

# UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO COORDENADORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

LUIS RAFAEL BONETTO

# ESTUDO DA ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO POR UM RESÍDUO SÓLIDO DA INDÚSTRIA DO SUCO DE MAÇÃ

Caxias do Sul 2016

## LUIS RAFAEL BONETTO

# ESTUDO DA ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO POR UM RESÍDUO SÓLIDO DA INDÚSTRIA DO SUCO DE MAÇÃ

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Giovanela

Caxias do Sul, março de 2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) Universidade de Caxias do Sul UCS - BICE - Processamento Técnico

B712e Bonetto, Luis Rafael, 1985-Estudo da adsorção do corante azul de metileno por um resíduo sólido da indústria de suco de maçã / Luis Rafael Bonetto. – 2016. 151 f. : il. ; 30 cm
Apresenta bibliografia. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016. Orientador: Prof. Dr. Marcelo Giovanela.
1. Adsorção. 2. Azul de metileno. 3. Maçã. 4. Termodinâmica. I. Título.

Índice para o catálogo sistemático:

1. Adsorção	544.723
2. Azul de metileno	547.869
3. Maçã	634.11
4. Termodinâmica	536.7

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária Carolina Machado Quadros – CRB 10/2236. "Estudo da adsorção do corante azul de metileno por um resíduo sólido da indústria de suco de maçã".

#### Luis Rafael Bonetto

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento, Caracterização e Simulação de Materiais.

Caxias do Sul, 28 de março de 2016.

Banca Examinadora:

slowou

Prof. Dr. Marcelo Giovanela (orientador) Universidade de Caxias do Sul

Profa Dra. Ivonete Oliveira Barcellos Universidade Regional de Blumenau

Profa. Dra. Camila Baldasso Universidade de Caxias do Sul

5

Prof. Dr. Robinson Carlos Dudley Cruz Universidade de Caxias do Sul

#### AGRADECIMENTOS

Às pessoas responsáveis pelo que sou hoje, meus pais, Rosamaria da Costa Tartarotti e Lury Bonetto e minha esposa, Avelize Spada, a quem também dedico esse trabalho, pelo apoio e compreensão incondicionais durante esse período.

Ao Prof. Dr. Marcelo Giovanela, pelo seu apoio incondicional nos momentos de instabilidade, além de seus brilhantes ensinamentos, incansável orientação e encorajador incentivo, tanto em relação aos aspectos técnicos e teóricos, quanto na vida.

Aos colegas Catusa De Marco, Luciane Toaldo, Fabrício Ferrarini, Gabriele Oliveira, Jordana Bortoluz, Alexandra Cemin, Daniela de Conto, Fabiana Zarpelon, Bianca Scopel, Karina Berwig e Natanael Relosi pelas diversas e agradáveis horas compartilhadas nas dependências da Universidade de Caxias do Sul.

Às técnicas de laboratório Julcimára Rossi e Sônia Blankenburg, pela incansável ajuda e sempre disponibilidade.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado.

À Empresa Sumabrás do Brasil Indústria e Comércio de Sucos de Maçã Ltda, pelo fornecimento do bagaço de maçã.

Aos Prof. Dr. Régis Guégan do *Institut des Sciences de la Tèrre* (ISTO, Orléans, França), Prof. Valdemar Esteves, da Universidade de Aveiro (Portugal) e à Dr.<sup>a</sup> Gabriela Collazzo, pelas análises de caracterização do bagaço de maçã.

À Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup> Aline Dettmer, pela ajuda dispendida na elaboração dos planejamentos fatoriais.

À secretária do PGMAT, Margarida Henz Borges, pela atenção de todos os dias.

A todos aqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, na elaboração deste trabalho, deixo o meu humilde e sincero MUITO OBRIGADO!

"Nossa maior fraqueza está em desistir. O caminho mais seguro para o sucesso é sempre tentar apenas uma vez mais."

**Thomas Alva Edison** 

#### RESUMO

O desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento de efluentes contendo corantes tem sido alvo de grande interesse nos últimos anos, devido ao aumento da conscientização acerca da preservação ambiental, além da rigidez da legislação específica. Neste contexto, a adsorção tem se mostrado uma técnica bastante promissora para a remoção de cor, uma vez que apresenta custo relativamente baixo, além de possuir apreciável eficiência. Considerando os aspectos mencionados, este trabalho teve por objetivo avaliar a capacidade adsorvente de um resíduo sólido proveniente da indústria de suco de macã na remoção do corante catiônico azul de metileno em meio aquoso. Após sua coleta e preparação, o bagaço de maçã foi caracterizado por meio de várias técnicas, como análise elementar, espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier, espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono-13 no estado sólido, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura. A área superficial específica, bem como o diâmetro médio das partículas e o pH no ponto de carga zero foram igualmente determinados. Após a caracterização, a capacidade de adsorção do bagaço de maçã foi investigada em sistema de batelada. A concentração de corante remanescente em todos os experimentos de adsorção foi estimada por meio de uma curva de calibração, utilizando-se a técnica de espectroscopia de absorção molecular na região do visível. Além disso, a influência de parâmetros experimentais, tais como concentração inicial do corante, massa de adsorvente, pH do meio, velocidade de agitação do sistema e temperatura, foi avaliada por meio da execução de planejamento fatorial. Com relação ao equilíbrio de adsorção, foi verificado que a isoterma de Langmuir foi a que melhor se ajustou aos resultados experimentais em todas as temperaturas avaliadas, apresentando valores para a constante de Langmuir (K<sub>L</sub>) e para a capacidade máxima de adsorção (q<sub>m</sub>) nas faixas 0,0951 a 0,1122 L mg<sup>-1</sup> e 97,60 a 133,15 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente. Do ponto de vista termodinâmico, os resultados revelaram um processo físico e espontâneo, com valores de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  menores do que -0,59 kJ mol<sup>-1</sup>, enquanto que  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  e  $\Delta S^{\circ}_{ads}$  resultaram em -19,84 kJ mol<sup>-1</sup> e -62,72 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>, respectivamente. No que se refere à cinética de adsorção, o modelo de pseudossegunda ordem foi o que melhor descreveu o processo. O estudo dos mecanismos de transferência de massa demonstrou que o processo de adsorção é controlado tanto pela difusão no filme estagnado que recobre as partículas, quanto pela difusão intrapartícula no interior dos poros das mesmas para a maior parte das condições de processo verificadas. Os valores para o coeficiente de transferência de massa através do filme estagnado (k<sub>f</sub>) situaram-se na faixa de  $0.57 \times 10^{-6}$  a  $3.13 \times 10^{-5}$  m min<sup>-1</sup>, enquanto que a constante de velocidade de difusão intrapartícula (kint) ficou compreendida entre 4,43 e 9,81 mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>. Por fim, o bagaço de maçã mostrou ser um bom adsorvente para a remoção do corante catiônico azul de metileno, podendo ser reutilizado em mais de um ciclo de remoção, sem perdas significativas de propriedades após o processo de regeneração utilizando etanol como solvente.

Palavras-chave: Bagaço de maçã. Azul de metileno. Adsorção. Isotermas. Termodinâmica. Cinética.

## ABSTRACT

The development of new technologies for the treatment of wastewater containing dyes has generated a great interest in recent years, due to increase awareness about environmental preservation, in addition to the rigidity of specific legislation. In this sense, the adsorption has been a promising technique for color removal, once it offers relatively low-cost, besides to be endowed appreciable efficiency. Considering the mentioned aspects, this study aimed to evaluate the adsorption capacity of a solid agro-industrial waste from apple juice industry (pomace) in the removal of methylene blue cationic dye in aqueous medium. After its collection and preparation, the biomass was characterized by means of several techniques, including elemental analysis, Fourier transform infrared spectroscopy, solid-state <sup>13</sup>C nuclear magnetic resonance spectroscopy, thermogravimetric analysis and scanning electron microscopy. The specific surface area, as well as the average diameter of the particles and the pH at the point of zero charge were also determined. After characterization, the adsorption capacity of the apple pomace was investigated in a batch system. The concentration of dye in all remaining adsorption experiments was estimated using a calibration curve by means of molecular absorption spectroscopy in the visible region. Furthermore, the influence of experimental parameters such as initial dye concentration, adsorbent amount, pH of the medium, stirring rate of the system and temperature were also evaluated by a factorial design. Concerning the adsorption equilibrium, the Langmuir isotherm provided the best fit for the experimental data for all temperature evaluated, with values for the Langmuir constant (K<sub>L</sub>) and maximum adsorption capacity (q<sub>m</sub>) situated in the ranges from 0.0951 to 0.1122 L mg<sup>-1</sup> and 97.60 to 133.15 mg  $g^{-1}$ , respectively. From the thermodynamic point of view, the results revealed a physical and spontaneous adsorption process, with values lower than -0.59 kJ mol<sup>-1</sup> for  $\Delta G^{\circ}_{ads}$ , while  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  and  $\Delta S^{\circ}_{ads}$  resulted in -19.84 kJ mol<sup>-1</sup> and -62.72 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>, respectively. The adsorption kinetics was better described using a pseudo-second-order model. Studies on the mechanisms of mass transfer have shown that the adsorption process is controlled by either diffusion on the stagnant film that covering the particles and intraparticle diffusion inside particle porous in the most part of experimental conditions tested. The values of stagnant film mass transfer coefficient (k<sub>f</sub>) lie within  $0.57 \times 10^{-6}$  to  $3.13 \times 10^{-5}$  m min<sup>-1</sup> range, while intraparticle diffusion rate constant (k<sub>int</sub>) remained between 4.43 and 9.81 mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>. Finally, the apple pomace shown to be a suitable adsorbent for the removal of methylene blue cationic dye and can be reused for several adsorption cycles without significant properties losses after the regeneration process using ethanol as a solvent.

Keywords: Apple pomace. Methylene blue. Adsorption. Isotherms. Thermodynamic. Kinetic.

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1. a) Fórmula estrutural do ácido pícrico; b) Parte da fórmula estrutural da malveína 21
Figura 2. Fórmula estrutural do corante AM em sua forma tri-hidratada
Figura 3. Contaminação de recursos hídricos por corantes em a) Bauru - SP e em b) Joinville - SC
Figura 4. Processos de absorção e adsorção em um sólido adsorvente
Figura 5. Classificação das isotermas de adsorção sugerida por Weber e Chakravorti (1974) 33
Figura 6. Processos envolvidos na adsorção em adsorventes porosos
Figura 7. Média da quantidade produzida de maçã (em toneladas), segundo o período, a) nos
maiores estados produtores e no Brasil, e b) entre os municípios do Rio Grande do Sul 48
Figura 8. Fluxograma geral de obtenção do suco de maçã 50
Figura 9. Bagaço de maçã <i>in natura</i>
Figura 10. Eficiência relativa de planejamentos fatoriais em comparação com experimentos
utilizando uma variável por vez ( <i>one-factor-at-a-time</i> )
<b>Figura 11.</b> Representação geométrica das interações em planejamentos <b>a</b> ) $2^2$ e <b>b</b> ) $2^3$ 54
Figura 12. Representação geométrica de planejamento fatorial 2 <sup>2</sup> com ponto central fora do plano
Figura 13. Representação geométrica das interações em planejamentos a) 3 <sup>2</sup> e b) 3 <sup>3</sup> 56
Figura 14. Representação gráfica do valor $p$ para um teste unilateral onde a) $p > \alpha$ (não
significativo) e <b>b</b> ) $p < \alpha$ (significativo)
Figura 15. Espectro de FT-IR do bagaço de maçã
Figura 16. Espectro de RMN <sup>13</sup> C no estado sólido para o bagaço de maçã
Figura 17. Estruturas químicas presentes no bagaço de maçã: a) Celulose; b) Principais
monossacarídeos da hemicelulose; c) Principais componentes estruturais da lignina; d) Estrutura
primária de uma molécula de pectina76
Figura 18. Curvas de TGA (–) e DTG (–) do bagaço de maçã
<b>Figura 19.</b> Imagens de MEV para bagaço de maçã com aumentos de <b>a</b> ) $200 \times e \text{ de } \mathbf{b}$ ) $1000 \times 80$
Figura 20. Distribuição do tamanho de partículas do bagaço de maçã analisado por difração a laser
Figura 21. Isotermas de adsorção e de dessorção de N <sub>2</sub> pelo bagaço de maçã

Figura 22. Distribuição de tamanho de poros no bagaço de maçã	. 83
Figura 23. Resultado da determinação do pHPCZ para o bagaço de maçã	. 85
Figura 24. Resultado preliminar do ensaio de adsorção do corante AM pelo bagaço de maçã	em
função do tempo	. 86
Figura 25. Resultado preliminar do ensaio de adsorção do corante AM pelo bagaço de maçã	em
função das diferentes frações granulométricas	. 87
Figura 26. Gráficos de Pareto do planejamento $2^5$ para os efeitos estimados para a) qt e b) Remo	oção
	. 89
Figura 27. Influência da temperatura para a) $q_t e b$ ) Remoção	. 91
Figura 28. Influência da velocidade de agitação para a) qt e b) Remoção	. 92
Figura 29. Gráficos de valores observados versus valores preditos pelo modelo para a) que	e b)
Remoção	. 94
<b>Figura 30.</b> Gráficos de Pareto do planejamento $3^3$ para os efeitos estimados para <b>a</b> ) q <sub>t</sub> e <b>b</b> ) Remo	oção
	. 95
Figura 31. Superfícies de resposta dos efeitos $C_0$ e <i>m</i> em variáveis codificadas para a) q <sub>t</sub> e	e b)
Remoção	. 96
Figura 32. Superfícies de resposta dos efeitos $m e pH$ para a) q e b) Remoção	. 98
Figura 33. Perfil <i>desirability</i> para a otimização dos parâmetros de processo	. 99
Figura 34. Isotermas de adsorção do AM em bagaço de maçã	101
Figura 35. Modelos de regressão para as isotermas a a) 5°C, b) 15°C, c) 25°C e d) 35°C	102
Figura 36. Gráfico da equação de van't Hoff para a adsorção de AM pelo bagaço de maçã	106
<b>Figura 37.</b> Cinética do processo de adsorção em diferentes valores de <b>a</b> ) $C_0$ e <b>b</b> ) $v$	107
Figura 38. Regressão para os modelos cinéticos reacionais dependentes da concentração inicia	ıl de
AM a a) 100 mg L <sup>-1</sup> , b) 200 mg L <sup>-1</sup> e c) 300 mg L <sup>-1</sup> e da velocidade de agitação de agitação	o do
sistema a d) 50 rpm, e) 250 rpm e f) 450 rpm	109
Figura 39. Modelos de difusão intrapartícula na a adsorção de AM por bagaço de maçã para	a <i>C</i> 0
igual a <b>a</b> ) 100 mg L <sup>-1</sup> , <b>b</b> ) 200 mg L <sup>-1</sup> e <b>c</b> ) 300 mg L <sup>-1</sup> e para <i>v</i> igual a <b>d</b> ) 50 rpm, <b>e</b> ) 250 rpm e <b>f</b> )	450
rpm	112
Figura 40. Regeneração do bagaço de maçã	115
Figura 41. Bagaço de maçã a) antes e b) após a primeira regeneração	116
<b>Figura 42.</b> Resultados de C/C <sub>0</sub> em função do tempo para diferentes valores de <b>a</b> ) $C_0$ e <b>b</b> ) $v$	151

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Produtores de corantes e pigmentos no Brasil	22
Tabela 2. Classificação dos corantes segundo seu modo de aplicação a fibras	
Tabela 3. Principais propriedades do corante azul de metileno nas formas anidra e tri-h	idratada26
Tabela 4. Toxicidade do AM e doses relacionadas	
Tabela 5. Vantagens e desvantagens em técnicas de remoção de corantes	30
Tabela 6. Principais diferenças entre adsorção física e química	
Tabela 7. Fator de separação e tipo de isoterma	35
Tabela 8. Classificação de sólidos porosos	45
Tabela 9. Evolução anual da área plantada e da quantidade produzida de maçã no perío	odo 2000 -
2011 (Brasil e Rio Grande do Sul)	49
Tabela 10. Quantidade de maçã produzida em Vacaria no período 2010 – 2015	49
Tabela 11. Codificação das variáveis no planejamento 2 <sup>5</sup>	63
Tabela 12. Codificação das variáveis no planejamento 3 <sup>3</sup>	66
Tabela 13. Análise elementar do bagaço de maçã	73
Tabela 14. Principais bandas observadas no espectro de FT-IR do bagaço de maçã	74
Tabela 15. Áreas integradas dos principais picos de ressonância observados no espectr	o de RMN
<sup>13</sup> C no estado sólido do bagaço de maçã	
Tabela 16. Área superficial específica para diferentes resíduos agroindustriais	84
Tabela 17. Resultados para ANOVA do modelo de regressão obtido no planejamento	fatorial 3 <sup>3</sup>
Tabela 18. Condições de processo para otmização multirresposta	100
Tabela 19. Valores dos parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção do AM em	bagaço de
maçã	102
Tabela 20. Capacidades máximas de adsorção de AM em diferentes adsorventes	104
Tabela 21. Parâmetros termodinâmicos para a adsorção de AM pelo bagaço de maçã em	diferentes
temperaturas	105
Tabela 22. Parâmetros cinéticos dos modelos reacionais da adsorção do AM em bagaç	o de maçã
	110

