-açúcar utilizado como adsorvente nos ensaios experimentais foi cedido pela Usina Santa Terezinha - USAÇÚCAR, unidade de Tapejara – PR. Este foi inicialmente armazenado em um congelador a  $-15 \text{ }^\circ\text{C}$  para posterior utilização.

Para a realização dos testes de adsorção, o adsorvente foi seco em estufa (em temperaturas na faixa entre  $30$  a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ) até massa constante. O bagaço seco foi, posteriormente, triturado e submetido à análise granulométrica por peneiras Tyler. O bagaço de cana, após secagem e classificação foi armazenado em recipientes plásticos vedados e submetidos à refrigeração ( $-15 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

#### **3.3. Caracterização do adsorvente**

O bagaço de cana foi caracterizado em termos de umidade, distribuição granulométrica, morfologia da superfície, por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), antes e após o processo de adsorção, e análise de área específica do adsorvente (fisissorção por  $\text{N}_2$ ). No que se refere à caracterização química do material, foram obtidos o ponto de carga zero do adsorvente, a composição centesimal, a caracterização elementar (análise SR-TXRF) e a determinação dos grupos funcionais presentes na estrutura do bagaço, antes e após o processo de adsorção, utilizando-se espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).

### 3.3.1. Determinação de umidade

O teor de umidade inicial do adsorvente foi determinado pelo método gravimétrico, conforme *Association of Official Analytical Chemists - AOAC* (2005). O método é baseado na perda de massa após secagem em estufa na temperatura de 105 °C, até massa constante, medido em balança analítica após resfriamento das amostras em dessecador. O cálculo do teor de umidade foi realizado, conforme a Equação (3.1).

$$U (\%) = \frac{m_i - m_f}{m_f} \quad (3.1)$$

Em que:  $U$  é o teor de umidade da amostra (%) em base seca (b.s.),  $m_i$  é a massa da amostra inicialmente úmida (g) e  $m_f$  é a massa da amostra após a secagem (g).

### 3.3.2. Análise granulométrica

A fim de caracterizar as partículas do bagaço de cana-de-açúcar e para padronização do tamanho das partículas de adsorvente utilizado nos ensaios de adsorção realizou-se a análise da distribuição granulométrica do bagaço de cana em peneiras vibratórias da série Tyler, com um tempo de peneiramento inicial de 20 min, repetindo-se por 10 min até atingir massa constante em cada uma das peneiras (ALLEN, 1991). As faixas granulométricas avaliadas foram: 3,327-1,981 mm, 1,981-0,991 mm, 0,991-0,495 mm, 0,495-0,147 mm, 0,147-0,104 mm, 0,104 mm-Fundo.

Para determinar o diâmetro médio das partículas do adsorvente utilizou-se o modelo do diâmetro médio de Sauter ( $D$ ), apresentado pela Equação (3.2).

$$D = \frac{1}{\frac{\Delta\phi}{d_p}} \quad (3.2)$$

Em que,  $\Delta\phi$  é a fração mássica das partículas retidas em cada peneira (%) e  $d_p$  o diâmetro médio das partículas em cada peneira (mm).

Visando aprofundar a caracterização granulométrica do bagaço de cana-de-açúcar foram ajustados os modelos de distribuição granulométrica de Gates-Gaudin-Schulman (GGS), Rosin-Rammler-Bennet (RRB) e Log-normal (LN).

### 3.3.2.1. Modelo de Gates-Gaudin-Schulman (GGS)

A equação do modelo GGS é dada pela Equação (3.3).

$$\Delta\phi = \left( \frac{d}{d_{GGS}} \right)^{m_{GGS}} \quad (3.3)$$

Em que,  $\Delta\phi$  é a fração granulométrica retida na peneira,  $d$  é o diâmetro de abertura da peneira (mm),  $d_{GGS}$  (mm) e  $m_{GGS}$  (adimensional) são parâmetros ajustáveis do modelo. O diâmetro médio de Sauter para o modelo GGS pode ser calculado pela Equação (3.4).

$$\bar{D} = \frac{(m-1)d_{GGS}}{m} \quad (3.4)$$

### 3.3.2.2. Modelo de Rosin-Rammler-Bennet (RRB)

Outro modelo de distribuição de dois parâmetros muito utilizado é o modelo RRB, o qual é representado pela Equação (3.5).

$$\Delta\phi = 1 - e^{-\left( \frac{d}{d_{RRB}} \right)^n} \quad (3.5)$$

Em que,  $d_{RRB}$  (mm) e  $n_{RRB}$  (adimensional) são os parâmetros ajustáveis do modelo. O diâmetro médio de Sauter para o modelo RRB é obtido por uma função gama ( $\Gamma$ ), conforme a Equação (3.6), para  $n > 1$ :

$$\bar{D} = \frac{d_{RRB}}{\Gamma(1-1/n)} \quad (3.6)$$

### 3.3.2.3. Modelo de distribuição Log-Normal (LN)

Outro modelo comumente empregado nas análises granulométricas é o modelo log-normal. Seu ajuste é realizado por meio de um gráfico do diâmetro de partícula em escala logarítmica versus fração cumulativa em escala de probabilidades. No entanto, a comparação com os modelos GGS e RRB fica dificultada sob uma mesma base (FRARE *et al.*, 2000).

O modelo log-normal é dado pelo sistema das Equações (3.7) a (3.9).

$$X = \frac{1 + erf(z)}{2} \quad (3.7)$$

$$z = \frac{\ln(D/D_{50})}{\sqrt{2} \ln \sigma} \quad (3.8)$$

$$erf(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-z^2} .dz \quad (3.9)$$

Os parâmetros ajustáveis do modelo log-normal são  $D_{50}$  (mm) e  $\sigma$  (adimensional). Estes podem ser encontrados por uma aproximação linearizada polinomial (com erro absoluto menor que  $4,5 \cdot 10^{-5}$ ). As equações que possibilitam obter esta aproximação linearizada do modelo de distribuição LN estão apresentadas nas Equações (3.10) a (3.13).

Para  $0 \leq X \leq 0,5$ :

$$t = \sqrt{\ln \frac{1}{X^2}} \quad (3.10)$$

$$z = -t + \frac{a + bt + ct^2}{1 + dt + et^2 + ft^3} \quad (3.11)$$

Para  $0,5 < X \leq 1$ :

$$t = \sqrt{\ln \frac{1}{(1-X)^2}} \quad (3.12)$$

$$z = t - \frac{a + bt + ct^2}{1 + dt + et^2 + ft^3} \quad (3.13)$$

As constantes  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $e$  e  $f$  possuem os valores conforme apresentados na Tabela 3.1 (FRARE *et al.*, 2000).

**Tabela 3.1.** Constantes do ajuste polinomial do modelo log-normal.

<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>	<b>e</b>	<b>f</b>
2,51557	0,802853	0,010328	1,432788	0,189269	0,001308

A partir dos valores obtidos experimentalmente de  $X$  e  $d$ , a obtenção dos parâmetros  $\sigma$  (desvio-padrão geométrico) e  $D_{50}$  (diâmetro médio geométrico) do modelo LN é feita pela regressão linear de  $\ln(D)$  versus  $Z$ , conforme a Equação (3.14).

$$\ln[D] = \alpha z + \beta \quad (3.14)$$

Sabendo-se que os parâmetros da distribuição LN são obtidos conforme as Equações (3.15) e (3.16):

$$D_{50} = \exp[\beta] \quad (3.15)$$

$$\sigma = \exp[\alpha] \quad (3.16)$$

O diâmetro médio de Sauter para o modelo LN, por sua vez, é calculado pela Equação (3.17), para  $\sigma > 1$ :

$$\bar{D} = D_{50} \exp\left[-\frac{\ln^2 \sigma}{2}\right] \quad (3.17)$$

### 3.3.3. Morfologia de superfície

Os aspectos morfológicos da superfície do adsorvente foram determinados por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises de MEV foram realizadas nas amostras previamente secas da mistura granulométrica do bagaço de cana. Estas foram metalizadas realizando-se 3 ciclos de 5 minutos para realizar a deposição de ouro sobre

a superfície da amostra. As condições utilizadas foram corrente elétrica de 6 mA e 15 kV de tensão.

A determinação da imagem da superfície das partículas do bagaço de cana-de-açúcar foi realizada utilizando o microscópio eletrônico Shimadzu Superscan SS-550, pelo qual foram obtidas micrografias para o bagaço de cana antes e após o processo de adsorção.

### **3.3.4. Análise de área específica do adsorvente**

Além da microscopia eletrônica de varredura, realizou-se a caracterização da área específica do bagaço de cana-de-açúcar, a qual foi realizada pelo método da fisissorção com N<sub>2</sub>, que consiste na obtenção das isotermas de adsorção física de N<sub>2</sub> (77 K) em um adsortômetro Quantachrome, modelo NOVA-1200. As isotermas foram obtidas nem uma faixa de pressão relativa de 10<sup>-6</sup> a 1. Os parâmetros morfológicos determinados foram: a área específica ( $A_{sup}$  ou  $S_{BET}$ ), calculada segundo o método Brunauer-Emmet-Teller (BET) (BRUNAUER *et al.*, 1938); o volume total de poros ( $V_p$ ), determinado pelo método do ponto único em p/p<sub>0</sub> 0,95; o diâmetro médio de poros ( $D_p$ ) pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (BARRETT *et al.*, 1951) e a área específica de microporos pelo método *t*-plot (LIPPENS *et al.*, 1964).

### **3.3.5. Análise centesimal**

Além dos parâmetros morfológicos avaliou-se a composição centesimal do bagaço de cana-de-açúcar, cujos experimentos foram realizados em triplicata. Foram determinados: umidade; cinzas; lipídios totais; proteína bruta; fibra bruta e carboidratos totais, conforme a metodologia proposta por AOAC (2005).

### **3.3.6. Caracterização elementar**

O bagaço de cana-de-açúcar foi caracterizado em termos dos seus elementos utilizando-se a técnica de reflexão total por fluorescência de raios X, com excitação por radiação síncrotron (SR-TXRF). A técnica possui a limitação aos elementos de baixa massa molar, devido à baixa sensibilidade nesta região, portanto, os elementos orgânicos C, O e N não foram quantificados. O experimento foi realizado em triplicata

experimental utilizando 0,5 g de biomassa seca, a qual foi digerida pela adição de 5 mL de HNO<sub>3</sub> (v/v 65%) e 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (v/v 30%) e aquecida em placa digestora, adicionando-se 10 mL de água Milli-Q (ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2009). Como padrão interno utilizaram-se 100 µL de uma solução estoque de Gálio (1 g L<sup>-1</sup>), que foi adicionado a 900 µL da solução digerida de cada uma das amostras, pipetando-se 5 µL à um suporte de acrílico retangular (19 mm x 24 mm x 3,0 mm), previamente limpo. A amostra no suporte foi, em seguida, seca a temperatura ambiente e submetida à análise SR-TXRF. Os experimentos foram realizados utilizando-se um feixe de raios X policromático com variação de energia de 2-20 keV da linha de luz D09-XRF, no Laboratório Nacional Luz Síncrotron (LNLS). Foi utilizado um detector Si(Li) com resolução 160 eV FWHM (*Full Width at the Half Maximum of a peak*) na linha Mn-Kα, obtendo-se os espectros SR-TXRF para um tempo de análise de 300 s para o padrão multielementar e 100 s para as amostras. A interpretação dos espectros foi realizada pelo *software* AXIL (VEKEMANS *et al.*, 1994). As concentrações dos elementos foram determinadas baseadas na concentração do padrão interno de Ga, na sensibilidade relativa ao padrão interno e na intensidade fluorescente do elemento relativo ao Ga. Além disso, no cálculo das concentrações foram consideradas as diluições utilizadas na digestão do material (ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2013).

### **3.3.7. Ponto de carga zero do adsorvente (pH<sub>pcz</sub>)**

A avaliação do ponto de carga zero (pH<sub>pcz</sub>) do bagaço de cana-de-açúcar foi determinado pelo método do “experimento dos 11 pontos” (REGALBUTO & ROBLES, 2004), o qual consiste em preparar 50 mL de soluções aquosas de NaCl 0,01 mol L<sup>-1</sup>, ajustadas sob diferentes valores de pH inicial, na faixa de pH 2 a 10, e adicionar 100 mg do adsorvente (bagaço de cana-de-açúcar). Após 24 h de contato entre a solução e o adsorvente, foram medidos os valores do pH de equilíbrio das amostras, com o auxílio de um pHmetro (GEHAKA modelo PG1800). O pH das soluções foi ajustado utilizando-se soluções de NaOH 0,01 mol L<sup>-1</sup> e HCl 0,01 mol L<sup>-1</sup>. Os experimentos foram realizados a temperatura ambiente, em duplicata.

### **3.3.8. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)**

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier foi realizada para a determinação dos grupos funcionais na superfície do adsorvente. Para isto, realizou-se a espectroscopia de absorção na região do infravermelho do corante reativo Azul 5G e do bagaço, antes e após adsorção. Os espectros foram obtidos pela técnica de refletância difusa na faixa do infravermelho médio compreendida entre 450 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com uma resolução de 1  $\text{cm}^{-1}$  e 64 acumulações por amostra.

Para realizar as leituras foram feitas pastilhas das amostras do bagaço juntamente com brometo de potássio. Para isto, misturou-se 0,1 g de KBr e 0,001 g da amostra, previamente secos em estufa a 105 °C, em cadinho e macerando-se a mistura até obter um pó extremamente fino. O material sólido foi levado ao pastilhador, sendo submetido a pressão de 5 ton, a qual foi aumentada uma unidade gradativamente a cada 30 segundos mantendo-se por mais um minuto na pressão máxima.

A pastilha foi então analisada no espectrofotômetro no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), modelo Frontier (Perkin Elmer).

### 3.4. Secagem do bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço de cana-de-açúcar proveniente do setor sucroalcooleiro apresenta, geralmente, elevados teores de umidade devido ao seu armazenamento em ambientes abertos. Desta forma, para a padronização em base seca na utilização como adsorvente, bem como no seu armazenamento sem que haja riscos de degradação do material, faz-se necessário reduzir a umidade por um processo de secagem. Além disso, tratando-se da aplicação do material como adsorvente, o processo de secagem pode ainda retirar moléculas de água ligadas à superfície do material que possam interferir no processo sortivo.

Os experimentos de secagem, realizados em triplicata, foram conduzidos em estufa de secagem com circulação de ar (Quimis). O teor de umidade (b.s.) do bagaço foi determinado por gravimetria em estufa, a 105 °C  $\pm$  1 °C, durante 24 h, conforme a Equação (3.18).

$$X \text{ b. s.} = \frac{m_{úmida} - m_{seca}}{m_{seca}} \quad (3.18)$$

Em que,  $X$  (b.s.) é o teor de umidade da amostra em base seca ( $\text{g H}_2\text{O g}^{-1}$  sólido seco),  $m_{úmida}$  é a massa da amostra (g) e  $m_{seca}$  é a massa seca obtida em estufa  $105\text{ }^\circ\text{C}$ , por 24h (g).

### 3.4.1. Determinação das curvas de secagem

A cinética de secagem foi realizada em estufa de secagem com circulação de ar em camada fina. A massa inicial do bagaço de cana-de-açúcar utilizada foi de 3,0 g, a qual foi distribuída uniformemente sobre uma placa plana, mantendo-se uma altura do leito menor que 8 mm. As amostras submetidas ao processo de secagem foram pesadas a cada 1 min em balança analítica (Marconi AY220, precisão 0,0001 g) até atingir massa constante. Avaliaram-se as temperaturas de secagem de 30, 40, 50, 60, 70 e  $80\text{ }^\circ\text{C} \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ . O teor de umidade de equilíbrio foi obtido em estufa a  $105\text{ }^\circ\text{C}$ , por 24 h.

Os modelos de secagem em camada fina, apresentados na Tabela 2.3, foram ajustados aos dados experimentais, os quais utilizam a umidade adimensional, conforme Equação (3.19).

$$X_{ad} = \frac{X - X_e}{X_0 - X_e} \quad (3.19)$$

Em que,  $X_{ad}$  é o teor de umidade adimensionalizado (-),  $X$  é o teor de umidade em um dado instante de tempo ( $\text{g H}_2\text{O g}^{-1}$  sólido seco),  $X_0$  é o teor de umidade inicial da amostra ( $\text{g H}_2\text{O g}^{-1}$  sólido seco), e  $X_e$  é o teor de umidade de equilíbrio ( $\text{g H}_2\text{O g}^{-1}$  sólido seco).

### 3.4.2. Modelagem dos dados cinéticos de secagem

A obtenção dos parâmetros dos modelos cinéticos, ajustados aos dados experimentais de cinética de secagem, foi realizada por meio de regressões não lineares (Levenberg–Marquardt), com critério de convergência de 0,0001, utilizando o *software* Origin 8<sup>®</sup>. O critério para a escolha do melhor ajuste aos dados experimentais foi a partir dos maiores valores obtidos de coeficiente de correlação ( $r^2$ ) e o menor quadrado reduzido ( $\chi^2$ ), definido pela Equação (3.20).

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (X_{exp,i} - X_{pred,i})^2}{N-n} \quad (3.20)$$

Em que,  $X_{exp,i}$  é o teor de umidade adimensional experimental,  $X_{pred,i}$  é o teor de umidade predito pelo modelo,  $N$  é o número de dados experimentais e  $n$  o número de parâmetros do modelo.

### 3.4.3. Determinação das isotermas de equilíbrio

As isotermas de sorção do bagaço de cana-de-açúcar foram determinadas utilizando o método estático em estufa. Inicialmente, determinou-se a umidade de equilíbrio ( $X_e$ ) em base seca, na qual as amostras de bagaço foram secas em estufa a 105 °C, por 24 h. Em seguida, colocadas em dessecador por cerca de 60 min e pesadas em balança analítica (precisão  $\pm 0,0001$  g), para a determinação da massa seca.

Na obtenção dos dados de equilíbrio pelo método estático foram utilizadas soluções salinas saturadas utilizando os seguintes sais: acetato de potássio ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$ ), cloreto de magnésio ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), carbonato de potássio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), nitrato de magnésio ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ), nitrito de sódio ( $\text{NaNO}_2$ ), cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ) e cloreto de potássio ( $\text{KCl}$ ), cujas umidades relativas estão mostradas na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2.** Umidade relativa dos sais em função da temperatura.

T (°C)	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{CO}_3$	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaNO}_2$	$\text{NaCl}$	$\text{KCl}$
30	0,216	0,324	0,432	0,522	0,635	0,750	0,834
40	0,204	0,318	0,432	0,569	0,616	0,748	0,818
50	0,192	0,312	0,433	0,585	0,597	0,746	0,802
60	0,179	0,308	0,433	0,619	0,574	0,741	0,782
70	0,166	0,302	0,433	0,646	0,554	0,738	0,765

Fonte: BAHLOUL *et al.* (2008).

Deve-se levar em consideração, ainda, a solubilidade dos sais em cada temperatura, pois este é um parâmetro importante para garantir a saturação, principalmente, nos sais hidratados. Nestes sais existe uma tendência da liberação de moléculas de água quando exposto ao meio úmido, diluindo a solução preparada e modificando seu estado de saturação, o que altera, conseqüentemente, a umidade

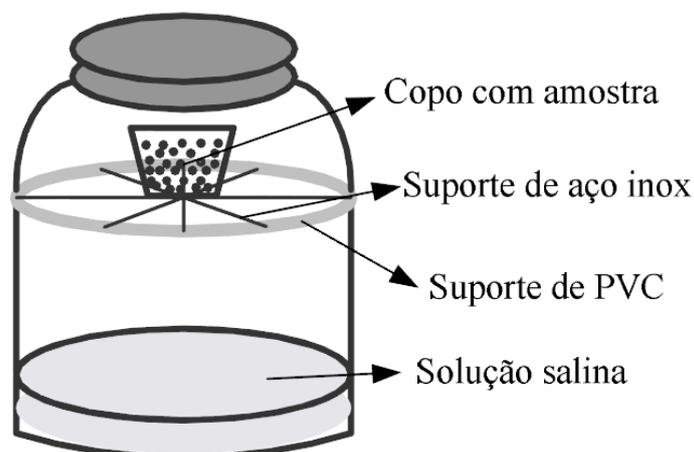
desejada no sistema (SOUSA, 2003). Na Tabela 3.3 são apresentados os dados de solubilidade dos sais em função da temperatura.

**Tabela 3.3.** Solubilidade dos sais em função da temperatura.

Sal	Temperatura (°C) / Solubilidade (g sal/100 g de água)				
	30	40	50	60	70
LiCl	84,5	90,5	97,0	103,0	-
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> K	283,8	323,3	-	-	-
MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	-	57,5	-	61,0	-
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	113,7	116,9	121,2	126,8	133,1
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	-	88,7	-	108,0	-
NaNO <sub>2</sub>	96,0	104,0	114,0	124,0	-
NaCl	36,3	36,6	37,0	37,3	37,8
KCl	37,0	40,0	42,6	45,5	48,3

Fonte: PERRY & CHILTON (1973).

Na realização dos testes experimentais, foram utilizados frascos de vidro, vedados por uma tampa de metal com fundo interno de material selante, conforme apresentado na Figura 3.1.



**Figura 3.1.** Frascos para determinação das isotermas de equilíbrio pelo método estático.

Fonte: FIORENTIN (2009).

As soluções foram preparadas colocando-se 30 mL de água destilada dentro de cada um dos frascos, sendo que o volume final de solução variou com a quantidade de sal adicionada. Os frascos com as soluções foram dispostos em estufa com recirculação

de ar na temperatura de operação desejada por 24 h, para a observação da turbidez da solução ou a precipitação do sal. Confirmada a saturação das soluções, os frascos de vidro foram retirados da estufa, para adicionar as amostras de bagaço. As amostras foram retiradas do dessecador e pesadas em balança analítica (precisão  $\pm 0,0001$  g). Em seguida, as amostras foram colocadas sobre o suporte, no interior do frasco de vidro, o qual foi fechado e colocado na estufa na temperatura desejada.

Em intervalos de tempo de 48 h, foram realizadas as pesagens do recipiente plástico contendo a amostra, repetindo-se este procedimento até obtenção de massa constante. A partir destes resultados experimentais são obtidas as isotermas de equilíbrio,  $X_e$  (umidade de equilíbrio) em função de  $a_w$  (atividade da água) ou  $UR$  (umidade relativa), para cada uma das temperaturas avaliadas.

Os dados experimentais foram ajustados aos modelos matemáticos propostos pela literatura para isotermas de sorção (Tabela 2.4). As constantes dos modelos foram obtidas por regressões não lineares (método Levenberg–Marquardt), com o auxílio do *software* Origin 8.0<sup>®</sup>, sendo os melhores modelos escolhidos com base no coeficiente de determinação ( $r^2$ ) e no valor do qui-quadrado reduzido ( $\chi^2$ ).

### 3.5. Calor isostérico de sorção

Na determinação do calor isostérico líquido de sorção ( $q_{st}$ ) para o bagaço de cana-de-açúcar partiu-se de uma equação proveniente da equação de Clausius, a qual assume que a fase vapor possui comportamento de gás ideal, considerando-se uma substância pura (STAUDT *et al.*, 2013). Para a água, o equilíbrio com sua fase vapor, representado pela equação de Clausius-Clapeyron estabelece a relação entre a temperatura e a pressão de saturação ( $P_{sat}$ ) por meio do calor latente de vaporização ( $\Delta H_{vap}$ ), conforme a Equação (3.21).

$$\frac{d \ln P_{sat}}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{RT^2} \quad (3.21)$$

O calor isostérico líquido de sorção foi calculado pela integração da equação de Clausius-Clapeyron, conforme a Equação (3.22). Os dados foram calculados para diferentes valores de umidade de equilíbrio, obtendo-se a dependência deste parâmetro

termodinâmico com a umidade de equilíbrio (TSAMI, 1991; MRAD *et al.*, 2012; STAUDT *et al.*, 2013).

$$\ln a_w = -\frac{q_{st}}{R} \frac{1}{T} + K \quad (3.22)$$

Em que,  $q_{st}$  é o calor isostérico líquido de sorção ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) e  $K$  a constante.

A dependência do calor isostérico líquido de sorção com a umidade de equilíbrio tem sido descrita na literatura por meio de equações não-lineares empíricas. Neste trabalho, empregaram-se as Equações (3.23) e (3.24), anteriormente citadas por MRAD *et al.* (2012) e BAHLOUL *et al.* (2008).

$$q_{st} = q_{st}^0 \exp -\frac{X_e}{X_0} \quad (3.23)$$

$$q_{st} = \frac{D}{1 + E \exp(-FX_e)} \quad (3.24)$$

Em que,  $q_{st}$  é o calor isostérico líquido de sorção ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ),  $q_{st}^0$  é o calor isostérico líquido da primeira molécula de água ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ),  $X_0$  é o conteúdo de umidade característico do material ( $\text{g H}_2\text{O g}^{-1}$  sólido seco) e  $D$ ,  $E$  e  $F$  parâmetros ajustáveis.

### 3.6. Testes preliminares de adsorção

Inicialmente, para determinar os parâmetros que exercem influência sobre o processo de adsorção foram realizados testes preliminares em sistema fechado e batelada. Os experimentos de adsorção foram realizados em frascos Erlenmeyer de 125 mL contendo 50 mL de solução de corante, com concentração de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , na qual adicionou-se 0,3 g do adsorvente. A concentração definida para a realização dos testes preliminares foi baseada na concentração, geralmente, apresentada pelos efluentes deste tipo de corante, o qual varia entre 40 e  $70 \text{ mg L}^{-1}$ , de acordo com as condições de processo.

Os ensaios foram mantidos sob agitação e temperatura controladas em *shaker*, durante um tempo de 48 h. Após atingir o equilíbrio, a solução de corante Azul 5G foi separada por centrifugação (3000 rpm e 5 min) e a concentração do corante na solução

foi determinada por espectrofotometria UV-VIS, no comprimento de máxima absorção de luz característico do corante. A quantidade de corante adsorvida pelo bagaço de cana-de-açúcar foi calculada conforme o balanço de massa, expresso pela Equação (3.25).

$$q = \frac{V(C_0 - C)}{m_{ad}} \quad (3.25)$$

Em que,  $q$  é a quantidade de corante adsorvida pelo bagaço ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_0$  e  $C$  as concentrações iniciais e finais de corante em solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ), respectivamente,  $V$  o volume de solução (L) e  $m_{ad}$  a massa de adsorvente utilizada em cada ensaio (g).

As variáveis avaliadas nos testes preliminares foram: pH inicial da solução de corante (1 a 12). Granulometria, ou tamanho de partícula, nas faixas granulométricas de [9,16), [16,32), [32,100) mesh e mistura granulométrica, correspondentes aos tamanhos médios de partícula de 1,486; 0,742; 0,321 e 0,482 mm. Velocidade de agitação (50, 100 e 150 rpm) e temperatura de secagem do adsorvente (30, 55, 80 e 105 °C). A partir das melhores condições observadas nos testes preliminares de adsorção com o bagaço de cana foram realizados os testes cinéticos de adsorção e, posteriormente, os testes de equilíbrio.

### 3.7. Tratamentos químicos no adsorvente

Visando aumentar a capacidade de adsorção de adsorvente foram realizados tratamentos químicos no bagaço de cana-de-açúcar. Os tipos de tratamento empregados foram ácido, básico e oxidativo (processo Fenton). Além do bagaço de cana sem tratamento e tratado pelos diferentes métodos, utilizou-se como padrão comparativo o carvão ativado granular comercial (Bahiacarbon Agroindustrial), um adsorvente tradicional e poroso. O carvão ativado, de origem vegetal, foi produzido a partir da casca de coco de dendê (*Elaeis guineensis*) numa temperatura de ativação de 1200 °C e apresentou uma área específica de 575  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ .

#### 3.7.1. Tratamento ácido

No tratamento ácido do bagaço de cana-de-açúcar utilizou-se  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$  nas concentrações de 0,1 e 0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ . O procedimento para realização do tratamento ácido consistiu, inicialmente, na impregnação da massa de adsorvente com o ácido na proporção de 10 gramas de sólido por litro de solução. A solução foi aquecida a 80 °C, durante 30 minutos, utilizando-se uma chapa com aquecimento com agitação. Retirou-se o excesso de solução, levando o material sólido em estufa para desidratá-lo, a 110 °C, até completa evaporação da massa líquida. Durante este processo ocorrem as reações entre a matéria-prima e o agente ativante modificando a estrutura do material. Na sequência, lavou-se a massa do adsorvente com água destilada, a 100 °C, para retirar o excesso de reagente, até que o pH da água de lavagem atingisse o pH da água destilada. Finalmente, secou-se a massa de adsorvente em estufa, a 110 °C (KALAVATHY & MIRANDA, 2010).

### **3.7.2. Tratamento básico**

O procedimento utilizado para realizar o tratamento básico do bagaço de cana-de-açúcar foi o mesmo do tratamento ácido, entretanto, utilizou-se o hidróxido de sódio nas concentrações 0,1 e 0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ .

### **3.7.3. Tratamento oxidativo (reagente Fenton)**

Um tratamento alternativo foi testado no bagaço de cana-de-açúcar, o qual consistiu em realizar um tratamento oxidativo na superfície do material adsorvente com reagente Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ).

O tratamento oxidativo consistiu na impregnação de 100 g de biomassa (bagaço de cana-de-açúcar) em 1 L do reagente Fenton, composto por uma solução de sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), nas concentrações de 10 mg  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  e 1000 mg  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , respectivamente. O pH da solução foi ajustado com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 mol  $\text{L}^{-1}$ ) até o valor de 2,0. O experimento foi realizado em frasco erlenmeyer de 1000 mL, a temperatura ambiente, em mesa agitadora. Manteve-se a agitação constante durante 60 min, retirou-se o excesso da solução e lavou-se a biomassa tratada com água destilada até estabilização do pH. Finalmente, a biomassa foi seca na temperatura de 60 °C, em estufa, até atingir massa constante (MIRETZKY & MUÑOZ, 2011).

### 3.8. Cinética de adsorção

Para os experimentos cinéticos, foram colocados em frascos Erlenmeyer de 125 mL, 300 mg de adsorvente sem tratamento em contato com 50 mL de solução de corante nas concentrações iniciais de 50, 100, 200 e 300 mg L<sup>-1</sup>. As amostras permaneceram sob agitação de 150 rpm e temperatura de 30 °C, em mesa orbital agitadora, durante 72 h. Foram realizados também experimentos cinéticos em diferentes temperaturas (30, 40, 50 e 60 °C), para a concentração inicial de corante de 100 mg L<sup>-1</sup> no pH 2.

Em intervalos de tempo pré-determinados (5 min a 72 h), as amostras foram centrifugadas a 3000 rpm durante 5 minutos e uma alíquota do sobrenadante foi retirada para leitura no espectrofotômetro UV-vis. A capacidade de adsorção do corante pelo bagaço foi determinada pelo balanço de massa, conforme a Equação (3.26).

$$q(t) = \frac{V(C_0 - C(t))}{m_{ad}} \quad (3.26)$$

Em que,  $q(t)$  é a quantidade de corante adsorvido no tempo  $t$  (mg g<sup>-1</sup>);  $C_0$  e  $C(t)$  são as concentrações de corante na fase líquida (mg L<sup>-1</sup>) no tempo inicial e em um tempo qualquer  $t$ , respectivamente,  $V$  é o volume da solução (L) e  $m_{ad}$  é a massa de adsorvente (g).

Foram ajustados aos dados experimentais de cinética de adsorção os modelos cinéticos de Lagergren (pseudo-primeira ordem) e Ho (pseudo-segunda ordem) e Elovich, conforme as Equações (2.25), (2.26) e (2.27), respectivamente, aos dados experimentais de cinética de adsorção.

### 3.9. Adsorção de metal pesado (Zn<sup>2+</sup>)

Com o objetivo de avaliar a estrutura porosa do bagaço de cana-de-açúcar realizou-se um teste cinético de adsorção com Zn<sup>2+</sup>, visto que este metal é comumente encontrado nos efluentes têxteis. Os testes foram realizados em frascos Erlenmeyer de 125 mL com um volume de 50 mL da solução metálica contendo 4 mequiv L<sup>-1</sup> de Zn<sup>2+</sup> (130 mg L<sup>-1</sup>), nos quais foram inseridos 300 mg de bagaço de cana. As amostras foram

mantidas sob agitação de 150 rpm e 30 °C, em mesa agitadora orbital, por 24 h. As amostras foram filtradas utilizando membranas de 0,45 µm, separando-se a fase líquida do adsorvente, as quais tiveram a concentração determinada por espectrometria por absorção atômica (Perkin-Elmer AAnalyst 700). A capacidade de remoção do metal foi determinada conforme o balanço de massa na Equação (3.26).

### 3.10. Isotermas de adsorção

Os experimentos de equilíbrio de adsorção foram realizados em frascos Erlenmeyer de 125 mL, contendo 300 mg de adsorvente, em contato com 50 mL de solução de corantes, variando-se a concentração inicial da solução de corante, na faixa de 25 a 300 mg L<sup>-1</sup>, em pH inicial 2. As amostras permaneceram sob agitação de 150 rpm e temperatura constantes, em mesa orbital agitadora, durante 72 h. Os experimentos de equilíbrio foram realizados variando-se a temperatura de adsorção (30, 40, 50 e 60 °C) e a temperatura de secagem do adsorvente (30, 55 e 80 °C).

As amostras, em seguida, foram centrifugadas a 3000 rpm, durante 5 minutos, e uma alíquota do sobrenadante foi retirada para determinação da concentração em espectrofotômetro UV-vis. A quantidade de corante adsorvido foi determinada pela Equação (3.25).

Os resultados de equilíbrio foram avaliados ajustando-se as isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich, BET e Langmuir-BET, com o objetivo de melhor compreender o processo de adsorção do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana-de-açúcar.

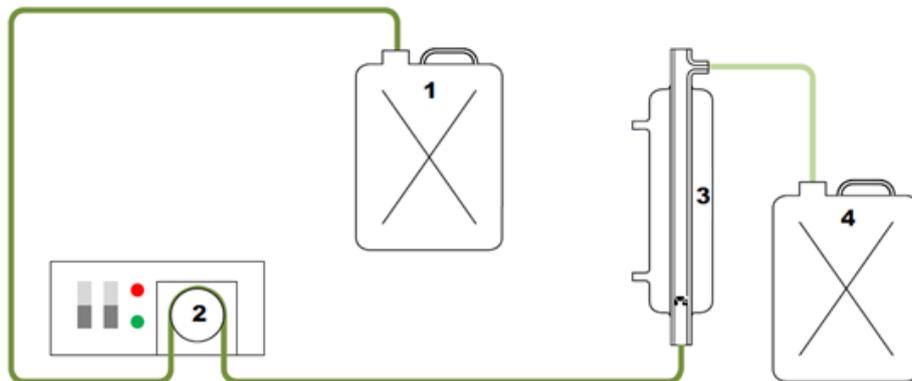
Devido ao maior número de parâmetros ajustáveis, e conseqüentemente uma maior complexidade dos modelos, na obtenção dos parâmetros ajustáveis das isotermas de sorção, utilizou-se o método de otimização por enxame de partículas (*Particle Swarm Optimization – PSO*). O método PSO é um método de otimização global estocástico, ou seja, não determinístico. O algoritmo PSO foi realizado no *software* Maple®, utilizando-se um processador Intel® Core™ i7-930 (2.8 GHz clock e 8 GB cache). A função objetivo (*FO*) utilizada na estimação dos parâmetros dos modelos é apresentada pela Equação (3.27).

$$FO = \frac{q_{exp}^* - q_{pred}^*}{q_{exp}^*}^2 \quad (3.27)$$

Em que,  $q_{exp}^*$  e  $q_{pred}^*$  são as quantidades de corante adsorvidos no equilíbrio obtidas experimentalmente e previstas pelo modelo ( $\text{mg g}^{-1}$ ), respectivamente.

### 3.11. Adsorção em leito fixo

Além dos experimentos realizados em sistema fechado e batelada, foram realizados ensaios em escala laboratorial em coluna de leito fixo, a fim de avaliar a possibilidade de realizar um aumento de escala em sistema contínuo. Os experimentos de adsorção em leito fixo foram realizados em uma coluna conforme o esquema apresentado na Figura 3.2.



**Figura 3.2.** Módulo experimental de adsorção em coluna de leito fixo: (1) Tanque de alimentação, (2) Bomba peristáltica, (3) Coluna de adsorção, (4) Frasco de coleta de amostra. Fonte: Adaptado de PIETROBELLI (2012).

O módulo consistiu em uma coluna de vidro de dimensões 7,2 mm de diâmetro interno e 30 cm de altura total, na qual foi empacotada uma massa de adsorvente de 1,0 g, atingindo-se uma altura de leito de 15 cm, o qual era encamisado e mantido na temperatura de 30 °C. O empacotamento do leito foi realizado utilizando-se o bagaço previamente umedecido para evitar a absorção de água no leito e a compactação do leito. Além disso, operou-se em fluxo ascendente (para evitar a compactação do leito)

na vazão volumétrica de  $2 \text{ mL min}^{-1}$  de solução alimentada por uma bomba peristáltica (Cole-Parmer 6-600 rpm).

Nos experimentos em coluna utilizou-se a mistura granulométrica do bagaço de cana-de-açúcar, no entanto optou-se por trabalhar apenas nas faixas granulométricas intermediárias do bagaço [9, 32), retirando-se a fração mais fina [32,100) mesh, com o intuito de evitar que houvesse uma perda de carga elevada devido à compactação do leito pelas partículas pequenas. As concentrações de corante na solução de alimentação avaliadas foram 25, 50, 75 e  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , sendo que o pH da solução de alimentação foi ajustado em 2,0, baseado nos resultados obtidos nos testes preliminares de adsorção em sistema batelada.

Amostras da solução tratada foram coletadas periodicamente no topo da coluna até a total saturação do adsorvente, sendo que as concentrações da solução foram determinadas por espectrofotometria UV-VIS. A capacidade de adsorção do leito foi determinada conforme a Equação (2.37).

### 3.12. Experimentos de dessorção

Experimentos de dessorção do corante reativo Azul 5G foram realizados, a fim de verificar a possibilidade de reuso do bagaço de cana como adsorvente. Utilizou-se como solução eluente (agentes regenerantes) o hidróxido de sódio nas concentrações de  $10^{-6}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-2}$  e  $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ , correspondendo aos valores de pH de 8, 10, 12 e 13, e uma solução aquosa de álcool etílico na proporção 50% (v/v).

Após os experimentos de adsorção, foram separadas as fases sólida e líquida. O bagaço de cana contendo o corante adsorvido foi lavado sucessivamente com água destilada para retirar a solução de corante não adsorvido, em excesso no adsorvente. Na sequência, adicionou-se um volume de 50 mL da solução eluente mantendo-se por agitação e temperatura constantes (150 rpm e  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ), durante 48 h. A concentração do corante dessorvido em solução foi determinada por espectrofotometria UV-vis e a quantidade de corante dessorvido do sólido foi calculada pela Equação (3.28).

$$q_{ed} = \frac{V_{el}C_{ed}}{m_{ad}} \quad (3.28)$$

Em que,  $q_{ed}$  a quantidade de corante desorvida do bagaço ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_{ed}$  a concentração do corante desorvido na fase fluida ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $V_{el}$  o volume da solução eluente (L) e  $m$  a massa de adsorvente saturado com corante (g). A porcentagem de corante desorvido ( $P_d$ ) foi calculada pela Equação (3.29).

$$P_d = \frac{q_{ed}}{q_e} 100 \quad (3.29)$$

Em que,  $q_{ed}$  é a quantidade de corante desorvida do bagaço ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_e$  a quantidade de corante adsorvido no bagaço ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

Além dos experimentos de desorção em batelada, realizou-se também a desorção do corante em leito fixo. Após a saturação da coluna de leito fixo com o corante, o leito foi lavado com solução ácida em pH 2, para retirar a o corante em solução presente no leito. Posteriormente, substituiu-se a solução de lavagem pela solução eluente (NaOH no  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) e coletou-se amostras a cada 2 min na saída da coluna. As concentrações em função do tempo foram determinadas por espectrofotometria no UV-Vis. A quantidade total de corante desorvida foi calculada pela Equação (3.30).

$$q_{ed} = \frac{Q_0}{m_{ads}} \int_0^{t_d} C_d dt \quad (3.30)$$

Em que,  $q_{ed}$  a quantidade de corante desorvida do bagaço ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_d$  a concentração do corante na saída da coluna em função do tempo ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $Q_0$  a vazão de alimentação da solução eluente ( $\text{L min}^{-1}$ ),  $m_{ads}$  a massa de adsorvente empacotado no leito (g) e  $t_d$  o tempo total do experimento de desorção (min).

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os resultados obtidos neste trabalho foram divididos em quatro tópicos. Inicialmente, realizou-se o estudo da secagem do bagaço de cana, seguido pela caracterização morfológica e química do adsorvente. Na sequência abordaram-se os resultados de adsorção em sistema fechado: testes preliminares, cinética de adsorção e equilíbrio de adsorção. Por fim, são apresentados os resultados referentes à adsorção em leito fixo do corante reativo Azul 5G no bagaço de cana.

### **4.1. Secagem do bagaço de cana-de-açúcar**

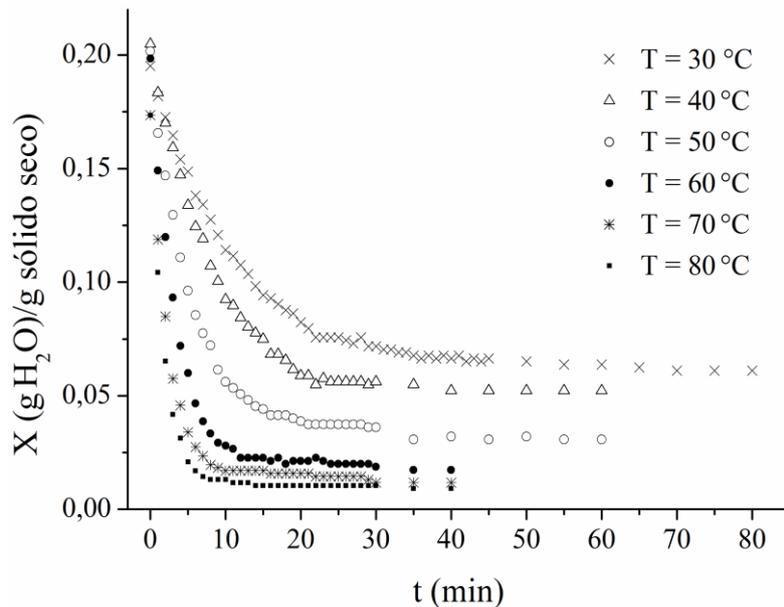
Neste trabalho, foi realizado o estudo da secagem visando verificar a sua influência sobre a capacidade de adsorção do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana-de-açúcar.

#### **4.1.1. Umidade inicial**

Após a coleta do bagaço de cana, no setor sucroalcooleiro, determinou-se o teor de umidade inicial pelo método gravimétrico. Os ensaios foram feitos em quadruplicata experimental, encontrando-se um teor de umidade de  $29,6 \pm 0,8\%$  (b.s.). O bagaço foi posteriormente armazenado em recipientes plásticos sob refrigeração até a sua utilização nos ensaios de secagem e adsorção.

#### **4.1.2. Curvas de secagem**

Para a realização do estudo da cinética de secagem do material, secou-se o bagaço em estufa com circulação de ar, numa faixa de temperatura entre 30 e 80 °C, em camada fina. Na Figura 4.1 estão apresentadas as curvas de secagem obtidas experimentalmente para as diferentes temperaturas avaliadas.

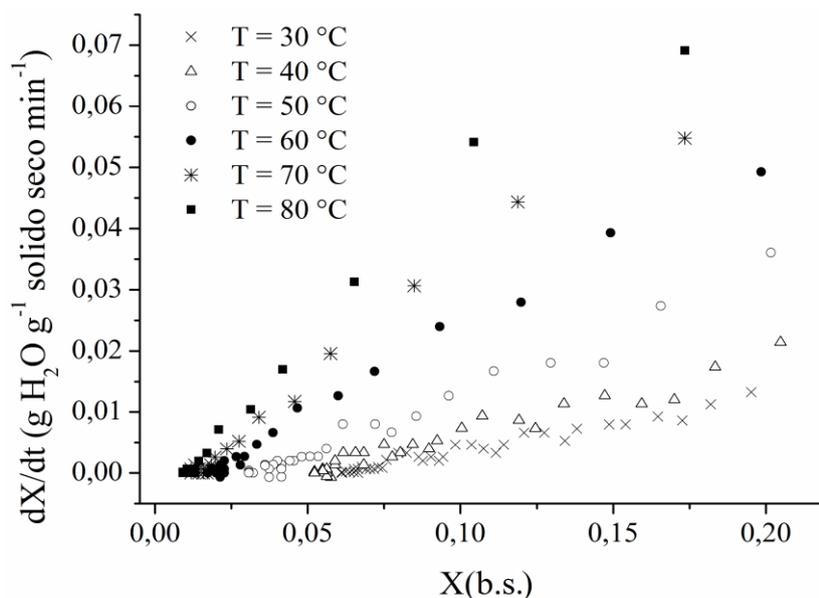


**Figura 4.1.** Curvas de secagem do bagaço de cana-de-açúcar para as temperaturas de 30 a 80 °C.

Por meio das curvas de secagem (Figura 4.1) verifica-se que a umidade inicial do bagaço foi de aproximadamente 0,20 g de água por g de sólido seco. Este valor foi inferior ao observado na umidade inicial (pós-coleta), ou seja, durante o armazenamento e resfriamento o material perdeu umidade. Observa-se que o bagaço possui uma elevada capacidade de sorção de água tornando-o, portanto, um material altamente higroscópico. O aumento da temperatura de secagem influenciou a velocidade da secagem do material, acelerando o processo. A temperatura, além disso, afeta a umidade de equilíbrio, de forma que os menores valores foram obtidos nas temperaturas mais elevadas. A cinética de secagem do bagaço de cana apresentou tempos de equilíbrio inferiores a 60 min, mesmo nas temperaturas menores.