Tabela 23. Parâmetros relacionados aos mecanismos de difusão externa e intrapartícula da
adsorção do AM em bagaço de maçã 113
<b>Tabela 24.</b> Matriz do planejamento fatorial 2 <sup>5</sup> com seus respectivos níveis e resultados observados
para a q <sub>t</sub> e Remoção para o corante AM 144
<b>Tabela 25</b> . Matriz do planejamento fatorial $3^3$ com seus respectivos níveis e resultados para a q <sub>t</sub> e
Remoção
<b>Tabela 26.</b> Resultados para ANOVA da análise do planejamento fatorial $2^5$ para q <sub>t</sub> e teste de
curvatura
<b>Tabela 27.</b> Resultados para ANOVA da análise do planejamento fatorial 2 <sup>5</sup> para Remoção e teste
de curvatura 148
Tabela 28. Resultados para ANOVA da análise do planejamento fatorial 3 <sup>3</sup> para q <sub>t</sub>
<b>Tabela 29.</b> Resultados para ANOVA da análise do planejamento fatorial 3 <sup>3</sup> para Remoção 149

# LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

°Brix	Grau de maturação da matéria-prima (indicador de sólidos solúveis)
(L)	Efeito linear
(Q)	Efeito quadrático
ABIQUIM	Associação Brasileira de Indústria Química
Abs	Absorvância
ADM	Adsorption Difusional Model
AM	Azul de metileno
ANOVA	Análises de variância
ARM	Adsorption Reaction Model
As	Área superficial específica do adsorvente
A <sub>T</sub>	Constante de equilíbrio de ligação
BDDT	Brunauer, Deming, Deming e Teller
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barret, Joyner e Halenda
b <sub>T</sub>	Constante relacionada ao calor de adsorção
С	Constante relacionada com a espessura da camada de difusão
$C_0$	Concentração inicial de corante
Ce	Concentração de corante no equilíbrio
Cs	Concentração de corante no adsorvente
Ct	Concentração de corante no instante t
D	Função desirability global
DEM	Double Exponencial Model
$d_i$	Função desirability individual
D <sub>ip</sub>	Diâmetro interno do poro
D-R	Dubinin-Radushkevich
DTG	Primeira derivada da curva termogravimétrica
FT-IR	Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier
H <sub>0</sub>	Hipótese nula para o teste estatístico

$H_1$	Hipótese alternativa para o teste estatístico
ISTO	Institut des Sciences de la Tèrre
LD50	Dose letal média
k <sub>1</sub>	Constante cinética de pseudoprimeira ordem
k <sub>2</sub>	Constante cinética de pseudossegunda ordem
k <sub>C</sub>	Constante de equilíbrio
K <sub>F</sub>	Constante de Freundlich
k <sub>f</sub>	Coeficiente de transferência de massa através do filme estagnado
k <sub>int</sub>	Constante de velocidade de difusão intrapartícula
KL	Constante isotérmica de Langmuir
K <sub>RP</sub>	Constante isotérmica de Redlich-Peterson
Ks	Constante de equilíbrio de Sips
LDF	Linear Driving Force
m	Massa de adsorvente
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
n	Constante exponencial de Freundlich
N.D.	Não detectado
NS	Não significativo
р	Número de graus de liberdade do modelo de regressão
PCC	Planejamento composto central
pH <sub>PCZ</sub>	pH no ponto de carga zero
qe	Capacidade de adsorção no equilíbrio
q <sub>m</sub>	Capacidade máxima de adsorção
q <sub>mS</sub>	Capacidade máxima teórica de adsorção de Sips
qt	Capacidade de adsorção no instante t
R	Constante universal dos gases
r	Raio da partícula
$R^2$	Coeficiente de determinação
$R^2_{adj}$	Coeficiente de determinação ajustado
R <sub>L</sub>	Fator de separação relacionado ao modelo isotérmico de Langmuir

RMN <sup>1</sup> H	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton			
RMN <sup>13</sup> C	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono-13			
Т	Temperatura			
t	Tempo			
TGA	Análise termogravimétrica			
UV	Ultravioleta			
V	Volume de solução utilizado			
v	Velocidade de agitação do sistema			
Vis	Visível			
Ymod	Valores preditos pelo modelo			
Yi exp	Valores observados experimentalmente			
$\overline{y_{i exp}}$	Média experimental observada			
α	Nível de significância par o teste estatístico			
$\alpha_{\rm E}$	Taxa inicial de velocidade de adsorção			
$\alpha_{RP}$	Constante linear de Redlich-Peterson			
$\beta_0$	Média dos valores de y			
$\beta_{\rm E}$	Extensão da cobertura da superfície de energia de ativação para a adsorção			
$\beta_i$	Coeficientes dos efeitos principais			
$\beta_{ii}$	Coeficientes dos efeitos quadráticos			
$\beta_{ij}$	Coeficientes dos efeitos de interação			
βRP	Constante exponencial de Redlich-Peterson			
βS	Constante exponencial de Sips			
$\Delta G^{\circ}_{ads}$	Variação de energia livre de Gibbs de adsorção padrão			
ΔрН	Variação de pH			
$\Delta H^{\circ}_{ads}$	Variação da entalpia de adsorção padrão			
$\Delta S^{\circ}_{ads}$	Variação da entropia de adsorção padrão			
$\chi^2$	Chi-quadrado			

# SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	.17
1.1	OBJETIVOS	.19
1.1.1	Objetivo Geral	.19
1.1.2	Objetivos Específicos	.19
2	REFERENCIAL TEÓRICO	.20
2.1	CORANTES	.20
2.1.1	Classificação dos Corantes	.23
2.1.2	Azul de Metileno (AM)	.25
2.2	INDÚSTRIAS TÊXTEIS	.27
2.2.1	Efluentes Têxteis	.28
2.2.2	Tratamento de Efluentes Têxteis	.29
2.3	ADSORÇÃO	.31
2.3.1	Isotermas de Adsorção	.32
2.3.1.1	Modelo de Langmuir	.34
2.3.1.2	Modelo de Freundlich	.35
2.3.1.3	Modelo de Sips	.36
2.3.1.4	Modelo de Redlich-Peterson	.36
2.3.1.5	Modelo de Temkin	.37
2.3.2	Parâmetros Termodinâmicos	.38
2.3.3	Cinética de Adsorção	.39
2.3.3.1	Modelos Reacionais	.41
2.3.3.1.1	Modelo de Pseudoprimeira Ordem	.41
2.3.3.1.2	Modelo de Pseudossegunda Ordem	.42
2.3.3.1.3	Modelo de Elovich	.42
2.3.3.2	Modelos Difusionais	.43
2.3.3.2.1	Modelo de Difusão Externa	.43
2.3.3.2.2	Modelo de Difusão Intrapartícula	.44
2.3.4	Sólidos Adsorventes	.45
2.3.4.1	Resíduos Agroindustriais como Adsorventes de Baixo Custo	.46
2.3.4.2	Bagaço de Maçã	.47
2.4	PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS	.52
2.4.1	Planejamento Fatorial 2 <sup>k</sup>	.53
2.4.2	Planejamentos Fatoriais 2 <sup>k</sup> com Ponto Central	.55
2.4.3	Planejamento Fatorial 3 <sup>k</sup>	.56
3	METODOLOGIA	.58
3.1	MATERIAIS	.58
3.1.1	Reagentes	.58
3.1.2	Procedimentos de limpeza	.58
3.2	PREPARAÇÃO E PROCESSAMENTO DO ADSORVENTE	.58
3.3	CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	.59
3.3.1	Análise Elementar	.59
3.3.2	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	.59
3.3.3	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13 no Esta	ado
	Sólido (RMN <sup>13</sup> C)	.59

3.3.4	Análise Termogravimétrica (TGA)	60
3.3.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	60
3.3.6	Distribuição e Tamanho Médio do Diâmetro das Partículas	60
3.3.7	Determinação da Área Superficial Específica, Volume e Raio dos Poros	60
3.3.8	Determinação do pH no Ponto de Carga Zero	61
3.4	AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS EXPERIMENTAIS	NO
	PROCESSO DE ADSORÇÃO	61
3.4.1	Planejamento de Experimentos	63
3.4.1.1	Planejamento Fatorial 2 <sup>k</sup> com Ponto Central	63
3.4.1.2	Planejamento Fatorial 3 <sup>k</sup>	65
3.4.1.3	Otimização Multirresposta com a Função desirability de Derringer	67
3.5	EQUILÍBRIO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO	69
3.6	DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DO PROCESSO	DE
	ADSORÇÃO	70
3.7	CINÉTICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO	70
3.8	REUTILIZAÇÃO DO ADSORVENTE	71
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE	73
4.1.1	Análise Elementar	73
4.1.2	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	74
4.1.3	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13 no Esta	ado
	Sólido (RMN <sup>13</sup> C)	75
4.1.4	Análise Termogravimétrica (TGA)	78
4.1.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	80
4.1.6	Distribuição e Tamanho Médio das Partículas	81
4.1.7	Determinação da Área Superficial, Volume e Raio dos Poros	82
4.1.8	Determinação do pH no Ponto de Carga Zero	84
4.2	AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS EXPERIMENTAIS	NO
	PROCESSO DE ADSORÇÃO	86
4.2.1	Ensaios Preliminares	86
4.2.1.1	Determinação do Tempo de Contato	86
4.2.1.2	Determinação da Faixa Granulométrica	87
4.2.2	Avaliação dos Efeitos e Regiões de Trabalho por Planejamento Experimen	ntal
	Fatorial	88
4.2.2.1	Avaliação do Planejamento Fatorial 2 <sup>k</sup>	88
4.2.2.2	Avaliação do Planejamento Fatorial 3 <sup>k</sup>	92
4.2.2.3	Otimização Multirresposta com a Função desirability de Derringer	99
4.3	EQUILÍBRIO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO	101
4.4	DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DO PROCESSO	DE
	ADSORÇÃO	105
4.5	CINÉTICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO	107
4.5.1	Modelos Reacionais	108
4.5.2	Modelos Difusionais	111
4.6	MECANISMO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO	114
4.7	REGENERAÇÃO DO ADSORVENTE	115
5	CONCLUSÃO	118
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	120

REFERÊNC	CIAS	•••••	•••••	•••••		•••••	••••••	121
APÊNDICE	A - MA	TRIZES	PARA C	<b>OS PLAN</b>	EJAMENT	ros f	ATORIAIS.	144
<b>APÊNDICE</b>	B –	RESUL	<b>FADOS</b>	PARA	ANOVA	DA	ANÁLISE	DOS
PLANEJAM	IENTO	S FATOR	IAIS					147
APÊNDICE	C – RE	SULTAD	OS DE C	C/C <sub>0</sub> EM	<b>FUNCÃO</b>	DO T	ЕМРО	151
					3			

# 1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural essencial à vida do ser humano e de todo o planeta, além de ser um importante recurso estratégico para o desenvolvimento sustentável da economia. Liu et al. (2016) explicam que, com o passar das últimas décadas, as mudanças climáticas e o desenvolvimento socioeconômico alteraram de forma significativa o ciclo hidrológico em todo o mundo, comprometendo não somente a qualidade da água disponível para consumo humano, como também a saúde e a biodiversidade dos ambientes aquáticos. Devido a essa situação, uma maior atenção vem sendo dada à preservação e à recuperação de rios e bacias hidrográficas, bem como às questões inerentes à problemática da escassez de água.

Dentre os problemas causados pela atividade industrial encontram-se a geração e a disposição inadequada de seus resíduos e, por esse motivo, o gerenciamento desses materiais deve ocorrer de forma correta e em conformidade com o disposto na legislação vigente para que não comprometam a qualidade de vida das pessoas e do meio ambiente. De acordo com Rodrigues et al. (2013), existe atualmente uma busca constante por métodos de tratamento de efluentes industriais que sejam ambientalmente mais amigáveis (do inglês *"eco-friendly methods"*), bem como pela correta destinação desses rejeitos.

Em se tratando de poluentes, os corantes consistem em uma das principais classes de substâncias responsáveis pelo desequilíbrio nos ecossistemas aquáticos, uma vez que sua complexa estrutura molecular lhes proporciona certo grau de estabilidade, tornando difícil sua remoção (Forgacs et al., 2004). Segundo Guaratini e Zanoni (2000), o maior obstáculo a ser superado no tratamento de efluentes contendo essas substâncias reside no fato de que os corantes são capazes de refletir sua cor característica mesmo quando presentes em concentrações muito baixas (< 1,0 mg L<sup>-1</sup>). Por este motivo, qualquer quantidade presente em um sistema aquático pode acarretar em uma mudança na coloração do leito, o que interfere na atividade fotossintética da vegetação ali presente, como também na biota daquele local.

De acordo com Jegatheesan et al. (2016), empresas do setor têxtil são responsáveis por cerca de 20% de toda a poluição industrial. Atualmente, há mais de 100 mil corantes disponíveis comercialmente e mais de 700 mil toneladas são produzidas em todo o mundo anualmente (Adegoke e Bello, 2015). Uma indicação da escala do problema em questão é que desse montante de corantes produzidos, cerca de 12% são perdidos em alguma etapa de sua fabricação ou em

operações de processamento, com cerca de um quinto dessa quantidade atingindo algum tipo de recurso hídrico. Além disso, durante o processo de tingimento de fibras e de tecidos, têm-se a perda de mais 10 a 15% de corante, que segue para o meio ambiente como efluente industrial.

Visando à remoção, bem como a redução dos impactos ambientais causados por essas substâncias, diferentes métodos para tratamento de efluentes contendo corantes foram desenvolvidos e ainda vêm sendo investigados e aprimorados, tais como processos oxidativos avançados, de coagulação, com utilização de membranas, eletroquímicos, de biodegradação e de adsorção (Yagub et al., 2014). Este último, utilizando carvão ativado como adsorvente, tem sido bastante utilizado. Contudo, seu alto custo e sua baixa capacidade de regeneração acabam restringindo seu uso, principalmente em empreendimentos de pequeno e de médio porte. Com isso, surge a necessidade de desenvolvimento de novas tecnologias, ambientalmente adequadas e corretas, e que possam se tornar economicamente viáveis.

Dentre essas novas tecnologias, destacam-se os adsorventes encontrados em abundância na natureza, e principalmente, a um custo relativamente baixo. Como exemplo, podem ser citados o dióxido de silício e seus derivados (Guo et al., 2015), as argilas (Sales et al., 2015), os subprodutos industriais (como pneus gastos, cinzas de carvão e espuma de poliuretano) (Cong-Liang Zhang et al., 2011; Saleh et al., 2014; Vinhal et al., 2015) e os resíduos agroindustriais (como a casca do arroz, os bagaços de frutas, a casca de pinhão, entre outros) (Tarley et al., 2004; Calvete et al., 2009; Antunes et al., 2012). Esses materiais possuem, em geral, várias características desejáveis para serem utilizados como adsorventes, tais como porosidade, área superficial específica considerável, alta seletividade e alta taxa de adsorção, além dos preceitos de baixo custo e de abundância, já mencionados anteriormente. Contam ainda com pouco ou nenhum tratamento para uso, como lavagem, secagem e moagem, reduzindo também os custos de preparação, muito menores do que os associados aos tratamentos térmicos na produção de carvão ativado. É importante ressaltar também que a incorreta disposição, ou mesmo o tratamento impróprio, desses resíduos agroindustriais no meio ambiente também ocasionam um sério problema ambiental, poluindo não somente a água, mas também o solo e o ar. Por isso, sua utilização é benéfica por ambos os aspectos (Adegoke e Bello, 2015).

Dentro desse contexto, a remoção de corantes utilizando materiais adsorventes alternativos e de baixo custo, como os resíduos agroindustriais, se constitui em uma alternativa interessante para processos de tratamento envolvendo efluentes com essas substâncias. Dessa forma, o presente trabalho teve por objetivo avaliar a capacidade de remoção do corante azul de metileno (AM), utilizando como adsorvente um resíduo sólido (bagaço) proveniente da indústria de suco de maçã.

### **1.1 OBJETIVOS**

#### 1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a capacidade de remoção do corante azul de metileno por um resíduo sólido (bagaço) de maçã, proveniente da indústria de sucos, utilizando a técnica de adsorção.

#### **1.1.2 Objetivos Específicos**

Os objetivos específicos do presente trabalho são:

- a) processar bagaço de maçã Gala, visando sua posterior utilização na remoção do corante AM presente em meio aquoso;
- b) caracterizar o adsorvente por meio de diversas técnicas, a fim de obter informações a respeito de sua área superficial, composição química, estrutura, morfologia e estabilidade térmica;
- c) avaliar a influência de parâmetros experimentais (concentração inicial de corante, massa de adsorvente, pH do meio, velocidade de agitação do sistema e temperatura) na capacidade de adsorção (qt) e no percentual de remoção do corante AM pelo bagaço de maçã, utilizando a técnica de planejamento fatorial;
- d) obter as isotermas de adsorção, a fim de verificar qual modelo se ajusta melhor aos dados experimentais, o que fornece informações a respeito de como ocorre a adsorção;
- e) estimar os valores das principais constantes termodinâmicas ( $\Delta G^{\circ}_{ads}, \Delta H^{\circ}_{ads} e \Delta S^{\circ}_{ads}$ );
- f) avaliar a cinética do processo de adsorção, bem como qual é sua etapa controladora;
- g) verificar a possibilidade de reaproveitamento do material adsorvente, após a remoção do corante AM.