#### 4.1.3. Curvas de taxa de secagem

A curva de taxa de secagem, obtida a partir da derivada numérica dos dados de cinética de secagem (método das diferenças finitas centrais), apresentada na Figura 4.2, indicando que temperaturas maiores levam a taxas de secagem mais acentuadas. Além disso, em todas as temperaturas avaliadas o material apresentou período de taxa decrescente de secagem.



**Figura 4.2.** Curvas de taxa de secagem do bagaço de cana-de-açúcar para as temperaturas de 30 a 80 °C.

Para as temperaturas mais elevadas (entre 60 e 80 °C), nota-se uma taxa de secagem menos acentuada no início do processo de secagem, devido à temperatura do bagaço ser inferior à do processo de secagem, requerendo um tempo para que se atinja o equilíbrio térmico entre o sistema e o material.

O período de taxa decrescente de secagem é um indicativo que a difusão de umidade do interior da partícula do material até a superfície limita o processo global de secagem. Estas resistências à transferência de massa estão associadas à estrutura da partícula do material. Neste período, a migração interna de umidade não consegue suprir a demanda da taxa de evaporação na superfície, levando à diminuição da taxa de secagem (GEANKOPLIS, 1993). Taxas decrescentes de secagem limitados pelas etapas difusivas são característicos de sólidos não porosos (e.g. madeira, papel, amido e fibras têxteis). O bagaço de cana de açúcar possui uma estrutura muito similar a estes materiais, sendo basicamente constituído por polímeros de alta massa molar.

#### 4.1.4. Modelagem cinética de secagem

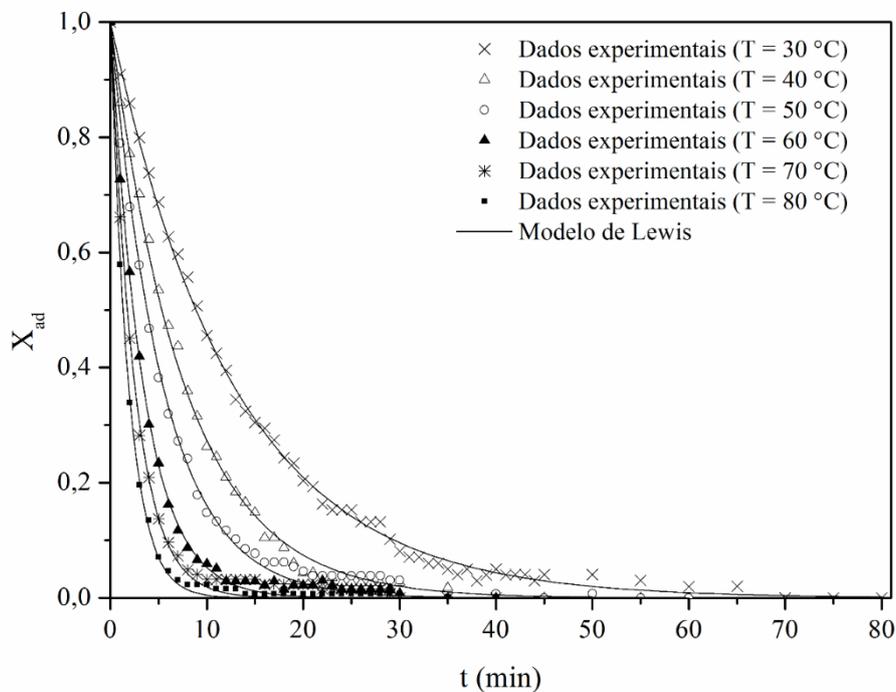
Com o objetivo de determinar a dependência da umidade no bagaço com o tempo, foram ajustados os modelos cinéticos em camada fina (Tabela 2.3) aos dados experimentais, comparando-os por meio de parâmetros estatísticos. Na Tabela 4.1 são

apresentados os valores do coeficiente de determinação ( $r^2$ ) e qui-quadrado reduzido ( $\chi^2$ ), e função objetivo ( $FO$ ) obtidas pelos modelos cinéticos aos dados de secagem.

**Tabela 4.1.** Valores dos parâmetros estimados dos modelos cinéticos de secagem para o bagaço de cana-de-açúcar.

Modelo	Parâmetro	T (°C)					
		30	40	50	60	70	80
Lewis	$k$	0,0781	0,1299	0,1833	0,2942	0,3966	0,5312
	$r^2$	0,9982	0,9968	0,9938	0,9965	0,9935	0,9981
	$\chi^2$	0,0001	0,0002	0,0004	0,0002	0,0003	0,0001
	$FO$	0,0066	0,0086	0,0130	0,0059	0,0095	0,0025
	Distribuição de resíduos	Aleatória	Aleatória	Aleatória	Aleatória	Aleatória	Aleatória
Page	$k$	0,0731	0,1112	0,2225	0,3071	0,4366	0,5599
	$n$	1,0242	1,0685	0,8982	0,9698	0,9144	0,9394
	$r^2$	0,9984	0,9979	0,9964	0,9966	0,9943	0,9985
	$\chi^2$	0,0001	0,0002	0,0002	0,0002	0,0003	0,0001
	$FO$	0,0060	0,0055	0,0073	0,0057	0,0080	0,0020
Distribuição de resíduos	Aleatória	Aleatória	Aleatória	Aleatória	Aleatória	Aleatória	
Henderson & Pabis	$k$	0,0705	0,1009	0,2259	0,3078	0,4414	0,5615
	$n$	1,0346	1,1014	0,8928	0,9690	0,9093	0,9379
	$a$	0,9925	0,9781	1,0051	1,0010	1,0057	1,0017
	$r^2$	0,9984	0,9981	0,9963	0,9965	0,9941	0,9984
	$\chi^2$	0,0001	0,0001	0,0002	0,0002	0,0003	0,0001
$FO$	0,0059	0,0048	0,0073	0,0057	0,0080	0,0020	
Distribuição de resíduos	Aleatória	Aleatória	Aleatória	Aleatória	Aleatória	Aleatória	
Logarítmico	$k$	0,0785	0,1267	0,1916	0,3071	0,4190	0,5439
	$a$	1,0064	1,0177	0,9643	0,9878	0,9815	0,9892
	$b$	-0,0006	-0,0117	0,0198	0,0137	0,0178	0,0084
	$r^2$	0,9982	0,9974	0,9975	0,9986	0,9985	0,9994
	$\chi^2$	0,0001	0,0002	0,0001	0,0001	0,0001	0,0000
$FO$	0,0065	0,0068	0,0051	0,0022	0,0021	0,0007	
Distribuição de resíduos	Aleatória	Aleatória	Aleatória	Aleatória	Aleatória	Aleatória	
Midilli–Kucuk	$k$	0,0682	0,1014	0,2170	0,2967	0,4293	0,5585
	$n$	1,0483	1,0988	0,9182	1,0021	0,9432	0,9485
	$a$	0,9898	0,9785	1,0011	0,9974	1,0032	1,0013
	$b$	0,0001	0,0000	0,0003	0,0005	0,0006	0,0003
	$r^2$	0,9984	0,9981	0,9970	0,9982	0,9969	0,9991
$\chi^2$	0,0001	0,0001	0,0002	0,0001	0,0001	0,0000	
$FO$	0,0056	0,0048	0,0059	0,0028	0,0041	0,0011	
Distribuição de resíduos	Aleatória	Aleatória	Aleatória	Aleatória	Aleatória	Aleatória	
Dois termos exponencial	$k$	0,0861	0,1547	0,2949	0,3660	0,3734	0,7209
	$a$	1,3557	1,5142	0,4503	0,5991	0,9981	0,5400
	$r^2$	0,9984	0,9982	0,9969	0,9969	0,9917	0,9987
	$\chi^2$	0,0001	0,0001	0,0002	0,0002	0,0004	0,0001
	$FO$	0,0060	0,0048	0,0063	0,0052	0,0117	0,0017
Distribuição de resíduos	Aleatória	Aleatória	Aleatória	Aleatória	Sistemática	Aleatória	
Wang & Sing	$a$	-0,0433	-0,0632	-0,0666	-0,0957	-0,0980	-0,1011
	$b$	0,0004	0,0008	0,0009	0,0020	0,0021	0,0022
	$r^2$	0,8506	0,7700	0,3449	0,2521	-0,2133	-0,6725
	$\chi^2$	0,0108	0,0174	0,0383	0,0399	0,0550	0,0684
	$FO$	0,5526	0,6085	1,3396	1,2358	1,7050	2,1192
Distribuição de resíduos	Sistemática	Sistemática	Sistemática	Sistemática	Sistemática	Sistemática	

Conforme os valores de  $r^2$ ,  $\chi^2$  e  $FO$  verifica-se que todos os modelos cinéticos apresentaram um bom ajuste e, ainda, distribuição aleatória dos resíduos, com exceção do modelo de Wang & Sing, o qual apresentou comportamento tendencioso. Desta forma, todos estes modelos descrevem adequadamente os dados experimentais de cinética de secagem nas condições avaliadas. Entretanto, devido à simplicidade do modelo e o menor número de parâmetros ajustáveis, o modelo de Lewis foi considerado o mais indicado para a descrição da cinética de secagem do bagaço de cana. Observa-se que o acréscimo na temperatura aumenta a constante de secagem ( $k$ ) e, consequentemente, a velocidade do processo de secagem. Os ajustes do modelo de Lewis aos dados experimentais, são apresentados na Figura 4.3.



**Figura 4.3.** Ajuste do modelo cinético de Lewis aos dados experimentais de secagem do bagaço de cana-de-açúcar.

Os resultados de período decrescente de secagem e o bom ajuste do modelo de Lewis, obtido para todas as temperaturas avaliadas, indicam que o processo global de secagem é limitado pela difusão na partícula. Este comportamento é possível, visto que o diâmetro da molécula da água (0,29 nm) é consideravelmente inferior ao diâmetro médio de poros observado na caracterização do bagaço de cana: 3,048 nm (Tabela 4.7 - item 4.2.3). Desta forma, existe a possibilidade de que as moléculas de água difundam

no bagaço, e neste caso, a difusão configura-se como a etapa limitante do processo global de secagem.

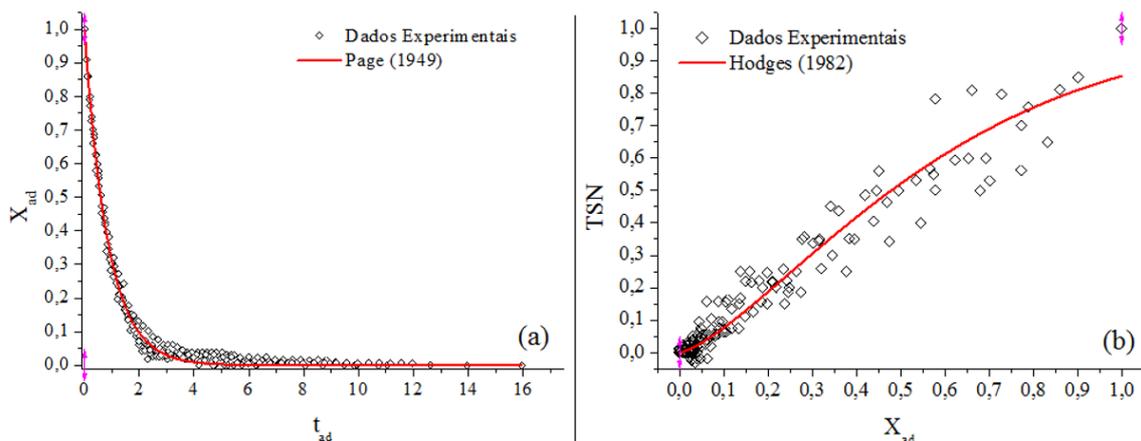
#### 4.1.5. Curvas generalizadas de secagem

Para as diferentes temperaturas empregadas, além disso, foram ajustadas as curvas generalizadas de secagem e de taxa de secagem normalizada aos dados experimentais. Na Tabela 4.2 são apresentados os parâmetros estimados pelo modelo de Page (1949) e de Hodges (1982).

**Tabela 4.2.** Parâmetros dos modelos generalizados de secagem e taxa de secagem do bagaço de cana-de-açúcar.

Modelo	Parâmetros Estimados			
CGS - Page (1949)	$k_1$	$a_1$	$\chi^2$	$r^2$
	1,17471	0,99493	$3,875 \cdot 10^{-4}$	0,9937
TSN - Hodges (1982)	$a_2$	$b_2$	$\chi^2$	$r^2$
	0,62407	1,38326	$2,870 \cdot 10^{-3}$	0,9532

Na Figura 4.4 (a) é apresentada a curva generalizada de secagem de Page (1949) ajustada aos dados experimentais de secagem enquanto que na Figura 4.4 (b) a curva de taxa de secagem normalizada de Hodges (1982). O modelo de Page (1949) também indica que a difusão interna controla o processo, além disso observa-se pelo modelo de Hodges período de taxa de secagem utilizando-se os dados generalizados de todas as temperaturas. Os modelos avaliados na simulação das curvas de secagem e taxa de secagem generalizadas apresentaram concordância com os dados experimentais obtidos nas diferentes temperaturas empregadas (30 a 80 °C) na secagem do bagaço de cana-de-açúcar.



**Figura 4.4.** (a) Curva de secagem generalizada e (b) curva de taxa de secagem normalizada do bagaço de cana-de-açúcar.

#### 4.1.6. Determinação da difusividade efetiva e energia de ativação

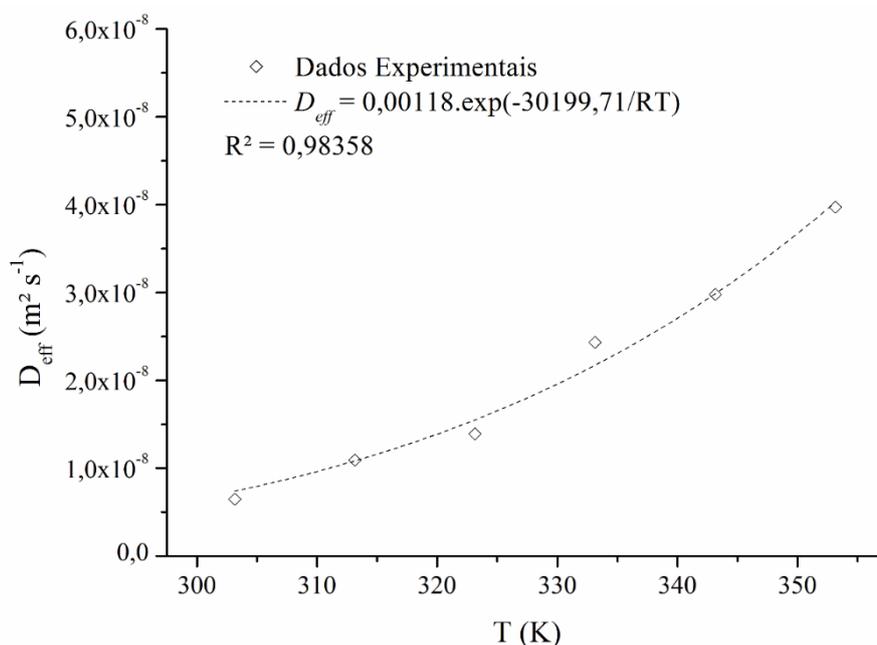
Considerando a predominância do efeito difusivo sobre o processo de secagem, determinou-se o coeficiente de difusividade do bagaço de cana. Os valores de  $D_{eff}$  calculados pela solução de Crank (Equação 2.17), para cada temperatura de secagem avaliada, são apresentados na Tabela 4.3.

**Tabela 4.3.** Difusividade efetiva em função temperatura de secagem do bagaço de cana.

T (°C)	$D_{eff} \times 10^8$ (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$r^2$
30	0,645	0,99692
40	1,09	0,99526
50	1,39	0,99568
60	2,43	0,99614
70	2,98	0,99437
80	3,97	0,99390

Verifica-se que os valores de  $D_{eff}$  apresentam uma dependência direta com a temperatura. A difusividade efetiva do bagaço cresce com a elevação da temperatura de secagem, similarmente à constante de secagem ( $k$ ) obtida pelo modelo cinético de Lewis. Os valores de  $D_{eff}$  encontrados estão de acordo com os valores da literatura para o bagaço de cana-de-açúcar, as quais variam na faixa de  $10^{-8}$  até  $10^{-10}$  (VIJAYARAJ *et al.*, 2007; MAZUTTI *et al.*, 2010) e, também, se aproximam aos de outros resíduos agrícolas como, por exemplo, o sorgo e subprodutos da uva (SHEN *et al.*, 2011; CELMA *et al.*, 2009).

Na Figura 4.5 tem-se o ajuste da expressão de Arrhenius (Equação 2.19), que relaciona o coeficiente de difusividade ( $D_{eff}$ ) em função da temperatura, a partir do qual é possível determinar a energia de ativação aparente do processo de secagem do bagaço de cana.



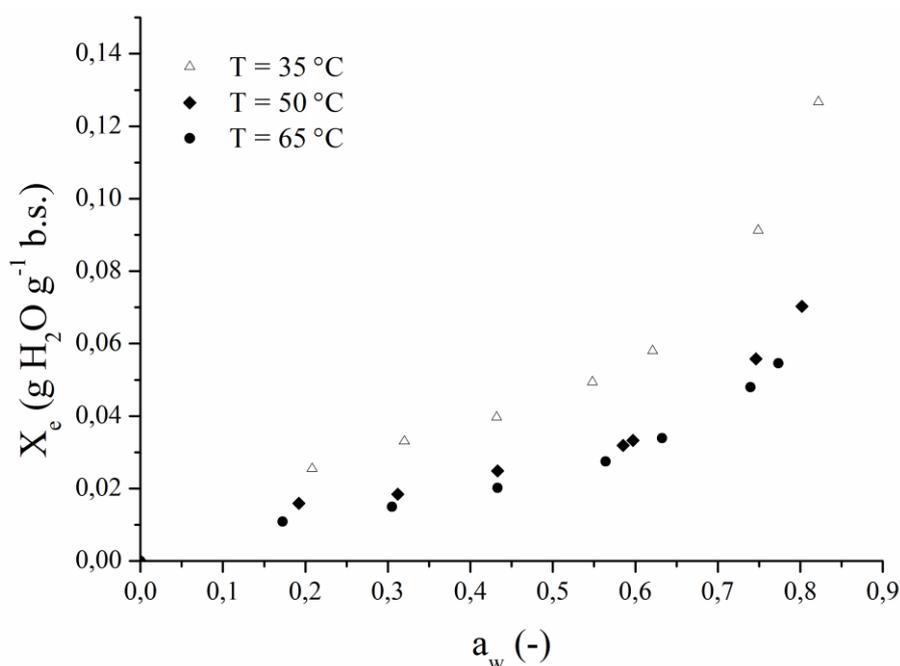
**Figura 4.5.** Dependência entre a difusividade efetiva e a temperatura segundo a expressão de Arrhenius.

A expressão de Arrhenius foi capaz de representar os resultados de coeficiente de difusividade em função da temperatura para o bagaço de cana. O ajuste aos dados experimentais apresentou um coeficiente de determinação  $r^2$  de 0,984 e um quadrado reduzido de  $2,63 \cdot 10^{-18}$ . A constante de difusividade  $D_0$  foi estimada em  $1,18 \cdot 10^{-3} m^2 s^{-1}$  e a energia de ativação ( $E_a$ ) obtida foi de  $30,200 kJ mol^{-1}$ .

Em comparação à outros resíduos agroindustriais descritos na literatura o valor da energia de ativação encontrado para o bagaço de cana foi superior. Shen *et al.* (2011), por exemplo, encontraram para o talo de sorgo um valor de  $21,4 kJ mol^{-1}$ . Celma *et al.* (2009) encontraram para subprodutos de uva uma energia de ativação de  $19,3 kJ mol^{-1}$ . Estes resultados indicam que existe uma grande afinidade entre o bagaço e as moléculas de água, ou seja, necessita-se de uma quantidade de energia elevada para romper as interações intermoleculares entre a água e a superfície do material.

#### 4.1.7. Isotermas de secagem

Além da avaliação da cinética de secagem do bagaço de cana realizou-se o estudo do equilíbrio de sorção de umidade pelo método estático, conforme descrito no item 3.1.3. Na Figura 4.6 são apresentados os dados de equilíbrio de sorção de água no bagaço, os quais relacionam a umidade de equilíbrio ( $X_e$ ), em função da atividade da água ( $a_w$ ), obtidos nas temperaturas de 35 e 50 e 65 °C.



**Figura 4.6.** Dados de equilíbrio de sorção de água no bagaço de cana-de-açúcar.

Pela Figura 4.6 observa-se que a  $X_e$  apresenta um comportamento não-linear crescente em função da  $a_w$ , configurando um formato sigmoide em todas temperaturas estudadas. A temperatura ambiente exerceu influência direta na umidade de equilíbrio, de forma que nas temperaturas superiores atingiram-se menores umidades de equilíbrio no material. Na temperatura de 35 °C a maior umidade de equilíbrio obtida foi em torno de 0,126 g de H<sub>2</sub>O g<sup>-1</sup> de sólido seco, ao passo que para a temperatura de 65 °C este valor decaiu para aproximadamente 0,055 g de H<sub>2</sub>O g<sup>-1</sup> de sólido seco. Este resultado é compatível com os resultados obtidos na cinética de secagem, em que maiores temperaturas de secagem levaram a valores de umidade de equilíbrio inferiores.

Para um mesmo valor de atividade de água, o aumento na umidade de equilíbrio com o decréscimo da temperatura deve-se ao estado de excitação das moléculas de

água. Em altas temperaturas as moléculas encontram-se em estados de excitação elevados de forma a aumentar a distância entre si, levando à diminuição, portanto, da sua força atrativa. Este fenômeno leva a uma diminuição da quantidade de água sorvida para uma dada atividade de água, ou umidade relativa, em função do aumento da temperatura (BAHLOUL *et al.*, 2008).

Aos dados experimentais de equilíbrio de sorção de água no bagaço de cana foram ajustados os modelos de Henderson (1952), BET (1938), Halsey (1976) e Oswin (1946), para cada uma das temperaturas avaliadas. Os resultados da estimativa dos parâmetros obtidos pelas regressões não lineares das isotermas de sorção de água do bagaço de cana-de-açúcar, para as diferentes temperaturas avaliadas, são apresentados na Tabela 4.4.

**Tabela 4.4.** Parâmetros estimados das isotermas aos dados experimentais de sorção de água pelo bagaço de cana-de-açúcar.

Modelo	Parâmetro	Temperatura (°C)		
		35	50	65
<b>BET (1938)</b>	$X_m$	0,02277	0,01403	0,01282
	$C$	42,07323	34,095	10,98564
	$\chi^2$	$1,02 \cdot 10^{-6}$	$9,01 \cdot 10^{-7}$	$1,76 \cdot 10^{-7}$
	$r^2$	0,9994	0,9982	0,9995
	$FO$	$6,11 \cdot 10^{-6}$	$5,41 \cdot 10^{-6}$	$1,06 \cdot 10^{-6}$
	Distribuição de resíduos	Aleatória	Aleatória	Aleatória
<b>Oswin (1946)</b>	$A$	0,04634	0,0283	0,02441
	$B$	0,6390	0,6305	0,6438
	$\chi^2$	$1,81 \cdot 10^{-5}$	$7,66 \cdot 10^{-6}$	$1,19 \cdot 10^{-6}$
	$r^2$	0,9885	0,9849	0,9966
	$FO$	$1,09 \cdot 10^{-5}$	$4,59 \cdot 10^{-5}$	$7,13 \cdot 10^{-6}$
	Distribuição de resíduos	Sistemática	Sistemática	Sistemática
<b>Henderson (1952)</b>	$A$	2,54066	1,89563	2,04169
	$B$	1,01571	0,97697	0,96826
	$\chi^2$	$5,21 \cdot 10^{-5}$	$1,85 \cdot 10^{-5}$	$5,01 \cdot 10^{-6}$
	$r^2$	0,9671	0,9635	0,9855
	$FO$	$3,12 \cdot 10^{-4}$	$1,11 \cdot 10^{-5}$	$3,01 \cdot 10^{-5}$
	Distribuição de resíduos	Sistemática	Sistemática	Sistemática
<b>Halsey (1976)</b>	$A$	0,80542	0,80886	0,84522
	$B$	0,59129	0,48548	0,59111
	$\chi^2$	$4,44 \cdot 10^{-6}$	$2,44 \cdot 10^{-6}$	$4,28 \cdot 10^{-8}$
	$r^2$	0,9972	0,9952	0,9999
	$FO$	$2,66 \cdot 10^{-5}$	$1,46 \cdot 10^{-5}$	$2,57 \cdot 10^{-7}$
	Distribuição de resíduos	Sistemática	Sistemática	Aleatória

Baseado nos valores de  $FO$ ,  $\chi^2$  e  $r^2$ , apresentados na Tabela 4.4, verifica-se que a isoterma de BET apresentou bons ajustes. Além disso, foi o único modelo que apresentou distribuição aleatória dos resíduos em todas temperaturas avaliadas. O modelo de BET, portanto, foi escolhido para a descrição do equilíbrio de sorção de umidade do bagaço de cana-de-açúcar.

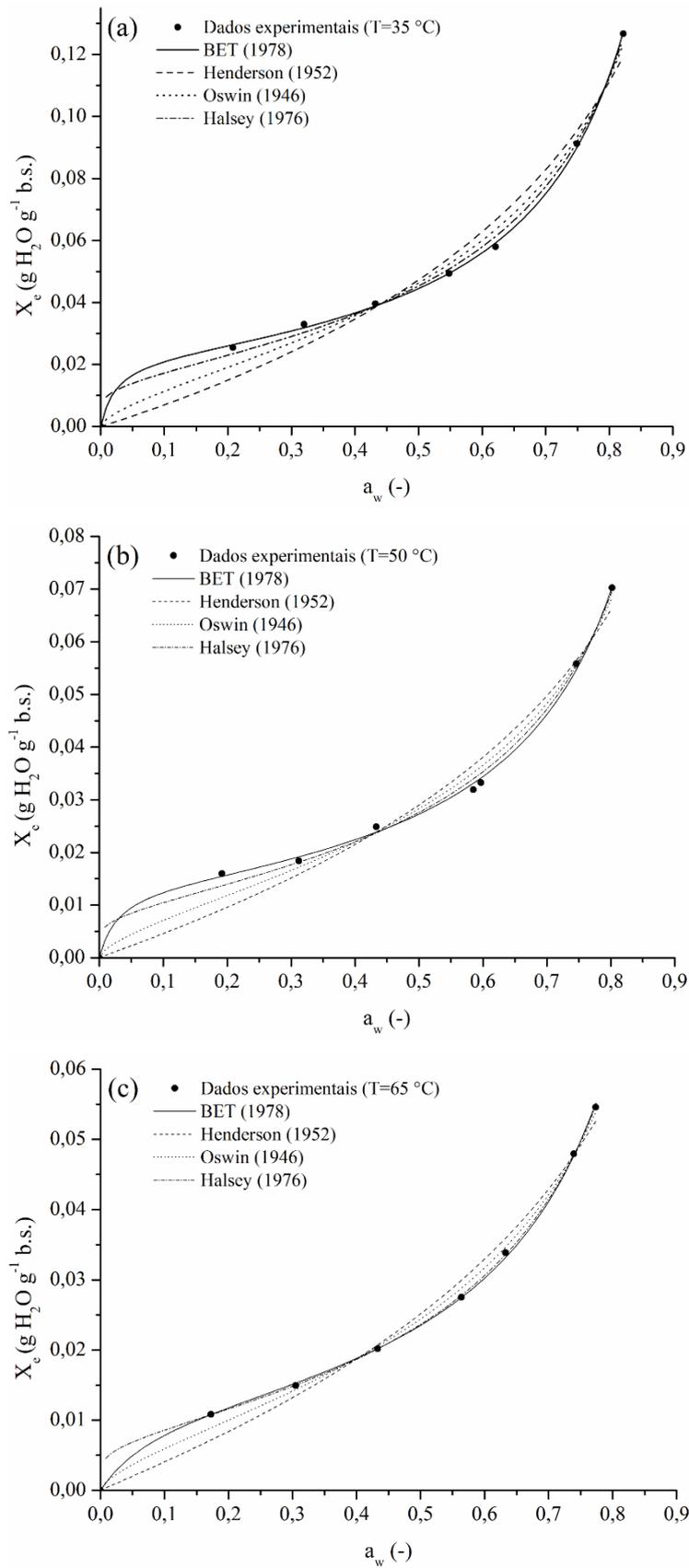
Avaliando-se os parâmetros estimados pelo modelo BET, observa-se que os valores de  $X_m$  (teor de umidade na monocamada molecular) diminuem com a temperatura. Na temperatura de 35 °C encontrou-se um valor de 0,0228 g de H<sub>2</sub>O g<sup>-1</sup> de sólido seco, na temperatura de 65 °C, por sua vez, o valor foi 0,0128 g de H<sub>2</sub>O g<sup>-1</sup> de sólido seco. Este comportamento pode ser visualizado na Figura 4.6, em que a região de sorção em monocamada molecular ( $a_w < 0,3$ ) fica compreendida nestes valores e decrescem com a temperatura.

Em materiais higroscópicos, o teor de umidade livre corresponde à umidade excedente ao valor da umidade de equilíbrio sob uma dada condição. Os valores inferiores à umidade de equilíbrio são denominados água ligada. Esta umidade pode estar ligada no sólido pela retenção em capilares, adsorvidas química ou fisicamente na superfície do sólido (LEWIS, 1921; GEANKOPLIS, 1993; MUJUMDAR, 2006).

Os ajustes das isotermas aos dados experimentais de sorção de umidade do bagaço de cana nas temperaturas de 30, 55 e 65 °C podem ser visualizados na Figura 4.7, na qual verifica-se um formato sigmoidal apresentado pelas isotermas de sorção, composto por três regiões.

Na primeira região compreendida, aproximadamente, entre  $0 < a_w < 0,30$  se formam camadas monomoleculares, ou seja, a água fica retida na superfície do material, fortemente ligada à sítios individuais, não encontrando-se disponível para reações. A segunda região, entre  $0,3 < a_w < 0,5$ , corresponde a uma transição em que se formam duplas e múltiplas camadas ligadas mais fracamente. Por fim, a última região ( $a_w > 0,5$ ) corresponde às situações em que ocorre a condensação capilar preenchendo totalmente o material com água. Nesta situação a água é mais facilmente removida, caso as condições de temperatura e  $UR$  sejam favoráveis (BAHLOUL *et al.*, 2008; GEANKOPLIS, 1993; MUJUMDAR, 2006). Este comportamento é característico de produtos higroscópicos, sendo comumente observada em produtos agrícolas. As isotermas de sorção de umidade da maioria dos produtos alimentícios e fibrosos são não-lineares e, geralmente, apresentam formato sigmoidal, sendo classificados como

isotermas do tipo II, conforme a classificação da IUPAC (SING, 1982; RUTHVEN, 1984).



**Figura 4.7.** Ajuste das isotermas de equilíbrio de sorção de água no bagaço de cana-de-açúcar nas temperaturas de (a) 35 °C, (a) 50 °C e (a) 65 °C.

As isotermas de equilíbrio encontradas para o bagaço de cana apresentaram um comportamento característico das isotermas obtidas para plantas e produtos alimentícios encontrado na literatura, como a sorgo (*Sorghum bicolor*) (AVIARA *et al.*, 2006), folhas de oliveira Tunísia (*Olea europaea* L.) (BAHLOUL *et al.*, 2008), a Mexoeira (*Pennisetum glaucum*) uma gramínea que produz cereais originária da África (RAJI & OJIDERAN, 2011), casca e folhas de laranja (*Citrus sinensis*) (BEJAR *et al.*, 2012), madeira (*Populus tremuloides*) (HE *et al.*, 2013), gramíneas (*Panicum virgatum* e *Spartina pectinata*) (KARUNANITHY *et al.*, 2013). A maioria dos produtos de origem biológica apresenta este formato sigmoidal, o qual geralmente apresenta comportamento de histerese na sorção. Para estes materiais o ciclo de sorção inicia-se em baixos valores de atividade aquosa levando à condensação de uma fina camada de vapor nas paredes dos poros no material. Aumentando-se a atividade de água a espessura da camada de condensado na superfície aumenta, levando à diminuição do raio de curvatura para o líquido no interior dos poros. Uma vez atingido o raio crítico inicia-se a condensação capilar e todo poro é preenchido com água (BAHLOUL *et al.*, 2008).

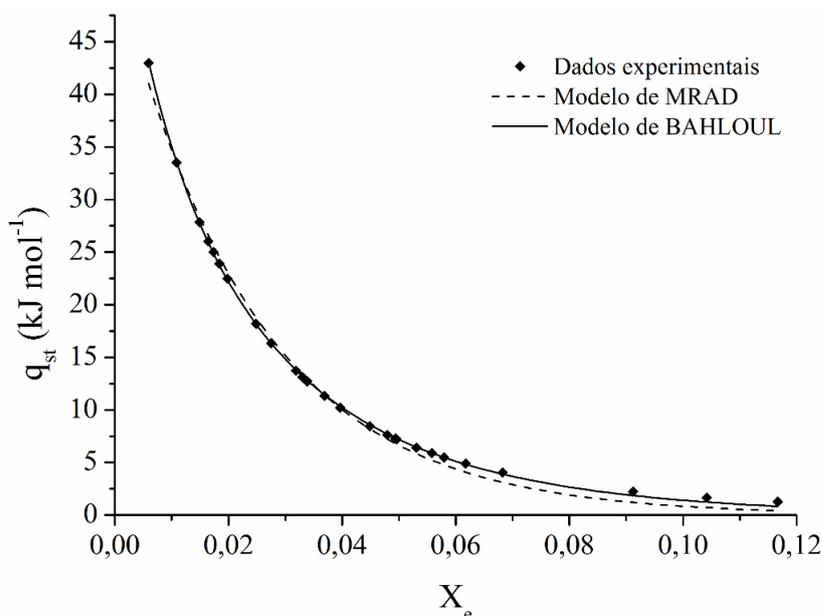
Os valores de equilíbrio de sorção de umidade obtidos (Figura 4.6) para o bagaço em todas temperaturas avaliadas foram inferiores à umidade inicial apresentada pelo bagaço proveniente da indústria (aproximadamente 0,30 g de H<sub>2</sub>O g<sup>-1</sup> de sólido seco), indicando que o bagaço possui umidade em excesso. Este excedente corresponde à umidade livre e esta pode ser facilmente removida pelo processo de secagem. Considerando este alto teor de umidade devido às condições de processamento e armazenamento na indústria sucroalcooleira, verifica-se a importância de realizar sua secagem para fins de aplicação e armazenamento a longo prazo.

Além disso, considerando o objetivo de empregar o bagaço de cana-de-açúcar como material adsorvente torna-se necessário avaliar a influência da temperatura de secagem no processo de adsorção, pois por meio do estudo da secagem do material verificou-se que tanto a umidade de equilíbrio quanto a umidade da monocamada molecular são influenciados pela temperatura.

#### **4.1.8. Calor isostérico líquido de sorção**

Além do teor de umidade monomolecular ( $X_m$ ) estimado pela isoterma de BET e a análise do formato das isotermas de sorção de umidade, o calor isostérico líquido de sorção fornece informações sobre as forças intermoleculares entre a água sorvida e os

grupamentos funcionais presentes na superfície do material. O calor isostérico líquido de sorção ( $q_{st}$ ) foi obtido em diferentes condições de umidades de equilíbrio para o bagaço de cana-de-açúcar, utilizando-se a isoterma de BET juntamente com a Equação (3.22). Os valores experimentais de  $q_{st}$  em função de  $X_e$  e os modelos não lineares de MRAD e BAHLOUL (Equações 3.23 e 3.24), são apresentados na Figura 4.8.



**Figura 4.8.** Calor isostérico líquido de sorção do bagaço de cana-de-açúcar em função da umidade de equilíbrio.

Na Figura 4.8 observa-se que o calor isostérico líquido de sorção apresenta maiores valores em baixos conteúdos de umidade ( $42,96 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), decaindo até atingir valores próximos de zero nas umidades de equilíbrio mais elevadas ( $1,27 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Este comportamento indica que em baixos valores de  $X_e$  a força da ligação entre as moléculas de água e a superfície do material é intensa, sendo necessário uma grande quantidade de energia para retirá-la. Ao contrário, em teores de umidade elevados a água encontra-se livre no material, nesta situação para realizar a secagem do material é necessário fornecer apenas a energia para suprir o calor latente de vaporização ( $\Delta H_{vap}$ ).

Segundo TSAMI (1991), os valores expressivos de  $q_{st}$  encontrados em baixas umidades de equilíbrio estão relacionados com a existência de sítios ativos altamente polares, sobre os quais ocorre a formação da camada monomolecular. Nesta região a interação entre a água sorvida e a superfície do material é elevada em comparação às demais camadas superiores formadas.

É possível relacionar estes resultados do aumento do calor isostérico para baixas  $X_e$  com o formato sigmoidal obtido pelas isotermas de adsorção. Nos valores de  $a_w$  inferiores a 0,30 encontra-se a região em que se formam as monocamadas. Para as diferentes temperaturas, as umidades de equilíbrio nesta região ficaram abaixo de 0,04 g de H<sub>2</sub>O g<sup>-1</sup> de sólido seco, valor que coincide com o aumento do calor isostérico líquido de sorção (Figura 4.8). Pela isoterma de BET, apresentada na Tabela 4.4, observaram-se teores de umidade relativo à monocamada molecular ( $X_m$ ) variando entre 0,013 e 0,022 g de H<sub>2</sub>O g<sup>-1</sup> de sólido seco. Na Tabela 4.5 são apresentados os valores dos parâmetros estimados dos modelos empíricos que relacionam o calor isostérico de sorção com a umidade de equilíbrio.

**Tabela 4.5.** Parâmetros estimados pelos modelos empíricos de calor isostérico de sorção aos dados experimentais do bagaço de cana-de-açúcar.

Modelo empírico	Parâmetro	Valor
<b>MRAD (2012)</b>	$q_{st}^0$	52,5079
	$X_0$	0,0242
	$\chi^2$	0,4845
	$r^2$	0,9955
<b>BAHLOUL (2008)</b>	$D$	-57,3022
	$E$	-1,9421
	$F$	-30,6075
	$\chi^2$	0,0282
	$r^2$	0,9997

Dentre as expressões empíricas empregadas aos dados experimentais  $q_{st}$  em função de  $X_e$ , o modelo de Bahloul (2008) foi o que melhor se ajustou, apresentando valores de  $r^2$  igual à 0,99974 e  $\chi^2$  de 0,02823. Esta expressão matemática pode ser utilizada na descrição do calor isostérico líquido de sorção para diferentes umidades de equilíbrio, na faixa de umidade e temperatura estudada para o bagaço de cana-de-açúcar.

#### 4.1.9. Considerações finais da secagem do bagaço de cana

De uma maneira geral, verificou-se que a secagem é fortemente influenciada pela temperatura. A cinética de secagem é acelerada quando realizada em temperaturas mais elevadas. A umidade de equilíbrio também é função da temperatura de secagem, sendo que atingem-se umidades de equilíbrio menores nas temperaturas mais elevadas.

A secagem do bagaço de cana-de-açúcar apresentou apenas o período decrescente de secagem, característico de resíduos agroindustriais, nos quais a difusão interna da umidade limita o processo de secagem. Foi possível ajustar os modelos cinéticos de secagem em camada fina aos dados experimentais de secagem do bagaço, sendo que o modelo de Lewis melhor representou o processo para as temperaturas de 30 a 80 °C.

As curvas generalizadas de secagem e de taxa de secagem, de Page (1949) e de Hodges (1982), respectivamente, se ajustaram adequadamente aos dados experimentais de secagem do bagaço de cana, obtendo-se uma equação adimensionalizada capaz de representar os dados de cinética de secagem e de taxa de secagem em toda faixa de temperatura avaliada (30 a 80 °C).

Foram estimados os valores de difusividade efetiva ( $6,45 \cdot 10^{-9}$  a  $3,97 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) e energia de ativação ( $30,200 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) para o bagaço de cana-de-açúcar, os quais conferem com valores disponíveis na literatura para o bagaço e outros resíduos agroindustriais similares.

O estudo de equilíbrio de sorção de água no bagaço forneceu resultados característicos de produtos de origem biológica, apresentando isotermas de formato sigmoidal. Notou-se que a umidade de equilíbrio depende da temperatura, de forma que para temperaturas mais amenas maiores umidades de equilíbrio são obtidas. A isoterma de BET foi a que melhor se ajustou aos dados de equilíbrio, nas temperaturas de 30 a 65°C, indicando a dependência do teor de umidade monomolecular com a temperatura.

O estudo do equilíbrio de sorção de umidade do bagaço, juntamente com os resultados de calor isostérico de sorção, indicaram que existe a necessidade de realizar a secagem do bagaço de cana. Inicialmente, para retirar a água excedente do material e, posteriormente, para retirar as moléculas de água ligadas aos grupamentos funcionais do material, que podem interferir no processo de adsorção do corante reativo Azul 5G. Portanto, a secagem configura-se como uma etapa fundamental na preparação do bagaço de cana-de-açúcar para aplicação como material adsorvente.

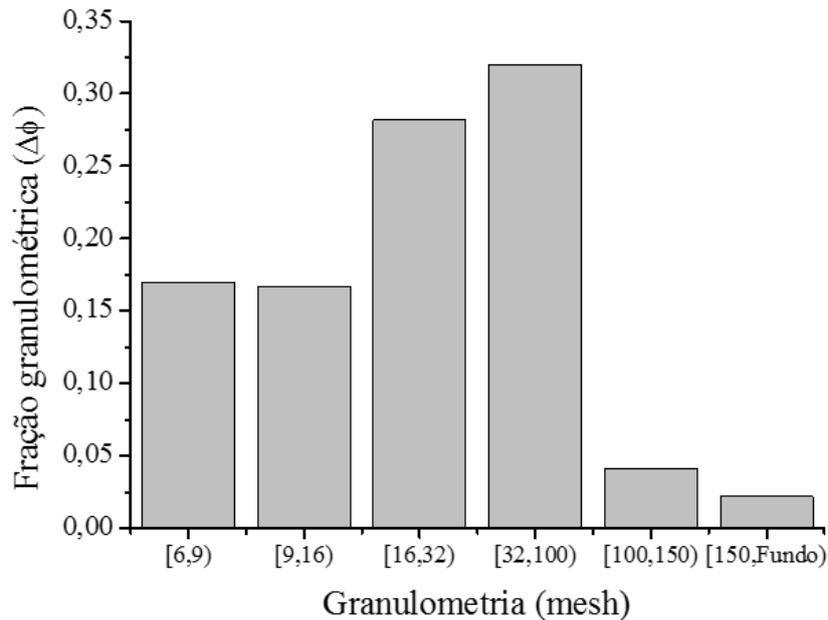
Nos experimentos de adsorção, portanto, avaliou-se a capacidade de remoção do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana submetido à secagem nas temperaturas de 30, 55, 80 e 105 °C.

## **4.2. Caracterização do adsorvente**

Após coleta e secagem do bagaço de cana-de-açúcar, realizou-se a caracterização do material. No que se refere às características morfológicas foram determinadas: a distribuição granulométrica do material, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise de área específica (método de fisissorção de N<sub>2</sub>). Na elucidação das características químicas do material adsorvente determinou-se a composição centesimal, a caracterização elementar (pela análise SR-TXRF), o ponto de carga zero (pH<sub>pcz</sub>) do adsorvente e a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), antes e depois do processo de adsorção.

### **4.2.1. Caracterização granulométrica**

O estudo da distribuição granulométrica do bagaço de cana-de-açúcar foi realizado utilizando-se peneiras vibratórias da série Tyler. Na Figura 4.9 encontra-se o histograma de distribuição granulométrica do bagaço de cana-de-açúcar com os resultados de fração granulométrica ( $\Delta\phi$ ) obtidos para o bagaço de cana-de-açúcar em cada peneira, ou faixa granulométrica. Observa-se que a peneira que reteve maior massa, foi a peneira de 100 mesh, referente a um tamanho médio de partícula de 0,321 mm.