## **2 REFERENCIAL TEÓRICO**

#### 2.1 CORANTES

De acordo com Pereira e Alves (2012), corantes são uma classe importante de compostos orgânicos empregados em várias indústrias, principalmente as têxteis. A extração e a preparação desses compostos são mencionadas na literatura chinesa em tempos que remontam à época de 3000 a.C., e talvez tenham sido as primeiras tentativas humanas de praticar química, conforme explicam Le Couter e Burreson (2006). Os processos de obtenção desses compostos envolviam o uso de raízes, folhas ou cascas de plantas, e eram bem estabelecidos. Antes disso, hieróglifos do antigo Egito apresentaram descrições da extração de corantes naturais e de suas aplicações (Zollinger, 1991), enquanto que desenhos encontrados em cavernas da Altamira, na Espanha, demonstram que pigmentos inorgânicos foram usados em épocas pré-históricas. Isenmann (2014) cita também a coloração presente em tecidos descobertos em antigos sítios arqueológicos, bem como em obras da antiguidade clássica como evidência da proximidade do homem antigo com os corantes.

A partir do século XIII, o emprego de corantes naturais teve ampla expansão na Europa, principalmente nas regiões de Gênova e Veneza (Isenmann, 2014). Como principais exemplos, têm-se:

- a) o índigo, de coloração azulada, extraído da anileira;
- b) a cochonilha, um corante vermelho-carmim extraído da fêmea deste pulgão;
- c) a maclurina, de coloração amarelada, extraída da tatajuba;
- d) a tintura de nogueira preta, extraída da planta de mesmo nome e cuja coloração vai do marrom-escuro ao preto;
- e) a brasilina, de coloração avermelhada, extraído do tronco do pau-brasil;
- f) a alizarina, um corante vermelho extraído das raízes da garança, também conhecida como ruiva dos tintureiros ou rúbia;
- g) a hena, extraída da planta de mesmo nome e cuja coloração vai do laranja ao castanho.

A indústria de corantes têxteis teve início na Europa, durante o século XVI, e o primeiro corante sintético produzido pelo homem foi o ácido pícrico, de coloração amarelada, também chamado de trinitrofenol, em 1771 por Peter Woulfe. Essa molécula foi utilizada na produção de

munições, durante a Primeira Guerra Mundial. Em 1856, aos 18 anos, William Henry Perkin, estudava encontrar uma solução ao surto de malária que atingiu severamente as colônias britânicas na Ásia. Na tentativa de obter uma rota de produção sintética da quinina, ele sintetizou o malva, ou púrpura de Perkin, um corante de coloração púrpura-lavanda brilhante, que transformou radicalmente a indústria de corantes. Ele patenteou sua descoberta e construiu uma fábrica para produzir seu corante em maiores quantidades, a qual operou durante quinze anos antes de vendê-la para aposentar-se. A **Figura 1a** apresenta a fórmula estrutural do ácido pícrico e a **Figura 1b**, parte da estrutura da malveína, principal componente da cor malva de Perkin, a qual presume-se que seja responsável pela cor característica dessa substância (Le Couteur e Burreson, 2006; Isenmann, 2014).



Figura 1. a) Fórmula estrutural do ácido pícrico; b) Parte da fórmula estrutural da malveína Fonte: Le Couteur e Burreson (2006); Isenmann (2014)

Apesar de o primeiro corante sintético ter sido criado na Inglaterra, a indústria têxtil teve o seu grande desenvolvimento na Alemanha, por várias razões. Entre elas, o afastamento dos fabricantes franceses e britânicos de corantes como consequência de uma série interminável de disputas em torno de matérias-primas e de processos de tingimento, e principalmente pelo esforço em conjunto das indústrias e universidades alemãs. Ao contrário das práticas da maioria dos países, em que as pesquisas eram prerrogativas das universidades, os acadêmicos alemães trabalhavam em estreita relação com as empresas, fato decisivo para o sucesso da indústria desse país. A indústria química da Alemanha teve seu crescimento baseado em três companhias: a Badische Anilinund Soda Fabrik (BASF), em 1861, a Bayer and Company, também em 1861, que embora seja amplamente conhecida pela fabricação de aspirina, começou fabricando corantes de anilina, e a

Hoechst, em 1862. Em 1881, essas empresas já eram responsáveis por metade da produção mundial de corantes (Le Couteur e Burreson, 2006).

Durante grande parte do século XIX, o Brasil foi fonte principal do corante índigo, extraído da anileira, ou índigo do Brasil, a *Indigofera tinctoria*. A produção industrial de corantes sintéticos no país foi introduzida logo após a Primeira Guerra Mundial, e no ano 2000 já supria 60% da sua demanda doméstica (Guaratini e Zanoni, 2000).

A **Tabela 1** apresenta a relação de empresas produtoras de corantes e pigmentos no Brasil, segundo a Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM).

Empresa	Produto
A Chimical	Corantes ácidos, corantes básicos e corantes diretos
Bann Química	Corantes à tina
Basf	Pigmentos orgânicos, corantes básicos, agentes de branqueamento óptico
Brancotex	Pigmentos orgânicos
Cabot	Negro de fumo
	Agentes de branqueamento óptico, corantes ácidos, corantes básicos, corantes à cuba,
Clariant	corantes diretos, corantes dispersos, corantes ao enxofre, corantes mordentes,
	corantes pré-metalizados, corantes reativos, pigmentos orgânicos
Columbian Chemicals	Negro de fumo
Dry Color	Pigmentos orgânicos
DuPont	Dióxido de titânio
DyStar	Corantes azoicos, brancos ópticos, e dispersão de pigmentos
Lanxess	Pigmentos inorgânicos
Millennium/Cristal	Dióxido de titânio

 Tabela 1. Produtores de corantes e pigmentos no Brasil

Fonte: Associação Brasileira da Indústria Química (2016)

De acordo com a ABIQUIM (2016), esse setor industrial possui como principais características:

- a) grande competitividade;
- b) produção de corantes em unidades que possuem grande flexibilidade de produção;
- c) grande dependência de matérias-primas e de tecnologias importadas.

Essa grande dependência de materiais e de tecnologias importadas, aliada ao fato de que esse setor visa atender principalmente às demandas internas de corantes, acarreta uma grande diferença entre os valores de importações e de exportações, evidente na balança comercial brasileira para esse setor. De acordo com o Conselho Regional de Química da 4ª Região (2015), os principais motivos para o aumento crescente das importações foram a grande concorrência com os produtos chineses e o elevado investimento necessário para a instalação de novas fábricas no Brasil, devido a sua rigorosa regulamentação referente aos aspectos ambientais. Com isso, não restou outra opção às indústrias têxteis senão realizar a importação de corantes e pigmentos para dar continuidade ao seu processo produtivo.

#### 2.1.1 Classificação dos Corantes

Inicialmente, torna-se imprescindível destacar a grande diferença existente entre corantes e pigmentos. Os pigmentos são caracterizados por serem praticamente insolúveis no meio em que são aplicados, enquanto que os corantes são aplicados em vários substratos, como tecido, papel e outros derivados de celulose, e couro, onde são completa ou parcialmente solúveis (Zollinger, 1991). Além disso, os corantes distinguem-se por serem capazes de absorver radiação eletromagnética na faixa de comprimentos de onda correspondente às regiões do ultravioleta (UV) e da luz visível (Vis) por meio de transições eletrônicas em nível molecular. Os pigmentos, por sua vez, têm seu efeito óptico devido a sua morfologia cristalina, onde se observam efeitos, tais como espalhamento da luz, fenômeno não observado nos corantes (Isenmann, 2014).

De modo geral, a estrutura química da molécula de um corante pode ser dividida em duas partes fundamentais: o "esqueleto" principal, denominado cromóforo, e que atribui cor à substância; e os grupos substituintes, responsáveis pela fixação da molécula à fibra, como aminas, átomos de nitrogênio quaternários e carboxilas, por exemplo (Kunz et al., 2002).

Atualmente, existem centenas de corantes conhecidos na literatura, os quais são classificados principalmente por sua natureza química, ou em termos de sua aplicação ao tipo de fibra (Wainwright, 2011; Isenmann; 2014). Quanto à estrutura química como critério de classificação, os corantes podem ser subdivididos nas seguintes classes de cromóforos: azo (mono, di, tri e poliazo), nitrofenol, nitrosofenol, triarilmetano, antraquinônico, pirimidina, vinilssulfônico

e triazina, entre outros. Na classificação segundo o modo de aplicação a fibras, os corantes são divididos principalmente nas categorias apresentadas na **Tabela 2**.

Classificação	Descrição
-	No contexto da sua aplicação à fibra, "ácido" não significa necessariamente que o
	corante é um ácido, mas quer dizer que esse tipo de corante deve ser aplicado em
Corantes ácidos	solução ácida. As fibras a serem tingidas nestas condições são em primeira linha a lã e
	a seda, enquanto que o algodão não absorve o corante de maneira satisfatória.
Corantes básicos	São corantes catiônicos que são aplicados em solução básica, geralmente de $pH > 10,0$ . Ambos, os corantes ácidos e os básicos, são fixados em cima da fibra, devido à interação iônica. São usualmente utilizados em fibras acrílicas.
Corantes azo	Esses corantes são sintetizados por acoplamento azo, a partir de um sal de diazônio e um composto aromático, rico em elétrons. Esse acoplamento dá origem a um corante hidrofóbico, que deve então ser aplicado próximo das extremidades de fibras celulósicas.
Corantes diretos	Esses corantes são aplicados em solução aquosa, na presença de alta concentração de um eletrólito (sal). Esses corantes geralmente são bastante baratos, sendo próprios para tingir fibras celulósicas.
Corantes à cuba	Esses corantes são insolúveis, mas podem ser transformados reversivelmente em uma forma solúvel em água, na qual são aplicados no tecido. Geralmente, essa transformação para a forma "leuco" é uma redução e acontece em solução básica; então, é adequada para tingir fibras celulósicas. O tingimento é um processo bastante complexo; contudo, a resistência à lavagem é alta. A maior aplicação deste tipo de corante tem sido as fibras de algodão.
Corantes reativos	Essa família de corantes é a mais moderna, sendo ao mesmo tempo uma das mais resistentes à lavagem, porque estabelecem uma ligação covalente forte com fibras celulósicas e poliamidas. As reações responsáveis pela ligação com a fibra (principalmente celulósica) são a substituição nucleofílica em aromáticos e a "adição de <i>Michael</i> ". Certamente, esta família é a mais importante atualmente no contexto do tingimento do algodão.
Corantes dispersos	Esses corantes são altamente estáveis, compostos por moléculas grandes e insolúveis. Sendo assim, eles são aplicados a partir de uma suspensão aquosa em fibras sintéticas, tais como celulose, nylon, polyester e poliacrilonitrila.

Tabela 2. Classificação dos corantes segundo seu modo de aplicação a fibras

#### 2.1.2 Azul de Metileno (AM)

Um dos corantes mais utilizados é o AM (cloreto de 3,7-bis-dimetilaminofenotiazin-5-a). Segundo Wenxuan Zhang et al. (2011), o AM é frequentemente utilizado para tingir algodão e madeira. Além disso, Isenmann (2014) ainda cita o vasto emprego desse corante em laboratórios como indicador redox, na detecção de detergentes aniônicos em águas e na análise quantitativa de sulfetos. Esse corante também é utilizado na área médica, no reconhecimento de tecidos anormais devido ao câncer, além de auxiliar em tratamentos contra essa doença, como em terapias fotodinâmicas (Wainwright, 2011). Recentemente, Ding et al. (2015) utilizaram o AM suportado em sílica no combate a células cancerosas com sucesso por esse tipo de tratamento.

O referido corante é classificado como uma fenotiazina, no que se refere ao seu grupo cromóforo, devido à presença de um anel contendo um átomo de nitrogênio e um de enxofre, além de dois anéis aromáticos, cada um ligado a um átomo de nitrogênio, o qual interage com dois grupos metila. Essa estrutura lhe confere resistência a processos de biodegradação, assim como os demais compostos fenólicos substituídos (Chowdhury et al., 2009; Wang, X. et al., 2014). Segundo sua forma de aplicação, é classificado como um corante básico, devido à presença de uma carga positiva deslocalizada (Zollinger, 1991). O AM encontra-se disponível comercialmente em diversas formas, sendo a tri-hidratada a mais comum (**Figura 2**) (Sabnis, 2010).



 $\cdot$  <sup>3</sup>H<sub>2</sub>O Figura 2. Fórmula estrutural do corante AM em sua forma tri-hidratada Fonte: adaptado de Sabnis (2010)

A forma tri-hidratada confere ao AM menores efeitos de toxicidade, além de alterações em algumas de suas propriedades físicas, como maior estabilidade térmica, alteração no máximo de absorção na região do visível e na solubilidade. As principais características do corante AM em suas formas anidra e tri-hidratada são apresentadas na **Tabela 3** (Sabnis, 2010).

Propriedade	AM anidro	AM tri-hidratado			
Fórmula molecular	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	$C_{16}H_{18}ClN_3S.3H_2O$			
Massa molar	319,85 g mol <sup>-1</sup>	373,90 g mol <sup>-1</sup>			
Máximo de absorção na região do visível	661 nm	663 nm			
Solubilidade	solúvel em água, etanol, etano-1,2-diol e met-2-oxietanol	solúvel em água, etanol e em triclorometano			
$pK_a$	2,6; 11,2	2,6; 11,2			
Temperatura de fusão	100-110°C <sup>a</sup>	190°C			
Fonte: adaptado de Sabnis (2010)					

Tabela 3. Principais propriedades do corante azul de metileno nas formas anidra e tri-hidratada

Fonte: adaptado de Sabnis (2010)

No que se refere à toxicidade, o contato direto e excessivo com esse corante pode causar diversos efeitos prejudiciais à saúde dos animais e dos seres humanos (Miclescu e Wiklund, 2010), conforme pode ser observado na Tabela 4. Por isso, a presença do corante AM nos mananciais que abastecem as estações de distribuição de água deve ser rigorosamente evitada.

Estudos em animais	Dose Tóxica (mg kg <sup>-1</sup> )	Manifestação
Datas	5 - 50	Morte celular programada de neurônios
Kalos	1250 (LD50 <sup>b</sup> )	
Camundongos	3500	
Ovelhas	40	
Cães	10 - 20	Hipotensão, sangramento na urina, hipertensão pulmonar
Estudos em humanos	Dose (mg kg <sup>-1</sup> )	Manifestação tóxica
	2 - 4	Anemia hemolítica, descamação da pele em crianças
	7	Náusea, vômitos, dores abdominais e no peito, febre, hemólise
	7,5	Febre elevada, confusão
	20	Hipotensão
	80	Cianose

Tabela 4. Toxicidade do AM e doses relacionadas

Fonte: Miclescu e Wiklund (2010)

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup>Faixa de temperatura onde provavelmente ocorre a decomposição do composto.

<sup>&</sup>lt;sup>b</sup>Abreviação para "Lethal Dose, 50%" ou dose letal média (Miclescu e Wiklund, 2010)

## 2.2 INDÚSTRIAS TÊXTEIS

Segundo Hasanbeigi e Price (2012), as indústrias têxteis tiveram um papel muito importante no desenvolvimento da industrialização. Langley (1994) pontua que as indústrias têxteis tiveram início logo após a Revolução Industrial na Inglaterra, no século XVIII. Até o aparecimento das máquinas de fiar (1767), dos teares (1785) e das máquinas de costura (1851), os processos de produção de vestimentas eram estritamente manuais. A evolução tecnológica da segunda parte do século XVIII levou a um crescimento exponencial das exportações de algodão, começando inicialmente no Reino Unido e mais tarde se espalhando para outros países europeus.

Varrasi (2012) explica que, desde então, essa indústria teve um rápido crescimento, principalmente nos Estados Unidos, no século XIV. No século XX, esse país continuou como maior produtor e exportador de vestimentas. A partir de 2001, a China passa a assumir esse lugar, atingindo a marca de US\$ 65,4 bilhões, somente em 2008 (Hasanbeigi e Price, 2012).

Atualmente, esse setor dispõe de tecnologia avançada, capaz de desenvolver fibras de alta tecnologia, que são utilizadas como substratos em aplicações biomédicas, bem como materiais que ajudam no controle de poluição e na conservação de energia (Varrasi, 2012).

As primeiras fábricas têxteis surgidas no Brasil tiveram ocorrência nas décadas iniciais do século XIX, incentivadas pela suspensão das tarifas alfandegárias sobre a importação de maquinário, se configurando em estabelecimentos de pequeno porte, tendo em geral, vida efêmera. Já a produção de tecidos, é datada dos primeiros anos de colonização, quando o algodão, que já era conhecido e utilizado pelos indígenas, continuou a ser cultivado pelos portugueses em certas capitanias, dando origem a uma produção têxtil doméstica (Fujita e Jorente, 2015).

O estado da Bahia foi o primeiro e mais importante centro da indústria têxtil brasileira até 1860, pois dispunha de uma grande população escrava, matéria-prima em abundância e fontes hidráulicas de energia. As fábricas começaram a se concentrar na região centro-sul do país somente a partir de 1866, principalmente nos estados de São Paulo, Minas Gerais e Rio de Janeiro. Outro fato interessante é que em 1981 foi fundada em Porto Alegre a Companhia de Fiação e Tecidos Porto Alegrense, que deu origem ao centro da capital gaúcha.

As indústrias têxteis são de suma importância para a economia brasileira, encontrando-se agrupadas em três categorias principais, quanto ao tipo de tecido utilizado: tecidos de algodão, de lã e sintéticos. Das 45 milhões de toneladas de fibras consumidas, mais de 70% são de algodão. De

acordo com Guaratini e Zanoni (2000), a distribuição das indústrias têxteis no Brasil sofre efeito dos aspectos climáticos regionais, fazendo com que aproximadamente três quartos das indústrias têxteis no Brasil se encontrem distribuídos nas seguintes localidades:

- a) região Sul, em Santa Catarina;
- b) região Sudeste, em São Paulo e em Minas Gerais; e,
- c) região Nordeste, em Pernambuco, na Bahia e no Ceará.