**Figura 4.9.** Histograma de distribuição granulométrica do bagaço de cana-de-açúcar.

Verifica-se uma considerável heterogeneidade no tamanho de partículas do bagaço, com maior concentração nas peneiras de 9 a 100 mesh (1,767 e 0,321 mm). A Figura 4.10 apresenta uma imagem de uma amostra do bagaço de cana, na qual é possível visualizar a heterogeneidade no tamanho e no formato das partículas do material.



**Figura 4.10.** Amostra do bagaço de cana-de-açúcar.

Para a determinação do tamanho médio das partículas de bagaço utilizou-se o diâmetro médio de Sauter ( $D$ ), o qual foi calculado a partir da média dos dados de fração granulométrica, utilizando-se a Equação (3.2) e, também, estimado por meio dos modelos de distribuição granulométrica. Neste trabalho, foram avaliados os modelos de

distribuição de Gates-Gaudin-Schumann (GGS), Rosin-Rammler-Bennet (RRB) e Distribuição Log-Normal (LN). Na Tabela 4.6 apresentam-se os ajustes dos modelos aos dados experimentais de distribuição granulométrica, bem como os valores de diâmetro médio de Sauter estimados por cada um dos modelos empregados. As regressões lineares utilizadas no cálculo dos parâmetros dos modelos encontram-se na Figura 7.1 (Anexo I).

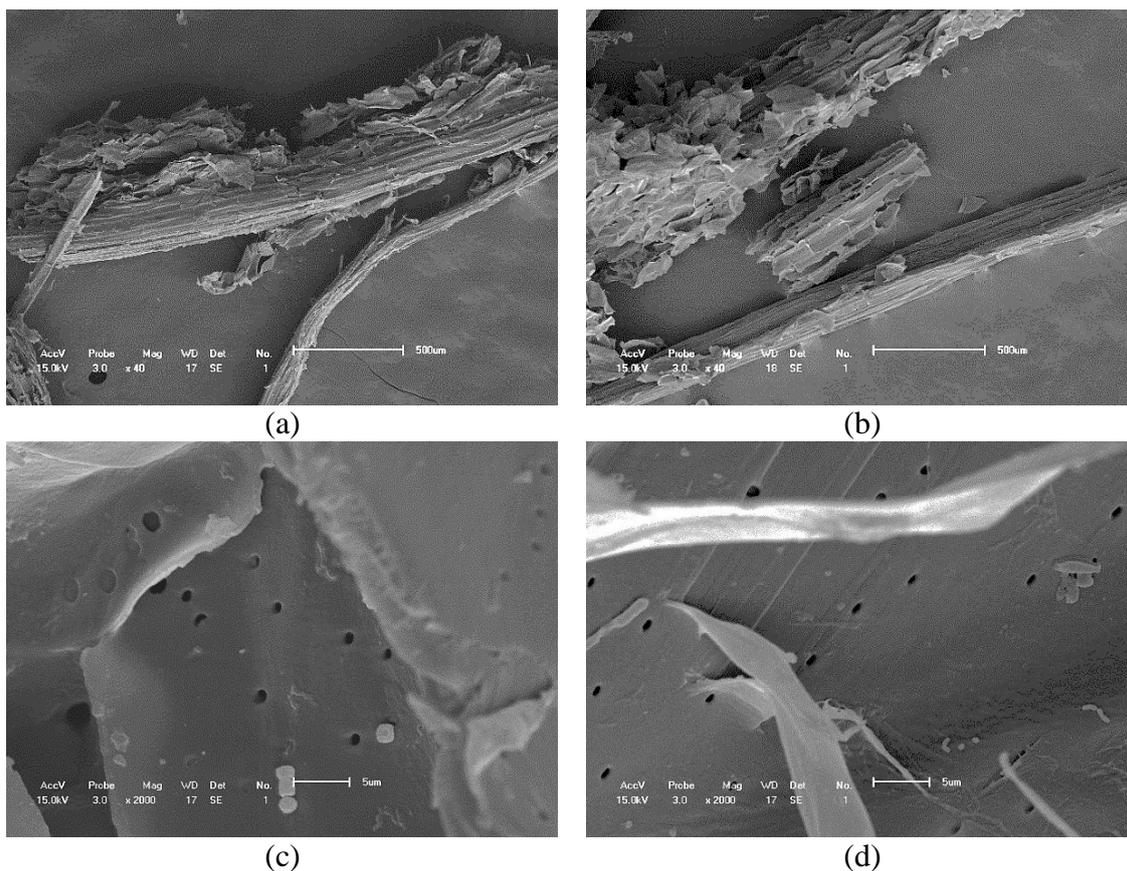
**Tabela 4.6.** Parâmetros dos modelos de distribuição granulométricas ajustados aos dados experimentais para o bagaço de cana de açúcar.

<b>Método</b>	<b>Equação</b>	<b>Parâmetros</b>	<b><math>r^2</math></b>	<b><math>D</math> (mm)</b>
<b>GGS</b>	(3.4)	$d_{GGS} = 1,223$ $m_{GGS} = 1,619$	0,907	0,306
<b>RRB</b>	(3.6)	$n_{RRB} = 1,483$ $d_{RRB} = 1,054$	0,952	0,384
<b>Log-normal</b>	(3.17)	$\sigma = 2,494$ $D_{50} = 0,733$	0,992	0,482
<b>Histograma</b>	(3.2)	-	-	0,430

Analisando-se a Tabela 4.6 pode-se verificar que o modelo que melhor representou os dados experimentais de distribuição granulométrica do bagaço de cana foi o modelo log-normal, evidenciado pelo seu maior valor de coeficiente de determinação ( $r^2 = 0,992$ ). O diâmetro médio de Sauter calculado pelo modelo LN foi de 0,482 mm, encontrando-se dentro das faixas granulométricas de maior fração granulométrica [16,100).

#### **4.2.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Complementando a caracterização morfológica do bagaço de cana realizou-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV) no bagaço de cana antes e após adsorção do corante reativo Azul 5G, apresentada na Figura 4.11, com ampliações de 40 vezes e 2000 para bagaço de cana-de-açúcar antes e após a adsorção do corante Azul 5G.



**Figura 4.11.** Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do bagaço de cana-de-açúcar (a) antes e (b) após adsorção, com ampliação de 40 vezes, e (c) antes e (d) após adsorção, com ampliação de 2000 vezes.

Na Figura 4.11 não visualizam-se modificações aparentes na estrutura fibrosa do bagaço de cana após o processo de adsorção. Observando-se as micrografias com focalização em 2000 vezes de aumento, Figura 4.11 (c) e (d), é possível verificar a presença de pequenos capilares de dimensão inferior a 1 μm. Estes capilares apresentam-se numa pequena quantidade, sendo que o restante da superfície do bagaço é praticamente lisa.

#### 4.2.3. Análise de área específica (Fisissorção N<sub>2</sub>)

Além da microscopia eletrônica de varredura do material adsorvente, foi realizada determinação da área específica, volume de poros e tamanho de poros do bagaço de cana pelo método da fisissorção de N<sub>2</sub>. Os resultados estruturais obtidos para o bagaço são apresentados na Tabela 4.7.

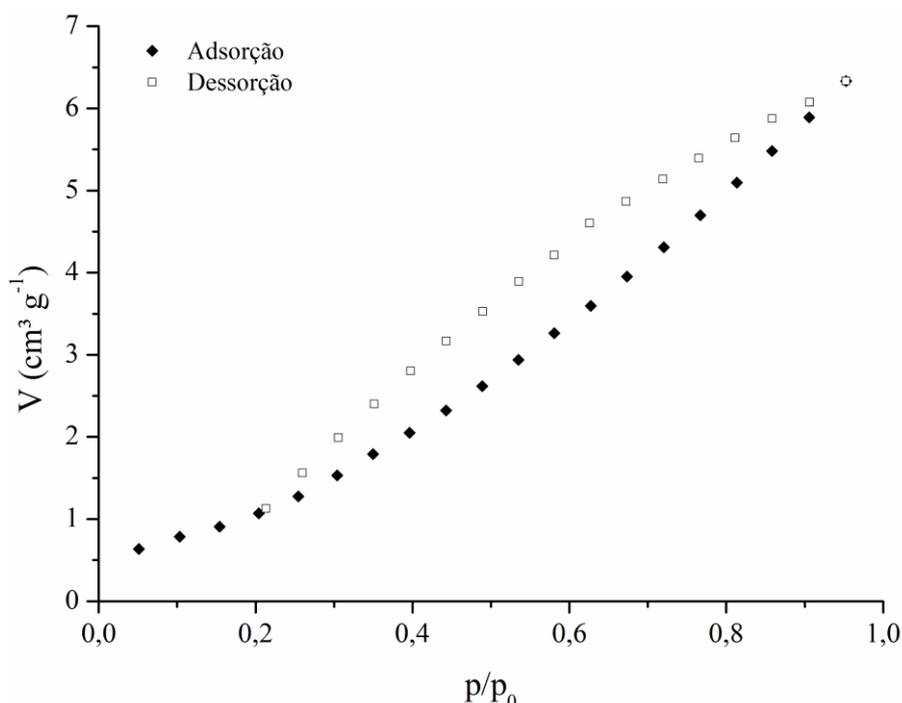
**Tabela 4.7.** Área específica, volume de poros e tamanho de poros pelo método da fisissorção de N<sub>2</sub> do bagaço de cana.

Área específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Área específica de microporos (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume total de poros <sup>a</sup> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Diâmetro médio de poros (nm)
7,103	0,000	0,0098	3,048

<sup>a</sup> Em p/p<sub>0</sub> 0,9525.

Os resultados obtidos estão de acordo com as micrografias em que visualiza-se que não há uma estrutura porosa no material adsorvente. Os valores de área específica e volume de poros obtidos são baixos em comparação com adsorventes tradicionais, como o carvão ativado, por exemplo, o qual apresenta áreas específicas de até 2400 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (IOANNIDOU & ZABANIOTOU, 2007; GUPTA & SUHAS, 2009). Observa-se, ainda, que a área específica de microporos é nula.

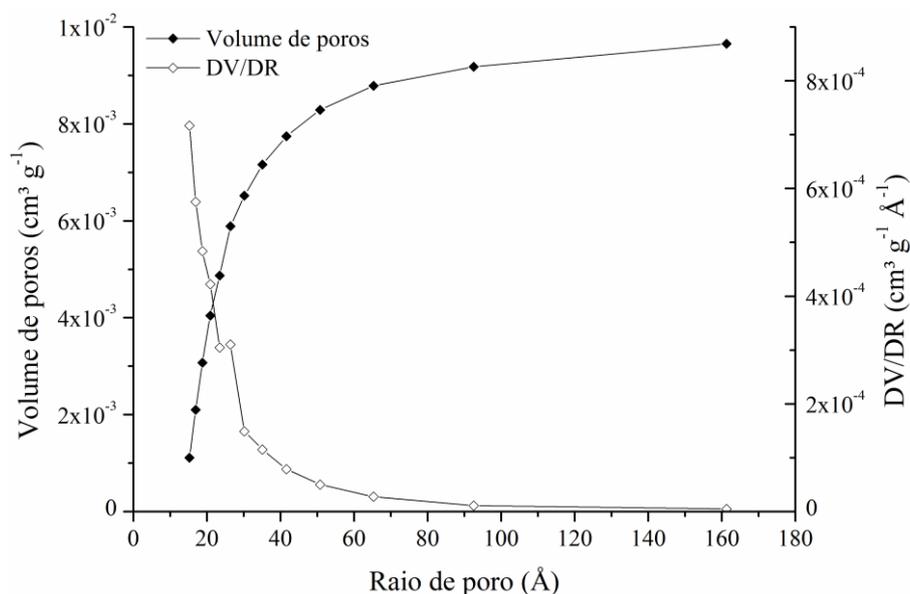
Na Figura 4.12 apresenta-se a isoterma de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> no bagaço de cana. O formato da isoterma apresentada pelo bagaço de cana caracteriza-se como do tipo IV, apresentando comportamento de histerese. Este tipo de isoterma é característica de adsorventes mesoporosos. Além disso, o tipo de histerese observado caracteriza-se como tipo H3, o qual está, geralmente, atrelado a poros em formato de fenda (SING, 1982).



**Figura 4.12.** Isotherma de fisissorção de N<sub>2</sub> para a amostra de bagaço de cana-de-açúcar.

Comparativamente, Driemeier *et al.* (2011) realizaram a caracterização do bagaço de cana-de-açúcar submetido à diferentes tipos de moagem e encontraram valores de área específica variando na faixa de 0,27 a 2,53 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Gusmão *et al.* (2014), por sua vez, avaliando a estrutura morfológica do bagaço de cana-de-açúcar modificado com anidrido succínico e piridina anidra, e ainda outra modificação com dianidrido de EDTA, encontraram valores de área específica de 2,7 e 1,5 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente.

O bagaço de cana apresentou, ainda, um tamanho médio de poros de 30,48 Å, os quais podem ser classificados como mesoporos (IUPAC, 1976). No entanto, visto que o volume de poros é pequeno, a quantidade de poros não é expressiva. Na Figura 4.13 é apresentada a distribuição dos poros, na qual observa-se que a maior quantidade de poros encontra-se na faixa de raio de poros compreendida entre 15 e 35 Å. Portanto, os poros do bagaço de cana, na sua maioria, são mesoporos. Entretanto, os volumes apresentados por estes poros são pequenos em comparação à outros materiais considerados porosos. Os carvões ativados, por exemplo, apresentam volumes que variam de 0,1 a 90 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> (IOANNIDOU & ZABANIOTOU, 2007; GUPTA & SUHAS, 2009).



**Figura 4.13.** Distribuição do tamanho de poros para a amostra de bagaço de cana-de-açúcar.

Em comparação, Subramanian *et al.* (2013) utilizaram cinza de bagaço de cana na produção de carvões ativados para a remoção de compostos orgânicos voláteis e

obtiveram valores de volume de poros da ordem de  $0,2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Os autores utilizaram, além disso, um carvão ativado comercial, o qual apresentou um valor de volume de poros de  $0,57 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Portanto, verifica-se que a quantidade de poros apresentada pelo bagaço de cana-de-açúcar é muito pequena, caracterizando-se um material com pequena contribuição de mesoporos.

#### 4.2.4. Análise centesimal

Além das análises texturais, o bagaço de cana-de-açúcar, após secagem, foi caracterizado quimicamente em termos de sua composição centesimal e os resultados são apresentados na Tabela 4.8. Observa-se que o bagaço de cana apresenta baixos teores de cinzas, lipídios e proteínas, e altos teores de fibras e carboidratos. O elevado teor de fibras, 61,8%, está relacionado com a estrutura lignocelulósica do material, celulose, hemicelulose e lignina característica do bagaço de cana. Os teores de cada polímero lignocelulolítico pode variar de acordo com a espécie da cana, além de fatores sazonais (HOWARD *et al.*, 2003; PRASAD *et al.*, 2007; SÁNCHEZ, 2009).

**Tabela 4.8.** Análise centesimal do bagaço de cana-de-açúcar.

Parâmetro	Valores (%)
Umidade	$6,3 \pm 0,2$
Cinzas	$4,7 \pm 0,3$
Lipídios Totais	$0,9 \pm 0,0$
Proteína Bruta	$1,2 \pm 0,2$
Fibra Bruta	$61,8 \pm 2,0$
Carboidratos Totais	$25,1 \pm 0,5$

#### 4.2.5. Caracterização elementar

Após a análise centesimal realizou-se a caracterização elementar pela análise SR-TXRF (conforme item 3.3.6). Na Tabela 4.9 são apresentados os resultados dos elementos encontrados na estrutura do bagaço de cana-de-açúcar.

**Tabela 4.9.** Composição elementar do bagaço de cana-de-açúcar pela técnica de SR-TXRF.

Elemento	Concentração (mg g <sup>-1</sup> )
<b>P</b>	0,006 ± 0,000
<b>S</b>	0,12 ± 0,08
<b>K</b>	0,01 ± 0,01
<b>Ca</b>	0,5 ± 0,3
<b>Ti</b>	0,02 ± 0,02
<b>Mn</b>	0,03 ± 0,02
<b>Fe</b>	0,4 ± 0,1
<b>Cu</b>	0,002 ± 0,001
<b>Zn</b>	0,008 ± 0,001
<b>Br</b>	0,003 ± 0,003
<b>Sr</b>	0,001 ± 0,001

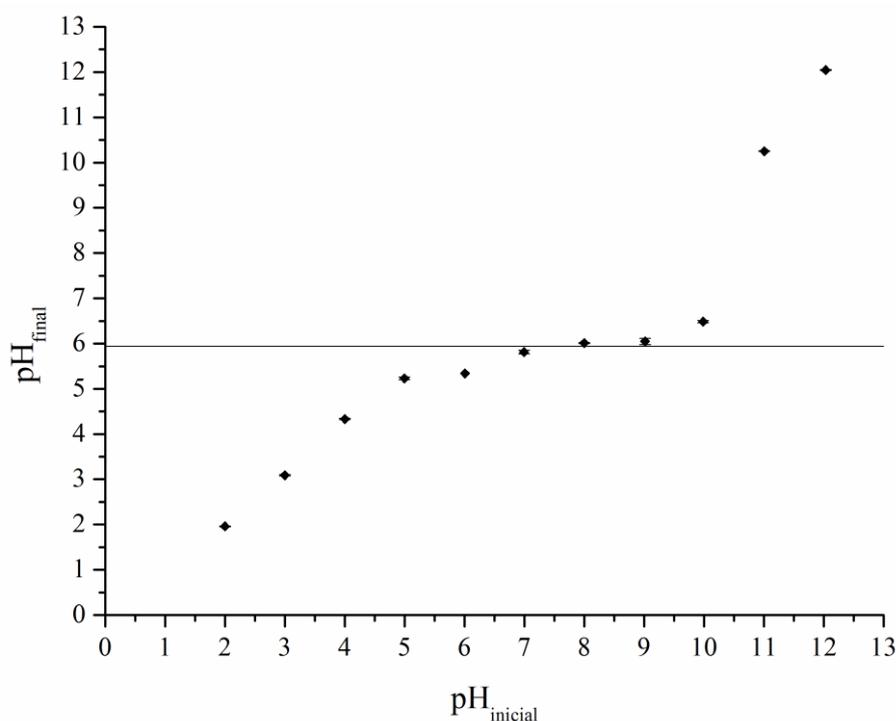
Na Tabela 4.9 é possível observar que os elementos observados de maior concentração no bagaço de cana foram o cálcio, o ferro e o enxofre. Estes elementos são nutrientes comumente requeridos pelas plantas. O cálcio e o enxofre, por exemplo, caracterizam-se como macronutrientes secundários. O ferro, entretanto, é um dos micronutrientes essenciais necessários às plantas. Em menores concentrações observou-se, ainda, os elementos P e K, os quais classificados como macronutrientes primários e, ainda, Mn, Cu, Zn, que são micronutrientes essenciais (ARNON & STOUT, 1939). Por fim, observa-se uma pequena quantidade de outros elementos como o Ti, o Br e o Sr na estrutura do bagaço.

A maior parte dos macronutrientes e micronutrientes estão relacionados às estruturas essenciais para o desenvolvimento das plantas como, por exemplo, a clorofila, algumas enzimas e a síntese de proteínas, estruturas observadas na análise centesimal. No entanto, estes elementos não constituem o complexo lignocelulósico, componentes majoritários na estrutura do bagaço.

Estes elementos, durante o processo de adsorção, podem exercer influência na interação eletrostática entre o adsorvente e o corante. Além disso, alguns destes metais, como por exemplo o cálcio e o potássio, podem realizar troca iônica favorecendo o tratamento dos efluentes têxteis reais, os quais contém metais pesados além dos corantes.

#### **4.2.6. Ponto de carga zero do adsorvente (pH<sub>pcz</sub>)**

Para a determinação da carga superficial do adsorvente realizou-se o experimento do ponto de carga zero do adsorvente. Na Figura 4.14 são apresentados o pH inicial e final obtido para o bagaço de cana.

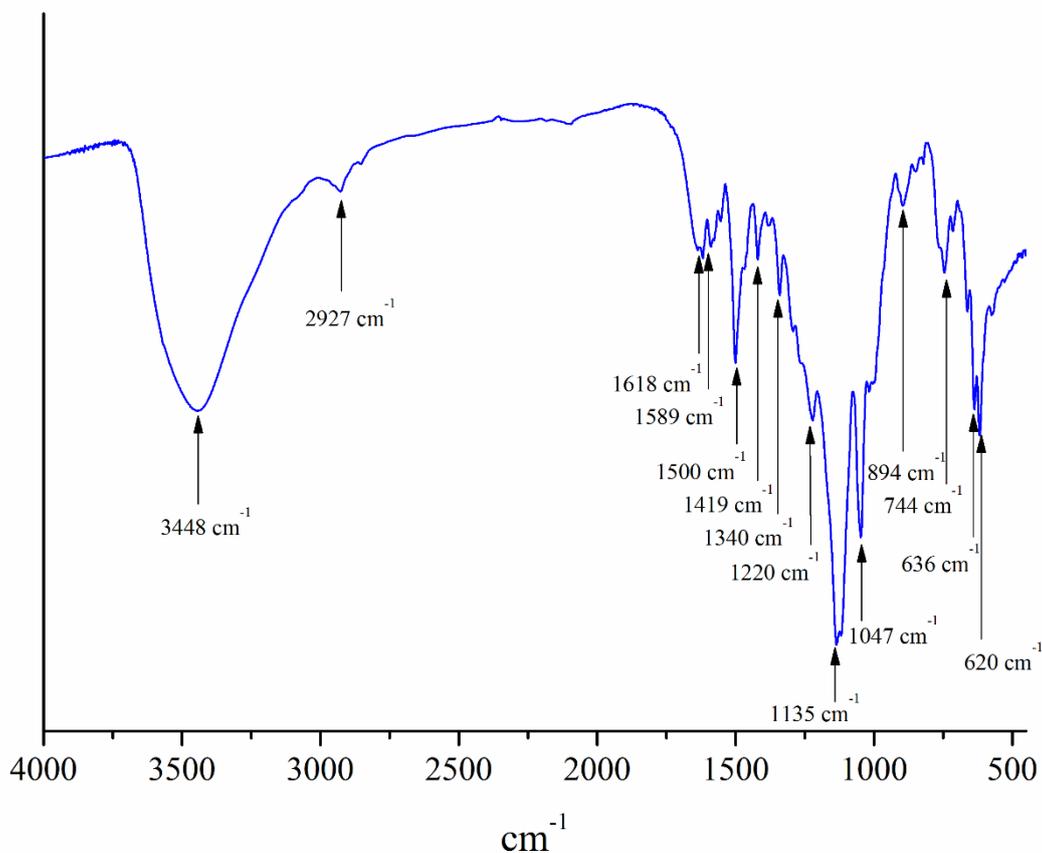


**Figura 4.14.** Determinação do  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  do bagaço de cana.

Pela Figura 4.14 nota-se que o valor do ponto de carga zero do adsorvente foi de  $5,9 \pm 0,4$ . Este valor de pH levemente ácido tendendo à neutralidade, indica que a presença do bagaço de cana-de-açúcar não altera o pH da solução na qual é imerso. Sistemas que apresentam valores de pH em solução menores do que o  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  levam à uma carga superficial positiva no sólido, ao passo que para pH maiores que o  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  tornam a superfície do material com caráter negativo (AL-DEGS *et al.*, 2008). Em comparação, Zhang *et al.* (2011b), trabalhando com a adsorção do corante Vermelho Congo, a partir do bagaço de cana-de-açúcar, obtiveram um valor de  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  de 5,0. Além disso, Gusmão *et al.* (2014), estudando a adsorção de éter-diamina com bagaço de cana-de-açúcar modificado com anidrido succínico e piridina anidra e, ainda, outra modificação com dianidrido de EDTA, encontraram valores de  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  de 5,3 e 7,5, respectivamente.

#### 4.2.7. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Os processos de sorção são fortemente influenciados pelos grupos funcionais presentes na molécula de corante e na superfície do adsorvente. Desta forma, foram realizadas análises de FT-IR no corante e no bagaço de cana, antes e depois do processo de adsorção, para investigar a presença destes grupos funcionais no adsorvente. A Figura 4.15 apresenta o espectro FT-IR do corante reativo Azul 5G na faixa do infravermelho médio entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  e  $450\text{ cm}^{-1}$ .

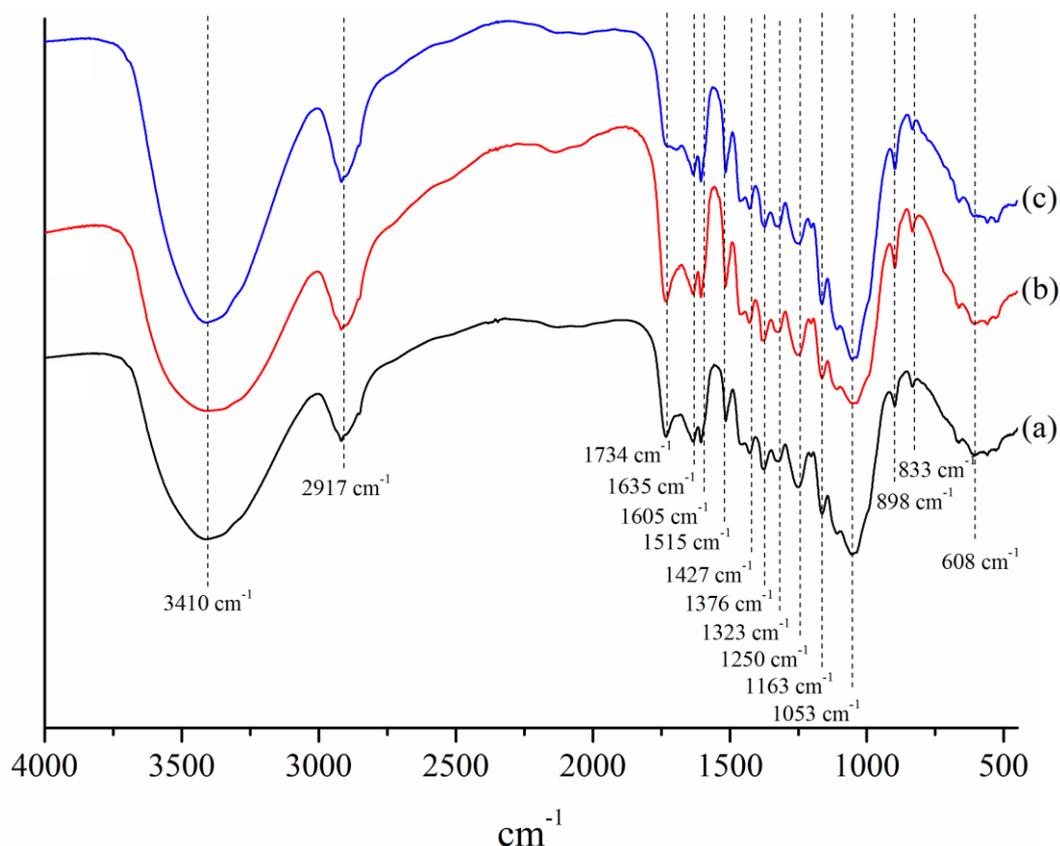


**Figura 4.15.** Espectro de FT-IR do corante reativo Azul 5G.

Pelo espectro FT-IR do corante reativo Azul 5G, apresentado na Figura 4.15, inicialmente, observa-se uma banda em  $3448\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento da ligação N-H. Esta ligação encontra-se presente em grupos monoclorotriazina, um dos grupamentos reativos do corante Azul 5G. As bandas em  $2927\text{ cm}^{-1}$  e também em  $1047\text{ cm}^{-1}$  correspondem às vibrações entre  $-\text{C}=\text{C}-$  típicos de radicais vinil, os quais compõem os grupamentos vinilsulfona. Em  $620\text{ cm}^{-1}$  uma banda forte, a qual pode também ser um indicativo da presença de vinil. Na região de *overtones*, visualiza-se a banda em  $1618\text{ cm}^{-1}$

característica de C=C de alquenos, também relacionados ao grupo reativo vinilsulfona. Em  $1589\text{ cm}^{-1}$  observa-se o estiramento N=N, característico do grupamento azo, e em  $1500\text{ cm}^{-1}$  referente aos estiramentos entre C-C de aromáticos. Encontram-se, ainda, em  $1419\text{ cm}^{-1}$  e  $1220\text{ cm}^{-1}$  bandas relacionadas com o estiramento entre S=O, características de grupamentos sulfonatos, e estiramentos simétricos em  $1135\text{ cm}^{-1}$ , também relacionadas ao sulfonato. Em  $1340\text{ cm}^{-1}$  de vibrações axiais de S-O, característico de vinilsulfona e, ainda, em  $894\text{ cm}^{-1}$  uma banda relacionada com a ligação S-H. Em  $744\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento entre C-Cl, presente no grupo reativo monoclorotriazina. Em  $636\text{ cm}^{-1}$  uma banda também característica de sulfonatos (HOLLER *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2011).

Na Figura 4.16 são apresentados os espectros FT-IR para o bagaço de cana antes e após ser submetido ao processo de adsorção do corante reativo Azul 5G e após um tratamento com HCl (pH 2). Realizou-se a espectroscopia no infravermelho no bagaço submetido ao tratamento com HCl no pH 2, considerando-se o fato de que este valor de pH foi empregado no processo de adsorção do corante, a fim de verificar se a acidez do sistema causaria modificações na estrutura do bagaço.



**Figura 4.16.** Espectros FT-IR do bagaço de cana-de-açúcar: (a) Antes da adsorção, (b) Após tratamento no pH 2 e (c) Após adsorção no pH 2.

O espectro FT-IR para a amostra do bagaço de cana possui características semelhantes às de outros materiais lignocelulósicos. É possível identificar uma banda larga na região  $3700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ , a qual aponta um estiramento O-H característico de fibras naturais (MIRANDA, 2009; ODISI, 2013; ZHANG *et al.*, 2013). Para o bagaço-de-cana avaliado neste estudo, essa banda foi observada em  $3410\text{ cm}^{-1}$ . A banda na região de  $2917\text{ cm}^{-1}$  indica um estiramento C-H em grupos metil e metileno (MIRANDA, 2009; HOLLER *et al.*, 2009; YOON *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2013).

Há ainda uma forte faixa de sobreposição de absorções na região de  $1750\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  (MIRANDA, 2009; BODÎRLĂU & TEACĂ, 2009; MARABEZI, 2009; CIOLACU *et al.*, 2011). A região de  $1734\text{ cm}^{-1}$  indica a presença de carbonila (C=O) livre (MIRANDA, 2009). Embora todos os materiais complexos constituintes de materiais lignocelulósicos (incluindo os extrativos) possam apresentar carbonilas livres, a hemicelulose é o que possui maior quantidade destes grupamentos, representando uma banda característica de xilanas (BODÎRLĂU & TEACĂ, 2009; YOON *et al.*, 2012; ODISI, 2013), as quais podem estar presentes em grande quantidade. Além da presença

de carbonilas (C=O éster), banda  $1734\text{ cm}^{-1}$ , a absorção de C-H em  $1376\text{ cm}^{-1}$  (-C-CH<sub>3</sub>) e o estiramento -C-O- em  $1250\text{ cm}^{-1}$  confirmam a existência de ligações éster (BODÎRLĂU & TEACĂ, 2009; ODISI, 2013).

A presença de uma banda em  $1635\text{ cm}^{-1}$  indica a presença de ligações  $\beta$ -glucosídicas entre as unidades de açúcar. Além disso, a absorção da banda  $898\text{ cm}^{-1}$ , aponta para um estiramento C-O-C também relacionado às ligações  $\beta$ -(1-4)-glucosídicas (SINDHU *et al.*, 2010; CIOLACU *et al.*, 2011; CHANDEL *et al.*, 2013). Este é o tipo de ligação que une os precursores monoméricos que formam a celulose.

A banda observada em  $1427\text{ cm}^{-1}$  é relativa a deformação simétrica de CH<sub>2</sub> da celulose (MOVASAGHI *et al.*, 2008; ODISI, 2013). Em  $1323\text{ cm}^{-1}$ , encontra-se outra banda relacionada com a deformação da ligação C-H característico de celulose (MOVASAGHI *et al.*, 2008). Em  $1163\text{ cm}^{-1}$  a banda decorre da deformação assimétrica de C-O-C de hemicelulose e celulose (ODISI, 2013; CHANDEL *et al.*, 2013). Uma grande banda em  $1053\text{ cm}^{-1}$  associada ao estiramento da ligação C-O característico da celulose (ZHANG *et al.*, 2011; CHANDEL *et al.*, 2013).

Já a lignina pode ser identificada nas bandas  $1605\text{ cm}^{-1}$  e  $1515\text{ cm}^{-1}$ , que indicam a presença de anéis aromáticos dos álcoois hidroxicinâmicos (p-cumarílico, coniferílico e sinapílico), que a constituem (BODÎRLĂU & TEACĂ, 2009; MARABEZI, 2009; MIRANDA, 2009; ODISI, 2013). A banda em  $833\text{ cm}^{-1}$  confirma com a presença da lignina, sendo que esta banda faz referência ao estiramento C-H fora do plano nas posições 2 e 6 de siringila e guaiacila e em todas as posições da unidade hidroxifenila (MARABEZI, 2009; MIRANDA, 2009). Por fim, a banda em  $608\text{ cm}^{-1}$  está relacionada com a deformação do fenil também presente na estrutura da lignina (MOVASAGHI *et al.*, 2008).

Em suma, por meio da espectroscopia no infravermelho foi possível identificar os principais grupamentos característicos presentes na estrutura do corante reativo Azul 5G como o cromóforo azo, vinilsulfona, sulfonato, monoclorotriazina, além de anéis aromáticos. Para o bagaço de cana-de-açúcar verificam-se bandas as quais indicam, basicamente, os três principais polímeros de alta massa molar que constituem praticamente todas as biomassas lignocelulósicas e formam a complexa estrutura celular das plantas: a celulose, a hemicelulose e a lignina. Pela análise centesimal verificou-se que estes três polímeros constituem a maior parte da estrutura do bagaço, pelo alto valor de fibras observado (61,8%).

Nos experimentos de secagem, observou-se que o bagaço, apesar da baixa porosidade, é um material altamente higroscópico. Esta alta higroscopicidade deve-se à presença de grupos funcionais polares presentes na estrutura lignocelulósica do bagaço, identificados no espectro FT-IR (Figura 4.16). Além disso, verificou-se pelo calor isostérico líquido de sorção que existe uma alta afinidade entre estes grupamentos e a água. Na região da monocamada molecular ocorre um aumento considerável do calor isostérico líquido de sorção, indicando a necessidade de uma quantidade de energia elevada para separar estas interações intermoleculares entre a água e os sítios no bagaço.

Observando-se os espectros do bagaço de cana, verifica-se que estes apresentam formato muito similar entre si. Ao se realizar a comparação entre o bagaço antes e após a adsorção observam-se pequenas alterações em algumas bandas, obtendo-se um coeficiente de correlação de 0,956 entre si, comprovando que realmente existem diferenças entre os espectros.

Além disso, ao se comparar os espectros do bagaço antes e após o tratamento ácido com HCl no pH 2, não visualizaram-se diferenças aparentes nas bandas, de forma que a correlação obtida foi de 0,988. Não existindo diferenças significativas relacionadas com o tratamento ácido, ou seja, a modificação ocorrida no bagaço após a adsorção é exclusivamente relacionada com o processo adsorptivo, sendo que o pH ácido utilizado no processo de adsorção do corante não causa nenhuma alteração significativa estrutural no bagaço de cana.

Considerando que o espectro do bagaço submetido ao tratamento com uma solução em pH 2,0 não apresentou diferenças significativas do bagaço sem tratamento, observa-se que o bagaço é resistente à valores de pH ácidos. Isto traz uma vantagem para o uso deste adsorvente, visto que o mesmo possui uma boa estabilidade química, não degradando-se facilmente em meios ácidos.

A Tabela 4.10 apresenta a comparação entre as áreas das bandas e a sua proporção com a área total do espectro FT-IR para as amostras de bagaço antes e após a adsorção do corante reativo Azul 5G.

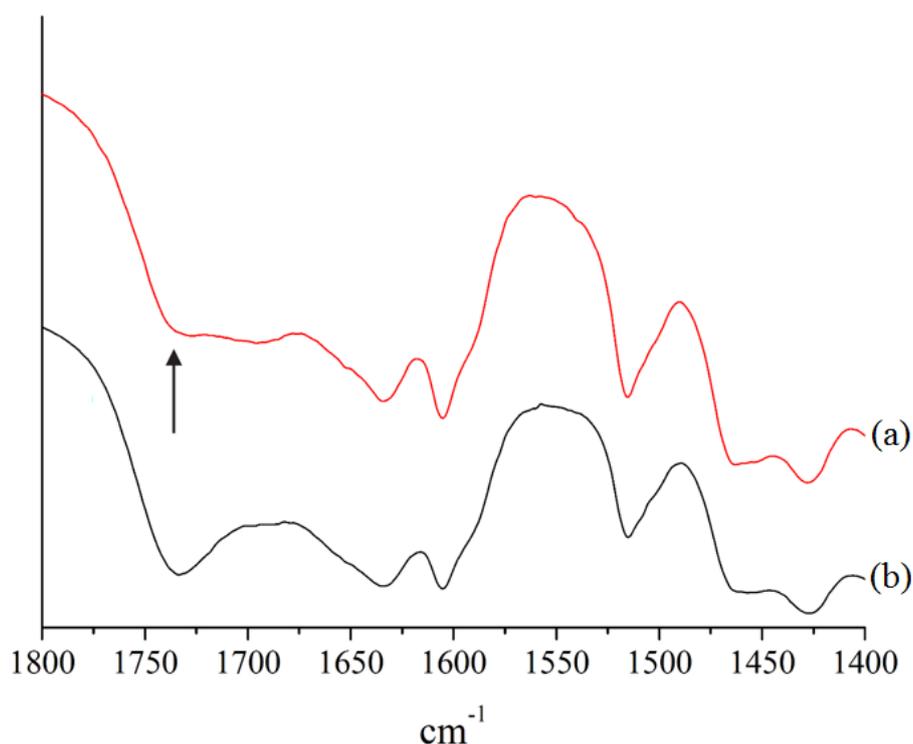
**Tabela 4.10.** Comparação entre bandas dos espectros FT-IR para o bagaço de cana-de-açúcar antes e após adsorção.

Amostra	Região	Área (% T)	$A_{\text{pico}}/A_{\text{total}}$ (%)
Antes da adsorção	3415 $\text{cm}^{-1}$	30872,9	0,24451
	1735 $\text{cm}^{-1}$	4047,7	0,03206

	Total	126265,4	-
	3415 cm <sup>-1</sup>	40298,5	0,25245
<b>Após adsorção</b>	1735 cm <sup>-1</sup>	4883,7	0,03059
	Total	159626,6	-

Pela Tabela 4.10 é possível verificar que a proporção de área entre a banda avaliada e a área total se modifica tanto para a banda característica da hidroxila em 3415 cm<sup>-1</sup>, quanto para a banda relacionada com a carboxila em 1735 cm<sup>-1</sup>. A segunda banda apresentou uma diferença mais significativa diminuindo de 0,03206 para 0,03059 (diminuição de 4,46% da área da banda) após o processo de adsorção, assim como observado no espectro FT-IR. Estes resultados mostram que há uma modificação efetiva no espectro FT-IR, em ambas regiões, indicando que estes grupos funcionais modificam-se devido ao processo de sorção do corante na superfície do bagaço de cana.

Duas bandas apresentaram modificações após o processo de adsorção. A primeira na banda larga referente à hidroxila na posição 3410 cm<sup>-1</sup>, na qual observa-se uma modificação no formato. Esta modificação pode estar associada com interações entre grupos hidroxila do bagaço e o corante (ZHANG *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2013). A segunda alteração ocorre na banda relacionada com carboxilas em 1734 cm<sup>-1</sup> que apresentou uma diminuição na intensidade após o processo sortivo, conforme ampliação do espectro na Figura 4.17. A diminuição na intensidade desta banda, observada no bagaço após a adsorção, pode estar relacionada com interações entre grupos carboxila presentes no bagaço de cana e os grupos reativos do corante Azul 5G. Segundo Zhang *et al.* (2013), este pico em 1734 cm<sup>-1</sup> pode estar relacionado à presença de ácidos carboxílicos presentes no bagaço, característicos da estrutura da hemicelulose. Grupamentos ácidos carboxílicos desempenham um importante papel na adsorção de corantes, atuando como um dos principais sítios ligantes (SRINIVASAN *et al.*, 2010).



**Figura 4.17.** Ampliação dos espectros de FT-IR na faixa 1800 a 1400  $\text{cm}^{-1}$  do bagaço de cana-de-açúcar: (a) Antes da adsorção e (b) Após adsorção.

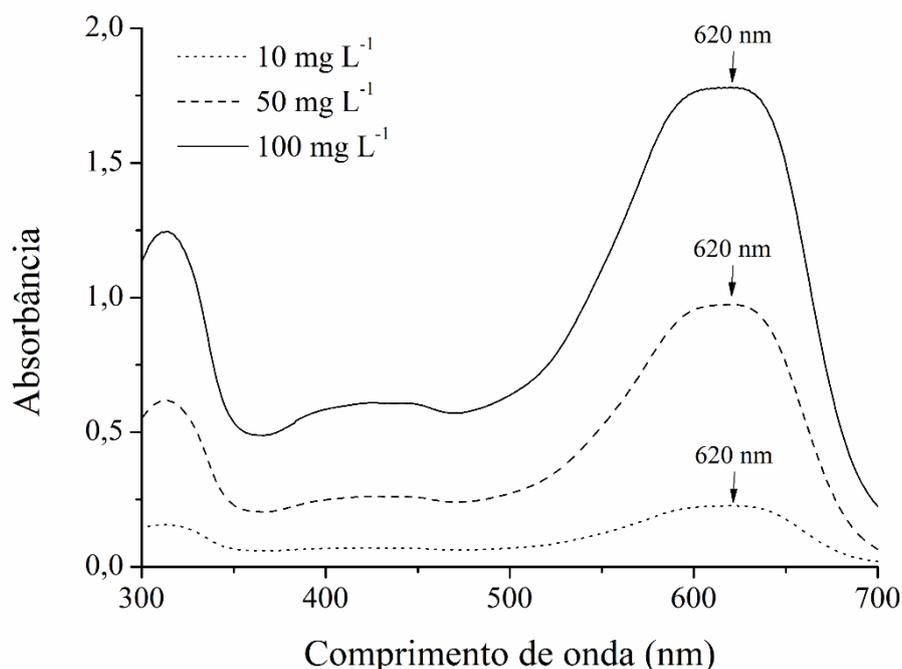
Desta forma, observou-se que o pH ácido não altera a estrutura do bagaço. O processo de adsorção do corante reativo Azul 5G, no entanto, provoca alterações nas hidroxilas e carboxilas presentes na estrutura do bagaço, podendo ser estes os grupos funcionais responsáveis pela remoção (sorção) do corante reativo Azul 5G.

### 4.3. Adsorção em sistema fechado e batelada

Após secagem e caracterização do material, inicialmente, realizou-se experimentos de adsorção do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana-de-açúcar em sistema batelada para determinação das condições ótimas de adsorção pelos dos testes preliminares. Posteriormente, a partir das melhores condições foram realizados os experimentos de cinética e de equilíbrio de adsorção.

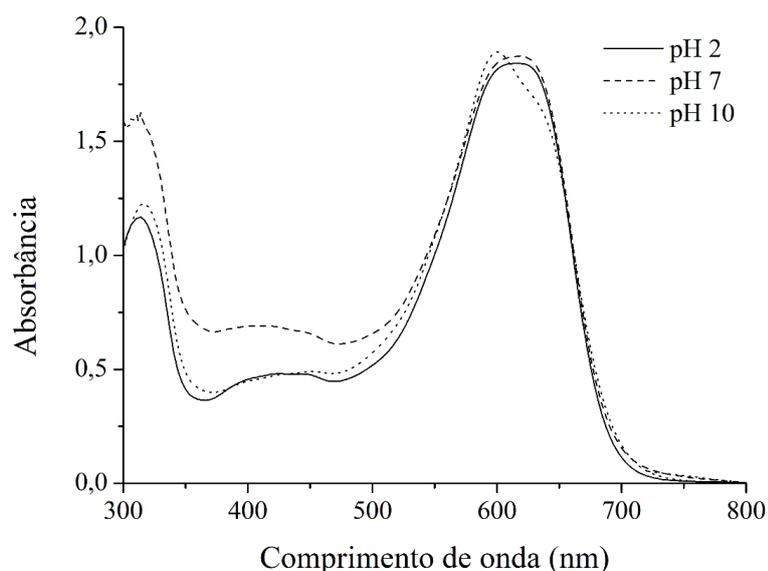
#### 4.3.1. Determinação da concentração do corante reativo Azul 5G

O espectro de absorção molecular do corante reativo Azul 5G, apresentado na Figura 4.18, demonstra que o comprimento de onda no qual o corante absorveu o máximo de radiação foi 620 nm, para as três concentrações avaliadas 10, 50 e 100 mg L<sup>-1</sup>, não havendo variação em função da concentração. Este valor aproxima-se dos valores de absorção máxima do corante reativo Azul 5G encontrados em outras aplicações na literatura (SCHIMMEL, 2008; FIORENTIN *et al.*, 2010).



**Figura 4.18.** Espectro de absorção molecular do corante reativo Azul 5G em função da concentração.

Durante os experimentos verificou-se que a tonalidade do corante variava sutilmente de acordo com o pH da solução, desta forma, realizou-se um experimento para determinar a variação do comprimento de absorção máxima de luz pelo corante. Na Figura 4.19 apresentam-se os gráficos das espectroscopias de absorção molecular do corante reativo Azul 5G para valores de pH de 2,0; 7,0 e 10,0, utilizando-se uma concentração de corante de 100 mg L<sup>-1</sup>.



**Figura 4.19.** Espectro de absorção molecular do corante reativo Azul 5G em função do pH.

Observa-se que para valores de pH neutros e ácidos o comprimento de absorção máxima de luz característico do corante não se altera, entretanto, quando a solução assume valores de pH básicos o formato do espectro se altera sensivelmente.

Na Tabela 4.11 são apresentados os valores de comprimento de absorção máximo ( $\lambda_{max}$ ) de luz em função do pH da solução. Verifica-se que os comprimentos de absorção máxima de luz não diferem entre si para os valores de pH 2,0 e 7,0. No entanto, no pH 10,0 o valor do comprimento máximo decai para 600 nm, de forma que o pH da solução exerce influência sobre a absorção de luz pelo grupo cromóforo do corante, alterando levemente sua coloração, como notado a olho nu.

**Tabela 4.11.** Comprimento de absorção máxima de luz pelo corante reativo Azul 5G em função do pH da solução.

pH	$\lambda_{max}$ (nm)	Absorbância
2,0	620	1,842
7,0	620	1,874
10,0	600	1,891

Para determinação da concentração do corante preparou-se uma curva de calibração a partir de diluições da solução estoque de 1000 mg L<sup>-1</sup>, variando entre 1 e

100 mg L<sup>-1</sup>. A concentração das amostras dos experimentos de adsorção foram determinadas a partir da curva padrão (Figura 7.2 - Anexo II). Os ensaios os quais apresentaram valores de absorvância superiores foram diluídos de forma a apresentar concentrações inferiores a 100 mg L<sup>-1</sup>, ou seja, dentro da faixa de validade da curva de calibração do corante.

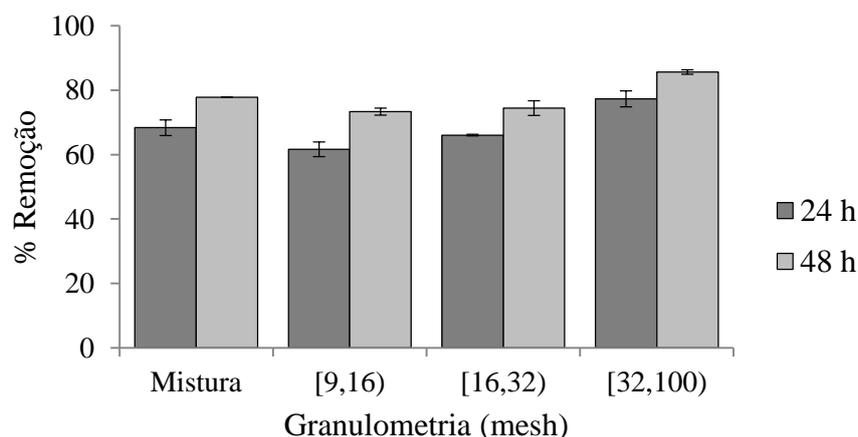
#### **4.3.2. Testes preliminares de adsorção**

Nos testes preliminares em sistema batelada foram avaliados a influência dos parâmetros operacionais: granulometria, pH inicial da solução, temperatura de adsorção, velocidade de agitação e temperatura de secagem sobre o processo de adsorção do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana-de-açúcar.

##### **4.3.2.1. Influência da granulometria do adsorvente**

Primeiramente, verificou-se a influência da granulometria, ou seja, o diâmetro de partícula do adsorvente no processo de adsorção do corante. Baseado nos resultados de caracterização granulométrica, a qual indicou que a maior incidência de partículas ocorreu nas faixas granulométricas de 6 a 100 mesh, foram avaliadas as granulometrias [9,16), [16,32) e [32,100) mesh, correspondentes aos diâmetros médios de partícula de 1,486; 0,742 e 0,321 mm. Apenas a faixa granulométrica de [6,9) mesh foi retirada, para evitar o uso de partículas grosseiras na adsorção (caules e palha). Além destas faixas granulométricas, estudou-se a possibilidade de utilizar a mistura granulométrica ( $d_p = 0,482$  mm) do bagaço de cana-de-açúcar no processo de adsorção, ou seja, todas as faixas granulométricas.

Neste ensaio fixaram-se os demais parâmetros: pH em 2,0, temperatura de secagem do adsorvente 30 °C, massa do adsorvente 0,3 g, velocidade de agitação 150 rpm, temperatura de adsorção 30 °C e concentração do corante reativo Azul 5G de 50 mg L<sup>-1</sup>. Os valores fixados dos demais parâmetros foram determinados baseado em valores da literatura e em testes previamente realizados. Na Figura 4.20 encontra-se o teste de remoção do corante Azul 5G para cada uma das granulometrias avaliadas para dois tempos de adsorção de 24 e 48 h.

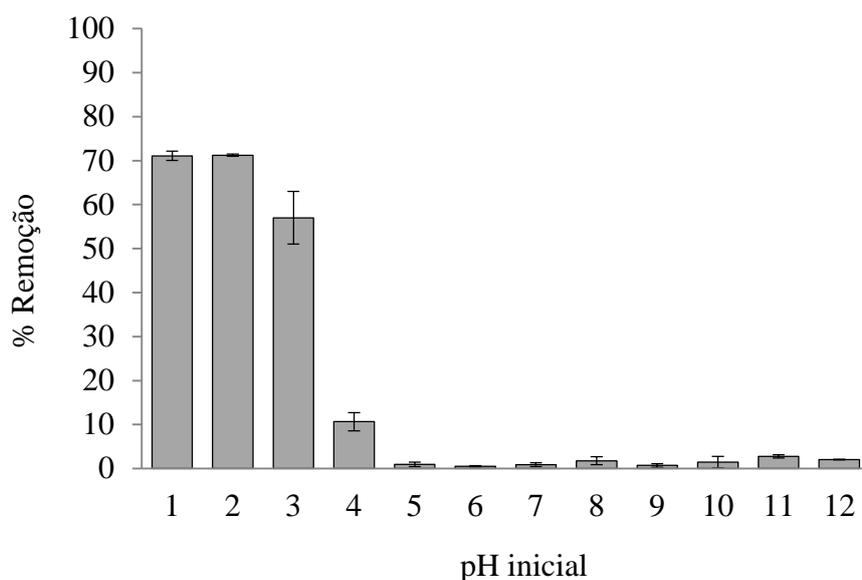


**Figura 4.20.** Efeito da granulometria do bagaço de cana-de-açúcar sobre a adsorção do corante reativo Azul 5G. Condições: pH 2,0, 50 mL de solução de corante ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ), 0,3 g de adsorvente, seco a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , a 150 rpm e temperatura  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Na avaliação da granulometria do bagaço de cana sobre remoção do corante Azul 5G em solução, verificou-se (Figura 4.20) que a menor faixa granulométrica avaliada [32,100) mesh, correspondente aos diâmetros de partícula entre 0,495 e 0,147 mm, apresentou os maiores teores de remoção do corante, superiores a 85% para um tempo de 48 h de adsorção. Este resultado ocorre devido à maior superfície de contato entre a solução e o adsorvente, aumentando o potencial de adsorção do material. Entretanto, a mistura granulométrica apresentou valores de remoção elevados, similares aos da faixa [32, 100) mesh. Assim, determinou-se que esta seria a melhor alternativa a ser utilizada nos demais ensaios, aproveitando-se toda a biomassa disponível. Observa-se, ainda, que no tempo de adsorção de 24 h obteve-se porcentagens de remoção inferiores ao tempo de 48 h, indicando que o processo ainda não havia atingido o equilíbrio, em todas as granulometrias avaliadas.

#### 4.3.2.2. Influência do pH inicial da solução

Definida a mistura granulométrica como melhor alternativa para o emprego do bagaço de cana-de-açúcar na adsorção do corante reativo Azul 5G, avaliou-se a influência do pH inicial da solução do corante sobre o teor de remoção do mesmo. A faixa de valores de pH abrangida foi de 1 a 12, conforme apresentado na Figura 4.21. Neste ensaio manteve-se as demais condições do teste anterior, entretanto, utilizou-se a mistura granulométrica do bagaço.



**Figura 4.21.** Efeito do pH inicial da solução sobre a adsorção do corante reativo Azul 5G com o bagaço de cana-de-açúcar. Condições: 50 mL de solução de corante ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ), 0,3 g de adsorvente (mistura granulométrica), seco a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , a 150 rpm por 48 h na temperatura de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Observa-se pela Figura 4.21 que o processo de adsorção do corante reativo Azul 5G com o bagaço de cana é favorecido em valores de pH ácidos. Nos valores de pH 1,0 e 2,0 obtiveram-se as maiores remoções de corante, desta forma, selecionou-se o pH 2,0 para a realização dos ensaios conseguintes.

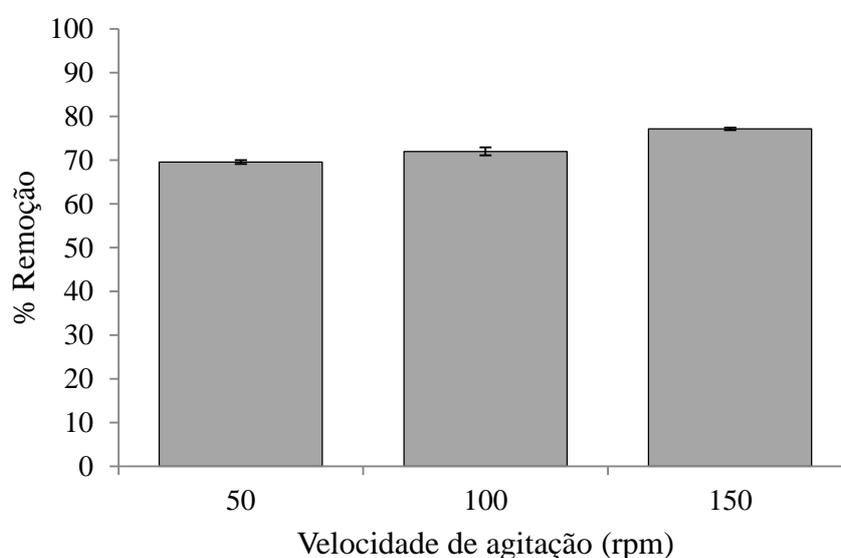
Comparando os resultados obtidos na Figura 4.21 com a avaliação do  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  do adsorvente, apresentado na Figura 4.14, verifica-se o processo de adsorção é favorecido quando o pH da solução é menor que o  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  do bagaço de cana ( $\text{pH}_{\text{pcz}} = 5,9$ ). Em valores de pH ácidos a superfície do adsorvente fica carregada positivamente levando à uma forte atração eletrostática com o adsorbato, visto que o corante possui caráter aniônico (AL-DEGS *et al.*, 2008; FIORENTIN *et al.*, 2009; GUSMÃO *et al.*, 2012).

É possível notar, portanto, que no  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  a capacidade de adsorção é pequena, praticamente nula, indicando que o processo de adsorção entre o corante e o bagaço é fortemente influenciado pelas interações tipo íon-íon.

Durante os experimentos analisou-se o pH final da solução, no entanto, seu valor pouco variou em relação ao pH inicial. Isto se deve ao valor do  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  do bagaço ser praticamente neutro, ou seja, o bagaço altera pouco o pH da solução.

#### 4.3.2.3. Influência da velocidade de agitação

Além do pH inicial da solução foi avaliada a influência da velocidade de agitação do sistema. As velocidades de agitação testadas foram 50, 100 e 150 rpm, mantendo-se as demais condições experimentais fixadas nos valores otimizados anteriormente. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 4.22, na qual pode-se observar que aumentando a velocidade de agitação a capacidade de adsorção do corante pelo bagaço de cana aumenta. Este fato se deve, possivelmente, pela diminuição da resistência à transferência de massa no filme externo pelo aumento da velocidade de agitação do fluido (MARIN *et al.*, 2014). Considerando-se que a velocidade de agitação influencia a cinética do processo adsorptivo é possível que nas velocidades mais baixas não tenha sido atingido o equilíbrio, tornando-se necessário avaliar a cinética de adsorção do corante reativo Azul 5G. Desta maneira, fixou-se a velocidade de agitação de 150 rpm nos ensaios posteriores.

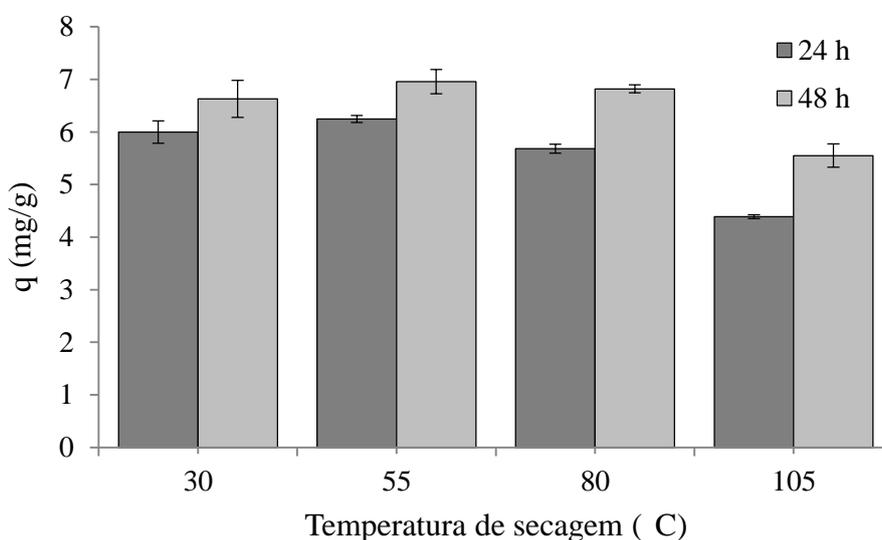


**Figura 4.22.** Efeito da velocidade de agitação sobre a adsorção do corante reativo azul 5G com o bagaço de cana-de-açúcar. Condições: pH 2,0, 50 mL de solução de corante ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ), 0,3 g de adsorvente (mistura granulométrica), seco a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , por 48 h na temperatura de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 4.3.2.4. Influência da temperatura de secagem

No estudo de secagem do bagaço de cana, verificou-se a importância desta etapa para viabilizar o emprego do bagaço de cana como adsorvente, visto que a temperatura de secagem influenciou nos teores de umidade de equilíbrio, bem como nos teores de umidade ligada. É conveniente, portanto, avaliar se a temperatura de secagem exerce alguma influência na capacidade de adsorção do bagaço

Na Figura 4.23 apresenta-se a capacidade de adsorção do corante reativo Azul 5G em função da temperatura de secagem do bagaço de cana-de-açúcar, para os tempos de adsorção de 24 e 48 h, utilizando a mistura granulométrica do bagaço de cana seco em diferentes temperaturas.



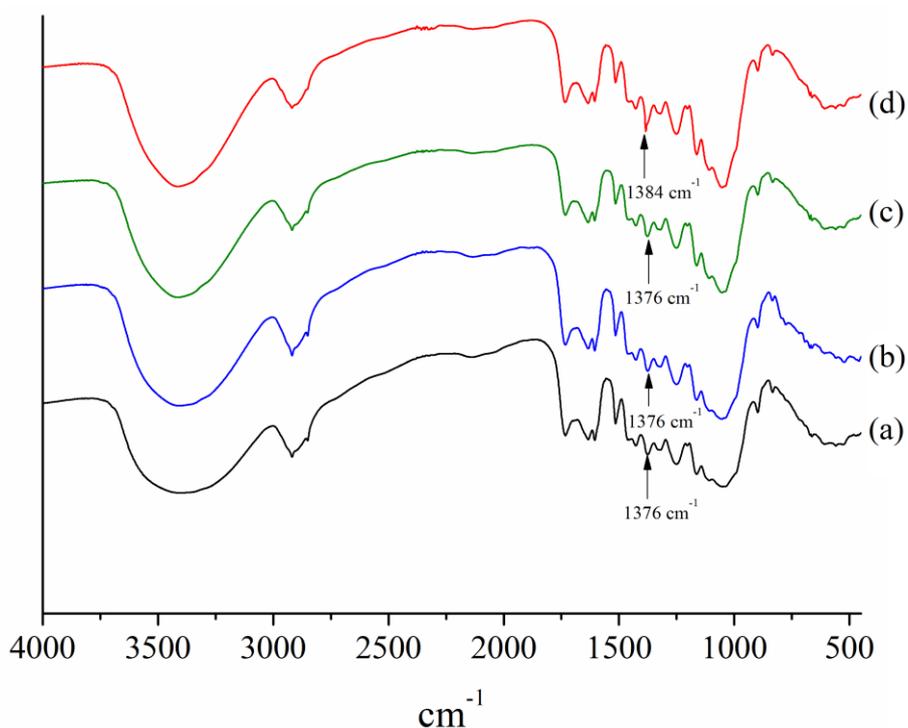
**Figura 4.23.** Efeito da temperatura de secagem do bagaço de cana-de-açúcar sobre a capacidade de adsorção do corante reativo azul 5G. Condições: pH 2,0, 50 mL de solução de corante ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ), 0,3 g de adsorvente (mistura granulométrica), a 150 rpm e temperatura  $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Observa-se na Figura 4.23, que as maiores capacidades de adsorção do corante Azul 5G ocorreram para as temperaturas de secagem de  $55 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . No entanto, as temperaturas de secagem de  $30$  e  $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$  apresentaram valores similares à temperatura de  $55 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Nesta temperatura obteve-se um valor de  $6,96 \text{ mg g}^{-1}$ , correspondente a um teor de remoção superior a 80% para um tempo de adsorção de 48 h. De uma maneira geral, para todas as temperaturas, o tempo de 48 h os teores de remoção do corante foram

superiores aos valores para um tempo de 24 h, para todas temperaturas de secagem avaliadas.

Observa-se que na temperatura de 105 °C a capacidade de adsorção do bagaço de cana-de-açúcar caiu consideravelmente. Apesar de se esperar que temperaturas de secagem elevadas alcancem umidades de equilíbrio inferiores no material, é possível que a estrutura do bagaço de cana tenha sido modificada devido à elevada temperatura de secagem reduzindo, portanto, a sua capacidade de adsorção.

Visivelmente observou-se que a coloração do bagaço de cana seco a 105 °C ficou mais escura em relação à secagem nas demais temperaturas. Com o objetivo de avaliar a possível modificação estrutural devido à secagem, realizou-se a espectroscopia no infravermelho para o bagaço de cana submetido às diferentes temperaturas de secagem, conforme a Figura 4.24.



**Figura 4.24.** Espectros de FT-IR do bagaço de cana-de-açúcar seco nas temperaturas de: (a) 30 °C, (b) 55 °C, (c) 80 °C e (d) 105 °C.

Pela Figura 4.24 verifica-se que os espectros do bagaço nas diferentes temperaturas são muito similares, apenas na temperatura de 105 °C houve uma pequena modificação no formato e na posição da banda em relação às demais temperaturas (de 1376 para 1384  $\text{cm}^{-1}$ ). O coeficiente de correlação entre as temperaturas foi superior à 0,99, exceto pela temperatura de 105 °C, a qual apresentou valores de correlação mais

baixos na comparação com as demais temperaturas (Tabela 7.1 – Anexo III). Isto indica que a estrutura do bagaço de cana-de-açúcar foi afetada quando submetida a temperatura de 105 °C e, conseqüentemente, alterando a capacidade de adsorção do corante reativo Azul 5G.

Devido a pequena variação aparente de capacidade de adsorção entre as temperaturas inferiores a 105 °C realizou-se um teste de comparação de médias (Teste de Tukey), com o objetivo de confirmar a melhor temperatura de secagem do bagaço. Na Tabela 4.12 apresenta-se a análise de variância para o experimento.

**Tabela 4.12.** Análise de variância da avaliação da capacidade de adsorção do corante reativo Azul 5G em função da temperatura de secagem do bagaço de cana-de-açúcar.

	<b>SQ</b>	<b>GL</b>	<b>MQ</b>	<b>F</b>	<b>p-valor</b>
Intercepto	582,689	1	582,689	15932,45	0,000
$T_{sec}$	6,328	3	2,109	57,68	0,000
$t$	3,321	1	3,321	90,81	0,000
$T_{sec} \cdot t$	0,231	3	0,077	2,11	0,177
Erro	0,293	8	0,037		

Pela análise de variância, apresentada na Tabela 4.12, é possível verificar que tanto a temperatura de secagem ( $T_{sec}$ ) quanto a variável tempo ( $t$ ) são significativos para o processo de adsorção do corante reativo Azul 5G, visto que o seu respectivo p-valor é inferior a 0,05, considerando-se um intervalo de confiança de 95%. A interação entre temperatura de secagem e tempo não é significativa (p-valor > 0,05). Na Tabela 4.13 são apresentados os valores obtidos na comparação de médias para este experimento, que leva em consideração a temperatura de secagem e o tempo.

**Tabela 4.13.** Teste de comparação de médias da capacidade de adsorção do corante reativo Azul 5G em função da temperatura de secagem do bagaço de cana-de-açúcar.

Tempo (h)	T <sub>sec</sub> (°C)	q (mg g <sup>-1</sup> )
24	30	6,0 ± 0,2 <sup>a</sup>
	55	6,25 ± 0,07 <sup>a</sup>
	80	5,68 ± 0,08 <sup>b</sup>
	105	4,39 ± 0,04 <sup>c</sup>
48	30	6,6 ± 0,4 <sup>d</sup>
	55	7,0 ± 0,2 <sup>d</sup>
	80	6,82 ± 0,08 <sup>d</sup>
	105	5,6 ± 0,2 <sup>e</sup>

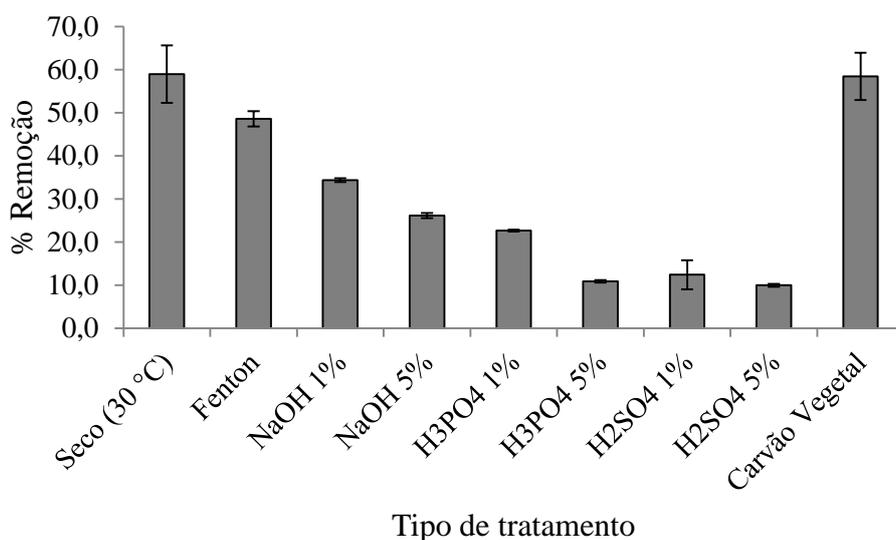
Na Tabela 4.13 os índices sobrescritos (a, b, c, d, e) apresentados na coluna de porcentagem de remoção indicam quais valores são iguais estatisticamente entre si. Observa-se que para o tempo de adsorção de 24 h, os valores de capacidade de adsorção nas temperaturas de 30 e 55 °C são iguais entre si, sendo que as temperaturas de 80 e 105 °C apresentam valores significativamente inferiores. Para o tempo de adsorção de 48 h, apenas a temperatura de 105 °C difere das menores temperaturas. Comparando-se os teores de remoção entre os tempos de 24 e 48 h, verifica-se que seus valores são diferentes, ou seja, para maiores tempos de adsorção aumenta-se a capacidade de remoção do corante, assim como anteriormente visualizado na Figura 4.23.

Assim, para os ensaios posteriores utilizou-se a temperatura de secagem de 30 °C, para fins de padronização dos experimentos adsortivos, e devido ao menor custo energético relacionado à secagem do material. No entanto, o bagaço de cana poderia ser seco em qualquer temperatura dentro da faixa de 30 a 80 °C sem oscilações significativas da capacidade adsortiva. A temperatura ideal de secagem do material, no caso de uma aplicação industrial, deve levar em consideração a relação entre o custo energético e o tempo para realizar o processo de secagem.

Na avaliação dos testes preliminares do processo de adsorção do corante Azul 5G pelo bagaço de cana foram estabelecidas as melhores condições dos parâmetros operacionais. Nos experimentos de cinética e equilíbrio utilizou-se, desta maneira, a mistura granulométrica do bagaço de cana-de-açúcar, pH inicial da solução 2,0, velocidade de agitação de 150 rpm e temperatura de secagem de 30 °C.

#### 4.3.2.5. Tratamento químico no adsorvente

Com o objetivo de aumentar a capacidade de adsorção do bagaço de cana-de-açúcar foram realizados tratamentos químicos no material (ácidos, básicos e oxidativos). Na Figura 4.25 estão apresentados os resultados de porcentagem de remoção do corante reativo Azul 5G obtidos para cada modificação realizada no bagaço de cana. Além dos tratamentos químicos avaliou-se a remoção do corante do Azul 5G com um carvão ativado vegetal comercial para fins de comparação.



**Figura 4.25.** Porcentagem de remoção do corante reativo Azul 5G em função dos tratamentos químicos realizados no bagaço de cana-de-açúcar. Condições: pH 2,0, 50 mL de solução de corante ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ), 0,3 g de adsorvente por 48 h na temperatura de  $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Pela Figura 4.25 observa-se que nenhum tratamento realizado no bagaço de cana-de-açúcar obteve sucesso no aumento da capacidade de adsorção do material. Verifica-se que tanto os tratamentos ácidos, quanto os básicos, diminuíram a taxa de remoção do corante, inclusive nas concentrações mais elevadas do agente impregnante ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) a redução da capacidade adsorptiva foi ainda maior. O tratamento com reagente Fenton também reduziu a capacidade de adsorção do bagaço, entretanto, em menor intensidade que os demais tratamentos. Além disso, durante a realização dos tratamentos, o bagaço de cana apresentou perdas de massa consideráveis, com exceção

do tratamento oxidativos Fenton. Estas perdas variaram entre 20 a 50% de massa, sendo as maiores observadas no tratamento com hidróxido de sódio.

Segundo Miretzky & Muñoz (2011), o tratamento oxidativo Fenton causa a oxidação dos grupos hidroxila existentes na estrutura celulósica de biomassas, formando um trocador catiônico fraco na superfície do sólido.

Sabendo-se que o corante reativo Azul 5G possui caráter aniônico, a diminuição da capacidade de adsorção do bagaço de cana-de-açúcar tratado por Fenton é justificada devido à interação eletrostática de repulsão entre a superfície carregada negativamente e o adsorbato. Ressalta-se, entretanto, que este tipo de tratamento poderia ser empregado na adsorção de corantes catiônicos e cátions metálicos.

Ao se comparar a capacidade de adsorção do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* ( $q = 9,82 \text{ mg g}^{-1}$ ) com o carvão ativado ( $q = 9,73 \text{ mg g}^{-1}$ ) vegetal foram obtidos resultados similares. Apesar de o bagaço de cana apresentar uma área superficial específica ( $7,103 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) consideravelmente inferior à do carvão ativado ( $575 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), estes apresentaram capacidade de adsorção muito próximas. Possivelmente, este comportamento indica que o processo adsorptivo do corante ocorre, principalmente, na superfície externa dos materiais adsorventes e não no interior dos poros do material. O corante é uma macromolécula, a qual pode apresentar resistências difusionais elevadas e, muitas vezes, não acessar poros de dimensões inferiores.

Desta forma, o bagaço de cana na sua forma *in natura* possui potencial na utilização como adsorvente para remoção do corante reativo Azul 5G. O fato de o bagaço ser um resíduo agroindustrial disponível em grandes quantidades e não possuir destinação adequada viabiliza seu uso como adsorvente, visto que o mesmo não é consumido totalmente na cogeração de energia. A utilização do bagaço de cana sem a necessidade de tratamentos químicos possui a vantagem de não agregar custos de preparação do adsorvente. Além disso, não são gerados outros resíduos devido à preparação química do material adsorvente, os quais poderiam inviabilizar o emprego do mesmo.

Uma vez que nenhum dos tratamentos químicos realizados no bagaço de cana não aumentou a capacidade adsorptiva do material, nos experimentos de cinética e equilíbrio de adsorção utilizou-se o bagaço de cana-de-açúcar sem nenhum tratamento químico.

#### 4.3.2.6. Adsorção do corante reativo Azul 5G com algodão

Os grupamentos envolvidos no processo de adsorção do corante Azul 5G no bagaço de cana foram as hidroxilas e as carboxilas, conforme verificado por espectroscopia no infravermelho (Figura 4.16). Desta forma, comparativamente ao bagaço de cana realizou-se um teste de adsorção com fibra de algodão, a qual é basicamente constituída por celulose, com o objetivo de aprofundar o entendimento do mecanismo de adsorção do corante reativo Azul 5G.

Observando-se a estrutura da celulose (Figura 2.6), os únicos grupamentos funcionais desimpedidos existentes em sua estrutura são hidroxilas, as quais estão presentes em cada unidade monomérica desta macromolécula. Desta forma, torna-se interessante avaliar a adsorção do corante no algodão como um padrão comparativo com o bagaço de cana. Na Tabela 4.14 encontram-se os resultados de remoção do corante Azul 5G pela fibra de algodão, as condições empregadas foram pH 2,0, temperatura de adsorção de 30 °C e velocidade de agitação de 150 rpm por 48 h de tempo de contato. Averiguou-se duas concentrações iniciais de corante em solução 50 mg L<sup>-1</sup> e 100 mg L<sup>-1</sup>.

**Tabela 4.14.** Porcentagem de remoção e capacidade de adsorção do corante reativo Azul 5G pelo algodão e pelo bagaço de cana-de-açúcar.

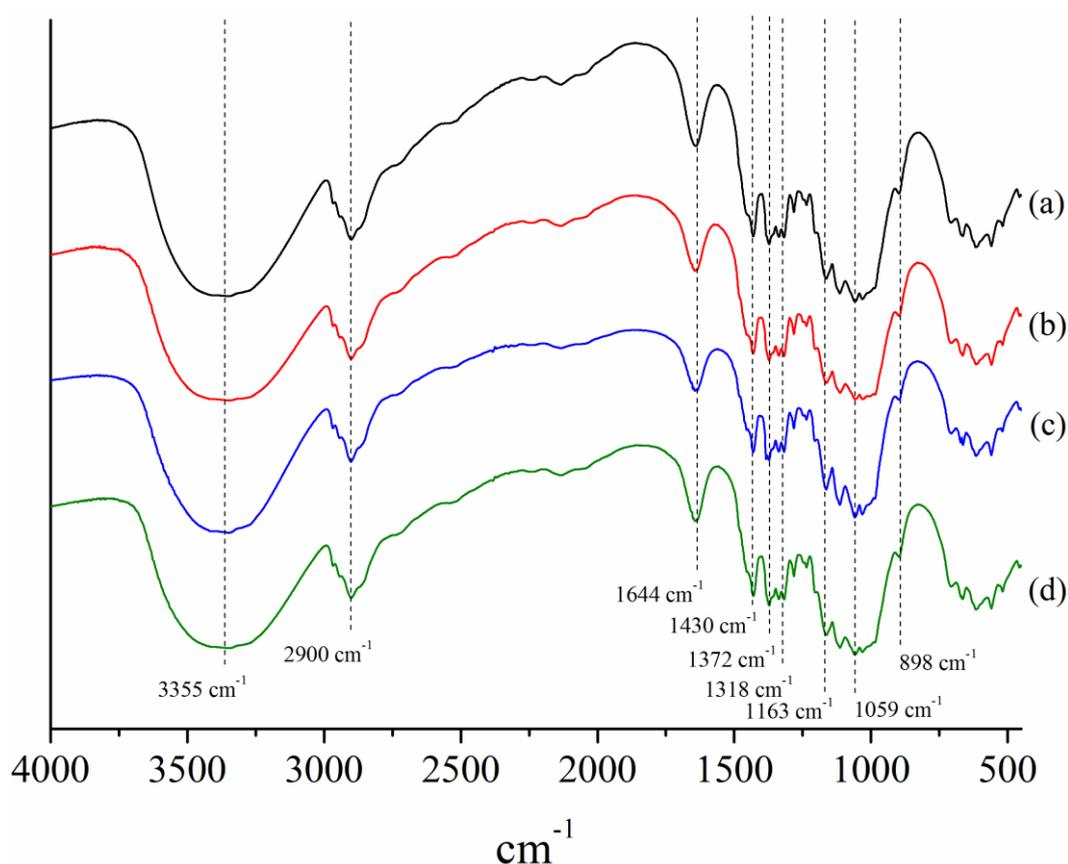
Amostra	$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	% Remoção	$q$ (mg g <sup>-1</sup> )
Algodão	50	4,9 ± 0,7	0,43 ± 0,06
	100	5,0 ± 0,6	0,7 ± 0,1
Bagaço de cana	50	76 ± 2	6,3 ± 0,2
	100	51,8 ± 0,4	8,62 ± 0,06

Na Tabela 4.14, os valores de porcentagem de remoção e de capacidade de adsorção apresentados pelo algodão foram muito baixos em comparação aos valores obtidos pelo bagaço de cana, indicando que o corante reativo Azul 5G não adsorve nos grupos funcionais característicos da celulose.

Além disso, observou-se que por meio de uma simples lavagem do algodão adsorvido com água destilada o corante aderido no material voltou para a solução indicando que o corante estava apenas depositado na superfície da fibra celulósica e não adsorvido como ocorre no caso do bagaço de cana.

O algodão possui aproximadamente 98% de celulose em sua estrutura (WAKELIN *et al.*, 2007), a celulose por sua vez apresenta hidroxilas disponíveis, enquanto a hemicelulose e a lignina possuem outros grupamentos funcionais, como a carboxila por exemplo. Os baixos teores de remoção obtidos com o algodão sugerem que a adsorção do corante reativo Azul 5G no bagaço ocorrem nos grupamentos carboxílicos presentes na hemicelulose e lignina.

A fim de comprovar que não houve modificação da estrutura do adsorvente após a adsorção do corante no algodão realizou-se a espectroscopia no infravermelho das amostras de algodão antes da adsorção, tratado com HCl (pH 2), após adsorção e após dessorção, as quais são apresentadas na Figura 4.26.



**Figura 4.26.** Espectros de FT-IR do algodão: (a) Antes da adsorção, (b) Tratado com HCl, (c) Após adsorção no pH 2 e (d) Após dessorção.

Os espectros no infravermelho do algodão, encontrados na Figura 4.26, não apresentaram diferenças entre si em toda região do infravermelho médio, sendo que aparentemente não houve modificações em nenhum dos picos visualizados. Realizando uma comparação entre os espectros do algodão antes da adsorção, tratado com HCl,

após adsorção e após dessorção, foram obtidos valores de correlação superiores à 0,982 (Tabela 7.2 - Anexo III), ou seja, a proximidade à unidade confirma que realmente não existem diferenças significativas entre os espectros.

As bandas encontradas nos espectros do algodão são características da estrutura celulósica. A posição destas bandas coincide com as posições observadas nos espectros do bagaço de cana-de-açúcar, no entanto, em sua maioria, levemente deslocadas em relação ao número de onda. Para o algodão antes da adsorção identificou-se a larga banda característica da hidroxila, referente ao estiramento O-H em  $3355\text{ cm}^{-1}$ , a banda em  $2900\text{ cm}^{-1}$  de estiramentos C-H em grupos metil. As ligações  $\beta$ -(1-4)-glucosídicas foram identificadas nas bandas  $1644\text{ cm}^{-1}$ , e nos estiramentos C-O-C em  $898\text{ cm}^{-1}$ , aponta para um estiramento C-O-C (SINDHU *et al.*, 2010; CIOLACU *et al.*, 2011; CHANDEL *et al.*, 2013). Verificou-se também uma banda em  $1430\text{ cm}^{-1}$  relativa a deformação simétrica de  $\text{CH}_2$  da celulose (ODISI, 2013). Observa-se também a absorção de C-H em  $1372\text{ cm}^{-1}$ , e em  $1318\text{ cm}^{-1}$  outra banda relacionada com a deformação da ligação C-H. Em  $1163\text{ cm}^{-1}$  a banda decorre da deformação assimétrica de C-O-C de hemicelulose e celulose (ODISI, 2013; CHANDEL *et al.*, 2013). Em  $1053\text{ cm}^{-1}$  uma banda relacionada ao estiramento C-O (ZHANG *et al.*, 2011; CHANDEL *et al.*, 2013).

Todas as bandas observadas nos espectros do algodão indicam a presença das estruturas que formam a celulose, ao contrário do bagaço de cana-de-açúcar, que além da celulose em sua composição apresenta bandas relativas à hemicelulose e lignina. Nota-se que não há nenhuma banda no espectro do algodão na região de  $1734\text{ cm}^{-1}$ , relacionada com a presença de carbonila livre (C=O) presente na estrutura de ácidos carboxílicos. Desta forma, os baixos teores de remoção apresentados pelo algodão estão relacionados à ausência deste grupamento, ou seja, não existe um grupo funcional capaz de fazer a ligação do corante ao adsorvente.

Os espectros FT-IR do algodão indicam que a interação entre os grupamentos reativos presentes na estrutura do corante Azul 5G e as hidroxilas da celulose é fraca, indicando que neste grupamento não ocorrem reações químicas com o adsorbato.

No bagaço de cana, no entanto, observou-se uma modificação da estrutura no espectro no infravermelho na região característica das hidroxilas ( $3415\text{ cm}^{-1}$ ) para o bagaço de cana adsorvido, conforme visualizado na Tabela 4.10. O bagaço apresenta em sua estrutura grupos carboxílicos (na hemicelulose e lignina), os quais possuem grupamentos OH (hidroxilas). Este fato sugere que o processo de adsorção do corante

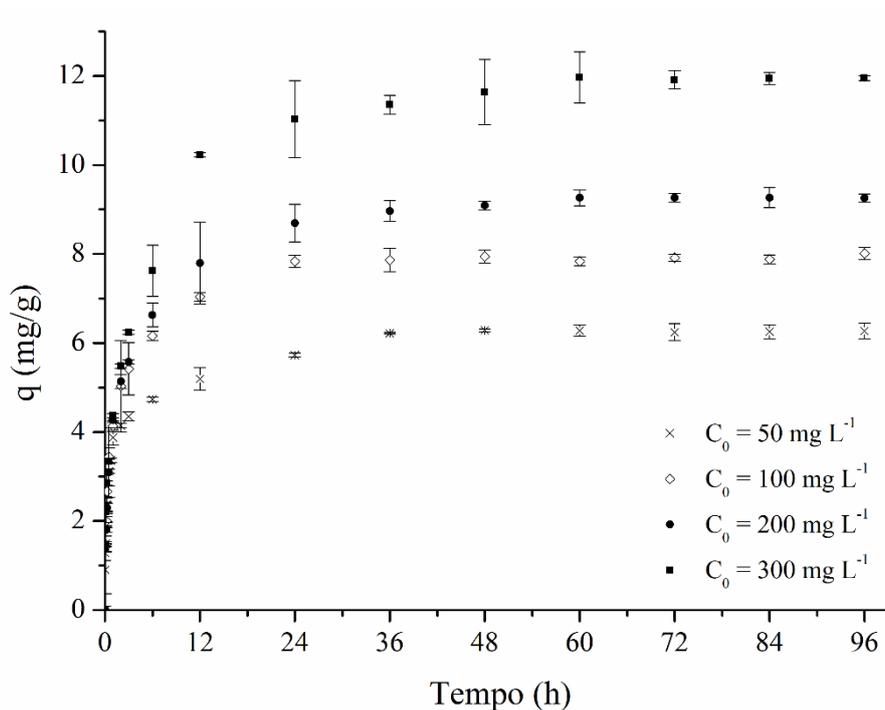
reativo Azul 5G, provavelmente, ocorre apenas nestes grupamentos OH presentes na estrutura da carboxila, visto que no algodão não houve remoção do corante.

O fato de os grupamentos carboxílicos interagirem mais facilmente com o corante, deve-se ao fato de apresentarem uma maior reatividade que a hidroxila. A menor reatividade da hidroxila é resultado da ausência de uma estrutura que possibilita a ressonância de carga, a qual a carboxila possui (SOLOMONS & FRYHLE, 1998; BRUICE, 2006).

A modificação da banda carboxílica pode ocorrer devido à formação de pontes de hidrogênio com a estrutura do corante. Variações nas bandas relacionadas com estiramentos entre C=O podem estar relacionadas com a destruição e/ou formações de pontes de hidrogênio nestes grupamentos (DOVBESHKO *et al.*, 2000; MOVASAGHI *et al.*, 2008).

#### **4.3.3. Cinética de adsorção**

Após a determinação das melhores condições nos testes preliminares realizou-se a cinética de adsorção do corante reativo Azul 5G com o bagaço de cana. Os experimentos cinéticos decorreram por um período de 96 h, em que foram avaliadas as concentrações iniciais do corante de 50, 100, 200 e 300 mg L<sup>-1</sup>, conforme apresentados na Figura 4.27.



**Figura 4.27.** Cinética da adsorção do corante reativo Azul 5G com o bagaço de cana-de-açúcar em função da concentração de alimentação. Condições: 50 mL de solução de corante, 0,3 g de adsorvente (mistura granulométrica), seco a 30 °C, a 150 rpm na temperatura de 30 °C.

Pela Figura 4.27, verifica-se que a remoção do corante aumenta rapidamente até um período de 12 h, atingindo o equilíbrio em 48 h, para todas concentrações iniciais de corante. A capacidade de adsorção do corante reativo Azul 5G é visivelmente afetada pela concentração inicial de corante, de maneira nas maiores concentrações obtêm-se maiores taxas de remoção do corante.

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, conhecidos como os modelos de Lagergren e Ho e, ainda, o modelo de Elovich foram ajustados aos dados de cinética de adsorção do corante Azul 5G no bagaço de cana-de-açúcar. Na Tabela 4.15 encontram-se os resultados dos parâmetros estimados dos modelos cinéticos para a adsorção do corante reativo Azul 5G no bagaço de cana-de-açúcar. Verifica-se que o modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de Elovich, para todas concentrações, observando-se os valores do coeficiente de determinação ( $r^2$ ) e de qui-quadrado reduzido ( $\chi^2$ ).

**Tabela 4.15.** Valores dos parâmetros estimados dos modelos cinéticos de adsorção aos dados experimentais de adsorção do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana-de-açúcar para as concentrações iniciais avaliadas.

Modelo Cinético	Parâmetros	Concentração inicial (mg L <sup>-1</sup> )			
		50	100	200	300
<b>Pseudo 1ª Ordem</b> (Equação 2.25)	$q^*$	5,640	7,472	8,738	11,421
	$k_1$	1,517	0,810	0,487	0,303
	$r^2$	0,881	0,902	0,922	0,934
	$\chi^2$	0,535	0,708	0,841	1,275
<b>Pseudo 2ª Ordem</b> (Equação 2.26)	$q^*$	5,904	7,780	9,137	12,018
	$k_2$	0,377	0,168	0,085	0,040
	$r^2$	0,946	0,966	0,971	0,968
	$\chi^2$	0,946	0,244	0,309	0,606
<b>Elovich</b> (Equação 2.27)	$\alpha$	80,147	68,181	39,231	32,860
	$\beta$	1,391	1,034	0,817	0,601
	$r^2$	0,987	0,982	0,990	0,984
	$\chi^2$	0,056	0,128	0,104	0,301

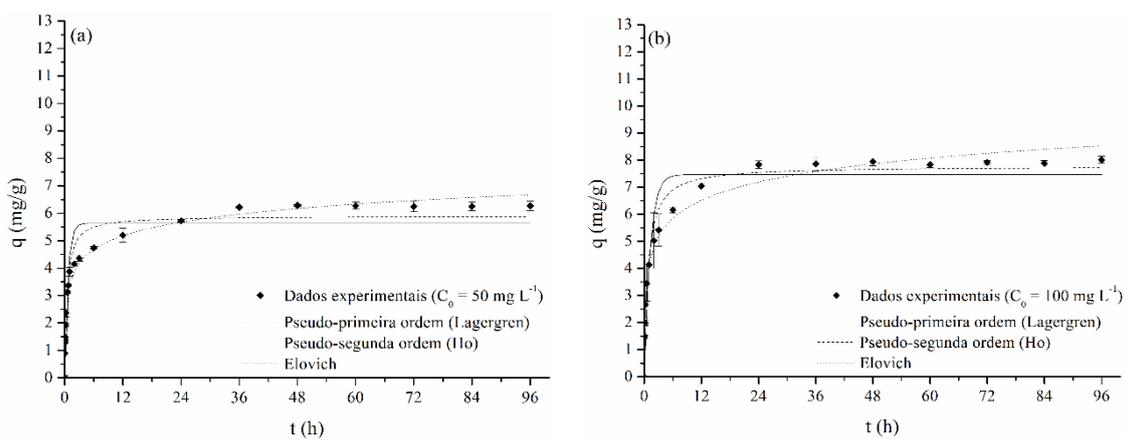
O modelo de Elovich, comumente, representa dados de quimissorção em superfícies heterogêneas (VIEIRA *et al.*, 2011; CARDOSO *et al.*, 2011; GUSMÃO *et al.*, 2012; GHAEDI *et al.*, 2014). Observando-se os valores dos parâmetros apresentados pelo modelo cinético de Elovich, é possível verificar que tanto a taxa inicial de adsorção ( $\alpha$ ), quanto a energia de ativação envolvida na quimissorção ( $\beta$ ) diminuem com o aumento da concentração do corante em solução. A diminuição da taxa inicial de adsorção pode estar relacionada às resistências difusionais na fase fluida, já que em altas concentrações o corante em solução pode se associar por meio de pontes de hidrogênio, formando moléculas maiores.