A indústria têxtil no Brasil é caracterizada pela sua heterogeneidade, referente ao porte, à linha de produtos e ao estágio tecnológico e gerencial, conforme explicam Abreu et al. (2008). O grau de integração vertical com as demais etapas do processo produtivo é bastante expressivo no segmento de fiação. Quanto à tecelagem plana, apenas as maiores empresas que compõem o setor, geralmente produtoras de cama, mesa e banho e fabricantes de tecidos de algodão, como o denim e brins, são integradas em fiação, tecelagem e acabamento.

#### 2.2.1 Efluentes Têxteis

A indústria têxtil emprega um grande número de equipamentos em vários processos para fabricar seus produtos com a forma e as propriedades exigidas. Com isso, uma enorme quantidade de efluentes é gerada nos vários processos produtivos, principalmente no beneficiamento dos tecidos, tais como dimensionamento, lavagem, branqueamento, mercerização, tingimento, estamparias e acabamento (Khandegar e Saroha, 2013).

Os efluentes produzidos contêm principalmente uma grande quantidade de corantes orgânicos sintéticos residuais, sais, surfactantes, sólidos dissolvidos, solventes, além de alguns metais como cromo, níquel e cobre. Consequentemente, estes efluentes vêm provocando uma série de problemas nos mananciais em que são despejados, desde o aumento da demanda química e bioquímica de oxigênio, até a elevação da temperatura, e flutuações de acidez e de alcalinidade. Esses efluentes são ainda responsáveis pelo advento de forte coloração, como pode ser observado na **Figura 3**, que apresenta imagens de córregos nas cidades de Bauru, interior do estado de São Paulo, e de Joinville, no estado de Santa Catarina (Guaratini e Zanoni, 2000).



**Figura 3.** Contaminação de recursos hídricos por corantes em **a**) Bauru - SP e em **b**) Joinville - SC Fonte: Site G1(2009); Jornal A Notícia (2012)

Qingxiang Yang et al. (2008) ainda abordam que, além desses rejeitos, existem aqueles relativos às fibras utilizadas nesse setor industrial, como o algodão, que é a mais utilizada no mundo, e também o substrato que requer maior quantidade de água em seu processamento. De acordo com Allègre et al. (2006), o tingimento de apenas 1 kg de algodão com corantes reativos demanda de 70 a 150 L de água, aproximadamente 600 g de cloreto de sódio e uma quantidade de corante na faixa de 30 a 60 g.

## 2.2.2 Tratamento de Efluentes Têxteis

O desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento de efluentes contendo corantes tem sido alvo de grande interesse nos últimos anos, devido ao aumento da conscientização acerca da preservação ambiental, além da rigidez da legislação específica. Existem várias técnicas para o tratamento desses efluentes, cada uma apresentando vantagens e limitações. A escolha adequada do tratamento é dependente de vários fatores, como custo e eficiência, além de variáveis de processo, tais como temperatura, pressão, pH do sistema e presença de interferentes (Guaratini e Zanoni, 2000). A **Tabela 5** apresenta os principais processos de remoção de corantes, com suas principais vantagens e desvantagens.

Método	Vantagens	Desvantagens			
	Tratamentos químicos				
Processos oxidativos	Simplicidade de aplicação	Agente (H <sub>2</sub> O) precisa ser ativado de alguma forma			
Reações de Fenton (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + sais de Fe(II))	Possibilidade de decomposição rápida e eficiente	Geração de lodo			
Degradação por ozonização	Ozônio pode ser aplicado na sua forma gasosa, não aumentando o volume de efluente ou de lodo	Pequeno tempo de meia-vida (20 min)			
Degradação fotoquímica	Nenhum lodo é produzido e odores desagradáveis são bastante reduzidos	Formação de subprodutos			
Degradação eletroquímica	Sem consumo de reagentes químicos e sem acúmulo de lodo	Elevadas taxas de fluxo causam um decréscimo direto na remoção de corante			
Hipoclorito de sódio	Clivagem das ligações azo dos iniciadores e aceleradores	Formam aminas aromáticas			
Tratamentos microbiológicos					
Descolorização por fungos white- rot	Fungos <i>white-rot</i> são capazes de degradar corantes através de enzimas	A produção de enzimas não tem se mostrado inteiramente confiável			
Sistemas de biorremediação anaeróbia	Permitem que corantes azo e outros corantes solúveis em água possam ser descolorizados	Produção de metano e de sulfito de hidrogênio			
Adsorção por biomassa microbiológica viva ou morta	Alguns corantes possuem particular afinidade por realizar ligações com espécies microbiológicas	Não é efetivo com todos os corantes			
Outras culturas microbiológicas (bactérias mistas)	Descolorização em 24-30 h	Sob condições aeróbicas, os corantes azo não são prontamente metabolizados			
Tratamentos físicos					
Adsorção com carvão ativado	Boa remoção de vasta variedade de corantes	Bastante caro para alguns			
Filtração por membranas	Remove todas as classes de corantes	Produção concentrada de lodo			
Troca iônica	Regeneração: sem perdas de adsorvente	Não é efetivo para todas as classes de corantes			
Coagulação/floculação	Economicamente factível	Grande quantidade de lodo produzida			

Tabela 5. Vantagens e desvantagens em técnicas de remoção de corantes

Fonte: adaptado de Yagub et al. (2014)

## 2.3 ADSORÇÃO

De acordo com Dabrowski (2001), a adsorção é um método de separação onde ocorre um fenômeno de superfície, caracterizado pelo aumento da concentração de um determinado componente na interface entre duas fases. A **Figura 4** ilustra como ocorre o processo de adsorção em um sólido poroso, como também a diferença em relação ao processo de absorção.



Figura 4. Processos de absorção e adsorção em um sólido adsorvente Fonte: adaptado de Montanher et al. (2007)

Esse método vem sendo utilizado com sucesso na remoção de corantes da indústria têxtil, com notável emprego em processos de separação, purificação e recuperação de resíduos (Noroozi e Sorial, 2013). Dentre os processos físicos existentes para a remoção de corantes de efluentes têxteis, a adsorção é o que tem promovido resultados mais satisfatórios, devido aos baixos custos associados a elevadas taxas de remoção (Dallago et al., 2005). Uma vez que não se trata de um método destrutivo, a adsorção possibilita a recuperação do corante sem perda da sua identidade química em alguns casos. Além disso, a adsorção oferece boas perspectivas no tratamento de efluentes têxteis, sendo eficiente também na remoção de cor. Esse processo encontra-se em vantagem perante os demais nos quesitos reutilização da água, custo inicial, simplicidade do projeto, e facilidade de operação (Guaratini e Zanoni, 2000).

Os métodos de tratamento de efluentes têxteis por adsorção consistem na passagem do efluente por uma substância adsorvente, como carvão ativado, sílica-gel, bauxita, resinas de troca iônica, derivados de celulose, entre outros (Guaratini e Zanoni, 2000). O uso de qualquer adsorvente depende do equilíbrio entre as concentrações de corante na fase já adsorvida e do

restante ainda em solução. Com isso, é desejável que a concentração e a composição do efluente a ser tratado não apresentem grandes variações, uma vez que este modo de equilíbrio pode ser deslocado e espécies que estabelecem ligações mais fracas com o adsorvente possam ser substituídas por outras que possuem interação mais forte e efetiva (Figueiredo, 2002).

De acordo com Suzuki (1990), o processo de adsorção depende das interações físicoquímicas entre os compostos em questão, principalmente no que se refere à estrutura dos mesmos, onde é levada em consideração a capacidade de alocação do adsorvato no adsorvente. Com base nisso, a adsorção pode ser classificada em dois tipos principais: física e química. As principais diferenças entre os dois tipos de adsorção estão sumarizadas na **Tabela 6**.

Adsorção física	Adsorção química
Causada por forças de van der Waals	Causada por ligações covalentes
$\Delta H^{\circ}_{ads} < 40 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta H^{\circ}_{ads} > 80 \text{ kJ mol}^{-1}$
Fenômeno com baixo grau de especificidade	Fenômeno específico e seletivo, dependente da reatividade do par adsorvente-adsorvato
Formação de multicamadas abaixo da temperatura crítica	Ocorre somente a formação de monocamadas
Acontece somente abaixo da temperatura crítica	Acontece também em altas temperaturas
Lenta ou rápida	Instantânea
Adsorvente quase não é afetado, podendo até ser totalmente recuperado após a dessorção	Adsorvente altamente modificado na superfície, perdendo sua identidade original

Fonte: adaptado de Barrow (1982), Castellan (1986) e Rouquerol et al. (1999) Nota:  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  – variação da entalpia de adsorção padrão

Além disso, o estudo do equilíbrio (através das isotermas), dos parâmetros termodinâmicos e da cinética são igualmente importantes para se avaliar de que forma e como ocorre o processo de adsorção.

#### 2.3.1 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção mostram a relação de equilíbrio entre a quantidade de soluto que é adsorvida no adsorvente e a pressão ou concentração de adsorvato que ainda existe no seio da solução (Dabrowski, 2001). Elas são muito importantes na compreensão de como ocorre essa interação, fornecendo também informações sobre a capacidade de adsorção deste último (Salleh et

al., 2011). Em um sistema sólido-líquido, os dados para a construção das isotermas são obtidos por meio da mensuração entre a quantidade de miligramas de material adsorvido por grama de adsorvente, e a concentração do adsorvato remanescente em solução após o equilíbrio ter sido atingido, em miligramas por litro (Noroozi e Sorial, 2013).

Segundo Wong et al. (2004), a classificação das isotermas é feita a bastante tempo. Brunauer et al., em 1938, propuseram uma classificação composta de cinco tipos principais, seguido de uma classificação mais abrangente, proposta por Giles et al., em 1960, contendo dezoito tipos. Mais tarde, Weber e Chakravorti (1974) propuseram modelos para adsorção em meio aquoso, conforme ilustra a **Figura 5**.



Figura 5. Classificação das isotermas de adsorção sugerida por Weber e Chakravorti (1974) Fonte: adaptado de Weber e Chakravorti (1974)

A forma de uma isoterma não só fornece informações sobre a afinidade entre o par adsorvente-adsorvato, como também reflete seu possível modo de interação em nível molecular. Portanto, a correlação de dados de equilíbrio por meio de equações é essencial para o projeto e para a operação de qualquer sistema que envolva o emprego da adsorção. Para que essa técnica seja utilizada da forma correta, é de suma importância que seja estabelecida a correlação mais apropriada para as curvas de equilíbrio (Wong et al., 2004).

Ao longo dos anos, vários modelos para isotermas foram propostos, tais como os de Freundlich, Langmuir, Brunauer-Emmett-Teller (BET), Brunauer, Deming, Deming e Teller (BDDT), Tempkin, Redlich-Peterson, Dubinin-Radushkevich (D-R), Sips, entre outros, cada um se adaptando a um método de interação entre o adsorvente e o adsorvato. No contexto da adsorção com corantes da indústria têxtil, Rangabhashiyam et al. (2013), assim como Yagub et al. (2014), ressaltam que os modelos de interação mais comuns são avaliados com base nas isotermas de Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Peterson e Tempkin. Por esse motivo, esses modelos serão descritos a seguir.

#### 2.3.1.1 Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir baseia-se no pressuposto de que a adsorção ocorre em um adsorvente estruturalmente homogêneo, onde todos os sítios de adsorção são idênticos e energeticamente equivalentes, podendo acomodar apenas um íon ou molécula em cada um deles. Esses pressupostos indicam a ocorrência da formação de uma única camada de adsorção (Suzuki, 1990). A expressão proposta por Langmuir é descrita pela **Equação** (1) (Foo e Hameed, 2010):

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$
(1)

onde C<sub>e</sub> representa a concentração de corante na solução na condição de equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>)<sup>c</sup>, q<sub>e</sub> é a quantidade de adsorvato adsorvida por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg g<sup>-1</sup>), q<sub>m</sub> é a capacidade de adsorção máxima teórica que corresponde a uma cobertura monocamada (mg g<sup>-1</sup>), e K<sub>L</sub> é a constante isotérmica de Langmuir (L mg<sup>-1</sup>).

Com a finalidade de verificar se o processo de adsorção é favorável ou não, a constante adimensional R<sub>L</sub>, também conhecida como fator de separação, pode ser determinada utilizando-se a **Equação (2)** (Weber e Chakravorti, 1974):

<sup>&</sup>lt;sup>c</sup>As unidades representadas são as de maior decorrência na literatura. Esse mesmo padrão será adotado no restante desse trabalho.
$$R_{L} = \frac{1}{1 + K_{L}C_{0}}$$
(2)

onde  $K_L$  é a constante isotérmica de Langmuir (L mg<sup>-1</sup>) e C<sub>0</sub> é a concentração inicial de adsorvato (mg L<sup>-1</sup>). Nesse contexto, os valores obtidos para R<sub>L</sub> indicam o favorecimento ou não do processo de adsorção, conforme mostra a **Tabela 7** (Foo e Hameed, 2010).

Fator de separação (RL)	Tipo de isoterma	
R <sub>L</sub> >1	Desfavorável	
$R_L=1$	Linear	
$0 < R_L < 1$	Favorável	
$R_L=0$	Irreversível	

Tabela 7. Fator de separação e tipo de isoterma

Fonte: adaptado de Foo e Hameed (2010)

#### 2.3.1.2 Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich pressupõe que a superfície do adsorvente é heterogênea em termos de forma e de energia, o que indica que a interação entre as moléculas adsorvidas não é limitada à formação de apenas uma única camada. Além disso, esse modelo assume que o processo de adsorção seja ilimitado, ou seja, não prevê a saturação do adsorvente (Suzuki, 1990). A equação do modelo de Freundlich é expressa de acordo com a **Equação** (3) (Foo e Hameed, 2010):

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$
(3)

onde  $K_F$  (mg g<sup>-1</sup> (mg L<sup>-1</sup>)<sup>-1/n</sup>) e n são constantes que dependem da temperatura e estão relacionadas à capacidade e à intensidade de adsorção, respectivamente. A constante de Freundlich ( $K_F$ ) está relacionada diretamente com a capacidade de adsorção, o que indica que quanto maior o seu valor, maior será a afinidade do adsorvato pelo adsorvente. O parâmetro empírico 1/n está relacionado com a intensidade de adsorção, o qual varia com a heterogeneidade do material. Quando os valores de 1/n encontram-se no intervalo de 0,1 a 1,0, o processo de adsorção é favorável (Foo e Hameed, 2010).

#### 2.3.1.3 Modelo de Sips

O modelo de Sips contempla ambos os comportamentos descritos por Langmuir e por Freundlich, incorporando um terceiro parâmetro em uma equação empírica. A equação do modelo de Sips é expressa de acordo com a **Equação** (4) (Foo e Hammed, 2010):

$$q_e = \frac{q_{mS} K_S C_e^{\beta S}}{1 + K_S C_e^{\beta S}}$$
(4)

onde  $q_{mS}$  é a capacidade máxima teórica de adsorção de Sips (mg g<sup>-1</sup>), K<sub>S</sub> é a constante de equilíbrio de Sips (L mg<sup>-1</sup>) e  $\beta$ S é a constante exponencial de Sips, que situa-se em um intervalo de zero a um. Na ocorrência de baixa concentração de adsorvato retida no sólido, o modelo comporta-se como o modelo de Freundlich, ( $\beta$ S $\rightarrow$ 0); quando a quantidade adsorvida é alta, o modelo comporta-se se como o modelo de Langmuir ( $\beta$ S $\rightarrow$ 1), predizendo com confiança um valor para capacidade teórica máxima de adsorção em monocamadas (Foo e Hammed, 2010).

Cabe ressaltar que Yu Liu e Ya-Juan Liu (2008) realizaram as derivações a partir de condições de equilíbrio e termodinâmicas, encontrando modelos equivalentes à **Equação** (4). Alguns autores, inclusive, denominam a referida equação como modelo de Liu, embora Sips tenha a concebido empiricamente cerca de 60 anos antes.

#### 2.3.1.4 Modelo de Redlich-Peterson

Assim como o modelo de Sips, a equação de Redlich-Peterson é também um modelo empírico com três parâmetros, que se situa entre os modelos de Langmuir e Freunlich, assumindo comportamentos semelhantes a esses modelos em seus limites. A equação do modelo de Redlich-Peterson é expressa de acordo com a **Equação (5)** (Foo e Hammed, 2010):

$$q_{e} = \frac{K_{RP} C_{e}}{1 + \alpha_{RP} C_{e}^{\beta RP}}$$
(5)

onde K<sub>RP</sub> é a constante isotérmica de Redlich-Peterson (L g<sup>-1</sup>),  $\alpha_{RP}$  é a constante linear de Redlich-Peterson ((mg L<sup>-1</sup>)<sup>- $\beta$ </sup>) e  $\beta$ RP é a constante exponencial de Redlich-Peterson, que situa-se em um intervalo de zero a 1,0. Em seus limites, quando  $\beta$ RP é muito próximo de 1,0, o que reflete uma condição em que existe baixa concentração de adsorvato, a equação de Redlich-Peterson se reduz à equação de Langmuir. Quando  $\beta$ RP aproxima-se de zero e existe alta concentração de adsorvato, a equação de Redlich-Peterson aproxima-se do modelo de Freundlich (Foo e Hameed, 2010).