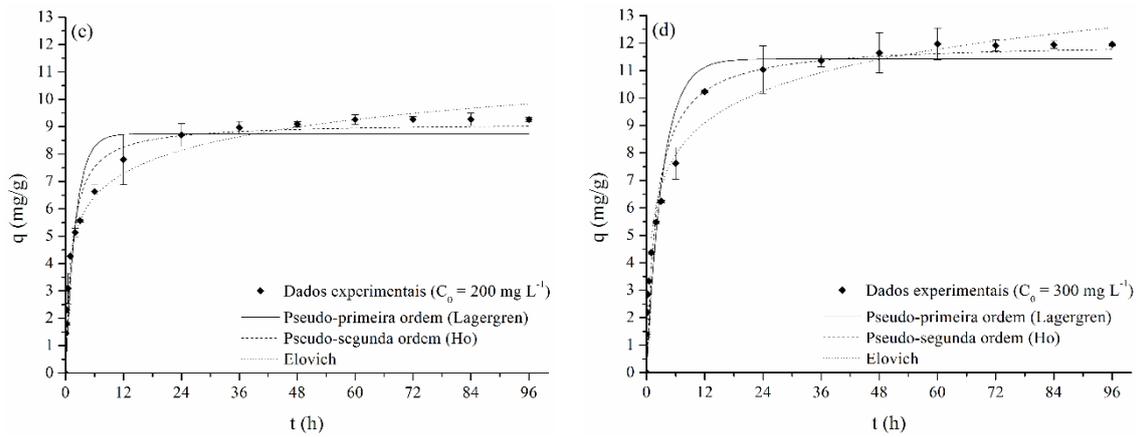
Dakiky & Nemcova (1999) estudaram a agregação de corantes azo sulfonados e verificaram que o corante pode se auto associar em concentrações elevadas, formando dímeros. As ligações intermoleculares formam-se diminuindo a entropia do sistema e reduzindo a interação hidrofóbica entre a estrutura orgânica do corante e as moléculas de água. Assim, os autores concluíram que a dimerização ocorre por meio de pontes de hidrogênio formadas pelo grupamento azos entre duas moléculas, orientando os grupamentos hidrofílicos sulfonato em contato com a água, minimizando, portanto, o contato dos grupos hidrofóbicos com a água. A agregação do corante, no entanto, ocorre apenas em altas concentrações, sendo que em soluções diluídas as pontes de hidrogênio se rompem levando à monomerização do corante.

O corante reativo Azul 5G é um corante do tipo azo e apresenta estruturas similares às apresentadas pelos autores como os sulfonatos, por exemplo, identificados pela espectroscopia no infravermelho. Desta forma, é possível que ocorra a associação do corante reativo Azul 5G em concentrações elevadas.

A diminuição da energia de ativação relacionada com a quimissorção, por sua vez, pode estar relacionada com a existência de adsorção em multicamada em altas concentrações de corante em solução, na qual a molécula de corante deixa de reagir com os sítios ativos presentes na estrutura do adsorvente e passa a interagir com moléculas de corante já adsorvidas na superfície do adsorvente. Fiorentin *et al.* (2010) verificou a modificação do processo adsortivo inicialmente em monocamada para multicamada após a saturação dos sítios ativos.

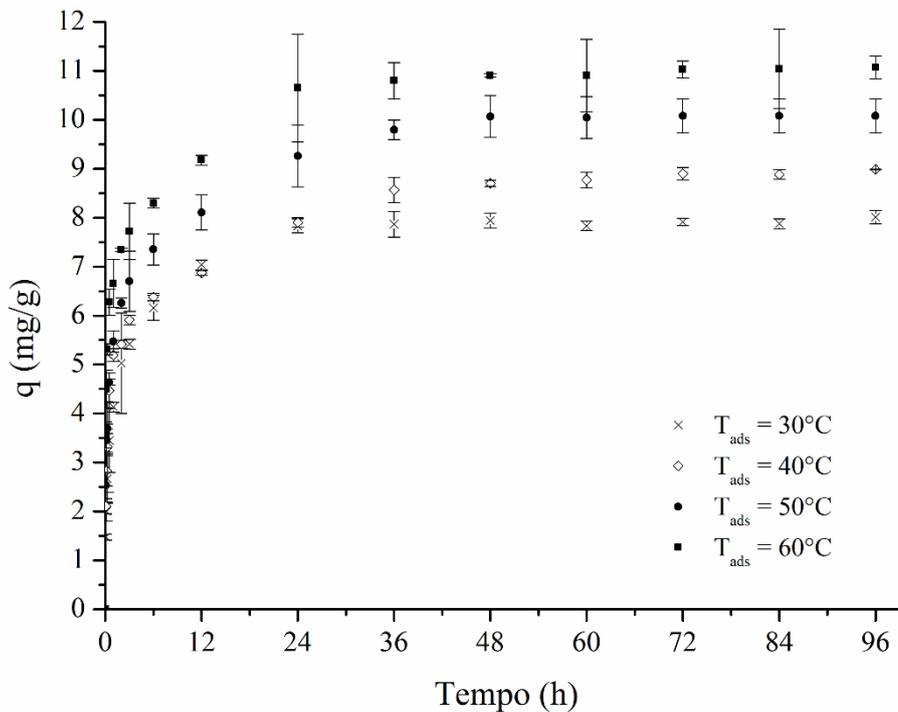
Na Figura 4.28 são apresentados os resultados dos ajustes dos modelos aos dados experimentais de cinética de adsorção para as concentrações iniciais de corante de 50, 100, 200 e 300 mg L<sup>-1</sup>, na qual é possível visualizar que o modelo de Elovich se ajusta aos dados experimentais.





**Figura 4.28.** Ajuste dos modelos cinéticos aos dados de adsorção do corante reativo Azul 5G com o bagaço de cana para as concentrações iniciais de (a)  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , (b)  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , (c)  $200 \text{ mg L}^{-1}$  e (d)  $300 \text{ mg L}^{-1}$ . Condições: 50 mL de solução de corante, 0,3 g de adsorvente (mistura granulométrica), seco a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , a 150 rpm na temperatura de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Além da concentração inicial do corante em solução realizou-se a avaliação do efeito da temperatura do ensaio de adsorção sobre a cinética de adsorção do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana-de-açúcar, apresentadas na Figura 4.29, em que a concentração inicial de corante em solução foi mantida em  $100 \text{ mg L}^{-1}$ .



**Figura 4.29.** Cinética da adsorção do corante reativo Azul 5G com o bagaço de cana-de-açúcar em função da temperatura. Condições: 50 mL de solução de corante, concentração inicial  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , 0,3 g de adsorvente (mistura granulométrica), seco a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , a 150 rpm.

Na Figura 4.29 visualiza-se que a adsorção do corante reativo Azul 5G, na concentração inicial de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , atinge o equilíbrio a partir de 36 h de agitação para todas as temperaturas avaliadas. É possível notar que temperaturas mais elevadas levam à teores de remoção do corante superiores, sendo que em  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  atingiu-se uma capacidade de adsorção de  $11 \text{ mg g}^{-1}$ . Este resultado indica que o processo adsorptivo do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana é favorecido pelo aumento da temperatura, portanto, endotérmico. Na Tabela 4.16 são mostrados os resultados dos parâmetros estimados dos modelos cinéticos de adsorção do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana aos dados experimentais para as temperaturas de 30, 40, 50 e  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ .

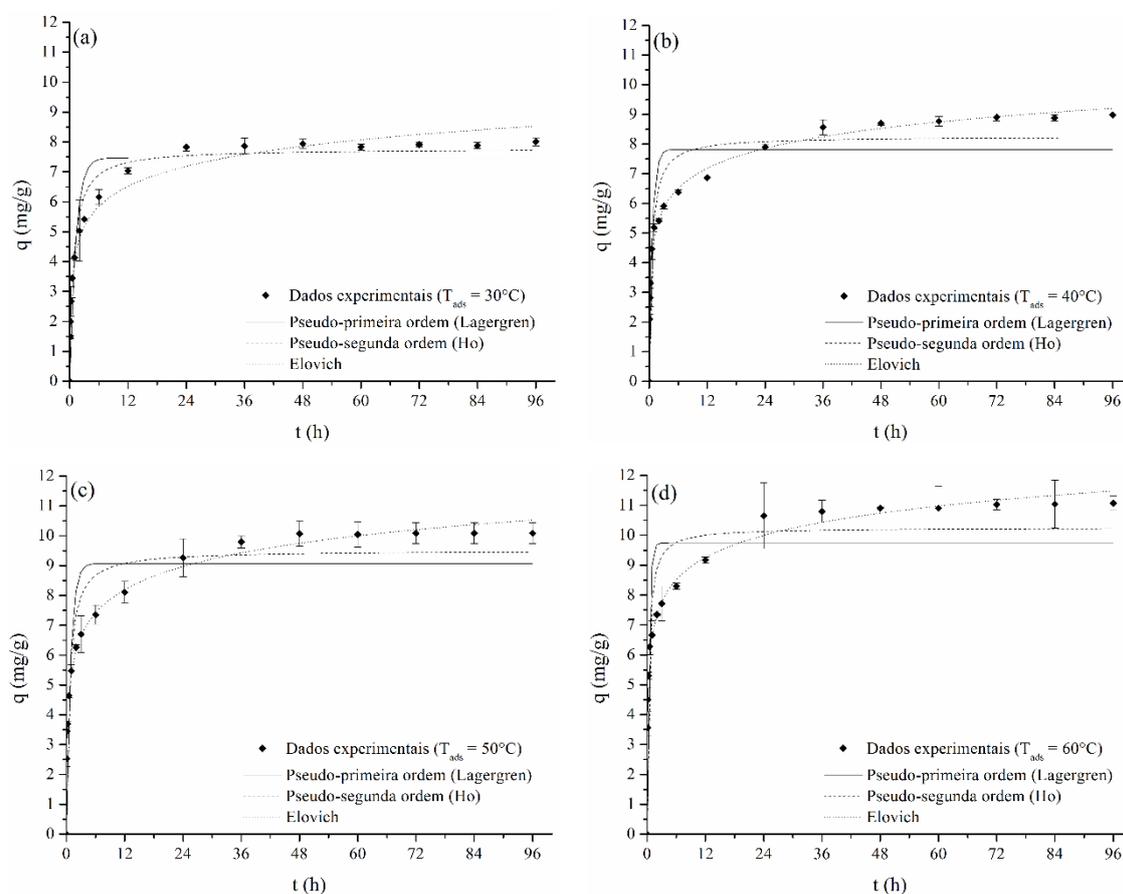
**Tabela 4.16.** Valores dos parâmetros estimados dos modelos cinéticos de adsorção aos dados experimentais de adsorção do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana-de-açúcar para as temperaturas avaliadas.

Modelo Cinético	Parâmetros	Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )			
		30	40	50	60
<b>Pseudo 1<sup>a</sup> Ordem</b> (Equação 2.25)	$q^*$	7,472	7,819	9,073	9,750
	$k_1$	0,810	1,505	1,172	2,593
	$r^2$	0,902	0,822	0,824	0,797
	$\chi^2$	0,708	1,370	1,783	2,154
<b>Pseudo 2<sup>a</sup> Ordem</b> (Equação 2.26)	$q^*$	7,780	8,255	9,511	10,255
	$k_2$	0,168	0,237	0,182	0,319
	$r^2$	0,966	0,915	0,919	0,899
	$\chi^2$	0,244	0,653	0,823	1,069
<b>Elovich</b> (Equação 2.27)	$\alpha$	68,181	130,612	140,128	513,769
	$\beta$	1,034	1,028	0,893	0,935
	$r^2$	0,982	0,993	0,996	0,992
	$\chi^2$	0,128	0,051	0,045	0,088

Avaliando os valores de  $r^2$  e  $\chi^2$  apresentados na Tabela 4.16 verifica-se que o modelo cinético que melhor descreve o comportamento da cinética de adsorção do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana é o modelo de Elovich em todas as temperaturas avaliadas.

Observando-se os valores dos parâmetros apresentados pelo modelo cinético de Elovich, é possível verificar a taxa inicial de adsorção ( $\alpha$ ) aumenta com a temperatura significativamente. Provavelmente, este aumento na taxa de adsorção ocorre devido ao fato de que em temperaturas elevadas as moléculas apresentam uma maior mobilidade, ou uma difusividade maior na solução. A energia de ativação envolvida na quimissorção ( $\beta$ ), entretanto, permanece praticamente inalterada. Os parâmetros indicam que, para uma mesma concentração do corante, a energia necessária para a quimissorção não é significativamente influenciada pela temperatura.

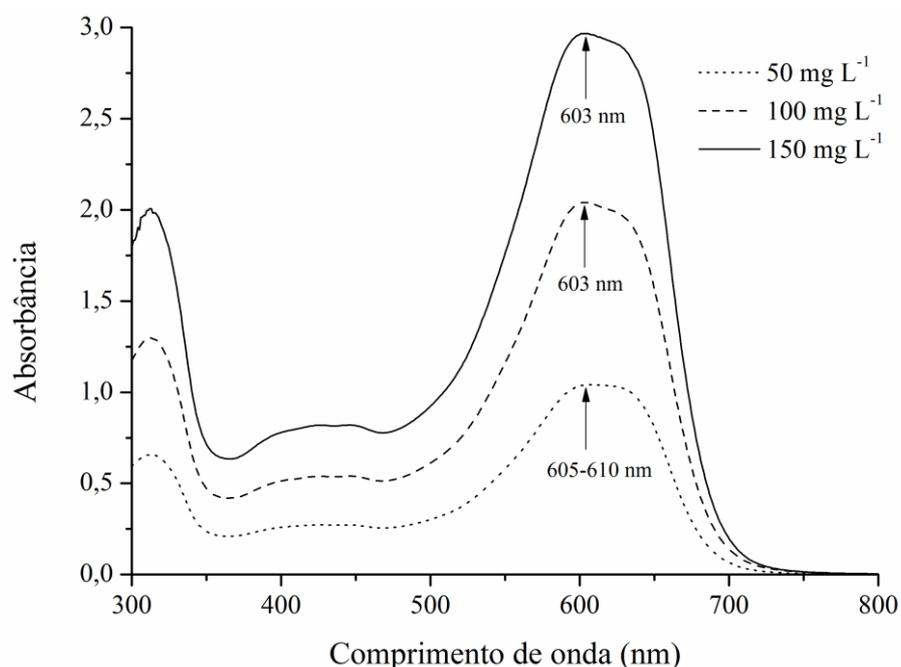
Os ajustes dos modelos cinéticos de adsorção aos dados experimentais para as temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C são apresentados na Figura 4.30. Observa-se, novamente, que o modelo que melhor descreve o comportamento da cinética de adsorção nas diferentes temperaturas testadas foi o modelo de Elovich.



**Figura 4.30.** Cinética da adsorção do corante reativo Azul 5G com o bagaço de cana-de-açúcar para temperaturas de adsorção de (a) 30 °C, (b) 40 °C, (c) 50 °C e (d) 60 °C. Condições: 50 mL de solução de corante, concentração inicial de 100 mg L<sup>-1</sup>, 0,3 g de adsorvente (mistura granulométrica), seco a 30 °C, a 150 rpm.

Durante a realização dos experimentos na temperatura de 60 °C, observou-se que o corante em solução apresentou uma leve modificação na sua tonalidade, modificando seu aspecto característico de azul para roxo. A modificação da cor indica duas possibilidades, a primeira que devido à temperatura ocorra alguma alteração na estrutura do corante deslocando seu comprimento máximo de absorção de luz no visível. A segunda que a modificação no espectro de absorção de luz ocorra devido à liberação de alguma substância do bagaço para a solução devido à temperatura elevada.

Desta forma, para corrigir o erro associado à leitura da absorbância do corante, foram realizados ensaios contendo o corante em diferentes concentrações mantendo-os na temperatura de 60 °C. Também, foram realizados ensaios contendo o bagaço de cana-de-açúcar em solução ácida no pH 2,0 e 60 °C, deixando-os sob as mesmas condições do processo de adsorção. Na Figura 4.31 são apresentados os espectros de absorção molecular no UV-Vis do corante reativo Azul 5G nas concentrações de 50, 100 e 150 mg L<sup>-1</sup> mantidos em *shaker* na temperatura de 60 °C por 72 h.

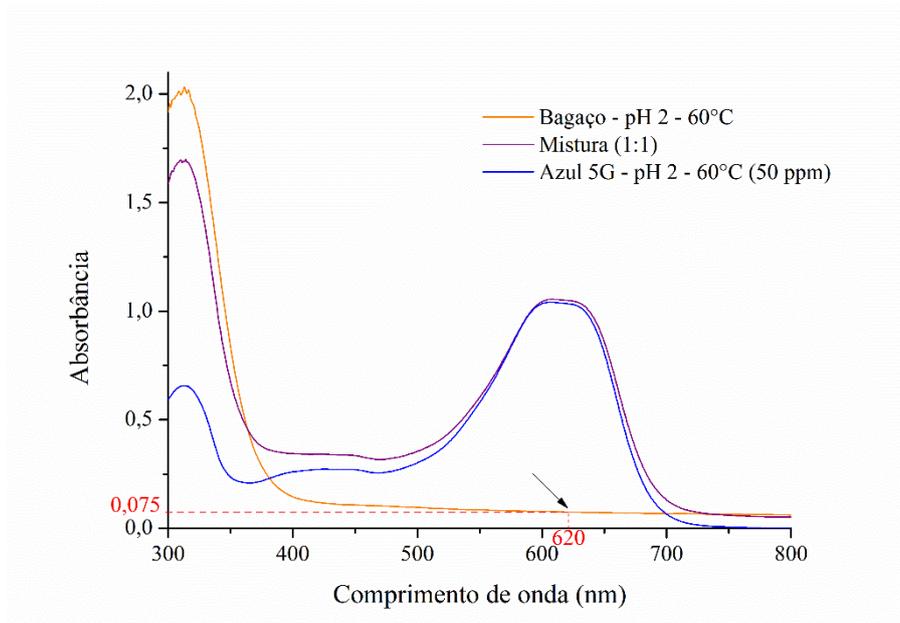


**Figura 4.31.** Espectro de absorção molecular do corante reativo Azul 5G na temperatura de 60 °C em função da concentração.

Pela Figura 4.31 nota-se que houve um leve deslocamento do comprimento de máxima absorção do corante reativo Azul 5G em função da temperatura, de 620 nm a 30 °C para 603 nm a 60 °C, para as concentrações de 100 e 150 mg L<sup>-1</sup>. Entretanto, o deslocamento da banda para a concentração de 50 mg L<sup>-1</sup> é menor, sendo que a máxima absorção de luz ocorre de 605 a 610 nm. Em baixas concentrações, portanto, o deslocamento é menor. Segundo Coates (1969), este deslocamento no espectro de absorção molecular ocorre devido ao estado de agregação do corante, que pode ser influenciado tanto pela temperatura quanto pela concentração. Em baixas concentrações e altas temperaturas o grau de agregação das moléculas de corantes, geralmente, é menor, causando a dissociação dos agregados.

Desta forma, para os experimentos de adsorção realizados nas temperaturas de 60 °C, foram corrigidas as concentrações em função deste deslocamento de absorção molecular. Nestas condições de concentração em solução e temperatura, o comportamento da concentração em função da absorbância manteve a linearidade, seguindo a lei de Lambert-Beer, como pode ser observado na (Figura 7.3 - Anexo II).

Na Figura 4.32 são apresentados os espectros de absorção molecular no UV-Vis da solução extraída do bagaço de cana-de-açúcar mantido em solução ácida no pH 2,0 e 60 °C, juntamente com o Azul 5G na concentração de 50 mg L<sup>-1</sup> a 60 °C e, ainda, da mistura em mesmas proporções, da solução do corante Azul 5G com o extrato do bagaço de cana a 60 °C, contendo uma concentração de corante na mistura de 50 mg L<sup>-1</sup>. Verifica-se que o espectro do bagaço de cana-de-açúcar apresenta uma grande absorção de luz na região ultravioleta (abaixo de 400 nm), característico de absorção de luz de estruturas que apresentam ligações insaturadas ou anéis aromáticos (HOLLER *et al.*, 2009).



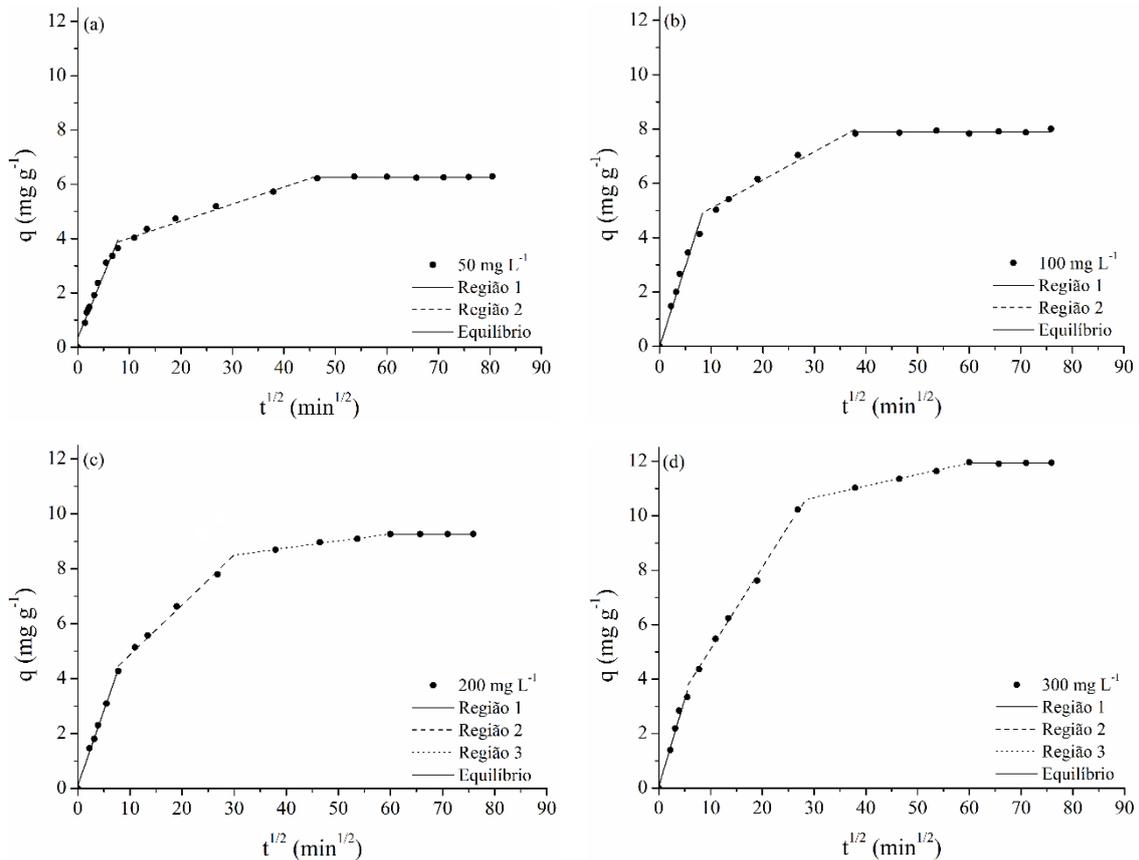
**Figura 4.32.** Espectro de absorção molecular da solução extraída do bagaço de cana-de-açúcar, corante reativo Azul 5G e ainda da mistura (1:1) destas soluções na temperatura de 60 °C.

Portanto, percebe-se que, quando o bagaço de cana de açúcar foi submetido a agitação no pH 2,0 e 60 °C, durante 72 h, ocorria uma liberação de substâncias para a solução. No entanto, na região do visível a solução extraída do bagaço de cana de açúcar não apresentou picos elevados de absorção. Observa-se apenas uma absorção praticamente constante, sendo que em 620 nm o valor de absorbância corresponde à 0,075. Apesar deste valor ser baixo, este foi considerado nos experimentos de adsorção nas temperaturas de 60 °C, com o objetivo de minimizar o erro associado à leitura da concentração dos mesmos.

#### 4.3.3.1. Cinética de difusão intrapartícula

O modelo cinético de Elovich, o qual considera processo adsorptivo característico de quimissorção, descreveu a cinética de adsorção do corante Azul 5G no bagaço de cana. Além disso, realizou-se a avaliação do modelo de difusão intrapartícula proposto por Weber & Morris (1963). Investigando-se, além da adsorção, a influência dos processos difusivos, dentre os quais podem limitar a velocidade global do processo de adsorção. Na Figura 4.33 são apresentadas as cinéticas de difusão intrapartícula para as concentrações iniciais do corante reativo Azul 5G em solução de 50, 100, 200 e 300 mg

$L^{-1}$ . Observa-se nas menores concentrações iniciais do corante em solução,  $50 \text{ mg L}^{-1}$  (a) e  $100 \text{ mg L}^{-1}$  (b), que apenas três regiões lineares foram identificadas. Nas concentrações iniciais de  $200 \text{ mg L}^{-1}$  (c) e  $300 \text{ mg L}^{-1}$  (d), entretanto, quatro regiões lineares podem ser visualizadas.



**Figura 4.33.** Cinética de difusão intrapartícula da adsorção do corante reativo Azul 5G no bagaço para uma concentração inicial de corante de: (a)  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , (b)  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , (c)  $200 \text{ mg L}^{-1}$  e (d)  $300 \text{ mg L}^{-1}$ .

Apesar da baixos valores de área específica ( $7,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e pequena quantidade de volume de poros ( $9,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) apresentados pelo bagaço, o diâmetro médio de poros encontra-se na região de mesoporos ( $30,48 \text{ \AA}$ ). Além disso, observou-se pelo MEV alguns capilares com dimensão aproximada de  $1 \mu\text{m}$ . Segundo Lambrecht *et al.* (2009) o corante reativo Azul 5G possui um comprimento longitudinal de  $22,35 \text{ \AA}$  e um diâmetro médio da molécula de  $9 \text{ \AA}$ , conseqüentemente, o corante reativo Azul 5G pode difundir no interior das partículas do bagaço de cana, visto que sua dimensão é menor que o diâmetro médio de poros do adsorvente.

Avaliando-se as concentrações de 50 e 100 mg L<sup>-1</sup>, nas Figuras 4.33 (a) e (b), verifica-se uma primeira região (0-10 min<sup>1/2</sup>) correspondente à transferência de massa externa, ou seja, a difusão do corante na fase líquida. Estas primeiras regiões lineares apresentam uma inclinação elevada, indicando que esta etapa do processo é rápida. A segunda região (10-45 min<sup>1/2</sup> para 50 mg L<sup>-1</sup> e 10-40 min<sup>1/2</sup> para 100 mg L<sup>-1</sup>), por sua vez, pode estar relacionada com a difusão interna nos poros do bagaço de cana (mesoporos) e a adsorção do corante nos sítios ativos. Esta etapa apresenta uma velocidade inferior à primeira região, indicando que a taxa de adsorção é inferior limitando o processo global. Finalmente, a última região, em torno de 40-45 min<sup>1/2</sup>, ocorre quando se atinge o equilíbrio, de forma que a taxa de adsorção é nula.

Para as concentrações iniciais de 200 e 300 mg L<sup>-1</sup>, nas Figuras 4.33 (c) e (d), a etapa relacionada com a primeira camada também ocorreu de 0 a 10 min<sup>1/2</sup>, indicando que a difusão da molécula do corante em solução até a superfície do bagaço também é rápida para altas concentrações. A região 2 (10-30 min<sup>1/2</sup>, para ambas concentrações iniciais) apresentam uma inclinação inferior à primeira região, no entanto, observa-se que são superiores às taxas de adsorção para as concentrações iniciais inferiores. A difusão nos poros e a taxa de adsorção é, portanto, favorecida com o aumento da concentração do corante em solução, provavelmente devido ao aumento da força-motriz do processo relacionada com a diferença concentração do corante nas fases líquida e sólida.

Sequencialmente, nas concentrações iniciais de 200 e 300 mg L<sup>-1</sup>, observou-se uma região linear não observada nas demais concentrações. A região 3, ocorreu em torno de 30-60 min<sup>1/2</sup>, e apresentou uma inclinação inferior à etapa anterior. Esta região pode estar relacionada com a adsorção do corante em camadas subsequentes, a qual ocorre apenas em altas concentrações de corante em solução. Caso a superfície do adsorvente esteja recoberta de corante, e os sítios ativos já impedidos, é possível que o adsorbato se ligue à outra molécula já adsorvida da primeira camada. Finalmente, com 60 min<sup>1/2</sup> atinge-se o equilíbrio de adsorção para ambas concentrações iniciais de corante.

Na Tabela 4.17 são apresentados os parâmetros estimados para as constantes de difusão em cada uma das etapas que regem o processo adsorptivo para as cinéticas de adsorção realizadas com concentração inicial de 50, 100, 200 e 300 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

**Tabela 4.17.** Parâmetros estimados do modelo de difusão intrapartícula para as concentrações de 50, 100, 200 e 300 mg L<sup>-1</sup> para o corante reativo Azul 5G no bagaço de cana.

Etapa	Parâmetros	Concentração inicial (mg L <sup>-1</sup> )			
		50 mg L <sup>-1</sup>	100 mg L <sup>-1</sup>	200 mg L <sup>-1</sup>	300 mg L <sup>-1</sup>
Região 1	$k_{d,1}$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	0,461	0,544	0,545	0,638
	$C_1$ (mg g <sup>-1</sup> )	0,362	0,248	0,112	0,071
	$r^2$	0,965	0,964	0,995	0,967
Região 2	$k_{d,2}$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	0,063	0,104	0,181	0,300
	$C_2$ (mg g <sup>-1</sup> )	3,388	4,049	3,060	2,106
	$r^2$	0,973	0,972	0,985	0,996
Região 3	$k_{d,3}$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	-	-	0,025	0,042
	$C_3$ (mg g <sup>-1</sup> )	-	-	7,761	9,419
	$r^2$	-	-	0,981	0,993
Equilíbrio	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	6,263	7,897	9,264	11,943

Avaliando-se os valores de coeficiente de correlação ( $r^2$ ), apresentados na Tabela 4.17, verifica-se que as regiões observadas apresentam um comportamento linear. Pelo valor da constante de difusão externa ( $k_{d,1}$ ) nota-se que a etapa de transferência de massa externa (difusão no filme) é mais rápida, apresentando as maiores inclinações para todas as concentrações iniciais de corante. A constante de taxa de difusão no filme, ainda, apresentou um acréscimo em função da concentração inicial do corante de 0,461 para 0,638 mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1/2</sup>, em 50 e 300 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. As taxas de adsorção apresentadas na Região 2 ( $k_{d,2}$ ) também aumentaram com a concentração inicial do corante, e estas apresentaram-se inferiores à difusão no filme, variando entre 0,063 e 0,300 mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1/2</sup>, indicando que a etapa de difusão intrapartícula e adsorção é mais lenta, limitando o processo global de adsorção.

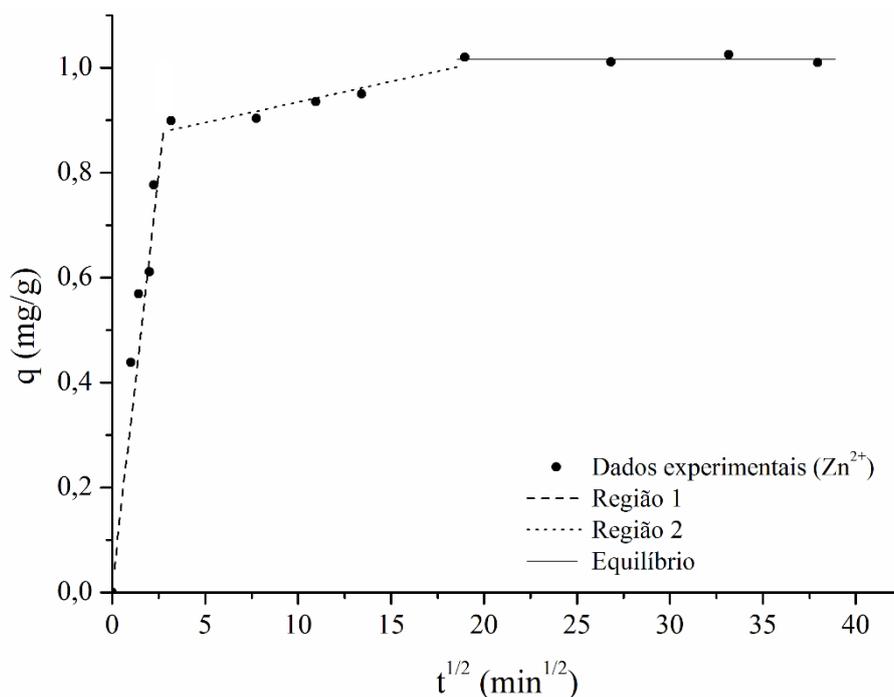
Nas concentrações iniciais mais elevadas de corante (200 e 300 mg L<sup>-1</sup>) a região 3, apresentou inclinações ( $k_{d,3}$ ) crescentes com o aumento da concentração de 0,025 para 0,042 mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1/2</sup>, para as concentrações de 200 e 300 mg L<sup>-1</sup>. Estes valores são inferiores às taxas da adsorção em monocamada tornando-se a etapa mais lenta do processo.

Desta forma, verifica-se que o processo de adsorção do corante reativo Azul 5G é dependente de etapas sucessivas de difusão e adsorção. Além disso, seu mecanismo é

fortemente dependente da concentração do corante em solução, visto que o seu aumento acelera o processo e, ainda, possibilita a adsorção em multicamada (em concentrações superiores à  $200 \text{ mg L}^{-1}$ ).

O processo de adsorção, portanto, pode ocorrer de duas formas, sendo que, inicialmente, forma-se uma monocamada nos sítios ativos disponíveis na superfície do adsorvente. Em seguida, formam-se camadas sucessivas de adsorbato, interagindo com o adsorbato da camada anterior. A segunda etapa (adsorção em multicamada) é uma etapa mais lenta, tornando-se a etapa limitante do processo sortivo. Além disso, quanto maior a concentração do corante na fase líquida maior a possibilidade de que ocorra a adsorção em multicamada, aumentando a capacidade total de adsorção do corante.

Devido à característica pouco porosa do bagaço de cana, realizou-se um experimento cinético com metal pesado ( $\text{Zn}^{2+}$ ) em comparação à cinética de adsorção do corante Azul 5G. Esta comparação foi realizada, considerando-se que os metais pesados possuem um diâmetro muito inferior ao de uma molécula de corante, estes possuem uma maior possibilidade de difundir no interior da partícula adsorvente, ainda que os poros disponíveis sejam muito pequenos (microporos). Segundo Breviglieri *et al.* (2000), o raio iônico do  $\text{Zn}^{2+}$  equivale a  $0,74 \text{ \AA}$ , valor consideravelmente inferior ao diâmetro médio de poros obtido pela fisissorção com  $\text{N}_2$  ( $30,48 \text{ \AA}$ ). Além disso, os metais pesados não são adsorvidos em multicamada. Na Figura 4.34 apresenta-se o gráfico da cinética de difusão intrapartícula (Weber-Morris) para o  $\text{Zn}^{2+}$  no bagaço de cana.



**Figura 4.34.** Cinética de difusão intrapartícula da adsorção do zinco em bagaço de cana. Condições: 50 mL de solução de  $Zn^{2+}$ , concentração inicial de  $125 \text{ mg L}^{-1}$ , 0,3 g de adsorvente (mistura granulométrica), seco a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , temperatura de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , a 150 rpm.

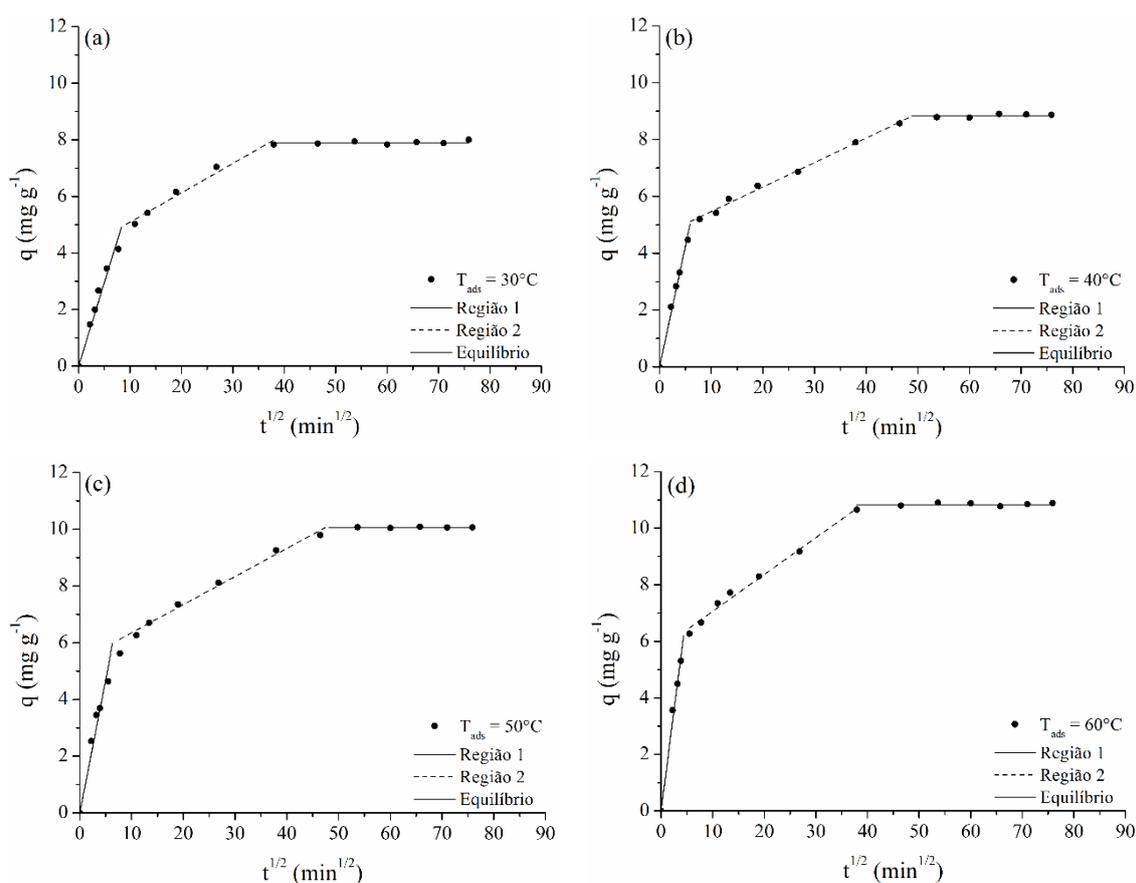
Observa-se na Figura 4.34 que para o zinco, à exemplo da adsorção do corante em baixas concentrações, existem duas regiões além do equilíbrio. A região 1 relacionada à difusão do metal na fase líquida, a qual apresentou uma inclinação ( $k_{d,1}$ ) de  $0,320 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$  com um  $r^2$  de 0,9756. Em seguida, a região 2, relacionada com a difusão intrapartícula e adsorção do metal na superfície do adsorvente, mostrou-se como uma etapa mais lenta, limitando o processo de adsorção do zinco. Nesta etapa, a inclinação ( $k_{d,2}$ ) foi de  $0,008 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$  apresentando um  $r^2$  de 0,8730.

A caracterização indicou que o bagaço de cana não apresentou microporosidade em sua estrutura (Tabela 4.7 - item 4.2.3). O resultado de difusão intrapartícula para o zinco confirma este resultado, pois caso houvesse microporosidade, provavelmente, haveria o surgimento de uma terceira região linear. Indicando a difusão intrapartícula nos microporos, conseqüentemente, a cinética da difusão interna se dividiria em difusão nos macroporos e microporos.

Considerando que, para o metal, não houve o surgimento de outra região linear, posteriormente, e que bagaço de cana não apresenta microporosidade, a terceira região linear observada para a adsorção do corante, em altas concentrações, pode ser atribuída à adsorção em multicamada e não em uma etapa difusiva adicional. Pois, como a

difusão nos microporos não ocorre nem para o metal, conseqüentemente não ocorrerá para o corante que possui um diâmetro molecular consideravelmente maior.

Além da avaliação do modelo de difusão intrapartícula em função da concentração inicial de corante em solução, realizou-se a mesma abordagem a partir dos dados cinéticos obtidos para diferentes temperaturas de adsorção, nestes experimentos a concentração inicial de corante em solução foi  $100 \text{ mg L}^{-1}$ . Na Figura 4.35 são apresentadas as cinéticas de difusão intrapartícula para as temperaturas de 30, 40, 50 e  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 4.35.** Cinética de difusão intrapartícula da adsorção do corante reativo Azul 5G no bagaço para as temperaturas de adsorção de: (a)  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , (b)  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , (c)  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  e (d)  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Na Figura 4.35 verifica-se três regiões lineares para todas as temperaturas avaliadas. Entretanto, a medida que se aumenta a temperatura a inclinação da reta aumenta para as regiões 1 e 2, ou seja, as velocidades de ambas etapas de adsorção do corante são favorecidas pela temperatura.

O aumento da difusão externa em altas temperaturas pode estar relacionado com a maior mobilidade do corante, devido à diminuição da viscosidade do solvente (WANG & ZHU, 2007). Além disso, em temperaturas elevadas a formação de agregados entre moléculas na fase fluida é desfavorecido, aumentando-se, portanto, o coeficiente de difusão de uma única molécula (COATES, 1969).

Na Tabela 4.18 encontram-se os parâmetros estimados do modelo cinético de difusão intrapartícula aos dados experimentais de cinética de adsorção nas temperaturas de 30 a 60 °C. Para todas as temperaturas, os valores de coeficiente de correlação ( $r^2$ ) mostram um comportamento linear para todas as regiões. Os valores de  $k_{d,1}$  e  $k_{d,2}$  apresentaram um aumento em função da temperatura, confirmando-se portanto que a cinética do processo é beneficiada pela temperatura. Além disso, a temperatura influencia positivamente na capacidade de equilíbrio de adsorção ( $q_e$ ). No entanto, observa-se que o aumento da temperatura não altera o mecanismo de adsorção, visto que nas condições avaliadas não verificou-se a terceira região como observada para altas concentrações (Figura 4.33), indicando que nestas condições de temperatura para a concentração inicial de 100 mg L<sup>-1</sup> não ocorre adsorção em multicamada.

**Tabela 4.18.** Parâmetros estimados do modelo de difusão intrapartícula aos dados experimentais de adsorção do corante reativo Azul 5G no bagaço de cana, para as temperaturas de adsorção de 30, 40, 50 e 60 °C.