#### 2.3.1.5 Modelo de Temkin

O modelo de Temkin foi o primeiro modelo proposto para descrever a adsorção de hidrogênio em eletrodos de platina em condição ácida. Essa isoterma baseia-se no pressuposto de que o calor de adsorção, como uma função da temperatura, diminui linearmente em função do recobrimento da superfície, ao invés de possuir dependência logarítmica. Além disso, esse modelo implica que a adsorção seja caracterizada por uma distribuição uniforme das energias de ligação. A equação do modelo de Temkin é expressa de acordo com a **Equação (6)**:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e)$$
(6)

onde R é constante universal dos gases (8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>), T é a temperatura absoluta (K),  $A_T$  é a constante de equilíbrio de ligação (L mg<sup>-1</sup>) e  $b_T$  é a constante relacionada ao calor de adsorção (J mol<sup>-1</sup>) (Foo e Hammed, 2010).

A isoterma de Temkin é excelente para descrever o comportamento de adsorção de gases; contudo, pode ser utilizada em estudos de adsorção em fase líquida, inclusive na remoção de corantes. Como exemplo, podem-se citar os trabalhos de Cheng et al. (2015), utilizando um compósito à base de acetato de cobre(II) e de 2-amino-5-mercapto-1,3,4-tiadizol para remover azul de timol; e de Hazzaa e Hussein (2015), que utilizaram carvão ativado preparado a partir de caroços de azeitonas na remoção de AM.

#### 2.3.2 Parâmetros Termodinâmicos

De acordo com Ramesh et al. (2005), além das informações obtidas através do estudo do equilíbrio, os parâmetros termodinâmicos fornecem informações essenciais para o entendimento do processo de adsorção. Esses parâmetros são utilizados principalmente para predizer a espontaneidade do processo (variação de energia livre de Gibbs de adsorção padrão,  $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ), se o processo de adsorção é endotérmico ou exotérmico (sinal da variação da entalpia de adsorção padrão,  $\Delta H^{\circ}_{ads}$ ), a natureza da interação entre o adsorvente e o adsorvato na condição de equilíbrio (magnitude do valor para  $\Delta H^{\circ}_{ads}$ ), e também o grau de desordem do sistema após a adsorção (variação da entropia de adsorção padrão,  $\Delta S^{\circ}_{ads}$ ) (Anastopoulos e Kyzas, 2014).

A variação de energia livre de Gibbs pode ser estimada de acordo com a Equação (7):

$$\Delta G_{ads}^{*} = -R T \ln k_C \tag{7}$$

onde  $k_c$  é a constante de equilíbrio, que representa a razão entre a concentração do soluto que foi adsorvido e a concentração do soluto remanescente em solução (Zheng et al., 2014). Essa relação pode ser calculada de acordo com a **Equação (8)**:

$$k_{\rm C} = \frac{(C_0 - C_{\rm e})}{C_{\rm e}} \tag{8}$$

A variação da entalpia e da entropia do processo de adsorção podem ser estimadas, respectivamente, a partir dos coeficientes angular e linear da reta ln  $k_c$  versus 1/T proveniente da equação de van't Hoff, expressa pela **Equação (9)** (Zheng et al., 2014).

$$\ln k_{\rm C} = \frac{-\Delta H_{\rm ads}^{\circ}}{R T} + \frac{\Delta S_{\rm ads}^{\circ}}{R}$$
(9)

Segundo Fujiwara et al. (2007), valores negativos para  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  indicam que o processo de adsorção é espontâneo e termodinamicamente favorável, sendo que quanto mais negativo for esse valor, maior deverá ser a afinidade do adsorvente pelo adsorvato.

Quando o resultado de  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  é positivo, o processo de adsorção é de natureza endotérmica, ocorrendo absorção de energia, enquanto que valores negativos para esse parâmetro caracterizam um processo exotérmico, com liberação de energia (Ramesh et al., 2005; Fujiwara et al., 2007). Além disso, a magnitude de  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  indica o tipo de adsorção que ocorre no processo: energias baixas (da ordem de 5 – 40 kJ mol<sup>-1</sup>) são características de adsorção física, enquanto que energias mais elevadas (da ordem de 80 – 800 kJ mol<sup>-1</sup>) sugerem adsorção química (Barrow, 1982; Castellan, 1986; Rouquerol et al., 1999).

No que se refere a  $\Delta S^{\circ}_{ads}$ , quando seu resultado é maior do que zero, o mesmo representa um aumento na aleatoriedade do sistema durante o processo de adsorção. Entretanto, valores negativos de  $\Delta S^{\circ}_{ads}$  sugerem uma redução da aleatoriedade na interface sólido/solução, devido às interações existentes entre adsorvente e adsorvato (Fujiwara et al., 2007).

#### 2.3.3 Cinética de Adsorção

De acordo com Gómez et al. (2007), a dinâmica de um processo de adsorção pode ser estudada através de sua cinética, a qual descreve a taxa de soluto que é removido do sistema pelo adsorvente. Predizer a taxa de remoção do adsorvato pelo adsorvente é um fator crucial para o projeto de qualquer sistema que empregue a técnica de adsorção (Plazinski et al., 2009).

Nesse sentido, alguns modelos foram propostos para descrever o comportamento cinético dos processos de adsorção, podendo ser divididos em três categorias principais (Russo et al., 2015):

- a) modelos reacionais, baseados em taxas de reações químicas (ARM Adsorption Reaction Model), que consideram que a adsorção pode ser expressa como uma reação química;
- b) modelos difusionais, baseados nos processos de transferência de massa (ADM Adsorption Difusional Model), onde os caminhos difusionais do adsorvato são levados em consideração;
- c) modelos exponenciais duplos (DEM *Double Exponencial Model*), que consideram termos de difusão interna e externa.

Os principais modelos utilizados são os modelos reacionais, baseados na lei da velocidade para reações químicas. Eles consideram o processo de adsorção como um todo, sem levar em conta

todas as suas etapas (Qiu et al., 2009). Esses também são os modelos mais simples, uma vez que seus parâmetros podem ser facilmente obtidos por meio de regressões lineares ou não lineares (Russo et al., 2015).

De acordo com Plazinski et al. (2009), a descrição da cinética de processos de adsorção é muito mais complicada do que a descrição teórica do seu equilíbrio, pois leva em consideração a evolução do processo em condições de não-equilíbrio. De um modo geral, o processo de adsorção é descrito em quatro etapas principais:

- a) transporte do adsorvato do seio da solução até a interface com o filme estagnado que circunda as partículas de adsorvente;
- b) difusão do adsorvato através desse filme estagnado (difusão externa);
- c) difusão do adsorvato no líquido intersticial do adsorvente e superficialmente ao longo dos poros (difusão intrapartícula);
- d) adsorção/dessorção do soluto na/da superfície do adsorvente.

As referidas etapas podem ser melhor visualizadas no esquema apresentado na Figura 6.



Figura 6. Processos envolvidos na adsorção em adsorventes porosos. Fonte: adaptado de Weber e Smith (1986) Nota: c') – difusão no líquido intersticial; c'') – difusão superficial ao longo do poro

Geralmente, as etapas de transferência de massa relativas às etapas a) e d) – transferência para o filme e retenção no sítio ativo – não são considerados limitantes, uma vez que a agitação do

sistema é suficiente para evitar a ocorrência de um gradiente de concentração no seio da solução e a adsorção nos sítios é considerado um processo praticamente instantâneo. Portanto, as etapas que controlam efetivamente a cinética de adsorção são geralmente os mecanismos de difusão externa, de difusão intrapartícula ou ambos (Badruzzaman et al., 2004; Cheung et al., 2007; Qiu et al, 2009).

A fim de compreender melhor a cinética do processo de adsorção do AM pelo bagaço de maçã, serão descritos a seguir os principais modelos reacionais e difusionais encontrados na literatura.

#### 2.3.3.1 Modelos Reacionais

#### 2.3.3.1.1 Modelo de Pseudoprimeira Ordem

No final do século XIX, Lagergren desenvolveu uma equação empírica que descrevia o processo cinético de adsorção em um sistema sólido-líquido. Utilizando os ácidos oxálico e malônico, juntamente com carvão vegetal, essa equação, denominada equação de Lagergren, ou equação de pseudoprimeira ordem, foi um dos primeiros modelos apresentados na literatura para descrever a cinética de processos de adsorção (Plazinski et al., 2009).

Esse modelo apresenta bom ajuste aos processos em que são utilizadas soluções muito diluídas, quando a equação de Henry pode representar a isoterma de adsorção no equilíbrio. O modelo cinético de pseudoprimeira ordem, em sua forma diferencial, pode ser representado conforme a **Equação** (10):

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{q}_{\mathrm{t}}}{\mathrm{d}\mathbf{t}} = \mathbf{k}_{\mathrm{l}} \big( \mathbf{q}_{\mathrm{e}} - \mathbf{q}_{\mathrm{t}} \big) \tag{10}$$

onde q<sub>e</sub> e q<sub>t</sub> são as quantidades de adsorvato retidas por grama do adsorvente no equilíbrio e no tempo, respectivamente (mg  $g^{-1}$ ); e k<sub>1</sub> é a constante cinética de pseudoprimeira ordem (min<sup>-1</sup>) (Plazinski et al, 2009).

A **Equação** (10) pode ser solucionada pelo método da separação de variáveis, nas condições limites  $q_t(0) = 0$  e  $q_t(t) = q_t$ , o que origina a **Equação** (11) (Russo et al., 2015):

$$q_t = q_e \left[ 1 - e^{(k_1 t)} \right]$$
 (11)

#### 2.3.3.1.2 Modelo de Pseudossegunda Ordem

De acordo com Ho e McKay (1999), os modelos de pseudossegunda ordem, diferentemente do modelo cinético proposto por Lagergren, são usualmente associados a processos onde mais de uma etapa controla a cinética total do processo de adsorção. Os mesmos autores propuseram em seus trabalhos a forma diferencial para o modelo de pseudossegunda ordem, conforme a **Equação** (12) (Russo et al., 2015):

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{q}_{t}}{\mathrm{d}t} = k_{2} (\mathbf{q}_{e} - \mathbf{q}_{t})^{2}$$
(12)

onde  $k_2 \notin a$  constante cinética de pseudossegunda ordem (g mg<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>).

A Equação (12) também pode ser solucionada pelo mesmo método e utilizando os mesmos limites da Equação (10), originando a Equação (13):

$$q_{t} = \frac{k_{2} q_{e}^{2} t}{1 + k_{2} q_{e} t}$$
(13)

#### 2.3.3.1.3 Modelo de Elovich

A equação cinética de Elovich foi inicialmente proposta por Roginsky e Zeldowitch, em 1934, para descrever a cinética de adsorção de monóxido de carbono em dióxido de manganês (IV). Segundo Cerofolini (2002), mais tarde, esse modelo baseado na relação logarítmica com o tempo foi redescoberto por Elovich e seus colegas, tornando-a popular. Cerofolini (2002) ainda cita a hipótese de semelhança nominal para o crédito desse modelo a Elovich e não a Zeldowitch, principalmente na tradução de Elovich para o alemão como "Elowitz", encontrado em diversos artigos que se referiam a esse modelo.

A referida equação é apropriada para processos que envolvem a adsorção química de gases na superfície sólida sem dessorção de produtos, caracterizado pelo decréscimo da velocidade com o tempo, devido ao aumento da cobertura da superfície. Entretanto, esse modelo resultou em bom ajuste para a adsorção de corantes em soluções aquosas como nos trabalhos de Wu et al. (2009), utilizando quitosana para remover o corante reativo RR222; de Tseng et al. (2003), para remover AM com carvão ativado a partir de madeira de *Pinus*; e de Tseng (2006), utilizando carvão ativado modificado com hidróxido de sódio para remover os corantes ácido azul 74, marrom básico e AM.

O modelo cinético de Elovich, em sua forma diferencial (Perez-Marín et al., 2007), pode ser representado conforme a **Equação (14)**:

$$\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t} = \alpha_{\mathrm{E}} \exp(-\beta_{\mathrm{E}} q_{\mathrm{t}}) \tag{14}$$

onde  $\alpha_E$  é a taxa inicial de velocidade de adsorção (mg g<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>) e  $\beta_E$  indica a extensão da cobertura da superfície de energia de ativação para a adsorção (g mg<sup>-1</sup>).

A Equação (14) também pode ser solucionada da mesma forma e com os mesmos limites das Equações (10) e (12), o que origina a Equação (15) (Perez-Marín et al., 2007):

$$q_{t} = \frac{1}{\beta_{E}} \ln(\alpha_{E} \beta_{E}) + \frac{1}{\beta_{E}} \ln(t)$$
(15)

#### 2.3.3.2 Modelos Difusionais

#### 2.3.3.2.1 Modelo de Difusão Externa

O processo de difusão externa é associado ao transporte do soluto através do filme estagnado que circunda a partícula até a superfície da mesma. A mudança de concentração do adsorvato entre as fases líquida e sólida em função do tempo para esse sistema pode ser expressa pela lei da força motriz linear (*Linear Driving Force* - LDF), de acordo com a **Equação** (16):

$$\frac{dC}{dt} = -k_f \frac{m A_S}{V} (C_t - C_s)$$
(16)

onde dC/dt é a taxa de variação da concentração de corante na fase líquida por unidade de tempo (mg  $L^{-1}$  min<sup>-1</sup>); k<sub>f</sub> é o coeficiente de transferência de massa através do filme estagnado (m min<sup>-1</sup>),

m é a massa de adsorvente utilizado (g),  $A_s$  é área superficial específica do adsorvente (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), V é o volume de solução utilizado (m<sup>3</sup>),  $C_t$  representa a concentração de corante no tempo t (mg L<sup>-1</sup>) e  $C_s$  representa a concentração de corante no adsorvente (mg L<sup>-1</sup>), obtida pela diferença entre  $C_0$  e  $C_t$  (McKay et al., 1981; Dotto et al., 2014). Essa equação pode ser simplificada, considerando que quando o tempo tende a zero (t  $\rightarrow$  0) o valor de  $C_s$  aproxima-se de zero e o valor de  $C_t$  aproximase da concentração inicial  $C_0$ , originando a **Equação** (17) (McKay et al., 1981; Dotto et al., 2014):

$$\left[\frac{d\left(C/C_{0}\right)}{dt}\right]_{t=0} = -k_{f} \frac{m A_{S}}{V}$$
(17)

#### 2.3.3.2.2 Modelo de Difusão Intrapartícula

Os modelos de difusão intrapartícula avaliam o comportamento da difusão do adsorvato no interior das partículas de adsorvente. Nos processos de adsorção em que existe a possibilidade de que esta seja a etapa controladora da cinética, utiliza-se o modelo de equação proposto por Weber e Morris que, segundo Ho et al. (2000), é um dos modelos de difusão intrapartícula mais utilizados. Caso a difusão intrapartícula se constitua no fator determinante da cinética, a remoção do corante deverá variar com a raiz quadrada do tempo, conforme **Equação (18)**:

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + C$$
 (18)

onde  $k_{int}$  é a constante de velocidade de difusão intrapartícula (mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1/2</sup>), enquanto C é uma constante relacionada com a espessura da camada de difusão; ou seja, quanto maior o valor dessa constante, maior será o efeito da referida camada (Ho et al., 2000).

Caso a dependência entre  $q_t$  *versus*  $t^{1/2}$  seja linear e passar pela origem, o único mecanismo que controla a cinética de adsorção é a difusão intrapartícula (Ho, 2003). Gulnaz et al. (2005) explicam ainda que o gráfico de  $q_t$  *versus*  $t^{1/2}$  pode apresentar multilinearidade, indicando que dois ou mais fenômenos de transferência estão envolvidos no processo. A primeira porção da curva, de maior inclinação, corresponde à fase de adsorção superficial externa; a segunda está relacionada à difusão intrapartícula, e a terceira indica a condição final de equilíbrio, na qual a difusão intrapartícula começa a atenuar-se devido à baixa concentração do soluto em solução.

#### 2.3.4 Sólidos Adsorventes

De acordo com Crini e Badot (2008), um bom material adsorvente necessita possuir as seguintes características: baixo custo, disponibilidade, alta seletividade, alta capacidade de adsorção e eficiência na remoção de diversas substâncias. Até o presente momento, não existe um único adsorvente capaz de satisfazer todos estes requisitos. Todavia, Rouquerol et al. (1999), bem como Smith et al. (2007), ressaltam que uma das principais propriedades para que um sólido possa ser útil como adsorvente, além da afinidade pelo adsorvato, é possuir uma considerável área superficial específica, que pode assumir valores de até 1500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Isso só pode ser alcançado através de materiais com poros de diâmetros tão pequenos como uma fração de nanômetro. A classificação dos sólidos porosos em função do diâmetro interno dos poros encontra-se sumarizada na **Tabela 8** (Rouquerol et al., 1999).

Tabela 8. Classificação de sólidos porosos

Diâmetro interno do poro	
> 50 nm	
$2~nm \le D_{ip} \le 50~nm$	
< 2 nm	

Fonte: adaptado de Rouquerol et al. (1999) Nota: D<sub>ip</sub> é o diâmetro interno do poro

A complexidade das superfícies sólidas e a incapacidade de caracterizar exatamente as suas interações com as moléculas adsorvidas limitam o entendimento do processo de adsorção. Apesar disso, é possível criar modelos matemáticos que descrevem, de forma aceitável, o processo a partir dos dados conhecidos (Smith et al., 2007). Com o intuito de aperfeiçoar os modelos existentes, é de fundamental importância que sejam realizados cada vez mais estudos sobre a caracterização dessas superfícies para que se possa compreender melhor os fenômenos físico-químicos que ali ocorrem. Nesse contexto, algumas técnicas de caracterização de materiais, como ressonância magnética nuclear de próton (RMN <sup>1</sup>H) e de carbono-13 (RMN <sup>13</sup>C), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) e análise superficial pela isoterma de BET, vêm ao encontro dessa necessidade, pois são capazes de fornecer informações importantes sobre a estrutura e a morfologia do sólido a ser empregado.