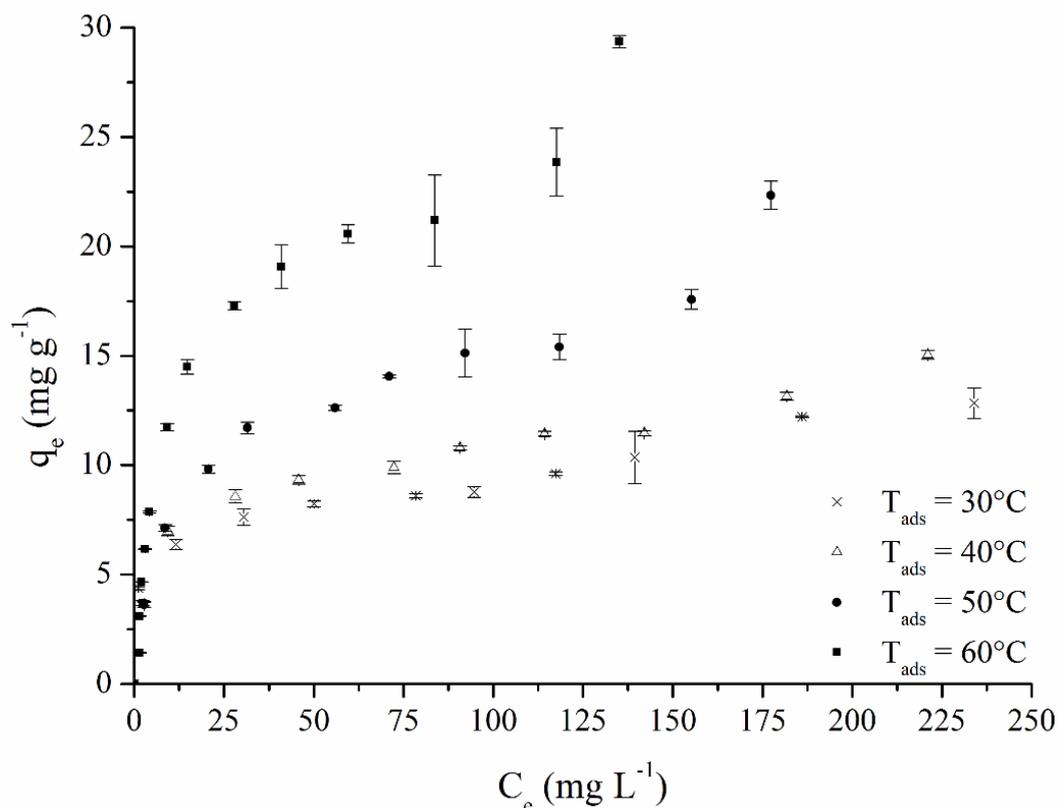
Etapa	Parâmetros	Temperatura (°C)			
		30	40	50	60
Região 1	$k_{d,1}$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	0,544	0,815	0,852	1,383
	$C_1$ (mg g <sup>-1</sup> )	0,248	0,138	0,348	0,138
	$r^2$	0,964	0,991	0,946	0,985
Região 2	$k_{d,2}$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	0,104	0,086	0,099	0,130
	$C_2$ (mg g <sup>-1</sup> )	4,049	4,604	5,359	5,761
	$r^2$	0,972	0,991	0,987	0,988
Equilíbrio	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	7,897	8,840	10,065	10,822

#### **4.3.4. Equilíbrio de adsorção**

Determinado o tempo de equilíbrio pelo estudo da cinética de adsorção realizaram-se os experimentos de equilíbrio de adsorção do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana. As condições experimentais foram as mesmas utilizadas no teste cinético, entretanto, variaram-se as concentrações de corante em solução (entre 25 e 300 mg L<sup>-1</sup>). As curvas de equilíbrio de adsorção foram obtidas avaliando-se a temperatura do ensaio de adsorção, visto que na cinética observou-se um acréscimo significativo da capacidade de adsorção do corante reativo Azul 5G com o aumento da temperatura. Além disso, avaliou-se o equilíbrio de adsorção para o bagaço seco em diferentes temperaturas de secagem (30 - 80 °C), as quais não apresentaram diferenças significativas nos testes preliminares, a fim de aprofundar o entendimento da influência da temperatura de secagem sobre o processo de adsorção.

##### **4.3.4.1. Influência da temperatura de adsorção**

Os experimentos de equilíbrio de adsorção do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana-de-açúcar nas temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C são apresentados na Figura 4.36. Nota-se que a capacidade de adsorção depende consideravelmente da temperatura. Este aumento indica novamente, à exemplo do experimento cinético, a característica endotérmica do processo.



**Figura 4.36.** Dados de equilíbrio de adsorção do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana-de-açúcar. Condições: 50 mL de solução de corante, pH inicial 2,0, 0,3 g de adsorvente (mistura granulométrica), seco a 30 °C, a 150 rpm por 72 h.

Além da influência da temperatura, observa-se que a concentração também influencia a capacidade de adsorção. É possível visualizar, para todas as temperaturas, um comportamento sigmoidal dos dados de equilíbrio. Inicialmente, em baixas concentrações de corante em solução, ocorre um aumento gradual da capacidade de adsorção em função de  $C_e$  até estabilizar numa região plana (aproximadamente em 100 mg L<sup>-1</sup>), característicos de sorção em monocamada. No entanto, com o aumento da concentração do corante em solução, acima de 100 mg L<sup>-1</sup>, houve um acréscimo na remoção do corante. Esta inflexão na curva é relacionada à adsorção em multicamada.

O formato apresentado pelas isotermas de adsorção do corante Azul 5G no bagaço é classificado como isoterma do tipo II, conforme a classificação da IUPAC (SING, 1982; RUTHVEN, 1984). As isotermas tipo II são caracterizadas pela formação de múltiplas camadas do adsorbato na superfície do sólido, sendo comumente encontrada em sistema de sólidos não porosos, ou com poros relativamente grandes (RUTHVEN, 1984). Na caracterização do bagaço de cana verificou-se uma estrutura

mesoporosa com baixa área superficial (Tabela 4.7 - item 4.2.3). Esta inflexão observada nas concentrações superiores à  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , relacionados com a adsorção em multicamada do corante, corroboram com o comportamento cinético apresentado pela adsorção do corante em  $200$  e  $300 \text{ mg L}^{-1}$  (Figura 4.33), na qual visualizou-se uma terceira região linear, aumentando a capacidade de adsorção do corante. É possível que esta adsorção em multicamada relacionada com a agregação do corante em solução, formando dímeros, micelas, ou agregados de maior tamanho, os quais podem ser formados em altos teores de corante em solução (COATES, 1969). Desta forma, caso as moléculas de corante estejam agregadas, é possível que ocorra a adsorção não de uma molécula individual apenas, mas sim, de duas ou mais moléculas agregadas entre si.

Observa-se, ainda, que a capacidade de adsorção é influenciada pela temperatura. Caso o processo seja endotérmico, a adsorção será favorecida em altas temperaturas, elevando, portanto, a capacidade de adsorção do corante. A elevação da temperatura pode afetar a mobilidade do corante, levando ao aumento na taxa de difusão das moléculas de adsorbato no seio da solução, devido à redução da viscosidade da solução. Além disso, mudanças na temperatura podem modificar a capacidade de equilíbrio do adsorvente (WANG & ZHU, 2007).

A inclinação das curvas de equilíbrio a partir da inflexão da multicamada varia com a temperatura. Nas temperaturas mais baixas ( $30$  e  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ) observa-se uma pequena inclinação, verificando-se que o processo de adsorção em multicamada é pouco expressivo. No entanto, aumentando-se a temperatura do sistema as curvas apresentam um aumento considerável nesta inclinação, indicando que a adsorção em multicamada é extremamente favorecida pela temperatura.

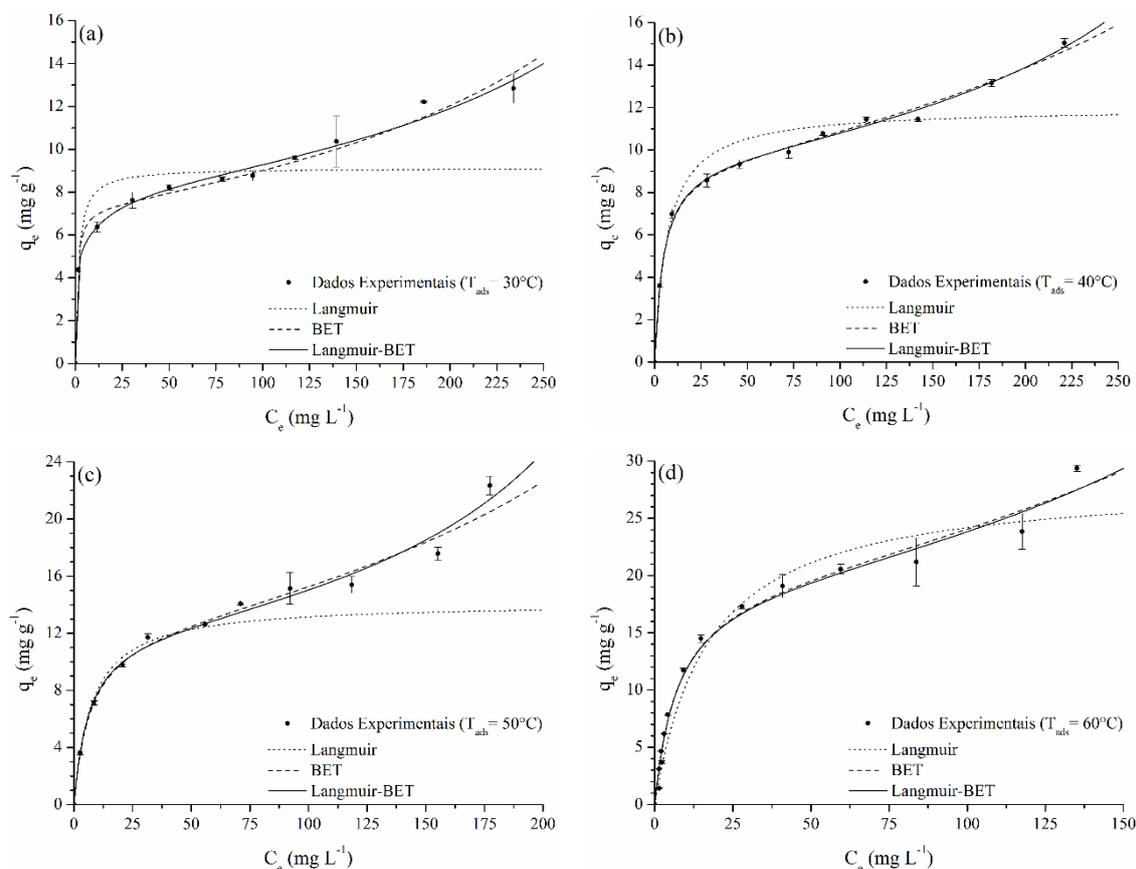
Com o objetivo de descrever o comportamento dos dados de equilíbrio de adsorção do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana foram empregadas as isotermas de Langmuir, BET e a combinação das isotermas de Langmuir e BET. Na Tabela 4.19 são apresentados os valores dos parâmetros estimados das isotermas aos dados experimentais de adsorção do corante reativo Azul 5G no bagaço de cana-de-açúcar para todas as temperaturas de adsorção avaliadas.

**Tabela 4.19.** Valores dos parâmetros estimados das isotermas de adsorção aos dados experimentais de adsorção do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana-de-açúcar para as temperaturas avaliadas.

Isoterma	Parâmetros	Temperatura (°C)			
		30	40	50	60
Langmuir	$q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	9,130	11,898	14,150	28,320
	$b_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,650	0,145	0,130	0,058
	$r^2$	0,725	0,904	0,892	0,9814
	$FO$	0,281	0,110	0,261	0,843
BET	$q_0$ (mg g <sup>-1</sup> )	7,264	9,385	12,283	19,290
	$B_S$ (L mg <sup>-1</sup> )	614,70	138,20	65,67	60,10
	$C_S$ (mg L <sup>-1</sup> )	502,60	600,78	428,82	418,97
	$r^2$	0,986	0,996	0,988	0,992
	$FO$	0,018	0,008	0,019	2,139
Langmuir-BET	$q_1$ (mg g <sup>-1</sup> )	3,615	3,950	4,768	5,470
	$b_1$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,062	0,218	0,158	0,141
	$q_2$ (mg g <sup>-1</sup> )	4,828	5,653	7,530	13,90
	$B_2$ (L mg <sup>-1</sup> )	2256,10	100,30	52,30	48,67
	$C_2$ (mg L <sup>-1</sup> )	458,87	450,87	318,01	341,70
	$r^2$	0,991	0,969	0,991	0,993
	$FO$	0,008	0,009	0,016	2,099

Observando-se os valores de  $r^2$  e  $FO$  apresentados pelos modelos verifica-se que as isotermas de BET e Langmuir-BET melhor se ajustaram aos dados experimentais de adsorção do corante Azul 5G. Observa-se que os parâmetros  $q_0$ ,  $q_1$  e  $q_2$  das isotermas de BET e de Langmuir-BET, respectivamente, aumentam com a temperatura, ou seja, a capacidade de adsorção é favorecida pela temperatura, como observado na Figura 4.36. Os ajustes das isotermas aos dados experimentais de adsorção do corante reativo Azul 5G no bagaço são apresentados na Figura 4.37.

Observa-se que a isoterma de Langmuir não é capaz de prever o aumento da capacidade de sorção em elevadas concentrações, visto que esta considera que o processo ocorra apenas em monocamada e que a adsorção de cada molécula ocorre em apenas um dos sítios ativos, os quais se equivalem energeticamente e não interagem entre si e com as moléculas adsorvidas. No entanto, observando-se o comportamento apresentado pelas isotermas de BET e Langmuir-BET, verifica-se que ambas se ajustaram aos dados experimentais até as concentrações mais elevadas, prevendo o formato sigmoidal característico de adsorção em multicamada, para todas as temperaturas avaliadas.



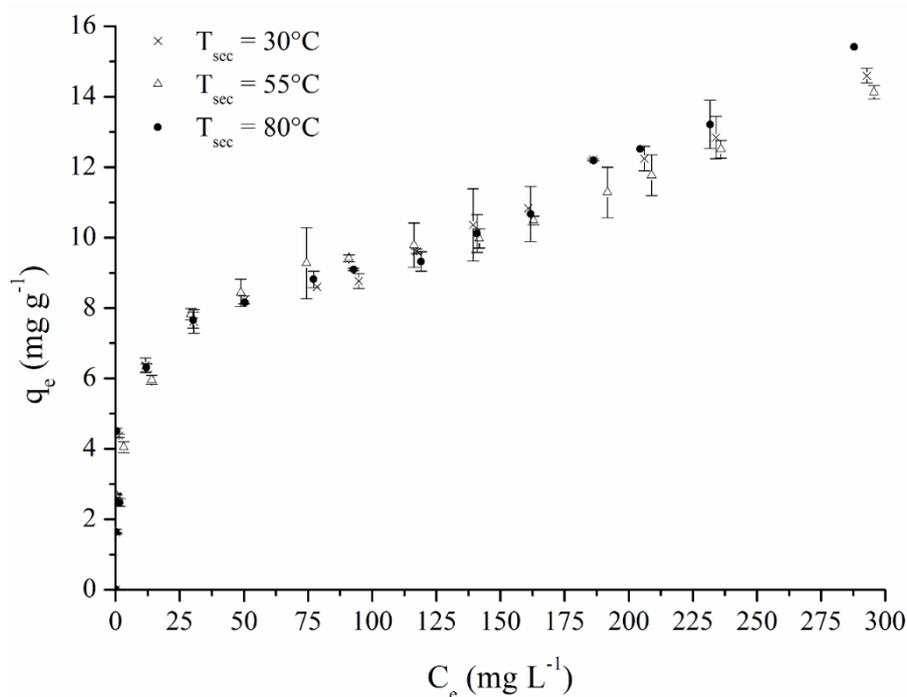
**Figura 4.37.** Ajuste das isotermas de adsorção aos dados de equilíbrio do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana-de-açúcar para as temperaturas de (a) 30 °C, (b) 40 °C, (c) 50 °C e (d) 60 °C.

Pelos resultados obtidos, verifica-se que o processo de adsorção ocorre em duas formas, em monocamada, na qual a molécula de adsorbato interage com os sítios ativos disponíveis na superfície do adsorvente, predominante em baixas concentrações. Além disso, a adsorção em multicamada, na qual a molécula de corante, em altas concentrações em solução passa a interagir com as camadas de corante já aderidas à superfície do material adsorvente.

#### 4.3.4.2. Influência da temperatura de secagem

Avaliando-se a influência da temperatura de secagem do bagaço de cana-de-açúcar sobre a adsorção do corante reativo Azul 5G elaborou-se ensaios de equilíbrio de

adsorção utilizando-se o bagaço submetido à secagem nas temperaturas de 30, 55 e 80 °C, os quais são apresentados na Figura 4.38, a temperatura de adsorção neste experimento foi de 30 °C.



**Figura 4.38.** Dados de equilíbrio de adsorção do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana-de-açúcar em função das temperaturas de secagem. Condições: 50 mL de solução de corante, 0,3 g de adsorvente (mistura granulométrica), a 150 rpm e 30 °C por 72 h.

Observa-se na Figura 4.38 que os perfis de equilíbrio de adsorção foram similares para as diferentes temperaturas de secagem do bagaço de cana, sendo que a capacidade de adsorção apresentou o mesmo comportamento sigmoide. Assim, foi observada uma região relacionada com a adsorção em monocamada, nas concentrações mais baixas, e comportamento característico de adsorção em multicamada, em altas concentrações. Os resultados indicam que a temperatura de secagem não exerce influência direta na capacidade de adsorção do biossorvente, na faixa avaliada. Assim, como já observado nos testes preliminares, em que apenas na temperatura de 105 °C ocorre uma diminuição da capacidade adsorptiva do bagaço de cana.

Desta maneira, pode-se afirmar que o processo de secagem do bagaço poderia ser realizado sob temperaturas mais amenas, em torno de 30 °C, devido ao fato de

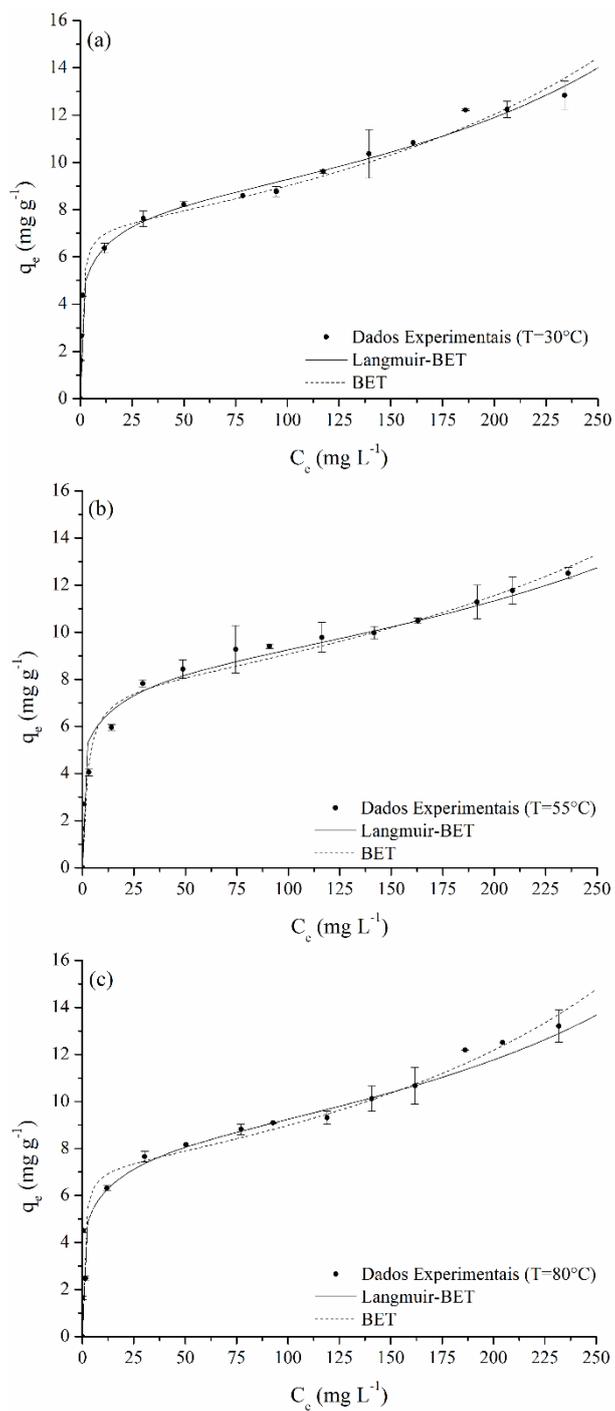
possuir uma cinética de secagem rápida, mesmo em baixas temperaturas e, ainda, justificado pelo menor consumo energético.

Para uma melhor compreensão da influência da temperatura de secagem sobre a adsorção do corante pelo bagaço de cana foram ajustadas as isotermas de adsorção aos dados experimentais de equilíbrio de adsorção para as temperaturas de 30, 55 e 80 °C. Os valores dos parâmetros de cada modelo são apresentados na Tabela 4.20, na qual verifica-se que as isotermas de BET e Langmuir-BET se ajustaram aos dados de equilíbrio de adsorção do corante reativo Azul 5G para todas as temperaturas de secagem empregadas no adsorvente.

**Tabela 4.20.** Valores estimados dos parâmetros das isotermas de adsorção do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana-de-açúcar para as temperaturas de secagem de 30, 55 e 80 °C.

Isoterma	Parâmetros	Temperatura de secagem (°C)		
		30	55	80
<b>BET</b>	$q_0$ (mg g <sup>-1</sup> )	7,264	7,665	7,181
	$B_S$ (L mg <sup>-1</sup> )	614,70	261,24	594,21
	$C_S$ (mg L <sup>-1</sup> )	502,60	585,84	485,81
	$r^2$	0,992	0,950	0,945
	$FO$	0,018	1,334	1,604
<b>Langmuir-BET</b>	$q_1$ (mg g <sup>-1</sup> )	3,615	3,693	3,734
	$b_1$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,062	0,048	0,046
	$q_2$ (mg g <sup>-1</sup> )	4,828	5,069	4,890
	$B_2$ (L mg <sup>-1</sup> )	2256,10	5398,40	1910,86
	$C_2$ (mg L <sup>-1</sup> )	458,87	547,59	478,44
	$r^2$	0,991	0,990	0,982
	$FO$	0,008	0,265	0,794

Na Figura 4.39 encontram-se os ajustes das isotermas de adsorção aos dados experimentais de equilíbrio para cada uma das temperaturas empregadas na secagem do bagaço de cana, na qual observam-se que as isotermas de BET e Langmuir-BET foram capazes de representar os dados de adsorção para todas temperaturas de secagem estudadas.



**Figura 4.39.** Ajuste das isotermas de adsorção aos dados de equilíbrio de adsorção do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana-de-açúcar para as temperaturas de secagem de (a)  $30^\circ\text{C}$ , (b)  $55^\circ\text{C}$  e (c)  $80^\circ\text{C}$ .

### 4.3.5. Parâmetros termodinâmicos

Como observado nos experimentos de cinética e de equilíbrio a temperatura exerce influência significativa sobre a adsorção do corante. O aumento da temperatura resultou no aumento nas capacidades de adsorção, ou seja, o processo de adsorção é favorecido em temperaturas mais elevadas, portanto, endotérmico.

Com o objetivo de avaliar a termodinâmica do processo de adsorção do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana-de-açúcar, e obter informações sobre as características do mecanismo do processo foram calculados os parâmetros termodinâmicos dos experimentos de adsorção do corante reativo Azul 5G no bagaço.

Como discutido no item 2.7.6, o cálculo dos parâmetros termodinâmicos devem considerar a constante de equilíbrio termodinâmico ( $K_a$ ). No entanto, considerando que as moléculas de corante são fracamente carregadas, ou seja, o coeficiente de atividade tende à unidade (LIU, 2009), é possível utilizar as constantes de equilíbrio ( $K_1$ ) e ( $K_2$ ) obtidas pela isoterma BET (WANG *et al.*, 1998), as quais representam a constante de equilíbrio relativa à monocamada e a adsorção em multicamada, respectivamente.

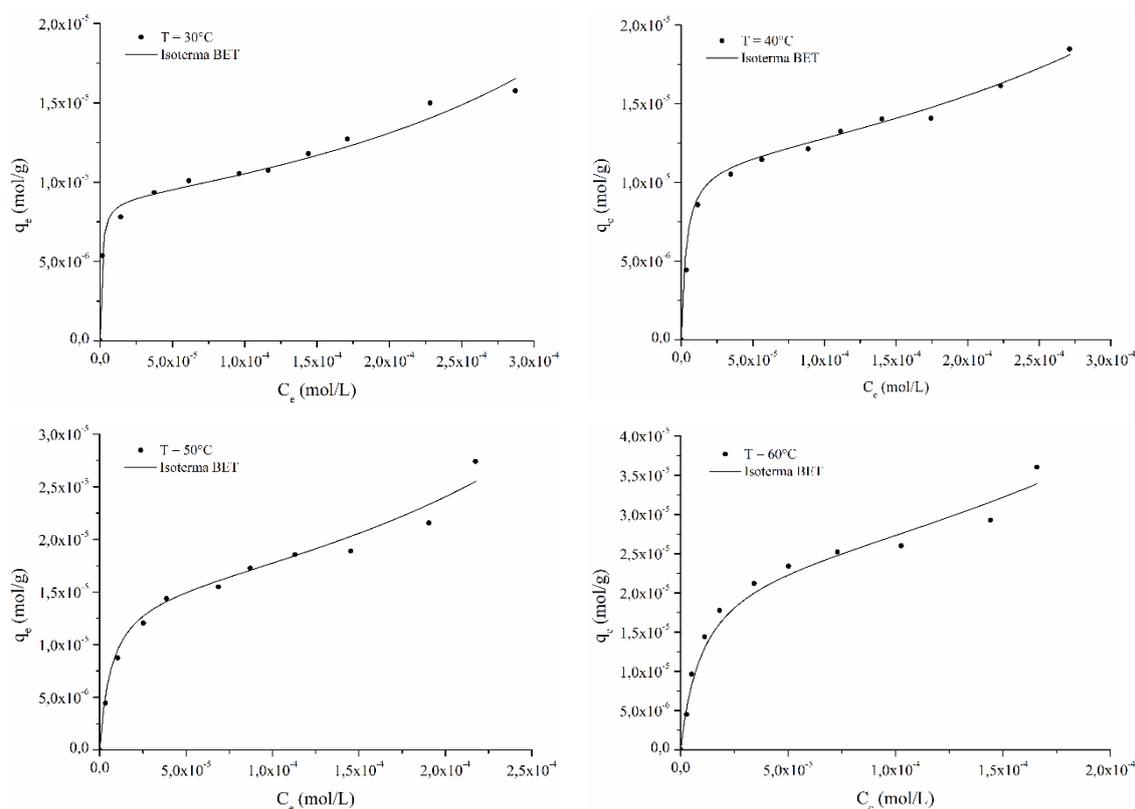
Como observado nos experimentos de equilíbrio de adsorção do corante reativo Azul 5G (Figura 4.36), as isotermas apresentaram comportamento característico de adsorção em multicamada. Desta forma, determinaram-se os parâmetros termodinâmicos dividindo-se o processo em duas etapas: adsorção em monocamada e adsorção em multicamada. Na Tabela 4.21 são apresentados os resultados dos ajustes da isoterma BET (Equação 2.88) aos dados experimentais de adsorção do corante Azul 5G no bagaço. No entanto, para o ajuste utilizaram-se os valores em termos molares, já que no cálculo da energia livre de Gibbs necessita-se das constantes de equilíbrio em ( $\text{mol L}^{-1}$ ).

**Tabela 4.21.** Valores dos parâmetros estimados das isotermas de adsorção aos dados experimentais de adsorção do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana.

Isoterma	Parâmetros	Temperatura (°C)			
		30	40	50	60
BET (Equação 2.87)	$q_m$ ( $\text{mol g}^{-1}$ )	$8,91 \cdot 10^{-6}$	$1,15 \cdot 10^{-5}$	$1,51 \cdot 10^{-5}$	$2,36 \cdot 10^{-5}$
	$K_1$ ( $\text{L mol}^{-1}$ )	986381,56	310442,03	151764,20	101507,48
	$K_2$ ( $\text{L mol}^{-1}$ )	1607,64	1342,00	1923,20	1941,76
	$q_m$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	7,264	9,389	12,307	19,245
	$K_1$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	1,2103	0,3809	0,1862	0,1245
	$K_2$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	0,0020	0,0016	0,0024	0,0024

$r^2$	0,986	0,996	0,988	0,992
-------	-------	-------	-------	-------

Pela Tabela 4.21 observa-se que a constante de equilíbrio  $K_1$  apresenta uma ordem de grandeza superior à constante  $K_2$ . Verifica-se, ainda, que as capacidades de adsorção relativas à monocamada ( $q_m$ ) aumentam com a temperatura. Na Figura 4.40 são apresentados o ajuste da isoterma BET aos dados de equilíbrio de adsorção do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana em valores molares.



**Figura 4.40.** Ajuste da isoterma BET aos dados de equilíbrio de adsorção do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana-de-açúcar (em valores molares) para as temperaturas de adsorção de (a) 30 °C, (b) 40 °C, (c) 50 °C e (d) 60 °C.

Utilizando-se as Equações (2.89) e (2.90), foram determinados os valores de  $\Delta G^\circ$  e pela equação de van't Hoff (Equação 2.44) calcularam-se  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$ , para a adsorção em monocamada e multicamada do corante Azul 5G no bagaço de cana. Os resultados dos parâmetros termodinâmicos são apresentados na Tabela 4.22.

**Tabela 4.22.** Parâmetros termodinâmicos da adsorção do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana.

Monocamada							
T (°C)	$K_1$ (L mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Espontaneidade	$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Processo	Natureza	$\Delta S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
30	986381,6	-34,786	Espontâneo				
40	310442,0	-32,924	Espontâneo				
50	151764,2	-32,052	Espontâneo	-63,650	Exotérmico	Química	-96,582
60	101507,5	-31,930	Espontâneo				
Multicamada							
T (°C)	$K_2$ (L mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Espontaneidade	$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Processo	Natureza	$\Delta S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
30	1607,64	-18,607	Espontâneo				
40	1342,00	-18,750	Espontâneo				
50	1923,20	-20,316	Espontâneo	7,669	Endotérmico	Física	85,901
60	1941,76	-20,971	Espontâneo				

Observando-se na Tabela 4.22 os valores da variação de energia de Gibbs variam com a temperatura. Observaram-se valores negativos tanto para a adsorção em monocamada quanto para a multicamada. Os valores de  $\Delta G^\circ$  negativos indicam que o processo é espontâneo e favorável. Observa-se que para o processo em monocamada seu valor absoluto diminui, indicando que o processo é desfavorecido com o aumento da temperatura. No entanto, observa-se que esta variação é pequena, ou seja, o processo é espontâneo dentro da faixa de temperatura avaliada.

Além disso, verifica-se que a intensidade da variação da energia de Gibbs para a primeira camada é superior às camadas subsequentes, indicando que a afinidade entre o corante e os sítios ativos no adsorvente é maior que a afinidade às moléculas nas camadas posteriores. Este fato pode ser também observado pelas inclinações ( $k_{d,1}$ ), relativas à primeira camada, no modelo cinético de Weber & Morris (Tabela 4.17), os quais apresentam valores mais elevados que as demais regiões. A elevada inclinação indica que o processo da primeira camada é muito mais rápido, confirmando a alta afinidade observada pela energia de Gibbs relativa à monocamada ( $\Delta G^\circ_1$ ). O comportamento da variação de energia de Gibbs para as multicamadas ( $\Delta G^\circ_2$ ) é oposto ao da monocamada. Observa-se um aumento com a temperatura, indicando que a adsorção em multicamadas é favorecida com a temperatura.

Nota-se ainda que os resultados de variação da entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) diferem para as duas etapas. O processo em monocamada possui valor característico de processo exotérmico, visto que seu valor é negativo. O processo em multicamada, ao contrário apresentou um valor positivo, indicando que o processo é endotérmico, ou seja, a adsorção em multicamadas é favorecida em altas temperaturas, confirmando os resultados observados na cinética e nas isotermas de adsorção.

Observando-se as isotermas de adsorção em função da temperatura (Figura 4.36), observa-se que nas temperaturas inferiores 30 e 40 °C, o processo adsorptivo apresenta um comportamento de adsorção em monocamada predominante. Entretanto, com o aumento da temperatura a adsorção em multicamada ocorre em maior intensidade.

Além dos valores negativos de  $\Delta H^\circ_1$  indicando que adsorção em monocamada é exotérmico, nota-se que seus valores são superiores à 40 kJ mol<sup>-1</sup> (-63,650 kJ mol<sup>-1</sup>), caracterizando um processo de quimissorção (WU, 2007; MITTAL *et al.*, 2009; ÇELEKLI *et al.*, 2012). Entretanto, a adsorção em multicamada apresentou um valor de variação de entalpia de 7,669 kJ mol<sup>-1</sup>, inferindo que o processo nesta etapa é de natureza física.

A natureza do processo adsorptivo também pode ser avaliada segundo os valores de energia de Gibbs. Valores de  $\Delta G^\circ$  entre -20 e 0 kJ mol<sup>-1</sup>, são característicos de fisissorção, e valores entre -80 e -400 kJ mol<sup>-1</sup> para quimissorção (WENG, 2002; ÇELEKLI *et al.*, 2012). Os valores de  $\Delta G^\circ$  obtidos para a monocamada variaram entre -34,4 a -31,9 kJ mol<sup>-1</sup>, enquanto que na região de multicamadas variaram de -18,4 até -20,9 kJ mol<sup>-1</sup>. Desta forma, percebe-se que a adsorção do corante Azul 5G na primeira camada é, parcialmente, de natureza química e física, ou seja, ambos ocorrem simultaneamente. Na região de multicamadas, no entanto, o processo apenas físico.

Finalmente, os valores negativos de variação de entropia apresentados pela adsorção em monocamada indicam que ocorre uma diminuição da aleatoriedade na interface sólido-fluido devido às interações existentes entre adsorvente e adsorbato. No entanto, para o processo em multicamada observou-se um valor positivo de  $\Delta S^\circ$  indicando que a entropia aumenta durante o processo de adsorção, de forma que o processo tende a uma maior desorganização levando à um aumento da aleatoriedade na interface sólido/solução devido às alterações no adsorvente e no adsorbato (ERRAIS *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2013).

De uma maneira geral, os valores dos parâmetros termodinâmicos inferem que o processo adsorptivo ocorre, inicialmente, em monocamada, na qual o corante interage diretamente com os sítios ativos na superfície do adsorvente. Este processo é exotérmico, favorável e espontâneo e, ainda, o mesmo possui energias características de adsorção química, ou seja, na primeira camada ocorrem ligações químicas entre o adsorbato e o adsorvente. Na caracterização do bagaço de cana-de-açúcar pela espectroscopia no infravermelho dois grupos funcionais foram identificados, os quais poderiam interagir com o adsorbato, as hidroxilas e as carboxilas. Estes grupamentos, portanto, podem ser os sítios ativos no qual o corante se liga quimicamente, conforme indicam os parâmetros termodinâmicos.

Após a formação da monocamada, é possível que ocorra a adsorção do corante em multicamadas sucessivas. Esta etapa é também favorável e espontânea, no entanto, favorecida pelo aumento da temperatura (endotérmica). As energias envolvidas nas interações entre as moléculas do adsorbato e a camada anterior são características de adsorção física.

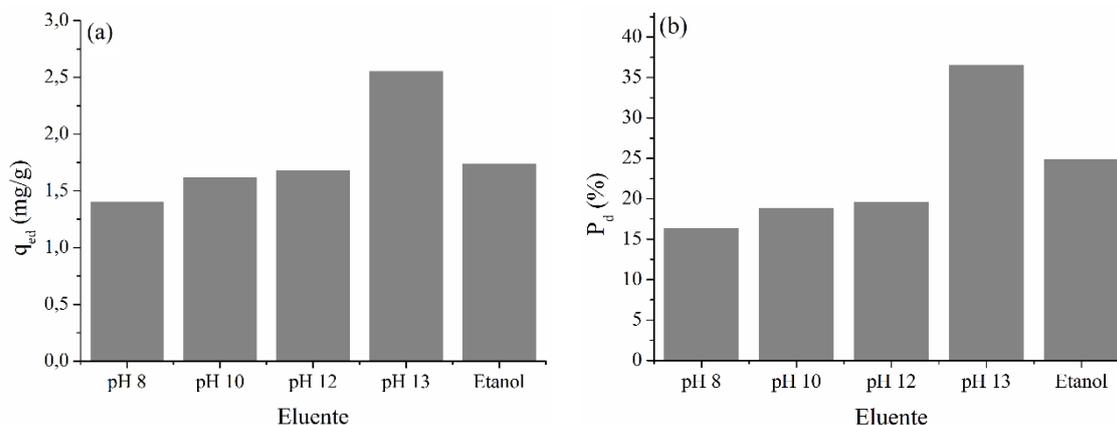
Comparativamente, ZHANG *et al.* (2011b), estudando a adsorção do corante Vermelho Congo em bagaço de cana-de-açúcar, concluiu que o processo adsorptivo era espontâneo e exotérmico, possuía natureza física. Além disso, MARTINS *et al.* (2013) verificaram que o processo de adsorção do corante reativo Azul 5G em carvão ativado era exotérmico, no entanto, o processo não ocorreu em multicamada para o carvão ativado.

Desta forma, pelos resultados obtidos podemos sugerir que a adsorção do corante reativo Azul 5G no bagaço de cana-de-açúcar pode ocorrer quimicamente ou fisicamente dependendo da condição de concentração e temperatura empregada. Observa-se que apesar de o bagaço de cana apresentar uma baixa área específica e uma estrutura pouco porosa, este material adsorvente pode atingir elevados teores de remoção do corante reativo Azul 5G devido à adsorção em multicamada.

#### **4.3.6. Dessorção em sistema batelada**

Com o objetivo de avaliar a possibilidade de reutilização do bagaço de cana em ciclos de adsorção-dessorção e, ainda, para complementar o entendimento do mecanismo de adsorção do corante reativo Azul 5G no mesmo. Inicialmente, foram realizados experimentos de dessorção testando-se a solução eluente mais adequada.

Utilizou-se NaOH em valores de pH desfavoráveis ao processo sortivo (8, 10, 12 e 13) e, também, o etanol (50% v/v). Na Figura 4.41 são apresentados a quantidade do corante Azul 5G desorvida ( $q_{ed}$ ) e a sua respectiva porcentagem de desorção ( $P_d$ ) em função do eluente utilizado.



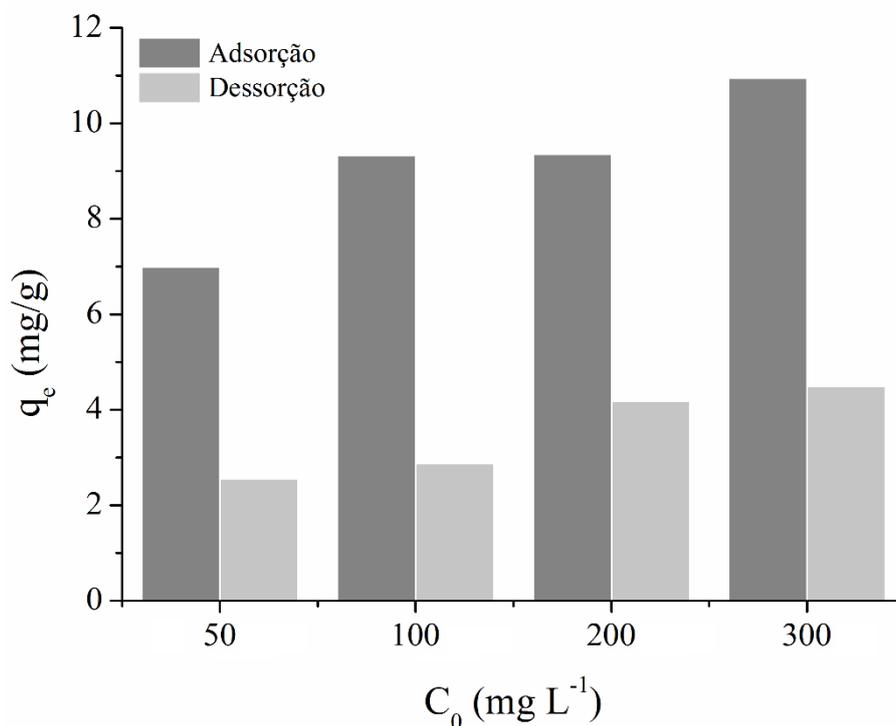
**Figura 4.41.** Avaliação do eluente na desorção do corante reativo Azul 5G no bagaço de cana. Condições: 50 mL de solução de eluente, a 30 °C e 150 rpm por 48 h.

Pela Figura 4.41 é possível visualizar que todos os eluentes foram capazes de realizar a desorção do corante retido no bagaço de cana. Para o NaOH observa-se que quanto maior o valor de pH maior é a desorção do corante. No pH 13 atingiu-se um valor 2,56 mg de corante desorvido por g de bagaço, correspondendo a 36,6% de desorção. O etanol também foi capaz de desorver o corante Azul 5G, no entanto, apresentou valores inferiores. Sua porcentagem de desorção foi de 24,9%, superando os teores de desorção alcançados pelo hidróxido de sódio em nos valores de pH inferiores.

O fato de corante não ser totalmente removido é um indício de que o mesmo foi adsorvido por um mecanismo de quimissorção, já que mesmo em condições totalmente desfavoráveis para o processo no sentido de adsorção (pH 13), parte deste não retorna para a fase líquida.

Para avaliar se o processo desorção ocorre apenas para o corante adsorvido fisicamente, foram realizados experimentos variando-se a concentração inicial do corante no processo de adsorção, já que pelas isothermas de equilíbrio de adsorção do corante verificou-se que em concentrações superiores a 100 mg L<sup>-1</sup> ocorre adsorção em multicamada, portanto, um processo de fisissorção. Na Figura 4.42 observou-se as capacidades de adsorção e desorção para as concentrações iniciais de corante de 50,

100, 200 e 300 mg L<sup>-1</sup>, em que utilizou-se NaOH no pH 13 como solução eluente nestes experimentos de dessorção.



**Figura 4.42.** Capacidade de adsorção e dessorção do corante reativo Azul 5G no bagaço de cana para as concentrações iniciais de corante de 50, 100, 200 e 300 mg L<sup>-1</sup>. Condições: 50 mL de solução de eluente, a 30 °C e 150 rpm por 48 h.

Pela Figura 4.42 nota-se que a capacidade de adsorção aumenta com o aumento da concentração inicial de corante, como já observado nas isotermas de adsorção, sendo que a capacidade adsorptiva variou de 6,9 para 10,9 mg g<sup>-1</sup>, para as concentrações iniciais de 50 e 300 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Além disso, nota-se que a quantidade de corante dessorvida também aumentou nas concentrações mais elevadas. Em 50 mg L<sup>-1</sup> foi obtido um teor de 2,56 mg g<sup>-1</sup>, aumentando para 4,48 mg g<sup>-1</sup> na concentração de 300 mg L<sup>-1</sup>.

As concentrações iniciais de corante em solução mais elevadas no processo adsorptivo levam a uma maior quantidade de corante adsorvido. Isto ocorre pois, para altas concentrações, ocorre a adsorção em multicamada do corante, como observado anteriormente nos experimentos de equilíbrio de adsorção.

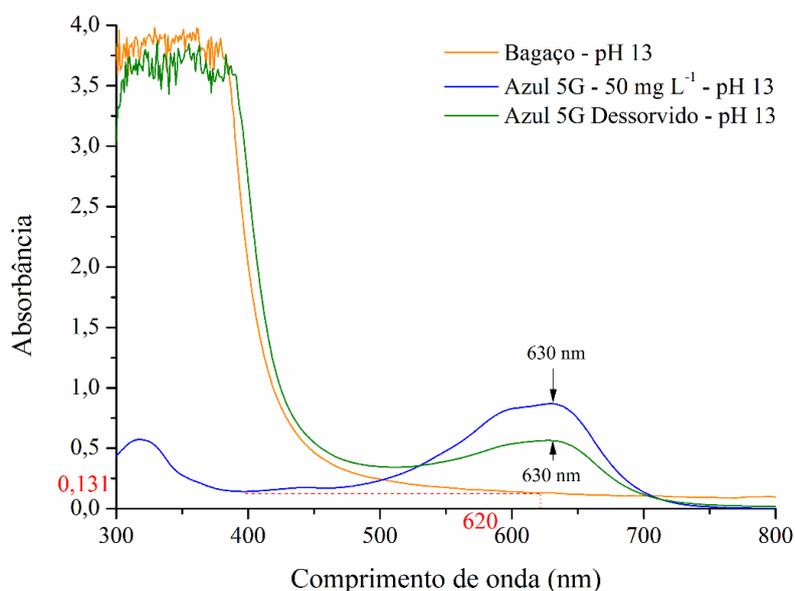
A quantidade dessorvida aumenta nos ensaios contendo maiores concentrações iniciais de corante, devido ao corante estar adsorvido fisicamente em maior quantidade que nas baixas concentrações. Estando o corante adsorvido apenas fisicamente no

bagaço, este fica suscetível à dessorção, caso o meio não seja mais favorável à adsorção (utilização da solução eluente no pH básico). No entanto, observa-se que o corante não pode ser removido em sua totalidade, indicando que uma porcentagem do corante está ligado quimicamente ao adsorvente e sua dessorção não ocorre tão facilmente.

Este fato confirma a hipótese de que o processo adsorptivo do corante reativo Azul 5G no bagaço de cana-de-açúcar é parcialmente químico e físico. Em baixas concentrações o corante adsorve quimicamente nos sítios ativos disponíveis na superfície do adsorvente. Em concentrações mais elevadas, após a saturação dos sítios disponíveis, inicia-se o processo de adsorção em multicamada.

Durante os testes de dessorção, assim como nos experimentos realizados a 60 °C, verificou-se uma modificação evidente na coloração da solução após o processo de dessorção, da característica cor azul do corante para um tom esverdeado. Desta forma, realizaram-se ensaios para verificar a influência do pH sobre os espectros de absorção de luz de cada uma das soluções, visto que a solução eluente de NaOH (0,1 mol L<sup>-1</sup>) possuía pH 13.

Elaborou-se, portanto, um ensaio contendo apenas o bagaço de cana no pH 13 e uma solução de corante Azul 5G na concentração 50 mg L<sup>-1</sup>, também no pH 13, submetidos às mesmas condições do processo de adsorção. O ensaio com bagaço no pH 13 apresentou coloração amarelada, indicando que neste pH ocorre a liberação de substâncias do bagaço para a fase líquida. A solução contendo o corante Azul 5G no pH 13 não apresentou nenhuma modificação aparente em sua coloração. Na Figura 4.43 encontram-se os espectros de absorção molecular destes ensaios juntamente com o de uma amostra do corante dessorvido.



**Figura 4.43.** Espectro de absorção molecular das soluções: bagaço de cana no pH 13, corante reativo Azul 5G (pH 13) e do corante desorvido no pH 13.

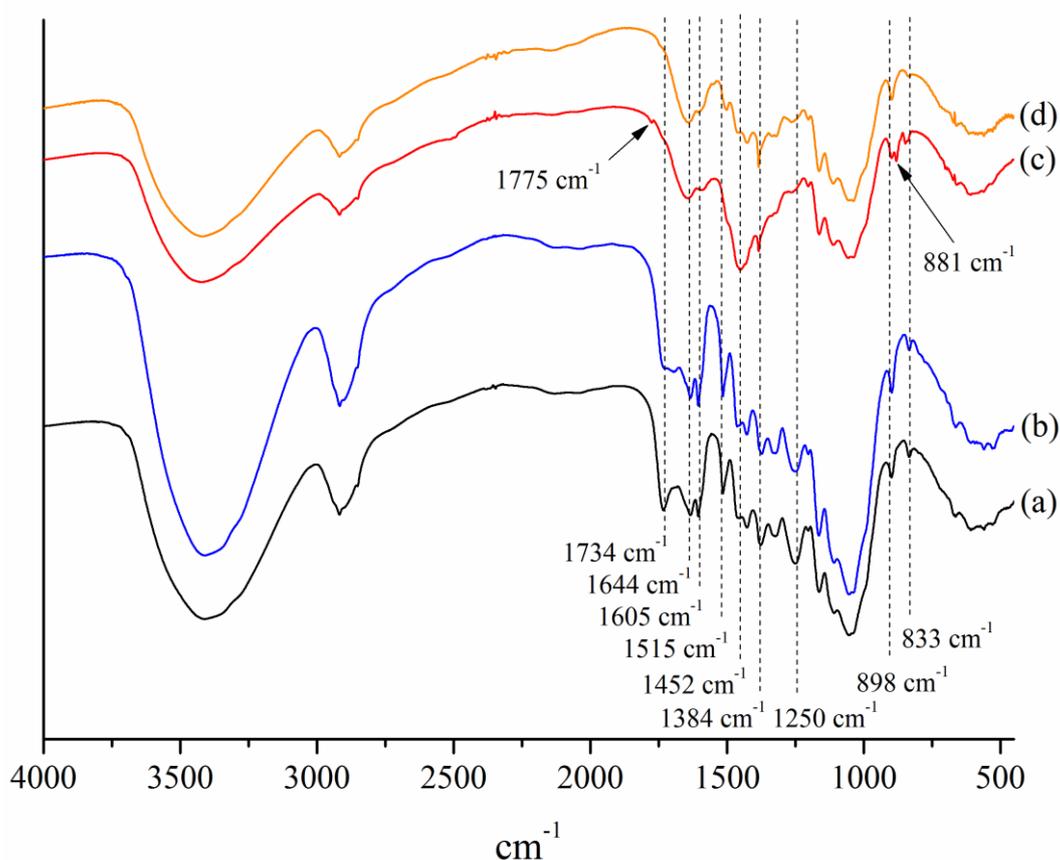
Pela Figura 4.43 observa-se que o bagaço de cana realmente libera substâncias para a solução quando submetido ao pH 13, modificando-se o espectro de absorção UV-Vis, sendo que durante o processo de desorção a mudança de tonalidade deve-se à esta liberação. No entanto, observa-se uma baixa absorção em comprimentos de onda acima de 500 nm, aumentando consideravelmente no sentido de comprimentos de onda no UV. Observa-se que, no comprimento de onda de 620 nm, a absorbância relacionada com a extração do bagaço no pH 13 equivale a 0,131. Nos ensaios de desorção, portanto, desconsiderou-se esta concentração aparente relacionada com a soma dos espectros, sendo descontados da absorbância total apresentada pela solução desorvida.

Observando-se o espectro de absorção molecular do corante Azul 5G é possível visualizar que houve um pequeno deslocamento da banda de absorção, atingindo seu valor máximo em 630 nm no pH 13. Portanto, verifica-se que, além da temperatura e da concentração, o pH também influencia no espectro de absorção molecular, indicando a possibilidade de modificação no grau de agregação do corante, como anteriormente visualizado nas Figuras 4.31 e 4.32.

Comparando-se, ainda, os espectros da solução contendo apenas o corante e a solução do corante desorvido verifica-se que seus espectros são similares nas proximidades do pico de máxima absorção de luz visível, isto ocorre justamente devido à pouca influência exercida pelas substâncias liberadas pelo bagaço de cana nesta região. Entretanto, em comprimentos de onda inferiores a 500 nm o espectro do corante

dessorvido modifica-se consideravelmente, sendo fortemente influenciado pela solução liberada pelo bagaço.

Com o objetivo de verificar a extração de substâncias do bagaço de cana submetido ao pH 13, durante o processo de dessorção com NaOH, realizou-se a espectroscopia no infravermelho. Na Figura 4.44 são apresentados os espectros FT-IR do bagaço de cana tratado com NaOH ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) e do bagaço dessorvido com NaOH ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), juntamente com os espectros do bagaço antes e após adsorção, já apresentados na Figura 4.16, para fins comparativos.



**Figura 4.44.** Espectros de FT-IR do bagaço de cana (a) Antes da adsorção, (b) Após Adsorção, (c) Após dessorção com NaOH (pH 13) e (d) Após Tratamento com NaOH (pH 13).

No espectro do bagaço de cana tratado com NaOH, apresentado na Figura 4.44 (d), em comparação ao bagaço sem tratamento (a), verifica-se o desaparecimento da banda em  $1734 \text{ cm}^{-1}$  relacionada com a carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ ) livre e da banda em  $1250 \text{ cm}^{-1}$  característica de ligações éster (BODÎRLĂU & TEACĂ, 2009).

Este comportamento foi observado por SUN *et al.* (2004), que trabalhando com a extração de hemiceluloses do bagaço de cana-de-açúcar, verificaram a quebra de ligações éster da estrutura de hemiceluloses tratadas com NaOH. O rompimento das ligações éster entre a lignina e o complexo celulósico ocorre na hidrólise dos materiais lignocelulósicos, sendo que o hidróxido de sódio é um dos agentes químicos mais empregados neste processo (SUN & CHENG, 2002).

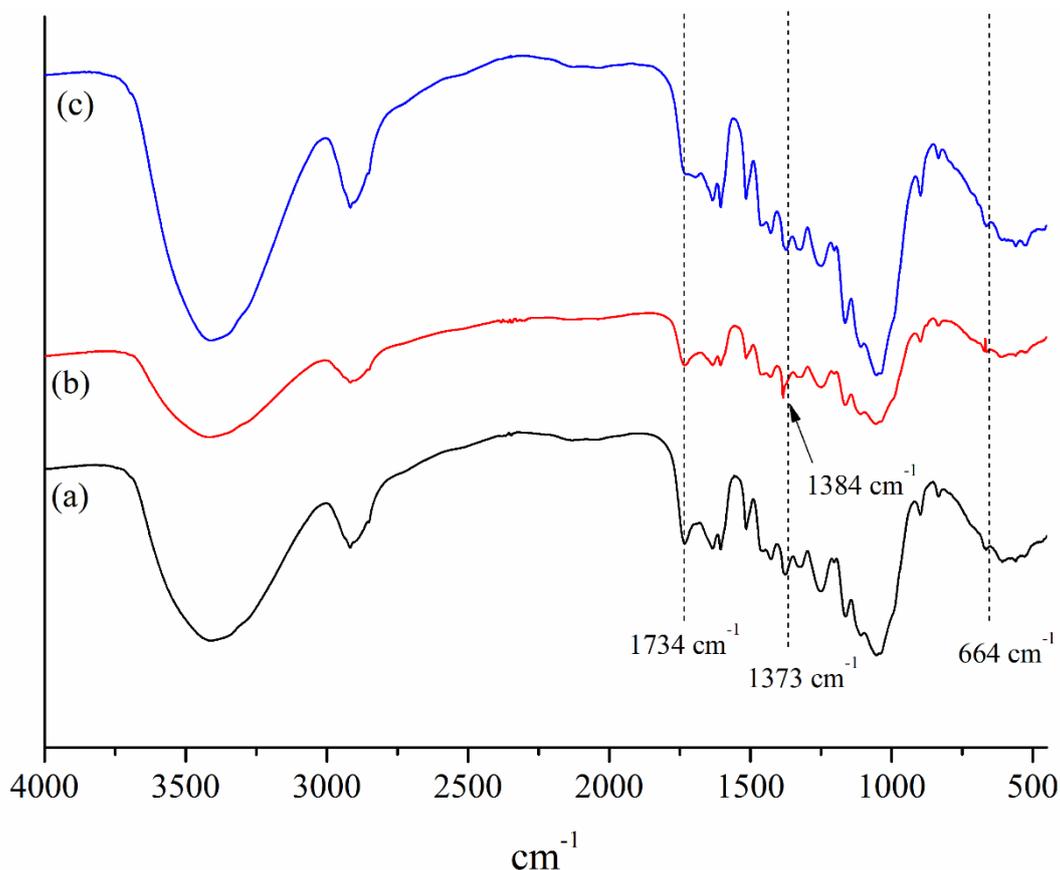
Além disso, verifica-se o desaparecimento das bandas  $1605\text{ cm}^{-1}$  e  $1515\text{ cm}^{-1}$ , que indicam a presença de anéis aromáticos dos álcoois hidroxicinâmicos (p-cumarílico, coniferílico e sinapílico), que constituem a lignina (BODÎRLĂU & TEACĂ, 2009; MARABEZI, 2009; MIRANDA, 2009; ODISI, 2013). A modificação da banda em  $833\text{ cm}^{-1}$  do estiramento C-H fora do plano da siringila, guaiacila e hidroxifenila também relacionadas com a lignina (MARABEZI, 2009; MIRANDA, 2009). Nota-se, ainda, que o estiramento C-H em  $1384\text{ cm}^{-1}$  relacionado com a estrutura da celulose (MOVASAGHI *et al.*, 2008) fica mais evidente no espectro do bagaço tratado com NaOH.

De uma maneira geral, as modificações observadas na estrutura do bagaço de cana no pH 13 estão relacionadas com a remoção da lignina do complexo lignocelulósico. Portanto, a modificação da coloração da solução em que o bagaço foi submetido ao pH 13 deve-se à liberação da lignina da estrutura lignocelulósica do bagaço para a fase líquida, modificando, portanto, a coloração da solução do corante dessorvido. É possível vincular estes resultados com os obtidos na espectroscopia de absorção molecular (Figura 4.43). Nos espectros UV-vis observou-se uma absorção elevada na região do ultravioleta, confirma-se a presença das estruturas características da lignina em grande quantidade, ou seja, os álcoois hidroxicinâmicos (p-cumarílico, coniferílico e sinapílico). Tais estruturas possuem anéis aromáticos e ligações insaturadas em sua estrutura molecular, absorvendo na região UV.

Poucas alterações visíveis ocorrem no bagaço após a dessorção com NaOH (Figura 4.44c) em comparação ao tratado com NaOH. Observa-se em  $1775\text{ cm}^{-1}$  uma pequena banda, que pode estar relacionada com a fração de corante não dessorvida do bagaço pelo eluente. É possível que esta banda corresponda à reação ocorrida entre os grupamentos reativos do corante com a carbonila (visualizada no espectro do bagaço antes da adsorção em  $1734\text{ cm}^{-1}$ ). Outra modificação observada foi o surgimento de uma banda em  $881\text{ cm}^{-1}$ , a qual pode estar relacionada com a presença do corante não dessorvido, visto que no espectro do corante visualizou-se uma banda muito próxima à

esta região em  $894\text{ cm}^{-1}$  relacionada com a ligação S-H, também presente nos grupamentos reativos do corante Azul 5G.

Realizou-se, além disso, a espectroscopia no infravermelho para os experimentos de dessorção com Etanol (50% v/v), a qual é apresentada na Figura 4.45.



**Figura 4.45.** Espectros de FT-IR do bagaço de cana (a) Antes da adsorção, (b) Após dessorção com Etanol (50% v/v) e (c) Após Adsorção.

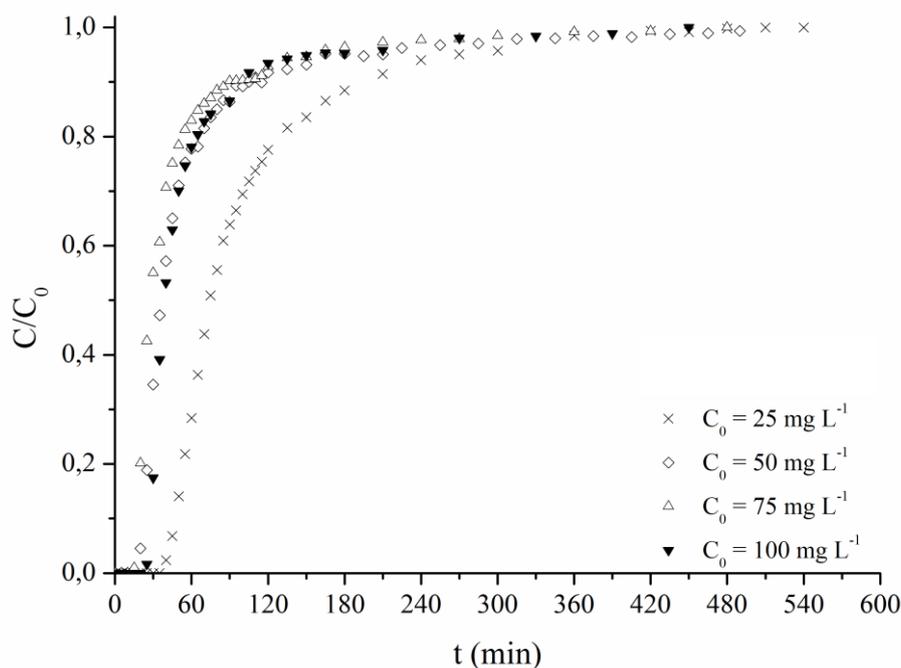
Para o espectro no infravermelho do bagaço dessorvido com etanol, na Figura 4.45 (b), verificou-se o retorno da banda em  $1734\text{ cm}^{-1}$  relacionado com a carbonila, a qual tinha perdido intensidade quando o corante estava adsorvido na superfície do bagaço de cana. Este retorno da banda referente à carbonila para a posição de número de onda em  $1734\text{ cm}^{-1}$  pode ter ocorrido pelo desaparecimento das pontes de hidrogênio entre este grupamento e o corante após a dessorção.

Observa-se que a banda apresentada em  $1384\text{ cm}^{-1}$  é muito similar à banda obtida pelo bagaço de cana seco na temperatura de  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Figura 4.24). Este comportamento pode estar relacionado com a afinidade que o álcool possui com a água, devido à sua polaridade. Portanto, mesmo sendo submetido a uma temperatura de

secagem mais amena, a amostra dessorvida pode ter sofrido uma desidratação mais acentuada pelo etanol, à exemplo de um processo de extração.

#### 4.4. Adsorção em leito fixo

Complementando a avaliação do emprego do bagaço de cana-de-açúcar na adsorção do corante reativo Azul 5G foram realizados experimentos em leito fixo, verificando a possibilidade de operação em sistema contínuo. Para isto, avaliou-se a influência da concentração da solução de alimentação, conforme as condições experimentais apresentadas na seção 3.6. A Figura 4.46 apresenta as curvas de ruptura da adsorção do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana para cada uma das condições experimentais avaliadas.



**Figura 4.46.** Curvas de ruptura da adsorção do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana em coluna de leito fixo para as concentrações de alimentação de 25, 50, 75 e 100 mg L<sup>-1</sup>. Condições:  $Q = 2 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $pH_{\text{alimentação}} = 2$ ,  $H_T = 15 \text{ cm}$ .

Pela Figura 4.46 observa-se que estas apresentaram um formato sigmoidal estabilizando-se ao atingir a concentração de alimentação, na completa saturação do adsorvente. Observa-se uma inclinação elevada nos perfis das curvas de ruptura,

principalmente, para as concentrações de alimentação mais elevadas. Segundo McCABE *et al.* (2001), quanto maior inclinação da curva de ruptura mais próximo da idealidade estará o sistema, pois desta forma a *ZTM* será menor e a maior parte do processo de adsorção ocorrerá antes de se atingir o ponto de ruptura.

Durante os experimentos em leito fixo monitorou-se o pH na solução tratada na saída da coluna. Em todas as concentrações avaliadas não houve alteração do pH durante o processo de adsorção, o valor do pH na saída permaneceu constante no mesmo valor da solução de alimentação.

Os tempos de ruptura ( $t_b$ ) apresentados pelas colunas foram inferiores a 20 min, exceto para a concentração de 25 mg L<sup>-1</sup>, a qual foi 35 min (Tabela 4.23). Considerou-se como tempo de ruptura o tempo em que a concentração na saída deixou de ser nula, considerando que a legislação (CONAMA, 2005), determina que os efluentes não podem alterar a coloração e as características do meio.

Os valores de tempo de ruptura, no entanto, dependem da massa de adsorvente utilizado, sendo que empacotando-se maiores quantidades de bagaço seria possível aumentar seu valor, avaliando-se a razão entre comprimento e diâmetro da coluna. Os resultados de capacidade de adsorção de cada ensaio, tempos útil e total, bem como as alturas utilizável e não utilizável (*ZTM*) são apresentados na Tabela 4.23.

**Tabela 4.23.** Parâmetros obtidos pelas curvas de ruptura da adsorção do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana.

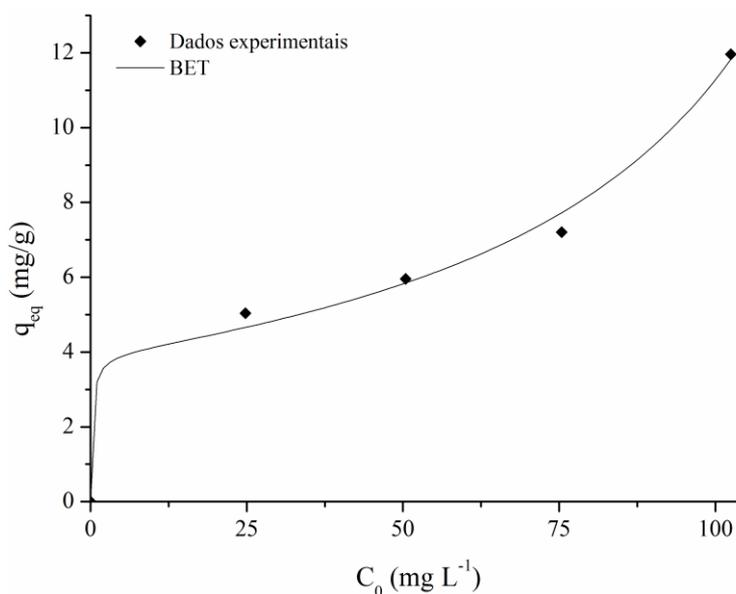
$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	$t_u$ (min)	$t_t$ (min)	$H_U$ (cm)	$H_{UNB}$ (cm)	$q_{eq}$ (mg g <sup>-1</sup> )
25	35	102	5,2	9,8	5,038
50	15	59	3,8	11,2	5,953
75	15	48	4,7	10,3	7,206
100	20	58	5,1	9,9	11,963

Na Tabela 4.23 é possível verificar que as capacidades de adsorção ( $q_{eq}$ ) aumentam com a concentração de alimentação, sendo que a maior ocorreu para a concentração de 100 mg L<sup>-1</sup>, atingindo um valor de 11,963 mg de corante por grama de bagaço. Em comparação, Lambrecht *et al.* (2009) estudando a adsorção do corante reativo Azul 5G em leito fixo obtiveram uma capacidade de remoção de 0,88 mg g<sup>-1</sup> utilizando carvão ativado e 1,23 mg g<sup>-1</sup> utilizando resíduo de xisto pirolisado como adsorvente.

Observa-se ainda que para a mesma concentração inicial de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  em processo batelada, na temperatura de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , o bagaço de cana apresentou uma capacidade de adsorção de aproximadamente  $8 \text{ mg g}^{-1}$ . Desta forma, verifica-se que o processo de adsorção em leito fixo possui um maior potencial na aplicação do bagaço de cana na remoção do corante reativo Azul 5G, viabilizando a operação em sistema contínuo.

Durante o processo de adsorção em leito fixo mediu-se a porcentagem de perda de massa do leito, sendo que, em nenhum dos ensaios observou-se uma perda de massa significativa. Portanto, não houve lixiviação do adsorvente e degradação devido ao pH ácido. Este resultado é compatível com o espectro no infravermelho para o adsorvente tratado com solução ácida no pH 2 (Figura 4.16), no qual não houve modificação estrutural do bagaço de cana. Desta forma, o bagaço de cana é um adsorvente com elevada estabilidade química, sendo possível empregá-lo como adsorvente no tratamento do corante reativo Azul 5G em sistema fechado e batelada e, também, em coluna de leito fixo.

A partir das curvas de ruptura obtidas sob diferentes concentrações de alimentação obtiveram-se os dados de equilíbrio, aos quais ajustou-se a isoterma de BET, conforme a Figura 4.47.

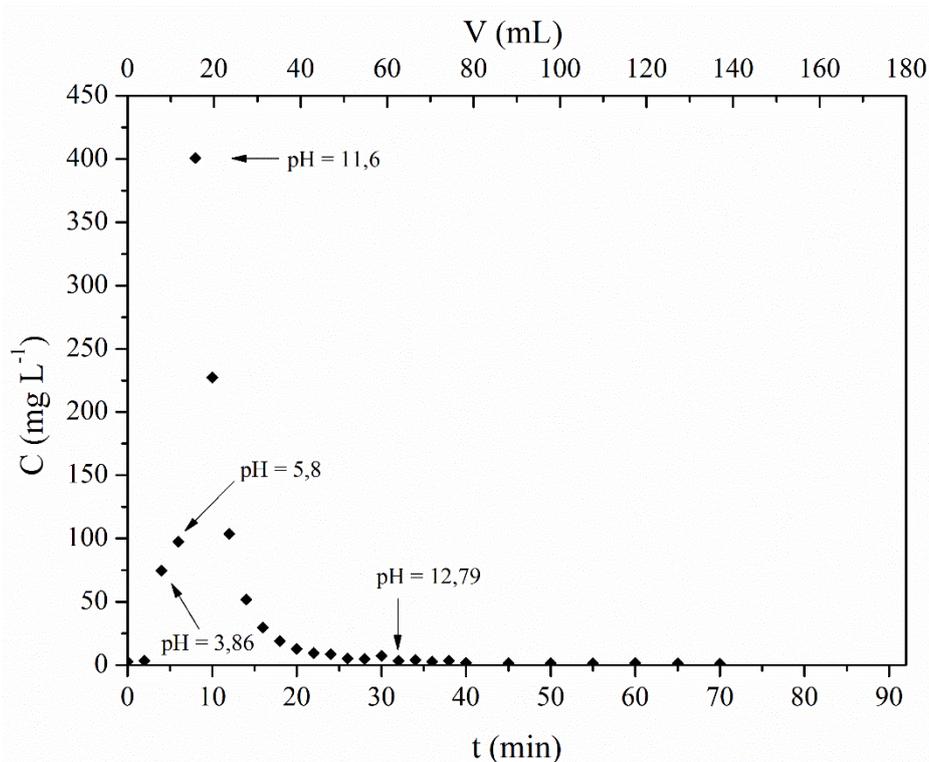


**Figura 4.47.** Equilíbrio de adsorção do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana em leito fixo.

Pela Figura 4.47 é possível visualizar que os dados de equilíbrio em leito fixo apresentaram um comportamento similar ao processo em batelada. Observa-se uma isoterma do tipo II, característica de adsorção em multicamada. A isoterma de BET ajustada aos dados experimentais apresentou valores de  $r^2$  de 0,992 e  $\chi^2$  de 0,1479, e os parâmetros ajustáveis estimados foram:  $q_0 = 3,940 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $B_S = 614,7 \text{ L mg}^{-1}$  e  $C_S = 153,619 \text{ mg L}^{-1}$ .

#### 4.4.1. Dessorção em leito fixo

Além avaliação da possibilidade de operação em sistema contínuo, realizou-se um experimento de dessorção do corante reativo Azul 5G em leito fixo com o intuito de verificar a viabilidade da reutilização do bagaço de cana em processos de adsorção sucessivos. Para isto, utilizou-se a coluna de concentração de alimentação de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , a qual após atingir o equilíbrio de adsorção substituiu-se a solução de corante por uma solução eluente de NaOH ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ). Na Figura 4.48 temos a curva de dessorção do corante reativo Azul 5G do bagaço de cana de açúcar saturado em coluna de leito fixo.

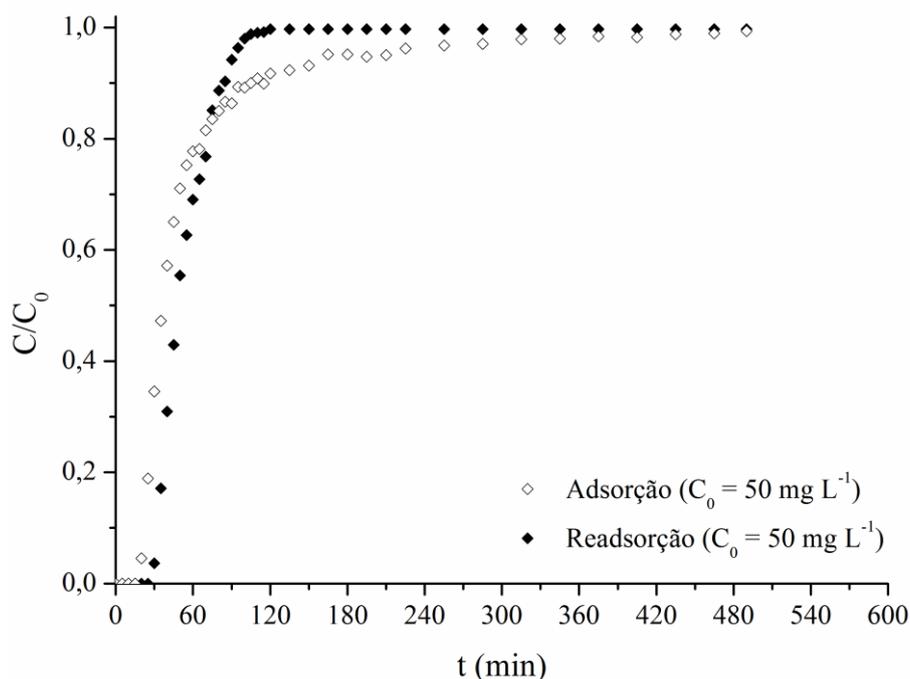


**Figura 4.48.** Dessorção do corante reativo Azul 5G do bagaço de cana em leito fixo.

Pela Figura 4.48 é possível notar que a solução eluente de hidróxido de sódio ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) foi capaz de realizar a dessorção do corante Azul 5G do bagaço de cana. Observa-se que o processo de dessorção é rápido, em aproximadamente 20 min a dessorção do corante é cessada. A dessorção inicia-se em torno de 5 min, quando o valor do pH na saída da coluna aumentou, de forma que quando atingiu-se a maior concentração de corante em solução ( $400,79 \text{ mg L}^{-1}$ ) o valor do pH era 11,6. Posteriormente, a concentração do corante dessorvido diminuiu até estabilizar com aproximadamente 20 min de operação.

A partir dos resultados experimentais determinou-se a quantidade de corante dessorvido ( $q_{ed}$ ) calculando-se a integral de área abaixo dos dados experimentais. O valor encontrado, desta forma, foi  $4,499 \text{ mg}$  de corante dessorvido por grama de adsorvente. Considerando-se que nesta condição experimental ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) o bagaço havia apresentado uma capacidade de adsorção de  $5,953 \text{ mg g}^{-1}$ , a porcentagem de corante dessorvido foi de  $75,57\%$ . Este valor é superior aos teores de dessorção obtidos em batelada, que ficaram em torno de  $35\%$ , tornando o processo em leito fixo viável em termos da possibilidade de reutilização do bagaço de cana em processos cíclicos de adsorção-dessorção e, também, na diminuição de volume do efluente contendo o corante reativo Azul 5G.

Finalmente, para verificar a possibilidade de reuso do bagaço de cana, realizou-se um novo processo de adsorção na coluna dessorvida. Neste ensaio foram empregadas as mesmas condições experimentais utilizando novamente a concentração de alimentação de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ . Na Figura 4.49 tem-se a curva de ruptura da adsorção do corante Azul 5G no bagaço dessorvido.



**Figura 4.49.** Curva de ruptura da adsorção do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana dessorvido em coluna de leito fixo. Condições:  $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $Q = 2 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $pH = 2$ ,  $H_T = 15 \text{ cm}$ .

Pela Figura 4.49 é possível notar que o bagaço anteriormente utilizado e submetido à dessorção foi capaz de adsorver o corante em um segundo ciclo de adsorção. O tempo de ruptura apresentado por essa coluna foi de 25 min, sendo que houve um aumento em comparação ao primeiro ciclo de adsorção. Os parâmetros de tempo útil ( $t_u$ ) e tempo total ( $t_t$ ) para o experimento de readsorção foram de 25 min e 53,46 min, respectivamente. A altura utilizável correspondente foi de 7,0 cm, enquanto que a altura não utilizável (ZTM) foi 8,0 cm.

A capacidade de adsorção obtida pelo bagaço dessorvido foi de  $5,388 \text{ mg g}^{-1}$ , alcançando um valor similar ao obtido no primeiro ciclo adsorptivo ( $5,853 \text{ mg g}^{-1}$ ), obtendo-se, portanto, um valor de  $q_{eq}$  equivalente a 90,51% da capacidade de adsorção do primeiro ciclo. Este resultado, juntamente com o aumento do tempo útil em relação ao primeiro ciclo, indica que o bagaço de cana-de-açúcar é um material adsorvente que possui a possibilidade de reutilização em processos sucessivos de adsorção-dessorção do corante reativo Azul 5G. Isto torna este adsorvente economicamente vantajoso, pois além de ser um resíduo de grande disponibilidade e abundância, este pode ser reaproveitado no tratamento de efluentes contendo este tipo de corante.

A reversibilidade da adsorção depende da força de interação do sistema adsorvente-adsorbato e da sua natureza, ou seja, se as ligações são covalentes, ou tipo

Van der Waals, dipolo-dipolo, dipolo-induzida (COATES, 1969; IP *et al.*, 2009). Os resultados dos parâmetros termodinâmicos de adsorção,  $\Delta G^\circ$  e  $\Delta H^\circ$ , obtidos para o processo adsorptivo do corante Azul 5G no bagaço de cana, indicaram que existem dois mecanismos de ligação do corante ao adsorvente. A primeira camada apresentou valor elevado, característico de ligações químicas. A segunda camada apresentou interações de menor intensidade, relacionadas à adsorção física.

A quantidade de corante dessorvido, pela solução eluente no pH desfavorável à adsorção, está de acordo com estes resultados. No processo de dessorção a maior parte do corante retido na superfície do sólido retorna para a fase líquida, no entanto, uma porcentagem não dessorve. Este comportamento indica que as moléculas que não foram dessorvidas estão fortemente ligadas ao adsorbato, sendo provavelmente relativas à primeira camada. Além disso, pela caracterização dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente verificou-se uma modificação no grupamento carbonila, indicando que houve uma interação intermolecular forte entre este grupo funcional e os grupamentos reativos do adsorbato.

## 5. CONCLUSÕES

Durante o desenvolvimento deste trabalho foi possível chegar a algumas conclusões de caráter geral e outras de caráter específico, envolvendo o processo de secagem do bagaço de cana, a caracterização do material e o processo de adsorção do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana.

A secagem do bagaço é influenciada pela temperatura, de forma que o seu aumento leva à redução no tempo de secagem, bem como a umidade de equilíbrio. Para todas as temperaturas estudadas, verificou-se período de taxa decrescente de secagem com tempos de equilíbrio inferiores a 60 min. Dentre os modelos ajustados na descrição da cinética de secagem, o modelo de Lewis foi considerado o mais indicado, devido à sua simplicidade e menor número de parâmetros. Assim, os resultados de período de taxa decrescente de secagem e o ajuste do modelo de Lewis obtido, indicam que o processo global de secagem é limitado pela difusão no interior da partícula.

Os dados de equilíbrio de sorção de umidade do bagaço indicaram que aumento da temperatura ambiente levou à menores valores de umidades de equilíbrio no material.

Os dados experimentais foram melhor representados por isotermas com formato sigmoideal, como a isoterma de BET. Isto indica que inicialmente ocorre a formação de uma monocamada, seguida por múltiplas camadas sucessivas de água até que se atinja a condensação capilar.

O calor isostérico de sorção do bagaço apresentou um aumento considerável nos teores umidade de equilíbrio inferiores, indicando uma forte interação da molécula de água com os sítios polares na superfície do bagaço. Além disso, pela expressão de Arrhenius, o valor encontrado para a energia de ativação ( $E_a$ ) do processo de secagem foi elevado, sugerindo a alta afinidade entre o bagaço e a água. Este resultado, aliado ao comportamento do calor isostérico, indica que o bagaço é um material altamente higroscópico.

A caracterização granulométrica do bagaço apresentou heterogeneidade no tamanho de partículas, sendo melhor representado pelo modelo log-normal (LN).

Pela microscopia eletrônica de varredura e pela análise de área específica, a qual apresentou baixos valores de área específica e volume de poros, verificou-se que o bagaço de cana é um material pouco poroso, apresentando em, sua maioria, mesoporos.

A avaliação do ponto de carga zero mostrou que a adsorção é favorecida em valores inferiores ao  $pH_{pcz}$  (5,9), visto que o mesmo é aniônico.

Na espectroscopia no infravermelho identificaram-se os principais grupamentos presentes na estrutura do corante reativo Azul 5G, como o cromóforo azo, vinilsulfona, sulfonato e monoclorotriazina. No bagaço, os três principais polímeros que constituem as biomassas lignocelulósicas: a celulose, a hemicelulose e a lignina, também identificadas pela análise centesimal, na qual observou-se uma grande quantidade de fibras. Após a adsorção visualizou-se a modificação das bandas características de hidroxilas e carboxilas. No entanto, realizando-se o teste comparativo com fibra de algodão verificou-se que a adsorção não ocorre nas hidroxilas presentes na celulose. Desta forma, o processo adsorptivo no bagaço ocorre apenas nos grupamentos OH das carboxilas, presentes na hemicelulose e lignina, não ocorrendo nas hidroxilas da celulose.

Nos testes preliminares de adsorção a mistura granulométrica do bagaço apresentou teores de remoção similares às diferentes faixas granulométricas. O processo é favorecido em valores de pH ácido, visto que o corante é aniônico, sendo atraído eletrostaticamente pelo adsorvente, conforme o  $pH_{pcz}$  do bagaço. O pH 2,0 da solução apresentou melhores teores de remoção do corante Azul 5G. A velocidade de agitação influenciou a cinética, obtendo-se maiores remoções em 150 rpm. As temperaturas de secagem do bagaço entre 30 e 80 °C não apresentaram diferenças na capacidade de remoção do corante. Portanto, posteriormente utilizou-se a temperatura de 30 °C devido ao menor consumo energético relacionado à secagem do material.

Os tratamentos químicos ácidos, básicos e Fenton não aumentaram a capacidade de adsorção do bagaço. Desta forma, o bagaço sem tratamento possui potencial na utilização como adsorvente, não agregando custos de preparo e outros resíduos.

Na cinética de adsorção foram obtidos tempos de equilíbrio de 48 h para todas condições avaliadas. Dentre os modelos cinéticos avaliados, o de Elovich foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. Além disso, a capacidade de adsorção é favorecida pelo aumento da concentração em solução e, também, pela temperatura.

Na interpretação do modelo de difusão intrapartícula (Weber & Morris) verificou-se regiões relacionadas à difusão externa e interna do corante na partícula adsorvente e adsorção na superfície, inicialmente, em monocamada. E, para altas concentrações de corante apenas, na sequência, a adsorção em multicamada. Observou-se que a etapa das multicamadas é mais lenta, sendo limitante no processo sortivo. Além

disso, em concentrações e temperaturas mais elevadas a adsorção em multicamada do corante é favorecida, indicando que este processo é endotérmico.

No equilíbrio de adsorção verificou-se, novamente, a influência positiva da temperatura sobre a capacidade adsortiva. O formato das isotermas foi característico de processo de adsorção em multicamada em todas temperaturas. No entanto, verificou-se que a adsorção em multicamada é favorecida em altas temperaturas, sendo menos expressiva nas temperaturas de 30 e 40 °C. As isotermas de BET e Langmuir-BET apresentaram os melhores ajustes aos dados de equilíbrio.

Os parâmetros termodinâmicos, obtidos a partir das constantes de equilíbrio relativas à adsorção em monocamada ( $K_1$ ) e em multicamada ( $K_2$ ) da isoterma de BET, indicaram que o processo de adsorção é espontâneo e favorável. Confirmou-se a existência das duas etapas adsortivas. Primeiramente, a adsorção em monocamada é exotérmica e possui natureza química. Em seguida, ocorre a adsorção em multicamada, a qual é endotérmica e possui natureza física. O espectro FT-IR do bagaço após a adsorção apresentou modificação nas bandas das carboxilas, sendo os prováveis grupamentos responsáveis pela interação entre o corante e o adsorvente.

Nos experimentos de dessorção, o NaOH (0,1 mol L<sup>-1</sup>) foi o eluente que apresentou melhor capacidade de dessorção do corante. No entanto, não foi possível remover todo o corante, sugerindo que parte adsorveu fisicamente e o restante quimicamente, não retornando para a fase fluida.

Vinculando os resultados cinéticos e de equilíbrio, além dos parâmetros termodinâmicos e experimentos de dessorção, foi possível identificar que o mecanismo de adsorção do corante ocorre em duas formas. Primeiramente, ocorre a formação da monocamada do corante, na qual formam-se interações intermoleculares entre os grupamentos reativos (vinilsulfona e clorotriazina) e as carboxilas na superfície do corante, favorecidas eletrostaticamente devido à carga residual da superfície em valores de pH ácido. Posteriormente, formam-se múltiplas camadas de adsorbato em ligações de natureza física, favorecidas pelo aumento da temperatura.

Em sistema de leito fixo, as curvas de ruptura apresentaram comportamento sigmoidal favorável, com elevada inclinação e baixas ZTM. No equilíbrio de adsorção em coluna, verificou-se comportamento similar ao batelada, sendo descrita pela isoterma BET. O processo de adsorção em leito fixo, além disso, apresentou um maior potencial de remoção do corante, alcançando maiores capacidades adsortivas. Obteve-se ainda um maior teor de dessorção do corante. O bagaço de cana, também, apresentou

capacidade de adsorção em ciclos de adsorção e dessorção, viabilizando seu reaproveitamento.

Apesar de o bagaço de cana apresentar-se como um material de baixa porosidade, como o corante adsorve em multicamada, a porosidade do material torna-se um parâmetro que exerce pouca influência sobre o processo. Quando comparado com carvão ativado, o qual possui uma área superficial específica muito superior, ambos apresentaram mesma capacidade de adsorção do corante reativo Azul 5G.

Os teores de remoção do corante reativo Azul 5G obtidos tanto em sistema batelada quanto em leito fixo, indicam a viabilidade do emprego do bagaço de cana-de-açúcar como material adsorvente, sendo compatíveis com as concentrações características dos efluentes industriais contendo este tipo de corante. Além disso, o bagaço apresenta-se como uma alternativa em potencial na remoção de efluentes, devido sua à alta disponibilidade e a proveniência residual. Verificou-se, ainda, que não há necessidade de tratamentos químicos e a possibilidade de realizar a secagem em uma ampla faixa de temperatura. O estudo da adsorção em leito fixo indicou a possibilidade do aumento de escala em nível industrial e operação em sistema contínuo e que o bagaço pode ser reutilizado favorecendo economicamente sua aplicação como adsorvente alternativo.

De uma maneira geral, verificou-se que o bagaço de cana-de-açúcar possui potencial de aplicação como adsorvente na remoção do corante reativo Azul 5G, levando-se em consideração o fato de ser um resíduo subaproveitado que possui sua elevada disponibilidade e abundância, além da sua proveniência de origem renovável.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBOTT, M.M., SMITH, J.M., VAN NESS, H.C. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*, LTC Editora, 7 Ed., Rio de Janeiro, 2007.
- ABDULLAH, A.G.L., SALLEH, M.M.A, MAZLINA, M.K.S., NOOR, M.J.M.M. OSMAN, M.R., WAGIRAN, R., SOBRI S. Azo dye removal by adsorption using waste biomass: Sugarcane bagasse. *International Journal of Engineering and Technology*, v.2, n.1, p.8-13, 2005.
- AFZAL, T.M., ABE, T. Simulation of moisture changes in barley during far infrared radiation drying. *Computers and Electronics in Agriculture*, v.26, p.137–145, 2000.
- AKPINAR, E.K., BICER, Y., YILDIZ, C. Thin layer drying of red pepper, *Journal of Food Engineering*, v.59, p.99–104, 2003.
- AL-DEGS, Y.S., EL-BARGHOUTHI, M.I., EL-SHEIKH, A.H., WALKER, G.M. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and Pigments*, v.77, p.16-23, 2008.
- AL-DURI, B., MCKAY, G. Prediction of binary system for kinetics of Batch adsorption using basic dyes onto activated carbon. *Chemical Engineering Science*, v.46, n.1, p.193-204, 1991.
- ALLEN, T. *Particle Size Measurement*, 5th Edition, Chapman & Hall, New York, 1997.
- AL-MUHTASEB, A. H., MCMINN, W. A. M., MAGEE, T. R. A. Moisture sorption isotherm characteristics of food products: A review, *Trans IChemE*, v.80, p.118-128, 2002.
- AL-SHAEH, S., BANAT, F., AL-OMARI, R., DUVNJAK, Z. Predictions of binary sorption isotherms for the sorption of heavy metals by pine bark using single isotherm data. *Chemosphere*, v.41, p.659-665, 2000.
- AMIN, N. K. Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith. *Desalination*, v.223, p.152–161, 2008.
- AOAC, *Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists*. 18 ed., Gaithersburg, 58p., 2005.
- ARNON, D.I., STOUT, P.R. The essentiality of certain elements in minute quantity for plants with special reference to copper, *Plant Physiology*, v.14, n.2, p.371-375, 1939.

- ASGHER, M., BHATTI, H.N., Evaluation of thermodynamics and effect of chemical treatments on sorption potential of Citrus waste biomass for removal of anionic dyes from aqueous solutions, *Ecological Engineering*, v.38, p.79– 85, 2012.
- ASHOKA, H.S., INAMDAR, S.S. Adsorption removal of methyl red from aqueous solutions with treated sugarcane bagasse and activated carbon - A comparative study. *Global Journal of Environmental Research*, v.4, n.3, p.175-182, 2010.
- AVIARA, N. A., AJIBOLA, O. O., AREGBESOLA, O. A., ADEDEJI, M. A. Moisture sorption isotherms of sorghum malt at 40 and 50°C. *Journal of Stored Products Research*, v.42, p.290-301, 2006.
- BAHLOUL, N., BOUDHRIOUA, N., KECHAOU, N. Moisture desorption–adsorption isotherms and isosteric heats of sorption of Tunisian olive leaves (*Olea europaea* L.), *Industrial crops and products*, v.28, p.162–176, 2008.
- BARRETT, E.P., JOYNER, L.G., HALENDA, P.P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *Journal of the American Chemical Society*, v.73, n.1, p.373–380, 1951.
- BEJAR, A.K., MIHOUBI, N.B., KECHAOU, N. Moisture sorption isotherms – Experimental and mathematical investigations of orange (*Citrus sinensis*) peel and leaves. *Food Chemistry*, v.132, p.1728–1735, 2012.
- BHATNAGAR, A., SILLANPÄÄ, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment - A review. *Chemical Engineering Journal*, v.157, p.277–296, 2010.
- BODÎRLĂU, R., TEACĂ, C. A. Fourier transform infrared spectroscopy and thermal analysis of lignocellulose fillers treated with organic anhydrides. *Romanian Journal of Physics*, v.54, n. 1-2, p. 93-104, 2009.
- BOEHM, H.P. Some Aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, v.32, n.5, p.759–769, 1994.
- BORBA, C.E., DA SILVA, E.A., FAGUNDES-KLEN, M.R., KROUMOV, A.D., GUIRARDELLO, R. Prediction of the copper (II) ions dynamic removal from a medium by using mathematical models with analytical solution, *Journal of Hazardous Materials*, v.152, n.1, p.366–372, 2008.
- BREVIGLIERI, S.T., CAVALHEIRO, E.T.G., CHIERICE, G.O. Correlation between ionic radius and thermal decomposition of Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) diethanoldithiocarbamates, *Thermochimica Acta*, v.356, p.79-84, 2000.