O adsorvente que apresenta maior capacidade de retenção conhecido até então é o carvão ativado; entretanto, sua ampla utilização acaba se tornando limitada por algumas razões (Weber e Smith, 1986; Yagub et al., 2014), entre elas:

- a) elevado preço do material, principalmente quando empregado na forma granular e para uso em colunas recheadas;
- b) é um material corrosivo, tornando seu armazenamento e transporte complicados;
- c) necessita de regeneração térmica ou mesmo substituição por carvão virgem quando saturado;
- d) sofre muitas perdas durante o processo de recuperação do adsorvente;
- e) não remove completamente compostos inorgânicos do efluente, não permitindo a reutilização da água no processo.

Devido a essas e outras restrições, novas alternativas vêm sendo estudadas a fim de resolver, ao menos em parte, esses problemas (Yagub et al., 2014).

#### 2.3.4.1 Resíduos Agroindustriais como Adsorventes de Baixo Custo

De acordo com Bujdák (2006), novas investigações podem ser direcionadas para a otimização do tratamento de efluentes têxteis, através de novas tecnologias. Nesse contexto, Rangabhashiyam et al. (2013) explicam que resíduos agroindustriais podem se apresentar como uma fonte econômica e ambientalmente correta (*eco-friendly*) de adsorventes.

Materiais provenientes de resíduos agroindustriais apresentam elevado potencial adsortivo para várias classes de poluentes, devido aos componentes básicos desses materiais, que incluem celulose, hemicelulose e lignina, além de lipídios, proteínas, enzimas e hidrocarbonetos, contendo uma ampla variedade de grupos funcionais que podem atuar como sítios de adsorção (Rangabhashiyam et al., 2013). A lignina é um biopolímero de caráter aromático acentuado e que possui uma estrutura tridimensional muito complexa. Suas unidades básicas estão unidas entre si por meio de um conjunto de ligações que formam uma matriz com diversos grupos funcionais, tais como –OH,  $CH_3O$ – e –CO (Zhou et al., 2015). Como tal, tanto a hemicelulose quanto a celulose possuem também grupos funcionais oxigenados, os quais desempenham papel importante no processo de adsorção.

Aliado a características peculiares, como composição química única, vasta abundância, natureza renovável e baixo custo, esse tipo de material é uma opção com alta viabilidade para o tratamento de águas e de efluentes industriais. Com isso, a conversão desses materiais em adsorventes de baixo custo é uma alternativa bastante promissora para resolver problemas ambientais e reduzir custos de preparação e de produção de materiais mais sofisticados. Entretanto, a pesquisa com esse tipo de material ainda necessita de avanços, principalmente no que se refere ao entendimento das interações em nível molecular entre esse tipo de material e o adsorvato, o que pode ser obtido com um melhor conhecimento da superfície desse tipo de resíduo (Rangabhashiyam et al., 2013).

A fim exemplificar alguns estudos, podem ser citados trabalhos como o de Lee et al. (1998), onde foi verificada a capacidade de adsorção de cobre, chumbo e cádmio por resíduos de maçã modificados com fósforo; o de Robinson et al. (2002), que realizaram a adsorção dos corantes Cibacron Yellow C-2R, Cibacron Red C-2G, Cibacron Blue C-R, Remazol Black B and Remazol Red RB com bagaço de maçã e com palha de trigo; e o de Pavan et al. (2014), que realizaram a adsorção do corante violeta cristal com sementes de mamão papaia na forma de pó.

#### 2.3.4.2 Bagaço de Maçã

A utilização de resíduos agroindustriais que existem em abundância em uma determinada região apresenta uma série de benefícios e deve ser incentivado. Nesse contexto, optou-se por utilizar resíduos de maçã provenientes da indústria de sucos e derivados, existentes em grande quantidade no estado do Rio Grande do Sul. De acordo com a Secretaria de Planejamento, Gestão e Participação Cidadã do Estado do Rio Grande do Sul (2014), esse estado é atualmente o segundo maior produtor nacional de maçã, estando atrás apenas de Santa Catarina, e conta com uma produção média de 576 166 toneladas/ano, o que corresponde a 45% da produção brasileira. O nordeste do estado, com as regiões dos Campos de Cima da Serra e Serra, concentra os municípios com maior produção. Destacam-se do conjunto os municípios de Vacaria, com a produção média de 224 100 toneladas/ano no período 2009 – 2011; Caxias do Sul, com 114 567 toneladas/ano; Bom Jesus, com 82 667 toneladas/ano; e Muitos Capões, com 51 333 toneladas/ano. A estes se seguem os municípios de São Francisco de Paula, Ipê, Monte Alegre dos Campos e São José dos Ausentes, com produção superior a 10 000 toneladas/ano.

As **Figuras 7a** e **7b** apresentam, respectivamente, a média da quantidade produzida de maçã (em toneladas) nos maiores estados produtores e no Brasil no período de 2001 - 2011, e entre os municípios do Rio Grande do Sul no período de 2009 - 2011.



Figura 7. Média da quantidade produzida de maçã (em toneladas), segundo o período, a) nos maiores estados produtores e no Brasil, e b) entre os municípios do Rio Grande do Sul
Fonte: Secretaria de Planejamento, Gestão e Participação Cidadã do Estado do Rio Grande do Sul (2014 apud IBGE, Produção Agrícola Municipal, 2012)

A **Tabela 9** apresenta a evolução anual da área plantada e da quantidade produzida de maçã do Brasil e no Rio Grande do Sul no período de 2001 – 2011, enquanto a **Tabela 10** mostra a quantidade de maçãs produzidas no município de Vacaria, de 2010 a 2015.

	Grande do Sul)			
	Bra	asil	Rio Gran	ıde do Sul
Ano	Área plantada	Quantidade	Área plantada	Quantidade
	(ha)	produzida (t)	(ha)	produzida (t)
2001	30 938	716 030	13 703	304 453
2002	31 519	857 388	13 638	346 799
2003	31 532	841 821	13 355	329 461
2004	32 993	980 203	13 447	353 140
2005	35 493	850 535	14 966	299 972
2006	36 107	863 019	15 260	328 091
2007	37 832	1 115 379	16 365	469 389
2008	38 072	1 124 155	16 206	514 717
2009	38 205	1 222 885	16 278	556 556
2010	38 723	1 279 124	16 293	537 507
2011	38 077	1 338 995	17 124	634 436

**Tabela 9.** Evolução anual da área plantada e da quantidade produzida de maçã no período 2000–2011 (Brasil e Rio Grande do Sul)

Fonte: Secretaria de Planejamento, Gestão e Participação Cidadã do Estado do Rio Grande do Sul (2014 apud IBGE, Produção Agrícola Municipal, 2012)

Ano	Quantidade
	produzida (t)
2010	248 330
2011	227 262
2012	253 394
2013	258 156
2014	273 883
2015	277 835

Tabela 10. Quantidade de maçã produzida em Vacaria no período 2010 - 2015

Fonte: Associação Gaúcha dos Produtores de Maçã (2016)

As maçãs apresentam boa aceitação no mercado consumidor, devido ao seu sabor adocicado, textura crocante e polpa suculenta, como explica Bertoni (2006). Entretanto, alguns tipos de maçãs não possuem algumas características necessárias para o consumo doméstico em virtude da presença de taninos, elevados teores de açúcares e de ácidos orgânicos, além de apresentarem anomalias devido ao ataque de insetos e de pássaros, ou até mesmo por possuírem cicatrizes por causa de problemas meteorológicos (Venturini Filho, 2005). Nesse caso, são encaminhadas para a indústria, visando à elaboração de algum tipo de bebida como, por exemplo, o suco de maçã, de onde é retirado o bagaço. A **Figura 8** apresenta um fluxograma da obtenção do

suco de maçã, do extrato de bagaço de maçã e do extrato de bagaço de maçã corrigido para 12,5° Brix<sup>d</sup>.



Figura 8. Fluxograma geral de obtenção do suco de maçã Fonte: Nogueira et al. (2005)

Neste cenário, o bagaço apresenta-se como o principal subproduto gerado na agroindústria da maçã (Hang, 1987). O resultado dessa extração compreende principalmente cascas e polpa (94,5%), sementes (4,4%) e centros (1,1%). Kennedy et al. (1999) apontam que o conteúdo de açúcares totais é elevado (cerca de 40% em base seca), mas pode apresentar menores teores com alterações no processamento de extração de suco. A quantidade de bagaço produzida situa-se normalmente na faixa 20 – 40% do peso das maçãs processadas, estando diretamente relacionada com a tecnologia empregada na extração (Sturza, 1995). A **Figura 9** mostra o aspecto visual do bagaço de maçã *in natura* proveniente da indústria de sucos.

<sup>&</sup>lt;sup>d</sup>Grau Brix corresponde ao grau de maturação da matéria-prima, que indica o teor de sólidos solúveis (açúcares e ácidos orgânicos) na fruta (Venturini Filho, 2005)



**Figura 9**. Bagaço de maçã *in natura* Fonte: Resource Efficient and Safe Food Production and Processing

Segundo Chen et al. (1998), o bagaço contém em média cerca de 80% de umidade, 5% de fibras (composta por 31% de celulose, 12% hemicelulose, 15% de lignina e 9% de pectina insolúvel em água) e 14% de sólidos solúveis, dos quais a maioria corresponde a uma mistura de glicose, frutose e sacarose. Todos esses compostos possuem em suas estruturas diversos grupos funcionais, tais como –COOH, –CO, –NH<sub>2</sub> e –OH, e que podem interagir com corantes, metais, proteínas, entre outros compostos (Chand et al., 2014). Além disso, a presença de açúcares torna esse resíduo muito susceptível à deterioração por micro-organismos e, por esse motivo, a incorreta disposição do material pode acarretar em problemas ambientais, tais como produção indesejada de dióxido de carbono e metano, contaminação de lençóis freáticos, devido à lixiviação, e desenvolvimento de vetores de doenças (Dhillon et al., 2013).

No Brasil, o bagaço de maçã é usualmente empregado como adubo orgânico ou como ração animal; todavia, a fermentação no rúmem provoca alcoolemia, que causa prejuízos à saúde do gado bovino (Villas-Boas e Esposito, 2001). Berovic e Ostroversnik (1997), bem como Paganini et al. (2005), trazem ainda outras utilizações para o bagaço, como sua modificação para incorporação em alimentos, produção de etanol (através da fermentação em estado sólido), aromas, ácido cítrico, gás natural, extração de fibras, pectinas, enzimas e carvão vegetal. Além disso, o bagaço de maçã pode ser utilizado como substrato para o fungo *Aspergillus niger* na produção de celulases e hemicelulases (Dhillon et al., 2012).

#### 2.4 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

A determinação da influência de uma ou mais variáveis sobre outra de interesse utilizando o mínimo de recursos é um dos problemas mais comuns ao se realizar uma série de experimentos. Com o intuito de resolver esse impasse, planejamentos experimentais baseados em princípios estatísticos vêm sendo cada vez mais empregados para extrair do sistema em estudo o máximo de informação útil, realizando um número mínimo de testes (Barros Neto et al., 1995).

Com base nessas premissas, Calado e Montgomery (2003) explicam que algumas aplicações típicas de um planejamento de experimentos são:

- a) avaliação e comparação de configurações básicas de projeto;
- b) avaliação de diferentes materiais;
- c) seleção de parâmetros de projeto;
- d) determinação de parâmetros de projeto que melhorem o desempenho de produtos;
- e) obtenção de produtos mais fáceis de fabricar, projetados, desenvolvidos e produzidos em menor tempo e com maior desempenho e confiabilidade.

Montgomery (2001) aborda ainda que um planejamento de experimentos deve conter necessariamente três princípios básicos: replicação, aleatoriedade e blocagem. Esses princípios visam garantir a obtenção segura da estimativa do erro experimental, distribuir de maneira equânime todos os fatores não controlados nas análises e evitar a não homogeneidade nos dados.

Ao se iniciar uma investigação acerca de um fenômeno, é recomendado que seja realizado um experimento exploratório de varredura de fatores, a fim de determinar quais variáveis são importantes para a obtenção da resposta desejada. Essa varredura inicial é geralmente iniciada com a aplicação de um planejamento fatorial do tipo 2<sup>k</sup>, onde k fatores são analisados em dois níveis a fim de verificar a significância dos mesmos na variação das respostas. Além desse tipo de planejamento experimental, outros podem ser aplicados a diversos modelos, dependendo de cada caso. Alguns dos demais tipos de planejamentos possíveis são:

- a) planejamentos experimentais com um ou mais fatores;
- b) planejamentos fatoriais  $(2^k \text{ ou } 3^k)$  completos ou fracionados;
- c) planejamentos fatoriais 2<sup>k</sup> com pontos centrais;

 d) metodologias de obtenção de superfícies de resposta (planejamento composto central, matrizes de Doehlert, etc.) (Montgomery, 2001; Calado e Montgomery, 2003; Teófilo e Ferreira, 2006).

#### 2.4.1 Planejamento Fatorial 2<sup>k</sup>

Em um planejamento fatorial  $2^k$ , dois níveis de cada fator a ser testado, um baixo (-1) e um alto (+1), são variados ao mesmo tempo. Isso traz a esse modelo principalmente duas vantagens em relação aos modelos experimentais tradicionais:

- a) capacidade de prever a existência de interações entre os fatores testados, além das respostas individuais de cada um;
- b) possibilidade de realização dos experimentos com maior eficiência, pois exige um menor número de ensaios para a obtenção dos efeitos na resposta e da significância dos fatores (Montgomery, 2001).

Nesse contexto, Montgomery (2001) aborda essa questão da eficiência de forma gráfica, onde é possível visualizar o aumento da eficiência relativa no emprego desse tipo de planejamento, em comparação aos métodos convencionais (utilizando uma variável por vez), juntamente com o aumento do número de fatores, de forma linear. O referido gráfico é reproduzido de forma adaptada na **Figura 10**.



Figura 10. Eficiência relativa de planejamentos fatoriais em comparação com experimentos utilizando uma variável por vez (*one-factor-at-a-time*) Fonte: adaptado de Montgomery (2001)

As principais aplicações de modelos de planejamentos fatoriais  $2^k$  são com dois ou três fatores, ou seja, planejamentos  $2^2$  e  $2^3$ . Em um  $2^2$ , o modelo mais simples de um planejamento  $2^k$ , são avaliados os efeitos da variação entre os níveis alto e baixo de apenas duas variáveis, como temperatura, pressão, pH, entre outras, em uma resposta, como preço final de produto, densidade de corrente ou capacidade de adsorção, por exemplo. De forma análoga, um planejamento  $2^3$ analisa os efeitos da variação entre os mesmos níveis alto e baixo, mas de três variáveis em uma determinada resposta (Montgomery, 2001). As **Figuras 11a** e **11b** mostram, respectivamente, a representação geométrica das interações possíveis em planejamentos  $2^2$  e  $2^3$ .



**Figura 11.** Representação geométrica das interações em planejamentos **a**) 2<sup>2</sup> e **b**) 2<sup>3</sup> Fonte: adaptado de Hicks e Turner (1999)

Outra grande vantagem na utilização de planejamentos 2<sup>k</sup> consiste no fato de eles serem capazes de quantificar o erro experimental de maneira segura. Contudo, essa técnica também apresenta algumas limitações, tais como:

- a) os erros experimentais não podem ser estimados quando não é possível realizar réplicas;
- b) sua utilização em empresas não é viável quando existe um número grande de fatores a serem analisados;
- c) ao utilizar essa técnica, existe o risco de construir e planejar experimentos superdimensionados, uma vez que são considerados vários fatores para realizar os testes;

d) não é possível obter informações dos fatores em níveis intermediários (Montgomery, 2001; Teófilo e Ferreira, 2006).

#### 2.4.2 Planejamentos Fatoriais 2<sup>k</sup> com Ponto Central

Uma vez que apenas dois níveis são analisados em planejamentos fatoriais 2<sup>k</sup>, os resultados obtidos com esse tipo de planejamento supõem que a relação entre a resposta e os fatores controláveis ocorra através de um modelo linear, o que nem sempre é verdadeiro. Para verificar se essa premissa é satisfeita são utilizados planejamentos fatoriais 2<sup>k</sup> com ponto central, que consistem em um mesmo planejamento 2<sup>k</sup>, mas com a adição de três a cinco ensaios extras. Esses experimentos são realizados exatamente nos valores médios entre os níveis baixo e alto escolhidos para os fatores e possuem o valor codificado (0).

Os pontos centrais adicionais possuem a finalidade de verificar se as respostas medidas experimentalmente nesses pontos coincidem com aquelas calculadas pelo modelo matemático elaborado, a partir dos níveis baixo e alto. Caso a média dos pontos centrais não esteja ao menos próxima do plano formado pela análise do planejamento fatorial, diz-se que esse plano possui uma curvatura que é significativa e um modelo matemático com termos quadráticos deve ser proposto, como um modelo de superfície de resposta de segunda ordem ou um planejamento do tipo 3<sup>k</sup> (Montgomery, 2001; Calado e Montgomery, 2003). A **Figura 12** traz uma representação geométrica da situação descrita acima.



**Figura 12.** Representação geométrica de planejamento fatorial 2<sup>2</sup> com ponto central fora do plano Fonte: adaptado de Montgomery (2001)

#### 2.4.3 Planejamento Fatorial 3<sup>k</sup>

Diferentemente de um planejamento fatorial  $2^k$ , em um planejamento  $3^k$  são analisados três níveis de cada fator a ser testado, um baixo (-1), um intermediário, situado exatamente nos valores médios (0), e um alto (+1), variados ao mesmo tempo. Isso permite verificar dependências quadráticas entre a resposta e os fatores controláveis, detectando curvaturas nas superfícies de resposta, embora não seja o método mais eficiente. O planejamento composto central (PCC) é uma alternativa que também permite a realização dessa verificação, utilizando um número menor de ensaios experimentais.

As principais aplicações de modelos desse tipo de planejamento também são com dois ou três fatores, ou seja, planejamentos  $3^2$  e  $3^3$ . Semelhante a um  $2^2$ , no planejamento  $3^2$  são avaliados os efeitos de apenas duas variáveis, enquanto que em um  $3^3$ , o mesmo ocorre para três variáveis. As **Figuras 13a** e **13b** mostram, respectivamente, a representação geométrica das interações possíveis em planejamentos  $3^2$  e  $3^3$  (Montgomery, 2001).



**Figura 13.** Representação geométrica das interações em planejamentos **a**) 3<sup>2</sup> e **b**) 3<sup>3</sup> Fonte: adaptado de Montgomery (2001) Nota: os níveis encontram-se representados alternativamente por 0, 1 e 2 ao invés de -1, 0 e 1.

É importante salientar que planejamentos  $3^k \text{ com } k > 3$  não são comumente empregados, pois requerem um número muito grande de experimentos. Em um planejamento  $3^4$ , por exemplo, são necessários 81 ensaios para cada réplica e em um  $3^5$ , 243. Em casos onde a análise de quatro ou mais variáveis em três níveis se faz necessária, costuma-se usar a blocagem (separando alguns ensaios e analisando-os separadamente) ou planejamentos fracionários, que reduzem o número de experimentos necessários. Cabe ressaltar que esses métodos ocasionam obviamente uma perda de resolução dos resultados e devem ser utilizados com extrema cautela e acurácia (Montgomery, 2001).

#### **3 METODOLOGIA**

#### **3.1 MATERIAIS**

#### 3.1.1 Reagentes

O corante AM ( $C_{16}H_{18}CIN_3S.3H_2O$ , *Color Index* 52015) foi adquirido da Vetec Química Fina. Os reagentes químicos (KNO<sub>3</sub>, KOH, HNO<sub>3</sub>, HCl, NaOH e etanol) são de grau analítico e foram utilizados sem prévia purificação. Todas as soluções aquosas foram preparadas com água deionizada, obtida a partir de um sistema Direct-Q 3 UV da Millipore.

#### 3.1.2 Procedimentos de limpeza

Toda a vidraria foi previamente lavada em água corrente e, em seguida, permaneceu de molho em uma solução de Extran alcalino 15% v/v por 24 h. Após esse período, a mesma foi lavada exaustivamente com água corrente e imersa em uma solução de HNO<sub>3</sub> 5% v/v, permanecendo ali por mais 24 h. Com relação aos materiais metálicos (como pinças e espátulas) e à cubeta de quartzo, os mesmos permaneceram em uma solução de Extran neutro 15% v/v por 24 h, sem passagem posterior pela solução ácida. Ao término dessas operações, todos esses materiais foram enxaguados com água deionizada e secos à temperatura ambiente.

#### 3.2 PREPARAÇÃO E PROCESSAMENTO DO ADSORVENTE

O bagaço de maçã da variedade Gala foi coletado na Empresa Sumabrás do Brasil Indústria e Comércio de Sucos de Maçã Ltda, localizada no município de Vacaria/RS. O material foi inicialmente acondicionado em um isopor e posteriormente em um freezer a -20°C, a fim de evitar a deterioração do mesmo. Posteriormente, a secagem foi realizada em uma estufa com circulação forçada de ar, a 50°C. Finalmente, o material foi desagregado em um moinho de facas TECNAL TE-648 e mantido em frascos de polipropileno, à temperatura ambiente e em dessecador, até o momento das análises de caracterização e da realização dos ensaios de adsorção.

#### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

#### 3.3.1 Análise Elementar

A determinação dos percentuais em massa de C, H, N e S no bagaço da maça foi realizada em um analisador elementar TRUSPEC 630-200-200 na Universidade de Aveiro (Portugal). O percentual em massa associado ao oxigênio foi obtido por diferença [%O = 100% - (%C + %H + %N + %S)].

#### 3.3.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A identificação dos principais grupos funcionais presentes no bagaço de maçã foi realizada por espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), localizado no Laboratório de Polímeros da UCS. O espectro foi registrado em um espectrofotômetro NICOLET iS10, com uma resolução nominal de 4 cm<sup>-1</sup> e dentro da faixa espectral compreendida entre 4000 e 400 cm<sup>-1</sup>. A pastilha utilizada na análise foi preparada na proporção de 5 mg de amostra para 95 mg de KBr (grau espectroscópico).

# 3.3.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13 no Estado Sólido (RMN <sup>13</sup>C)

O espectro de RMN <sup>13</sup>C no estado sólido do bagaço da maçã foi obtido em um espectrômetro BRUCKER AVANCE III 400 MHz, na Universidade de Aveiro (Portugal), operando com um campo magnético da ordem de 9,4 T. A amostra (~100 mg) foi inicialmente empacotada em um rotor de 4 mm de diâmetro. O espectro foi registrado utilizando-se as técnicas de polarização cruzada (PC), com um tempo de contato de 2000 µs, e rotação no ângulo mágico (RAM) de 12 kHz. O tempo entre dois pulsos consecutivos foi 5 s e o de aquisição de 15 ms. A integração dos picos presentes no espectro permitiu a semiquantificação dos diferentes tipos de carbono presentes na estrutura do bagaço de maçã, assim como foi realizado com o bagaço de uva nos trabalhos de Sacco (2008) e de Antunes et al. (2012).

#### 3.3.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica do bagaço da maçã foi avaliada em um analisador termogravimétrico SHIMADZU TGA-50 no Laboratório de Polímeros da UCS. A amostra (~10 mg) foi analisada sob atmosfera inerte de N<sub>2</sub> com fluxo de 50 mL min<sup>-1</sup>, utilizando-se um porta-amostra de platina aquecido de 25 a 900°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>.

#### 3.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia do bagaço de maçã foi avaliada por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras, antes de serem analisadas, foram previamente recobertas com uma fina camada de ouro, durante 3 min. As imagens foram obtidas em um microscópico eletrônico SHIMADZU SSX-550, operando com um feixe de elétrons de 15 kV, localizado no Laboratório de Caracterização de Materiais I da UCS.

#### 3.3.6 Distribuição e Tamanho Médio do Diâmetro das Partículas

A distribuição e o tamanho médio do diâmetro das partículas do bagaço de maçã foram determinados por difração a laser em um analisador HORIBA LA-950V2 no Laboratório de Tecnologias Ambientais da UCS. A suspensão de sólido adsorvente (2,0 g L<sup>-1</sup>) foi irradiada com um laser de diodo DL-3147-165 ( $\lambda$  = 650 nm), sob velocidade de circulação e de agitação iguais a 7 e 3, conforme os níveis disponíveis no equipamento. Os resultados obtidos foram estimados com base no índice de refração celulose-água (1,468 – 1,333) em quadruplicata.

#### 3.3.7 Determinação da Área Superficial Específica, Volume e Raio dos Poros

A determinação da área superficial específica, assim como das demais informações acerca da porosidade do bagaço de maçã, foi realizada através do método de Barret, Joyner e Halenda (BJH) em um analisador de área superficial NOVA da QUANTACHROME INSTRUMENTS, no *Institut des Sciences de la Tèrre* (ISTO, Orléans, França). Para isso, cerca de 150 mg de amostra permaneceram a 150°C sob vácuo (~10<sup>-3</sup> mbar) por 24 h para a remoção de umidade e de demais

compostos voláteis que eventualmente pudessem estar adsorvidos na superfície do material adsorvente. Os dados foram obtidos através das isotermas de adsorção e de dessorção de N<sub>2</sub> pelo bagaço de maçã, a 77 K, utilizando-se pressões de vapor relativas (P/P<sub>0</sub>) de 0,0116 a 0,0984. A área média ocupada por uma molécula de N<sub>2</sub> para formar uma monocamada completa (*cross-sectional area*) foi assumida como sendo igual a 16,2 Å<sup>2</sup>.

#### 3.3.8 Determinação do pH no Ponto de Carga Zero

A determinação do pH no ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>) foi realizada pelo método de equilíbrio em sistema de batelada, adaptado de Smičiklas et al. (2000). Cerca de 0,1 g de bagaço de maçã, medido em uma balança SARTORIUS TE214S, foram acondicionadas em reatores encamisados de capacidade de aproximadamente 100 mL, contendo 50 mL de solução de KNO<sub>3</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Os valores de pH foram ajustados entre 2,0 e 12,0 por meio da adição de soluções de KOH ou de HNO<sub>3</sub> 0,10 mol L<sup>-1</sup>. As suspensões permaneceram sob agitação constante a uma velocidade de 150 rpm em dois agitadores mecânicos microprocessados de cinco provas DIST DI 18MP por 24 h, à temperatura controlada de 25°C, através da utilização de um banho ultratermostático QUIMIS Q214M2, sendo filtradas ao término desse procedimento. Os valores de pH inicial e final foram medidos em um pHmetro DIGIMED DM-20. O pH<sub>PCZ</sub> é determinado a partir de um gráfico de  $\Delta$ pH (pH inicial – pH final) em função do pH inicial.

# 3.4 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS EXPERIMENTAIS NO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Os ensaios de adsorção foram realizados com 50 mL de solução aquosa de AM e utilizando os mesmos equipamentos (reatores encamisados, agitador mecânico, banho ultratermostático, balança analítica e pHmetro) empregados na determinação do pH<sub>PCZ</sub>. O tempo de contato foi escolhido após a realização de um primeiro ensaio preliminar utilizando o mesmo volume de uma solução de AM de concentração igual a 100 mg L<sup>-1</sup>, 200 mg de adsorvente, pH natural (~ 5,6), velocidade de agitação de 200 rpm, e a 25°C, nos intervalos de tempo de 10, 20, 30, 60, 180, 240 e 300 min. Além desse teste, um segundo ensaio preliminar foi realizado para verificar qual seria a faixa de tamanho de partículas que produziria os melhores resultados. Uma

amostra de aproximadamente 50 g de bagaço de maçã já moído foi colocada em uma série de peneiras U.S. Tyler, sobrepostas umas às outras na ordem de menor abertura (maior mesh) para a de maior abertura (menor mesh). Após a agitação em mesa vibratória por 20 min, o material foi separado em quatro frações: partículas com tamanho entre 400 e 150 µm, entre 150 e 75 µm, entre 75 e 63 µm, e menores do que 63 µm. Amostras de 200 mg de cada fração, mais outra contendo o material bruto (sem passagem pelas peneiras), foram utilizadas para a realização dos ensaios, nas mesmas condições do primeiro ensaio preliminar, mas somente por 300 min e em duplicata.

Ao término de cada um desses ensaios, as amostras foram centrifugadas em uma centrífuga digital microprocessada NOVA TECNICA NT 820, a uma rotação de 5500 rpm, durante 10 min, a fim de separar possíveis resíduos provenientes do material adsorvente da solução de AM. As concentrações das soluções de AM foram determinadas por espectroscopia de absorção molecular na região do visível, através de uma curva analítica que foi construída com base na absorvância das soluções de corante em 665 nm, no intervalo de concentrações de 1,0 a 16,0 mg L<sup>-1</sup>. As leituras foram realizadas em um espectrofotômetro Thermo Scientific EVOLUTION 60 no Laboratório de Caracterização de Materiais II da UCS.

No presente trabalho, a avaliação da influência dos parâmetros experimentais no processo de adsorção foi verificada por meio de duas variáveis de resposta: a capacidade de adsorção do corante AM pelo bagaço de maçã ( $q_t$ , mg g<sup>-1</sup>) e o percentual de remoção do corante AM em meio aquoso (Remoção, %), após determinado tempo de processo. Essas variáveis são calculadas, respectivamente, através das **Equações (19)** e (**20**) (Xie et al., 2011); Duan et al., 2012):

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \cdot V$$
(19)

Remoção = 
$$\frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100\%$$
 (20)

onde  $C_0$  e  $C_t$  são as concentrações de corante AM inicial e no tempo t, respectivamente (mg L<sup>-1</sup>); m é a massa de adsorvente utilizada (g), e V é o volume de solução aquosa utilizado (L).

#### 3.4.1 Planejamento de Experimentos

3.4.1.1 Planejamento Fatorial 2<sup>k</sup> com Ponto Central

Para a verificação dos efeitos experimentais foi realizado um planejamento do tipo  $2^{k}$  com ponto central, a fim de conhecer quais dos fatores escolhidos são significativos, se existem interações de segunda ordem ou superior entre os fatores, e ainda, verificar se algum deles possui comportamento quadrático, com um ponto máximo ou mínimo. Deste modo, foram selecionados k = 5 fatores para avaliar a influência dos mesmos nas respostas referentes a q<sub>t</sub> e a Remoção: concentração inicial do corante AM (*C*<sub>0</sub>), massa de adsorvente utilizada (*m*), pH do meio (*pH*), velocidade de agitação (*v*) e temperatura (*T*).

Os parâmetros  $C_0$ , m, pH e T foram escolhidos, tomando por base o trabalho de Yagub et al. (2014). A velocidade de agitação do sistema (v) foi igualmente incluída no planejamento por ser um parâmetro pouco explorado na literatura e de fundamental importância à transferência de massa, conforme explica Suzuki (1990). O tempo de contato e a faixa de granulometria utilizados foram aqueles definidos nos ensaios preliminares.

A relação de codificação entre os níveis escolhidos para cada fator encontra-se na **Tabela 11**. Os níveis foram escolhidos, levando-se em consideração os trabalhos de Aluigi et al. (2014) e de Fu et al. (2015), com algumas adaptações inerentes à singularidade do processo e às restrições dos equipamentos.

<b>Tabela 11.</b> Codificação das variáveis no planejamento 2 <sup>5</sup>			
Fator	Níveis		
	-1	0	+1
Concentração inicial de corante AM (mg L <sup>-1</sup> )	50	200	350
Massa de adsorvente (mg)	50	175	300
pH do meio	3,0	6,5	10,0
Velocidade de agitação (rpm)	50	250	450
Temperatura (°C)	5	20	35

Fonte: o autor

As análises foram realizadas de modo aleatório, a fim de evitar a ocorrência de distorção estatística dos resultados por erros atípicos, em duplicata e com 5 pontos centrais, para obter uma melhor estimativa do erro experimental, sendo realizados 74 experimentos ao todo (Barros Neto et

al., 1995). A matriz de planejamento fatorial foi construída com o auxílio do software *STATISTICA* (STATSOFT, 2013) e é apresentada juntamente com os resultados de  $q_t$  e de Remoção para cada experimento no APÊNDICE A.

Esse planejamento experimental foi avaliado por meio de análises de variância (ANOVA), realizadas com base no teste F-Fisher, relacionando as médias quadráticas calculadas para cada fator e interações com a média quadrática dos resíduos. Os fatores significativos foram determinados através do valor p, com nível de significância ( $\alpha$ ) igual a 5%. Os resultados para o valor p foram interpretados com base nos testes de hipóteses e de significância, preconizados em Teófilo e Ferreira (2006). As hipóteses a serem verificadas são:

- a) hipótese nula (H<sub>0</sub>): não há diferença entre os sistemas, ou seja, os fatores verificados não exercem influência sobre a resposta;
- b) hipótese alternativa (H<sub>1</sub>): há diferença em ao menos um dos sistemas, ou seja, ao menos um fator possui significância na resposta.

A hipótese alternativa foi aceita quando o valor p obtido para algum fator ou interação resultou menor do que o nível de significância (0,05). Isso significa que existe menos de 5% de chances de se ter rejeitado H<sub>0</sub> quando se deveria tê-la aceito. Em outras palavras, a probabilidade de ter tomado a decisão correta e considerar que o fator ou interação de fatores é significativo no resultado da variável de resposta é maior do que 95%. A **Figura 14** apresenta uma representação gráfica para esse tipo de teste.



**Figura 14.** Representação gráfica do valor p para um teste unilateral onde **a**)  $p > \alpha$  (não significativo) e **b**)  $p < \alpha$  (significativo) Fonte: Teófilo e Ferreira (2006)

Conforme mostra a **Figura 14**, o nível de significância  $\alpha$  corresponde à área hachurada no gráfico de distribuição. Na **Figura 14a**, a área correspondente ao valor p é maior do que  $\alpha$  e, portanto, o valor calculado no teste estatístico encontra-se fora da região crítica, o que implica em aceitar H<sub>0</sub>. Para a **Figura 14b**, a área do valor p é menor do que  $\alpha$ ; assim, o valor calculado está dentro da região crítica, o que implica em rejeitar H<sub>0</sub> (ou aceitar H<sub>1</sub>). Essas análises, bem como a construção dos gráficos de Pareto, também foram realizadas com o auxílio do software *STATISTICA* (STATSOFT, 2013).