- BRUCE D. M. Exposed-layer barley drying, three models fitted to new data up to 150°C, *Journal of Agricultural Engineering Research*, v.32, p.337–347, 1985.
- BRUCE, P.Y. *Química orgânica*, 4 Ed., Vol. 1, Prentice Hall, São Paulo, 2006.
- BRUNAUER, S., EMMETT, P.H., TELLER, E., Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society*, v.60, p.309–316, 1938.
- CARDONA, C.A., QUINTERO, J.A., PAZ, I.C. Production of bioethanol from sugarcane bagasse: Status and perspectives, *Bioresource Technology*, v.101, p.4754–4766, 2010.
- CARDOSO, N.F., LIMA, E.C., PINTO, I.S., AMAVISCA, C.V., ROYER, B., PINTO, R.B., ALENCAR, W.S., PEREIRA, S.F.P. Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution. *Journal of Environmental Management*, v.92, p.1237-1247, 2011.
- CASTELL-PALOU A., SIMAL S. Heat pump drying kinetics of a pressed type cheese, *LWT - Food Science and Technology*, v.44, p.489-494, 2011.
- ÇELEKLI, A., ILGÜN, G., BOZKURT, H. Sorption equilibrium, kinetic, thermodynamic, and desorption studies of Reactive Red 120 on *Chara contraria*, *Chemical Engineering Journal*, v.191, p.228– 235, 2012.
- CELMA A.R., LÓPEZ-RODRÍGUEZ F., BLÁZQUEZ F.C. Experimental modelling of infrared drying of industrial grape by-products, *Food and Bioproducts Processing*, v.87, p.247–253, 2009.
- CHANDEL, A.K., ANTUNES, F.F.A., ANJOS, V., BELL, M.J.V., RODRIGUES, L.N., SINGH, O.V., ROSA, C.A., PAGNOCCA, F.C., DA SILVA, S.S. Ultra-structural mapping of sugarcane bagasse after oxalic acid fiber expansion (OAFEX) and ethanol production by *Candida shehatae* and *Saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnology for Biofuels*, v.6, n.1, p.4-19, 2013.
- CHEN D., ZHENG Y., ZHU X. Determination of effective moisture diffusivity and drying kinetics for poplar sawdust by thermogravimetric analysis under isothermal condition, *Bioresource Technology*, v.107, p.451–455, 2012.
- CHEN, J.P. WU, S. Acid/Base-Treated Activated Carbons: Characterization of Functional Groups and Metal Adsorptive Properties. *Langmuir*, v.20, p.2233-2242, 2004.
- CHINGOMBE, P., SAHA, B., WAKEMAN, R.J. Surface modification and characterization of a coal-based activated carbon. *Carbon*, v.43, n.15, p.3132–3143, 2005.

- CHUNDAWAT, S.P.S., BECKHAM, G.T., HIMMEL, M.E., DALE, B.E. Deconstruction of Lignocellulosic Biomass to Fuels and Chemicals. *Annual Reviews of Chemical and Biomolecular Engineering*, v.2, p.121–45, 2011.
- CIOLACU, D., CIOLACU, F., POPA, V. I. Amorphous cellulose - structure and characterization. *Cellulose Chemistry and Technology*, v.45, n.1-2, p.13-21, 2011.
- COATES, E., Aggregation of dyes in aqueous solutions, *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, p.355–367, 1969.
- COLTHUP, N. B., Spectra-Structure Correlations in the Infra-Red Region, *Journal of the Optical Society of America*, v.40, n.6, p.397-400, 1950.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. *Resolução n° 357 do Conama, de 17 de março de 2005*. Disponível em:<[www.mma.gov.br/port/conama](http://www.mma.gov.br/port/conama)> Acesso em 30/08/2014.
- CRANK, J. *The mathematics of diffusion*, 2 ed., Oxford, Oxford University Press, 1975.
- CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*, v.97, p.1061–1085, 2006.
- CRINI, G., PEINDY, H.N., GIMBERT, F., ROBERT, C. Removal of C.I. Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies. *Separation and Purification Technology*, v.53, p.97–110, 2007.
- DABROWSKI, A. Adsorption - from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, v.93, p.135-224, 2001.
- DAKIKY, M., NEMCOVA, I. Aggregation of *o,o'*-dihydroxyazo dyes-1. Concentration, temperature, and solvent effect. *Dyes and Pigments*, v.40, p.141-150, 1999.
- DEMIRBAS, A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v.167, p.1–9, 2009.
- DJILANI, C., ZAGHDOUDI, R., MODARRESSI, A., ROGALSKI, M., DJAZI, F., LALLAM, A. Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. *Chemical Engineering Journal*, v.189–190, p.203-212, 2012.
- DOTTO, G.L., VIEIRA, M.L.G., GONÇALVES, J.O., ALMEIDA PINTO, L.A. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e

- quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. *Química Nova*, v.34, n.7, p.1193-1199, 2011.
- DOVBESHKO, G.I., GRIDINA, N.Y., KRUGLOVA, E.B., PASHCHUK, O.P. FTIR spectroscopy studies of nucleic acid damage. *Talanta*, v.53, p.233–246, 2000.
- DOYMAZ I. Drying kinetics of black grapes treated with different solutions. *Journal of Food Engineering*, v.76, p.212–217, 2006.
- DRIEMEIER, C., OLIVEIRA, M.M., MENDES, F.M., GÓMEZ, E.O. Characterization of sugarcane bagasse powders. *Powder Technology*, v.214, p.111–116, 2011.
- DUKKANCI, M., GUNDUZ, G., YILMAZ, S., PRIHOD'KO, R.V. Heterogeneous Fenton-like degradation of rhodamine 6G in water using CuFeZSM-5 zeolite catalyst prepared by hydrothermal synthesis. *Journal of Hazardous Materials*, v.181, p.343–350, 2010.
- EL-HENDAWY, A. A. Surface and adsorptive properties of carbons prepared from biomass. *Applied Surface Science*, v. 252, p. 287-295, 2005.
- ERRAIS, E., DUPLAYA, J., ELHABIRI, M., KHODJA, M., OCAMPO, R., BALTENWECK-GUYOT, R., DARRAGI, F. Anionic RR120 dye adsorption onto raw clay: Surface properties and adsorption mechanism, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, v.403, p.69– 78, 2012.
- ESPINOZA-QUIÑONES, F.R., MARTIN, N., STUTZ, G., TIRAO, G., PALÁCIO, S.M., RIZZUTTO, M.A., MÓDENES, A.N., SILVA JR., F.G., SZYMANSKI, N., KROUMOV, A.D., Root uptake and reduction of hexavalent chromium by aquatic macrophytes as assessed by high-resolution X-ray emission. *Water Resource*, v.43, p.4159-4166, 2009.
- ESPINOZA-QUIÑONES, F.R., MÓDENES, A.N., OLIVEIRA, A.P., TRIGUEROS, D.E.G. Influence of lead-doped hydroponic medium on the adsorption/bioaccumulation processes of lead and phosphorus in roots and leaves of the aquatic macrophyte *Eicchornia crassipes*. *Journal of Environmental Management*, v.130, p.199-206, 2013.
- EVERETT, D.H. IUPAC Manual Appendix II, Part I, Pure Applied Chemistry, v.31, 579 p., 1973. Part II: Heterogeneous Catalysis, *Pure Applied Chemistry*, v.31, 71 p., 1976.
- FANG, R., CHENG, X., XU, X. Synthesis of lignin-base cationic flocculant and its application in removing anionic azo-dyes from simulated wastewater. *Bioresource Technology*, v.101, p.7323–7329, 2010.

- FERSI, C., DHAHBI, M. Treatment of textile plant effluent by ultrafiltration and/or nanofiltration for water reuse. *Desalination*, v.222, p.263–271, 2008.
- FEUP - Portal de Laboratórios Virtuais de Processos Químicos, FEUP - Faculdade de Engenharia Universidade do Porto, Departamento de Engenharia Química, Coimbra, 2013. Acesso: 27 de julho de 2013 em [http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=450&id=188&option=com\\_content&task=view](http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=450&id=188&option=com_content&task=view).
- FIORENTIN, L. D. Remoção de corante de efluentes da indústria têxtil utilizando processos com membranas e adsorção em bagaço de laranja. Tese (Doutorado), Maringá-PR, Universidade Estadual de Maringá, 2009.
- FIORENTIN, L. D., TRIGUEROS, D.E.G., MODENES, A.N., ESPINOZA-QUIÑONES, F.R., PEREIRA, N.C., BARROS, S.T.D., SANTOS, O.A.A. Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch system: Kinetic and equilibrium modeling. *Chemical Engineering Journal*, v.163, p.68–77, 2010.
- FOO, K.Y., HAMEED, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, v.156, p.2–10, 2010.
- Food Chemistry 132 (2012) 1728–1735
- FRARE, L.M., GIMENES, M.L., PEREIRA, N.C., MENDES, E.S. Linearização do modelo log-normal para distribuição de tamanho de partículas. *Acta Scientiarum*, v.22, n.5, p.1235-1239, 2000.
- FREUNDLICH H., Over the adsorption in solution (Uber die adsorption in Lusungen), *Journal of Physical Chemistry (Zeitschrift fur Physikalische Chemie)*, v.57, p.385-470, 1906.
- GAI, X., KIM, H. The role of powdered activated carbon in enhancing the performance of membrane systems for water treatment. *Desalination*, v.225, p.288–300, 2008.
- GEANKOPLIS, C. J. *Transport Processes and Unit Operations*. Prentice-Hall, 3 Ed., 921 p., 1993.
- GHAEDI, M., GHAEDI, A.M., HOSSAINPOUR, M., ANSARI, A., HABIBI, M.H., ASGHARI, A.R. Least square-support vector (LS-SVM) method for modeling of methylene blue dye adsorption using copper oxide loaded on activated carbon: Kinetic and isotherm study. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v.20, n.4, p.1641–1649, 2014.

- GHAZANFARI, A., EMAMI, S., TABIL, L.G., PANIGRAHI, S. Thin-Layer Drying of Flax Fiber: II. Modeling Drying Process Using Semi-Theoretical and Empirical Models. *Drying Technology*, v.24, n.12, p.1637-1642, 2006.
- GUARATINI, C.C.I., ZANONI, M.V.B. Corantes Têxteis, *Química Nova*, v.23, p.1-21, 2000.
- GUPTA, V.K., SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management*, v.90, p.2313–2342, 2009.
- GUSMÃO K.A.G., GURGEL L.V.A., MELO T.M.S., GILA L.F. Application of succinylated sugarcane bagasse as adsorbent to remove methylene blue and gentian violet from aqueous solutions - Kinetic and equilibrium studies. *Dyes and Pigments*, v.92, p.967-974, 2012.
- GUSMÃO, K.A.G., GURGEL, L.V.A., MELO, T.M.S., CARVALHO, C.F., GIL, L.F. Adsorption studies of etherdiamine onto modified sugarcane bagasses in aqueous solution. *Journal of Environmental Management*, v.133, p.332-342, 2014.
- HALSEY, G, Physical adsorption on non-uniform surfaces, *The Journal of Chemical Physics*, v.16, p.931–937, 1948.
- HAMEED, B.H., DIN, A.T.M., AHMAD, A.L. Adsorption of methylene blue onto bamboo based activated carbon - kinetics and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, v.141, p.819–825, 2007.
- HE, X., LAU, A.K., SOKHANSANJ, S., LIM, C.J., BI, X.T., MELIN, S., KEDDY, T. Moisture sorption isotherms and drying characteristics of aspen (*Populus tremuloides*). *Biomass and Bioenergy*, v.57, p.161-167, 2013.
- HENDERSON, S. M. Progress in developing the thin layer drying equation. *Transactions of ASAC*, v.17, p.1167–1172, 1974.
- HENDERSON, S.M., A basic concept of equilibrium moisture, *Agricultural Engineering*, v.33, n.1, p.29–32, 1952.
- HII C.L., LAW C.L., CLOKE M. Modeling using a new thin layer drying model and product quality of cocoa. *Journal of Food Engineering*, v.90, p.191–198, 2009.
- HO, I. S., MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Trans IChemE*, v. 76, p. 332-340, 1998.
- HOLLER, F.J, SKOOG, D.A., CROUCH, S.R. *Princípios de Análise Instrumental*. 6 Ed., Porto Alegre-RS, Editora Bookman, 2009.

- HOWARD, R. L., ABOTSI, E., van RENSBURG J. E. L., HOWARD, S. Lignocellulose biotechnology: issues of bioconversion and enzyme production. *African Journal of Biotechnology*, v.2, p.602–619, 2003.
- HU, Z., GUO, H., SRINIVASANM. M. P., YAMING, N. A simple method for developing mesoporosity in activated carbon. *Separation and Purification Technology*, v. 31, p. 47-52, 2003.
- ISMADJI, S., SUDARYANTO, Y. HARTONO, S.B., SETIAWAN, L.E.K., AYUCITRA, A. Activated carbon from char obtained from vacuum pyrolysis of teak sawdust: pore structure development and characterization. *Bioresource Technology*, v.96, p.1364–1369, 2005.
- JIRANKOVA, H., CAKL, J., MARKVARTOVA, O., DOLECEK, P. Combined membrane process at wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, v.58, p.299–303, 2007.
- KALAVATHY, M.H., MIRANDA, L.R. Comparison of copper adsorption from aqueous solution using modified and unmodified *Hevea brasiliensis* saw dust, *Desalination*, v.255, p.165–174, 2010.
- KARNITZ JR. A.O., GURGEL, L.V.A., MELO, J.C.P., BOTARO, V.R., MELO, T.M.S., GIL, R.P.F., GIL, L.F. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, v.98, p.1291–1297, 2007.
- KARUNANITHY, C., MUTHUKUMARAPPAN, K., DONEPUDI, A. Moisture sorption characteristics of switchgrass and prairie cord grass, *Fuel*, v.103, p.171–178, 2013.
- KHAN, A. R., ATAULLAH, R., AL-HADDAD, A. Equilibrium adsorption studies of some aromatic pollutants from dilute aqueous solutions on activated carbon at different temperatures. *Journal of colloid and interface science*, v.194, p.154–165, 1997.
- KHATAEE, A.R., MIRZAJANI, O. UV/peroxydisulfate oxidation of C. I. Basic Blue 3: Modeling of key factors by artificial neural network. *Desalination*, v.251, p.64–69, 2010.
- KHOSRAVI, I., YAZDANBAKHSH, M., EFTEKHAR, M., HADDADI, Z. Fabrication of nano Delafossite  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$  as the new adsorbent in eficiente removal of reactive blue 5 from aqueous solutions. *Materials Research Bulletin*, v.48, 2213–2219, 2013.

- KIERNAN, J.A. Classification and naming of dyes, stains and fluorochromes. *Biotechnic & Histochemistry*, v.76, n.5-6, p.261-277, 2001.
- KIMURA, I.Y., FÁVERE, V.T., LARANJEIRA, M.C.M., JOSUÉ, A., NASCIMENTO A., Avaliação da capacidade de adsorção do corante reativo laranja 16 pela quitosana. *Acta Scientiarum Technology*. v.22, p. 1161-1166, 2000.
- KUNZ, A., PERALTA-ZAMORA, P., MORAES, S. G., DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Quimica Nova*, v.25, n.1, p.78-82, 2002.
- LAGERGREN, S., About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Suensk Vetenskapsakademiens Handlingar*, v.4, 1-39, 1898.
- LAMBRECHT, R., BARROS, M. A. S. D., COSSICH, E. S., SILVA, E. A., MATTA, G. K. L., STACHIW, R., Adsorption of Reactive Blue 5G Dye by Activated Carbon and Pyrolyzed Shale Oil Residue. *Journal Adsorption Science e Technology*, v.25, p.741-749, 2009.
- LANGMUIR, I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society*, v.40, n.9, p.1361–1403, 1918.
- LEE, J., CHOI, S., THIRUVENKATACHARI, R., SHIM, W., MOON, H. Submerged microfiltration membrane coupled with alum coagulation/powdered activated carbon adsorption for complete decolorization of reactive dyes. *Water Research*, v.40, p.435–444, 2006.
- LIMA, I. M., MARSHALL, W. E. Granular activated carbons from broiler manure: physical, chemical and adsorptive properties. *Bioresource Technology*, v.96, p.699-706, 2005.
- LIU, T. Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. *Chemical Engineering Journal*, v.158, p.129–142, 2010.
- LIPPENS, B.C, LINSEN, B.G., DE BOER, J.H. Studies on pore systems in catalysts I. The adsorption of nitrogen; apparatus and calculation. *Journal of Catalysis*, v.3, n.1, p.32–37, 1964.
- LIU, Y., Is the Free Energy Change of Adsorption Correctly Calculated?, *Journal of Chemical & Engineering Data*, v.54, p.1981–1985, 2009.
- LOW, M.J.D., Kinetics of chemisorption of gases on solids. *Chemical Reviews*, v.60, n.3, p.267-312, 1960.

- MAHMOODI, N.M., SALEHI, R., ARAMI, M. Binary system dye removal from colored textile wastewater using activated carbon: Kinetic and isotherm studies. *Desalination*, v.272, p.187–195, 2011.
- MALIK, P.K. Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, v. 113, p.81–88, 2004.
- MALL, I.D., SRIVASTAVA, V.C., AGARWAL, N.K. Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash - kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Dyes and Pigments*, v.69, p.210-223, 2006.
- MARABEZI, K. *Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e holocelulose em amostras de bagaço e palha de cana-de-açúcar*. Dissertação (Mestrado), São Carlos-SP, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2009.
- MARIN, P., BORBA, C.E., MÓDENES, A.N., ESPINOZA-QUIÑONES, F.R., OLIVEIRA, S.P.D., KROUMOV, A.D., Determination of the mass transfer limiting step of dye adsorption onto commercial adsorbent by using mathematical models. *Environmental Technology*, v.35, n.18, 2014.
- MARTINS, Leonardo F. *Caracterização do complexo celulásico de Penicillium echinulatum*. Dissertação (Mestrado), Curitiba-PR, Universidade Federal do Paraná, 2005.
- MARTINS, T.D., SCHIMMEL, D., DOS SANTOS, J.B.O., DA SILVA, E.A. Reactive Blue 5G Adsorption onto Activated Carbon: Kinetics and Equilibrium. *Journal of Chemical Engineering Data*, v.58, p.106–114, 2013.
- MAZUTTI, M.A., ZABOT, G., BONI, G., SKOVRONSKI, A., OLIVEIRA, D., DI LUCCIO, M., OLIVEIRA, J.V., RODRIGUES, M.I., TREICHEL, H., MAUGERI, F. Mathematical modeling of thin-layer drying of fermented and non-fermented sugarcane bagasse, *Biomass and Bioenergy*, v.34, p.780–786, 2010.
- McCABE, W.L., SMITH, J.C., HARRIOT, P., *Unit Operations of Chemical Engineering*, 6ª Ed., Editora McGraw-Hill International, Nova Iorque, 2001.
- MERZOUK, B., YAKOUBI, M., ZONGO, I., LECLERC, J.P., PATERNOTTE, G., PONTVIANNE, S., LAPICQUE, F. Effect of modification of textile wastewater composition on electrocoagulation efficiency, *Desalination*, v.275, p.181–186, 2011.
- MIDILLI A., KUCUK H., YAPAR Z. A new model for single-layer drying, *Drying Technology*, v.20, n.7, p.1503–1513, 2002.

- MIRANDA, I.C. *Aproveitamento energético a partir de resíduos de biomassa: bagaço e palha de cana-de-açúcar*. Dissertação (Mestrado), Rio de Janeiro-RJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2009.
- MIRETZKY, P., MUÑOZ, C. Enhanced metal removal from aqueous solution by Fenton activated, *Desalination*, v.271, p.20–28, 2011.
- MISHRA, A., BAJPAI, M. Flocculation behaviour of model textile wastewater treated with a food grade polysaccharide. *Journal of Hazardous Materials*, v.118, p.213–217, 2005.
- MITTAL, A., MITTAL, J., MALVIYA, A., GUPTA, V.K. Adsorptive removal of hazardous anionic dye “Congo red” from wastewater using waste materials and recovery by desorption, *Journal of Colloid and Interface Science*, v.340, p.16–26, 2009.
- MÓDENES, A.N., ESPINOZA-QUIÑONES, F.R., AFLÉN, V.L., COLOMBO, A., BORBA, C.E. Utilização da macrófita egeria densa na biosorção do corante reativo Azul 5G, *Engevista*, v.13, n.3, p.160-166, 2011.
- MÓDENES, A.N., ESPINOZA-QUIÑONES, F.R., MANENTI, D.R., BORBA, F.H., PALÁCIO, S.M., COLOMBO, A. Performance evaluation of a photo-Fenton process applied to pollutant removal from textile effluents in a batch system. *Journal of Environmental Management*, v.104, 1-8, 2012.
- MÓDENES, A.N., ESPINOZA-QUINONES, F.R., SANTOS, G.H.F., BORBA, C.E., RIZZUTTO, M.A. Assessment of metal sorption mechanisms by aquatic macrophytes using PIXE analysis. *Journal of Hazardous Materials*, v.261, p.148–154, 2013a.
- MÓDENES, A.N., ROSS, A.A., SOUZA, B.V., DOTTO, J., GERALDI, C.Q., ESPINOZA-QUIÑONES, F.R., KROUMOV, A.D. Biosorption of BF-4B Reactive Red Dye by using Leaves of Macrophytes *Eichhornia crassipes*. *International Journal Bioautomation*, v.17, n.1, p.33-44, 2013b.
- MOTTA LIMA O.C., PEREIRA N.C., MACHADO M.A.L.S. Generalized drying curves in conductive/convective paper drying, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v.17, n.4-7, p.539-548, 2000.
- MOVASAGHI, Z., REHMAN, S., REHMAN, I. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy of Biological Tissues, *Applied Spectroscopy Reviews*, v.43, n.2, p.134-179, 2008.

- MRAD, N.D., BONAZZI, C., BOUDHRIOUA, N., KECHAOU, N., COURTOIS, F. Influence of sugar composition on water sorption isotherms and on glass transition in apricots. *Journal of Food Engineering*, v.111, 403–411, 2012.
- MUJUMDAR, A.S. *Handbook of Industrial Drying, Part I: Fundamental Aspects, Chapter 1 - Principles, Classification and Selection of Dryers*. Taylor & Francis Group, LLC, 1286 p., 2006.
- NELDER, J.A., MEAD, R. A simplex method for function minimization, *The Computer Journal*, v.7, p.308-315, 1965.
- O'CONNELL, D.W., BIRKINSHAW, C., O'DWYER, T.F. Heavy metal sorbents prepared from the modification of cellulose: a review. *Bioresource Technology*, v.99, p.6709–6724, 2008.
- ODISI, E.J. *Sacarificação enzimática do bagaço da cana-de-açúcar pré-tratado com peróxido de hidrogênio adicionado de álcali ou cinzas*. Dissertação (Mestrado), Florianópolis-SC, Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.
- OSWIN, C.R., The kinetics of package life. III. Isotherm, *Journal of the Society of Chemical Industry* (London), v.65, p.419–421, 1946.
- PAGE G. E. *Factors influencing the maximum rates of air drying shelled corn in thin layers*. M.S. thesis. Department of Mechanical Engineering, Purdue University, Purdue, USA, 1949.
- PALÁCIO, S.M., ESPINOZA-QUIÑONES, F.R., MÓDENES, A.N., MANENTI, D.R., OLIVEIRA, C.C., GARCIA, J.C. Optimised photocatalytic degradation of a mixture of azo dyes using a TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV process, *Water Science & Technology*, v.65, p.1392-1398, 2012.
- PANDEY, A., SOCCOL, C. R., MITCHELL, D. Biotechnological potential of agro-industrial residues. I: sugarcane bagasse, *Bioresource Technology*, v.74, p.69-80, 2000.
- PEARCE, C.I., LLOYD, J.R., GUTHRIE, J.T. The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. *Dyes and Pigments*, v.58, p.179–196, 2003.
- PEERS, A.M., Elovich Adsorption Kinetics and the Heterogeneous Surface, *Journal of Catalysis*, v.4, p.499-503, 1965.
- PERRY, R. H., CHILTON, C. H. *Chemical engineers handbook*, 5. Ed. McGraw-Hill, Rio de Janeiro, 1973.

- PIETROBELLI, J. M. T. A. *Remoção dos íons cádmio, cobre e zinco utilizando a macrófita Egeria densa*. Tese (Doutorado), Maringa-PR, Universidade Estadual de Maringa, 2012.
- PLAZINSKI, W., RUDZINSKI, W., PLAZINSKA, A. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, v.152, p.2–13, 2009.
- PRASAD, S., SINGH, A., JOSHI, H. C. Ethanol as an alternative fuel from agricultural, industrial and urban residues. *Resources, Conservation and Recycling*, v.50, p.1–39, 2007.
- RAFATULLAH, M., SULAIMAN, O., HASHIM, R., AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v.177, p.70–80, 2010.
- RAJI, A.O, OJEDIRAN, J.O. Moisture sorption isotherms of two varieties of millet. *Food and Bioproducts Processing*, v.89, p.178–184, 2011.
- RAMOS, L. P. The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. *Química Nova*, v.26, n.6, p.863-871, 2003.
- RASUL, M.G., RUDOLPH, V., CARSKY, M. Physical properties of bagasse. *Fuel*, v.78, p.905–910, 1999.
- REDLICH, O., PETERSON, D.L. A useful adsorption isotherm, *The Journal of Physical Chemistry*, v.63, p.1024–1026, 1959.
- REGALBUTO, J. R., ROBLES, J. *The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation*, University of Illinois: Chicago, 2004.
- REHMAN, M.S.U., MUNIR, M., ASHFAQ, M., RASHID, N., NAZAR, M.F., DANISH, M., HAN, J. Adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto red clay. *Chemical Engineering Journal*, v.228, p.54–62, 2013.
- 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, p.247-255, 2001.
- ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, I., SING, H. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, New York, 1999.
- RUAN, X.C., LIU, M.Y., ZENG, Q.F., DING, Y.H. Degradation and decolorization of reactive red X-3B aqueous solution by ozone integrated with internal microelectrolysis. *Separation and Purification Technology*, v.74, p.195–201, 2010.

- RUTHVEN, D. M. *Principles of adsorption and adsorption process*, John Wiley & Sons, New York, 432 p., 1984.
- SALLEH, M.A.M., MAHMOUD, D.K., KARIM, W.A.W.A., IDRIS A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination*, v.280, p.1–13, 2011.
- SÁNCHEZ C. Lignocellulosic residues: Biodegradation and bioconversion by fungi. *Biotechnology Advances*, v.27, p.185–194, 2009.
- SCHIMMEL, D. *Adsorção dos corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em carvão ativado comercial*. Dissertação (Mestrado), Toledo-PR, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2008.
- SEADER, J.D., HENLEY, E.J. *Separation process principles*, John Wiley & Sons, New York, 886 p., 1998.
- SHEN F., PENG L., ZHANG Y., WU J., ZHANG X., YANG G., PENG H., QI H., DENG S. Thin-layer drying kinetics and quality changes of sweet sorghum stalk for ethanol production as affected by drying temperature, *Industrial Crops and Products*, v.34, p.1588– 1594, 2011.
- SHIRZAD-SIBONI, M., JAFARI, S.J., GIAHI, O., KIM, I., LEE, S., YANG, J. Removal of acid blue 113 and reactive black 5 dye from aqueous solutions by activated red mud. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v.20, n.4, p.1432–1437, 2014.
- SILVA, E. A. Estudo da remoção dos íons cromo (III) e cobre (II) em coluna de leito fixo pela alga marinha *Sargassum* sp., Tese (Doutorado), Campinas-SP, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2001.
- SINDHU, R., BINOD, P., SATYANAGALAKSHMI, K., JANU, K., SAJNA, K., KURIEN, N., SUKUMARAN, R., PANDEY, A. Formic acid as a potential pretreatment agent for the conversion of sugarcane bagasse to bioethanol. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v.162, n.8, p.2313-2323, 2010.
- SING, K.S.W., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Applied Chemistry*, v.54, p.2201–2218, 1982.
- SINGH S., KUMAR S. New approach for thermal testing of solar dryer: Development of generalized drying characteristic curve, *Solar Energy*, v.86, p. 1981–1991, 2012.

- SIPOS, B. *Conversion of lignocelluloses to fermentable sugars production for ethanol*. Tese (Doutorado), Budapeste, Budapest University of Technology and Economics, Department of Applied Biotechnology and Food Science, 2010.
- SIPS, R. Combined form of Langmuir and Freundlich equations, *Journal of Chemical Physics*, v.16, p.490-495, 1948.
- SOLOMONS, T. W. G., FRYHLE, C. B. *Organic Chemistry*. 7 Ed., New York, John Willey & Sons Inc., 1258 p., 1998.
- SOUSA L.H.C.D., MOTTA LIMA O.C., PEREIRA N.C. Analysis of Drying Kinetics and Moisture Distribution in Convective Textile Fabric Drying, *Drying Technology*, v.24, p.485–497, 2006.
- SOUSA, L.H.C.D. *Estudo da secagem de materiais têxteis*. Tese (Doutorado), Maringá-PR, Universidade Estadual de Maringá, 2003.
- SRINIVASAN, A., VIRARAGHAVAN, T. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review, *Journal of Environmental Management*, v.91, p.1915-1929, 2010.
- STAUDT, P.B., KECHINSKI, C.P., TESSARO, I.C., MARCZAK, L.D.F., SOARES, R.P., CARDOZO, N.S.M. A new method for predicting sorption isotherms at different temperatures using the BET model, *Journal of Food Engineering*, v.114, p.139–145, 2013.
- STENZEL M., MOTTA LIMA O.C., PEREIRA N.C., MENDES E.S. Generalization of drying curves in conductive/convective drying of cellulose. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v.20, n.1, p.81-86, 2003.
- SUBRAMANIAN, S., PANDE, G., DE WEIRELD, G., GIRAUDON, J., LAMONIER, J., BATRA, V.S. Sugarcane bagasse fly ash as an attractive agro-industry source for VOC removal on porous carbon, *Industrial Crops and Products*, v.49, p.108– 116, 2013.
- SUN, J.X., SUN, X.F., SUN, R.C., SU, Y.Q. Fractional extraction and structural characterization of sugarcane bagasse hemicelluloses, *Carbohydrate Polymers*, v.56, p.195–204, 2004.
- SUN, Y., CHENG, J., Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review, *Bioresource Technology*, v.83, p.1–11, 2002.
- SUZUKI, M. *Adsorption Engineering*, Elsevier Science Publishers, Kodansha Ltd., Amsterdam, 1990.

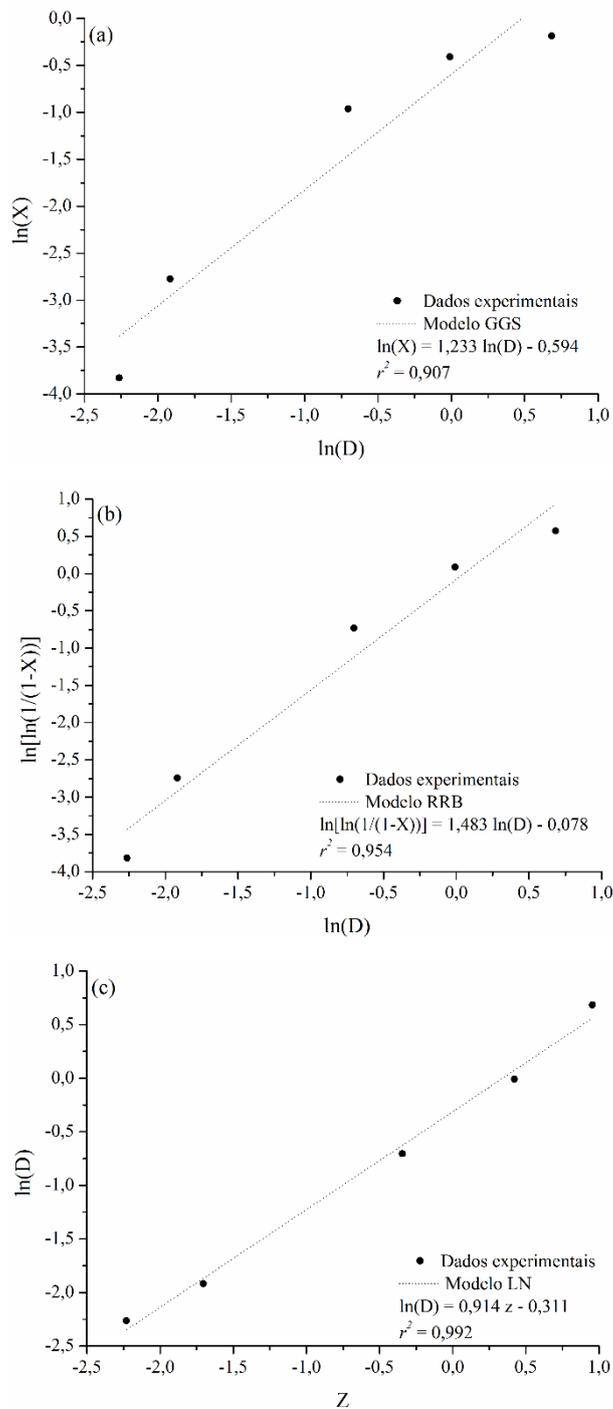
- TEIXEIRA, V.G., COUTINHO, F.M.B., GOMES, A.S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Química Nova*, v.24, n.6, p.808-818, 2001.
- TEXPAL INDÚSTRIA QUÍMICA. *Boletim técnico do corante Azul Reativo BF 5G*. Valinhos-SP, 2005.
- TOGRUL I.T., PEHLIVAN D. Mathematical modelling of solar drying of apricots in thin layers, *Journal of Food Engineering*, v.55, p.209–216, 2002.
- TOSUN, I. Ammonium Removal from Aqueous Solutions by Clinoptilolite: Determination of Isotherm and Thermodynamic Parameters and Comparison of Kinetics by the Double Exponential Model and Conventional Kinetic Models. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v.9, p.970-984, 2012.
- TOTH, J., State equations of the solid gas interface layer, *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae*, v.69, p.311–317, 1971.
- TREYBAL, R.E., *Mass Transfer Operations*, McGraw-Hill, New York, 1987.
- TSAI, W.T., CHANG, C.Y., LIN, M.C., CHIEN, S.F., SUN, H.F., HSIEH, M.F. Adsorption of acid dye onto activated carbon prepared from agricultural waste bagasse by ZnCl<sub>2</sub> activation. *Chemosphere*, v.45, p.51–58, 2001.
- TSAMI, E., Net isosteric heat of sorption in dried fruits. *Journal of Food Engineering*, v.14, 327–335, 1991.
- TUNDE-AKINTUNDE T.Y., OGUNLAKIN G.O. Influence of drying conditions on the effective moisture diffusivity and energy requirements during the drying of pretreated and untreated pumpkin, *Energy Conversion and Management*, v.52, p.1107–1113, 2011.
- VALIX M., CHEUNG W.H., ZHANG K. Role of chemical pre-treatment in the development of super-high surface areas and heteroatom fixation in activated carbons prepared from bagasse, *Microporous and Mesoporous Materials*, v.116, p.513–523, 2008.
- VEKEMANS, B., JANSSENS, K., VINCZE, L., ADAMS, F., VAN ESPEN, P., Analysis of Xray spectra by iterative least squares (AXIL): new developments. *X-ray Spectrom*, v.23, p.278-285, 1994.
- VIEIRA, A.P., SANTANA, S.A.A., BEZERRA, C.W.B., SILVA, H.A.S., CHAVES, J.A.P., MELO, J.C.P., SILVA FILHO, E.C., AIROLDI, C. Removal of textile dyes

- from aqueous solution by babassu coconut epicarp (*Orbignya speciosa*). *Chemical Engineering Journal*, v.173, p.334–340, 2011.
- VIEIRA, M.G.A. *Análise da secagem de polpa de celulose para a obtenção de papel reciclado tipo cartão*. Tese (Doutorado), Campinas-SP, Universidade Estadual de Campinas, 2006.
- VIJAYARAJ B., SARAVANAN R., RENGANARAYANAN S. Studies on thin layer drying of bagasse, *International Journal of Energy Research*, v.31, p.422–437, 2007.
- VILAR, V.J.P., PINHO, L.X., PINTOR, A.M.A., BOAVENTURA, R.A.R. Treatment of textile wastewaters by solar-driven advanced oxidation processes. *Solar Energy*, v.85, p.1927–1934, 2011.
- WAKELIN, P.J., BERTONIERE, N.R., FRENCH, A.D., THIBODEAUX, D.P., TRIPLEET, B.A., ROUSSELLE, M.A., GOYNES, W.R., EDWARDS, J.V., HUNTER, L., MCALISTER, D.D., GAMBLE, G.R. *Cotton fibers*, Chapter 9, In: LEWIN, M. *Handbook of Fibre Chemistry*, 3 Ed., Chapter 9, Taylor and Francis, New York, p. 521-666, 2007.
- WANG Z., SUN J., LIAO X., CHEN F., ZHAO G., WU J., HU X. Mathematical modeling on hot air drying of thin layer apple pomace, *Food Research International*, v.40, p.39–46, 2007.
- WANG, J., HUANG, C.P., ALLEN, H.E., CHA, D.K., KIM, D. Adsorption Characteristics of Dye onto Sludge Particulates, *Journal of Colloid and Interface Science*, v.208, p.518–528, 1998.
- WANG, S., ZHU, Z.H., Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption. *Dyes and Pigments*. n.75, p.306-314, 2007.
- WEBER, W. J., SMITH, E. H. Activated Carbon: The State of the Art. *Environmental Science*, v. 29, p. 455-492, 1986.
- WEBER, W.J., MORRIS, J.C. Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Journal of the Sanitary Engineering Division*, v.89, p.31–60, 1963.
- WU, C. Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Journal of Hazardous Materials*, v.144, p.93–100, 2007.
- XING, Y., LIU, D., ZHANG, L.P. Enhanced sorption of methylene blue by EDTAD-modified sugarcane bagasse and photocatalytic regeneration of the sorbent. *Desalination*, v.259, p.187–191, 2010.
- YALDIZ O., ERTEKIN C., UZUN H.I. Mathematical modeling of thin layer solar drying of sultana grapes, *Energy*, v.26, p.457–465, 2001.

- YOON, L. W., ANG, T. N., NGOH, G. C., CHUA, A. S. M. Regression analysis on ionic liquid pretreatment of sugarcane bagasse and assessment of structural changes. *Biomass and Bioenergy*, v.36, p.160-169, 2012.
- YOUSSEF, A.M., RADWAN, N.R.E., ABDEL-GAWAD, I., SINGER, G.A.A. Textural properties of activated carbons from apricot stones. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v.252, p.143–151, 2005.
- ZHANG, W., YAN, H., LI, H., JIANG, Z., DONG, L. KAN, X., YANG, H., LI, A., CHENG, R. Removal of dyes from aqueous solutions by straw based adsorbents: Batch and column studies. *Chemical Engineering Journal*, v.168, p.1120–1127, 2011a.
- ZHANG, Z., MOGHADDAM, L., O'HARA, I.M., DOHERTY, W.O.S. Congo Red adsorption by ball-milled sugarcane bagasse. *Chemical Engineering Journal*, v.178, p.122– 128, 2011b.
- ZHANG, Z., O'HARA, I.M., KENT, G.A., DOHERTY, W.O.S. Comparative study on adsorption of two cationic dyes by milled sugarcane bagasse. *Industrial Crops and Products*, v.42, p.41– 49, 2013.
- ZOLGHARNEIN, J., ASANJARANI, N., SHARIATMANESH, T. Taguchi L<sub>16</sub> orthogonal array optimization for Cd (II) removal using *Carpinus betulus* tree leaves: Adsorption characterization, *International Biodeterioration & Biodegradation*, v.85, p.66-77, 2013.
- ZOLLINGER, H. *Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 2 Ed., VHC Publishers, New York, 496 p., 1991.

## 7. ANEXOS

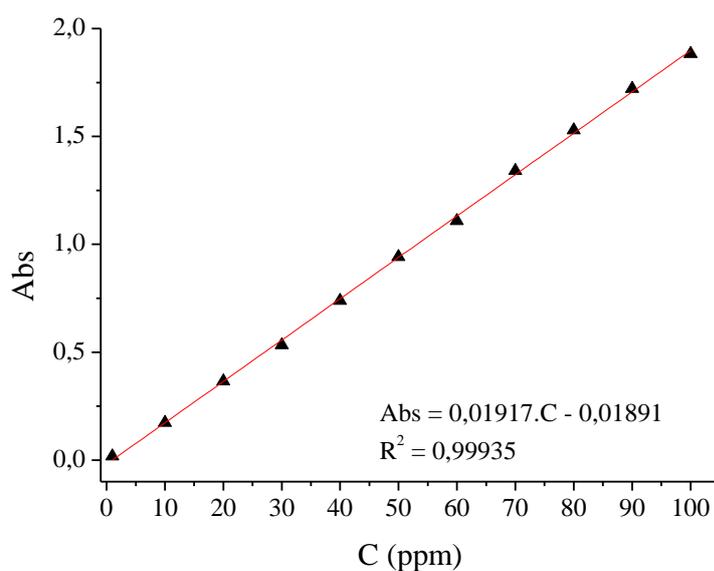
**Anexo I.** Ajustes dos modelos de distribuição granulométrica GGS, RRB e Log-Normal aos dados experimentais obtidos na caracterização granulométrica do bagaço de cana-de-açúcar.



**Figura 7.1.** Ajuste dos modelos: (a) GGS, (b) RRB e (c) LN aos dados experimentais de distribuição granulométrica do bagaço de cana-de-açúcar.

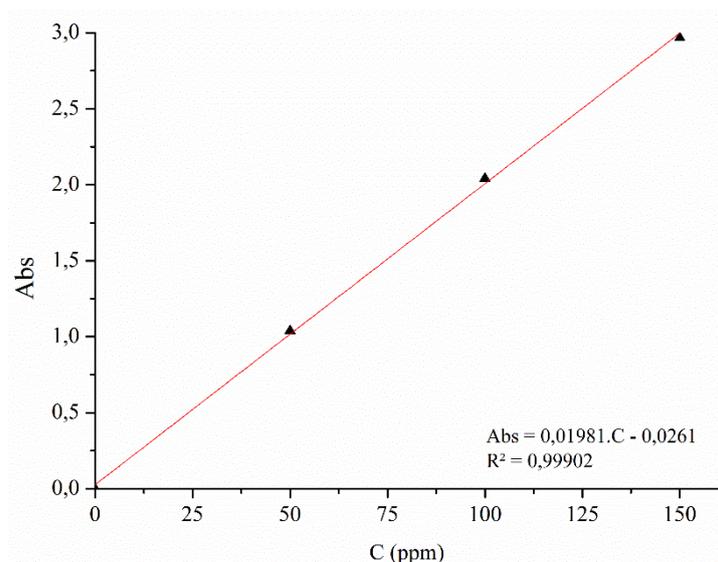
## Anexo II. Curvas de calibração para o corante reativo Azul 5G.

Na Figura 7.2 apresenta-se a curva padrão do corante reativo Azul 5G no comprimento de onda de máxima absorção de luz ( $\lambda_{max} = 620 \text{ nm}$ ) no pH 2,0. Observa-se que a regressão linear apresentou um coeficiente de correlação ( $r^2$ ) igual a 0,99935, indicando um comportamento linear na faixa de concentração analisada, respeitando o limite de linearidade da Lei de Lambert-Beer.



**Figura 7.2.** Curva de calibração do corante reativo Azul 5G.

Na Figura 7.3 encontra-se a curva padrão do corante reativo Azul 5G, no comprimento de onda de máxima absorção de luz na temperatura de 60 °C ( $\lambda_{max} = 603 \text{ nm}$ ), no pH 2,0, a qual apresentou uma regressão linear com coeficiente de correlação ( $r^2$ ) igual a 0,99902.



**Figura 7.3.** Curva de calibração do corante reativo Azul 5G na temperatura de 60 °C.

### Anexo III. Valores de correlação da comparação entre os espectros no infravermelho.

Na Tabela 7.1 são apresentados os resultados de correlação da comparação entre os espectros no infravermelho do bagaço de cana-de-açúcar, submetido à diferentes temperaturas de secagem.

**Tabela 7.1.** Comparação espectros FT-IR do bagaço de cana-de-açúcar seco nas temperaturas de 30, 55, 80 e 105 °C.

Temperatura de secagem (°C)	30	55	80	105
30	1	0,994811	0,991112	0,973493
55	0,994811	1	0,992083	0,976563
80	0,991112	0,992083	1	0,986896
105	0,973493	0,976563	0,986896	1

Na Tabela 7.2 apresentam-se os de correlação da comparação entre os espectros no infravermelho do algodão antes da adsorção, tratado com HCl, após adsorção e após dessorção.

**Tabela 7.2.** Comparação espectros FT-IR do algodão.

Amostra	Antes da adsorção	Tratado com HCl	Após adsorção	Após dessorção
Antes da adsorção	1	0,992068	0,989024	0,989858
Tratado com HCl	0,992068	1	0,982959	0,987996
Após adsorção	0,989024	0,982959	1	0,988254
Após dessorção	0,989858	0,987996	0,988254	1