Através da execução desse planejamento, pode-se observar quais são os valores para cada parâmetro avaliado ( $C_0$ , m, pH,  $v \in T$ ) que maximizam os resultados para as variáveis de resposta ( $q_t$  e Remoção), bem como verificar se algum deles possui comportamento quadrático, por meio de teste de curvatura. Após a análise desses resultados, as ações tomadas seguiram as técnicas sequenciais de planejamento, selecionando os fatores com maior significância, e deslocando o planejamento para a região onde foram verificados os melhores resultados. Como o teste de curvatura resultou significativo para ambas as respostas, houve a necessidade de desenvolver o planejamento para outro modelo capaz de analisar esse tipo de dependência, sendo escolhido um planejamento fatorial  $3^k$ .

#### 3.4.1.2 Planejamento Fatorial 3<sup>k</sup>

Uma vez que foi verificada a dependência quadrática entre alguns fatores e as respostas, um planejamento mais robusto se faz necessário para que seja possível obter a superfície de resposta. Em função isso, optou-se por um planejamento  $3^k$  completo. Embora o PCC seja um método mais eficiente para o objetivo em questão, a faixa de trabalho selecionada para o planejamento  $2^5$  realizado anteriormente não permitiu que fossem obtidos os pontos axiais adequados com o valor de rotabilidade apropriado para manter a ortogonalidade do planejamento. Para a aplicação do PCC, alguns pontos axiais necessitariam possuir valores para  $C_0 e m$  negativos, por exemplo, o que é impossível.

Para a construção do planejamento 3<sup>k</sup> foram selecionados os três fatores de maior efeito nas variáveis de resposta, em função dos resultados obtidos no planejamento anterior, mantendose os demais fixos em seus valores de melhor resultado. Essa escolha foi baseada principalmente no fato de que seria necessário um número muito extenso de ensaios em um planejamento 3<sup>5</sup> (486, se realizados em duplicata), optando assim, por um modelo 3<sup>3</sup>, que resulta em 54 experimentos, já contabilizando as réplicas.

A relação de codificação entre os níveis escolhidos para cada fator encontra-se na **Tabela 12**. Os novos níveis foram escolhidos, deslocando os valores para as regiões de melhores resultados. Os valores foram fixados de maneira a viabilizar a realização das análises, pois quantidades menores de adsorvente poderiam modificar de maneira significativa o regime hidrodinâmico estabelecido, assim como soluções com concentrações muito altas de corante dificultariam a leitura no espectrofotômetro. Em ambos os casos, poder-se-ia ter um aumento muito grande do erro experimental.

<b>Tabela 12.</b> Codificação das variáveis no planejamento 3 <sup>3</sup>			
Fator –	Níveis		
	-1	0	+1
Concentração inicial de corante AM (mg L <sup>-1</sup> )	150	300	450
Massa de adsorvente (mg)	10	80	150
pH do meio	6,0	8,0	10,0

Fonte:	0	autor	
--------	---	-------	--

Todas as análises foram realizadas do mesmo modo que o planejamento anterior, também com o auxílio do software *STATISTICA* (STATSOFT, 2013). O planejamento foi igualmente avaliado utilizando ANOVA, e os fatores significativos foram determinados através do valor p, com valor de  $\alpha$  também igual a 0,05. A matriz desse planejamento é apresentada juntamente com os resultados de q<sub>t</sub> e de Remoção para cada experimento no APÊNDICE B. Também foram obtidas as superfícies de resposta e os gráficos de Pareto para cada resposta, assim como os pontos ótimos de operação para cada fator.

Além disso, a partir desse planejamento, foi possível estabelecer um modelo quadrático para a correlação dos dados somente com os fatores significativos, apresentado na **Equação (21)**:

$$y_{mod} = \beta_0 + \sum_{i=1}^{k} \beta_i \cdot X_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^{k} \beta_{ij} \cdot X_i \cdot X_j + \sum_{i=1}^{k} \beta_{ii} \cdot X_i^2$$
(21)

onde  $y_{mod}$  são os valores preditos pelo modelo,  $\beta_0$  é a média dos valores de y,  $\beta_i$  os coeficientes dos efeitos principais dos fatores de estudo X<sub>i</sub>,  $\beta_{ij}$  os coeficientes dos efeitos de interação e  $\beta_{ii}$  são os coeficientes dos efeitos quadráticos dos fatores de estudos (Calado e Montgomery, 2003).

O referido modelo de regressão foi avaliado, utilizando-se uma análise de variância do modelo com base no valor p e  $\alpha$  igual a 0,05. Isso indica que caso p < 0,05, o modelo deve ser considerado como preditivo. Além disso, foram analisados os gráficos de valores observados *versus* valores preditos pelo modelo, como também os valores para o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e o coeficiente de determinação ajustado ( $R^2_{adj}$ ), obtidos através das **Equações (22)** e (23):

$$R^{2} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{n} (y_{i \text{ mod}} - y_{i \text{ exp}})^{2}}{\sum_{i=1}^{n} (y_{i \text{ exp}} - \overline{y_{i \text{ exp}}})^{2}}$$
(22)

$$R^{2}_{adj} = 1 - \frac{(n-1)}{(p-1)} \cdot (1 - R^{2})$$
(23)

onde y<sub>i exp</sub> são os valores observados experimentalmente,  $\overline{y_{i exp}}$  é a média experimental observada dos *n* dados experimentais e p é o número de graus de liberdade do modelo de regressão. Caso esses dois valores possuam uma diferença considerável, é provável que termos não significativos tenham sido incluídos no modelo (Montgomery, 2001).

#### 3.4.1.3 Otimização Multirresposta com a Função desirability de Derringer

Após a análise dos resultados obtidos por meio dos planejamentos  $2^5$  e  $3^3$ , os valores ótimos experimentais dos fatores  $C_0$ , m, pH,  $v \in T$  que originam as melhores respostas para  $q_t$  e para Remoção foram obtidos, utilizando-se a função *desirability* de Derringer e Suich (1980). Essa função é utilizada quando existe mais de uma variável resposta e ela tem como objetivo verificar quais são as melhores condições de operação, garantindo o cumprimento dos critérios para as respostas envolvidas e, ao mesmo tempo, proporcionar o melhor resultado possível na resposta conjunta (Calado e Montgomery, 2003).

A abordagem desse método consiste em que cada resposta (y<sub>i</sub>) deva ser convertida em uma função individual *desirability* (d<sub>i</sub>), que varia em uma faixa de  $0 \le d_i \le 1$ . Se a resposta obtida for aquela desejada, d<sub>i</sub> assume o valor igual a 1; contudo, se a resposta estiver fora da região aceitável, d<sub>i</sub> recebe o valor igual a zero. Os valores de d<sub>i</sub> para cada resposta são utilizados para obter um valor global para *desirability* (D), apresentado na **Equação** (24):

$$D = (d_1 \cdot d_2 \cdot d_3 \cdot ... \cdot d_n)^{1/n}$$
(24)

onde n é o número de variáveis de resposta (Montgomery 2001; Calado e Montgomery, 2003).

Se o valor alvo (T) para a resposta (y) for um valor máximo, a função individual d assume valores, conforme a **Equação (25)**:

$$d = \begin{cases} 0 & y < L \\ \left(\frac{y - L}{T - L}\right)^{s} & L \le y \le T \\ 1 & y > T \end{cases}$$
(25)

onde L é o menor valor aceitável para a resposta e s é o peso. Quando s = 1, a função *desirability* é linear. Escolhendo s > 1, mais ênfase será dada aos pontos próximos ao valor alvo e escolhendo s < 1, isso será menos importante (Montgomery 2001; Calado e Montgomery, 2003).

Se o valor T para uma resposta for um valor mínimo, d assume valores conforme a **Equação (26)**:

$$d = \begin{cases} 1 & T < y \\ \left(\frac{U - y}{U - T}\right)^{t} & T \le y \le U \\ 0 & y > U \end{cases}$$
(26)

onde U é o maior valor aceitável para a resposta e t é o peso que, quando igual a unidade, torna a função linear (Montgomery 2001; Calado e Montgomery, 2003).

Na ocasião em que o valor T requerido encontra-se localizado entre os limites inferior L e superior U, a função *desirability* é denominada bilateral, sendo definida pela **Equação** (27) (Montgomery 2001; Calado e Montgomery, 2003):

$$d = \begin{cases} 0 & y < L \\ \left(\frac{y - L}{T - L}\right)^{s} & L \le y \le T \\ \left(\frac{U - y}{U - T}\right)^{t} & T \le y \le U \\ 0 & y > U \end{cases}$$

$$(27)$$

O referido processo de otimização multirresposta foi realizado com o auxílio do software *STATISTICA* (STATSOFT, 2013), através da função "*Profile and desirability*".

## 3.5 EQUILÍBRIO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

O equilíbrio de adsorção foi avaliado, utilizando-se os valores ótimos obtidos nos planejamentos fatoriais realizados para os fatores *m*, *pH* e *v*, e variando-se a concentração inicial de corante de 75 a 375 mg L<sup>-1</sup>, em intervalos de 25 mg L<sup>-1</sup>. As isotermas foram construídas a partir da análise da relação entre a quantidade de AM adsorvido no equilíbrio e a concentração final de AM, também no equilíbrio, utilizando os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Peterson e Temkin, em quatro temperaturas diferentes (5, 15, 25 e 35°C, respectivamente), no tempo de contato e na faixa de granulometria definidas nos ensaios preliminares, em duplicata.

O modelo de isoterma de adsorção que melhor descreve o processo foi selecionado por meio de método de regressão não linear, realizado com o auxílio do software *OriginPro* 8.5.1 SR1 OriginLab Corporation (2010), através da função "*Nonlinear Curve Fit*", baseada no método de regressão de Levenberg-Marquadt. Para a escolha do modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais foram analisados os valores de R<sup>2</sup> e de R<sup>2</sup><sub>adj</sub>, definidos nas **Equações (22)** e **(23)**, além do resultado do teste chi-quadrado ( $\chi^2$ ), conforme **Equação (28)** (Foo e Hameed, 2010):

$$\chi^{2} = \sum_{i}^{n} \frac{\left(y_{i \text{ mod}} - y_{i \text{ exp}}\right)^{2}}{y_{i \text{ exp}}}$$
(28)

O modelo escolhido deve ser aquele que apresenta valores para  $R^2$  e  $R^2_{adj}$  mais semelhantes e próximos à unidade, bem como menores valores para  $\chi^2$ .

# 3.6 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

A determinação dos parâmetros termodinâmicos foi realizada nas mesmas condições experimentais utilizadas na construção das isotermas, à exceção do fator  $C_0$ , onde foi empregado apenas o valor indicado no ponto ótimo de operação durante a otimização multirresposta.

Os valores para  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  e k<sub>C</sub> foram obtidos através da aplicação direta das **Equações** (7) e (8), enquanto que  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  e  $\Delta S^{\circ}_{ads}$  foram determinados a partir dos coeficientes angular e linear, respectivamente, por método de regressão linear aplicado à equação de van't Hoff (**Equação** (9)).

### 3.7 CINÉTICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

O estudo da cinética de adsorção foi realizado utilizando-se os valores ótimos obtidos nos planejamentos fatoriais realizados para os fatores m e pH, a 25°C, no tempo de contato e na faixa de granulometria definidas nos ensaios preliminares. Os valores de concentração inicial de AM e de velocidade de agitação do sistema escolhidos para essa análise sofreram variações separadamente, em duas etapas distintas, a fim de verificar se existe relação entre os parâmetros cinéticos e os referidos fatores.

Na primeira, a velocidade de agitação foi mantida constante em seu ponto ótimo determinado pelos planejamentos, variando-se a concentração inicial de corante em 100, 200 e  $300 \text{ mg L}^{-1}$ . Na segunda, a concentração inicial de AM foi mantida constante em 200 mg L<sup>-1</sup> e os valores para velocidade de agitação utilizados foram 50, 250 e 450 rpm.

A cinética de adsorção foi analisada, em ambas as etapas, utilizando-se os modelos reacionais de pseudoprimeira ordem, de pseudossegunda ordem e de Elovich. Essa análise foi realizada por meio de métodos de regressão não linear, de forma idêntica e com os mesmos
parâmetros relacionados ao estudo do equilíbrio de adsorção. Quanto aos modelos difusionais e de transferência de massa, foram testados os modelos de difusão externa (LDF) e de Weber e Morris. O valor de k<sub>f</sub> foi estimado por meio da **Equação (29)**, obtida a partir do rearranjo da **Equação (17)**:

$$k_{f} = -\frac{V}{m A_{S}} \left[ \frac{d \left( \frac{C}{C_{0}} \right)}{dt} \right]_{t=0}$$
(29)

onde o termo  $\left[\frac{d(C/C_0)}{dt}\right]_{t=0}$  é a inclinação da reta tangente da curva obtida pela relação de C/C<sub>0</sub> *versus* o tempo, quando t = 0 (McKay et al., 1988). Já o valor de k<sub>ind</sub> foi determinado a partir da inclinação da etapa linear do gráfico de q<sub>t</sub> *versus* t<sup>1/2</sup> (Ho, 2003).

# 3.8 REUTILIZAÇÃO DO ADSORVENTE

De acordo com Cao et al. (2014), a investigação da possibilidade de regeneração do adsorvente é crucial para aplicações práticas. Para a avaliação da capacidade de reutilização do bagaço de maçã, após a adsorção do AM, foram realizados cinco ciclos de regeneração. Cada ciclo contou com um ensaio de adsorção, seguido de dessorção em etanol, uma vez que materiais provenientes de resíduos vegetais não podem ser recuperados por métodos que envolvem calor excessivo (como a calcinação, por exemplo), pois a degradação da celulose, da hemicelulose e da lignina estaria completa em temperaturas menores do que 450°C (Tarley e Arruda, 2004; Farinella et al., 2007).

Os ensaios de adsorção foram realizados com 50 mL de solução aquosa de AM e utilizando os mesmos equipamentos empregados nos demais ensaios de adsorção. Os valores para os fatores *m*, *pH* e *v* foram aqueles obtidos como ótimos através dos planejamentos experimentais, com concentração inicial de AM igual a 200 mg L<sup>-1</sup>, a 25°C, no tempo de contato e na faixa de granulometria definidas nos ensaios preliminares.

A etapa de dessorção do corante foi realizada com etanol, utilizando béqueres de 100 mL, chapas de aquecimento, agitadores magnéticos e termômetro, com os mesmos valores de massa de adsorvente e de velocidade de agitação do sistema utilizados no processo de adsorção.

Os valores de pH e de temperatura escolhidos foram aqueles que não favoreceram o processo de adsorção, a fim de proporcionar a maior dessorção de adsorvato possível.

O procedimento experimental ocorreu em dois estágios, a fim de aumentar o gradiente de concentração e, por conseguinte, o fluxo de transferência de massa envolvido, acarretando em uma maior remoção de corante. Em cada um deles, a massa de adsorvente foi adicionada a 50 mL de etanol, durante 90 min, nas condições descritas acima. Ao término desses procedimentos, o bagaço de maçã recuperado foi filtrado e seco em estufa com circulação forçada de ar, a 70°C e por 48 h. Cada experimento foi realizado em quadruplicata.

### **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

# 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE

#### 4.1.1 Análise Elementar

Os resultados da análise elementar para o bagaço de maçã encontram-se na Tabela 13.

Elemento	Percentual em massa (%)
С	$46,71 \pm 0,098$
Н	$6,23 \pm 0,044$
Ν	$0{,}72\pm0{,}070$
0	$46,\!34\pm0,\!12$
S	N.D. <sup>e</sup>

Através da análise desses resultados, é possível verificar que os elementos carbono e oxigênio estão presentes em maior proporção mássica no material, o que pode ser indicativo da presença de diversos grupos funcionais oxigenados na estrutura do bagaço de maçã.

Os valores encontrados são bastante parecidos com os de outros adsorventes de origem vegetal, como bagaço de uva (Demiral e Ayan, 2011), cascas de laranja (Fernandez et al., 2014), palha de arroz (Leng et al., 2015), resíduos de laranja (Benavente et al., 2015), bagaço e palha de cana-de-açúcar, resíduo de madeira e capim elefante (Seye et al., 2000). Além disso, a composição elementar foi semelhante à de outra amostra de bagaço de maçã, coletada no México (Guerrero et al., 2014), bem como de polpa de maçã, de origem turca (Ozbay e Yargic, 2015).

<sup>&</sup>lt;sup>e</sup>Não detectado.

#### 4.1.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

As principais bandas observadas no espectro de FT-IR do bagaço de maçã são apresentadas na Figura 15, enquanto que as possíveis atribuições encontram-se sumarizadas na Tabela 14.



Tabela 14. Principais bandas observadas no espectro de FT-IR do bagaço de maçã

		(continua)
Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Possíveis atribuições	Referência
3409	Deformação axial da ligação O-H e de ligações N-H	
2920	Deformação axial assimétrica da ligação C-H de grupos CH3 e CH2	Silverstein e Webster (2000);
2850	Deformação axial simétrica da ligação C-H de grupos CH <sub>3</sub> e CH <sub>2</sub>	Solomons e Fryhle
1740	Deformação axial da ligação C=O de ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos e ésteres.	(2009); Pavia et al. (2009)
1640	Deformação axial da ligação C=C em anéis aromáticos, deformação angular da ligação N-H e estiramento assimétrico do ânion carboxilato (COO <sup>-</sup> )	Silverstein e Webster
1523	Deformação angular da ligação N-H e deformação axial assimétrica do ânion carboxilato (COO <sup>-</sup> )	(2000); Farinella et al. (2007);
1442	Deformação axial simétrica do ânion carboxilato (COO <sup>-</sup> ) e deformação angular da ligação C-H de grupos CH <sub>3</sub> e CH <sub>2</sub>	Pavia et al. (2009)

		(conclusão)
Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Possíveis atribuições	Referência
1371	Deformação angular da ligação C-H de grupos CH <sub>3</sub>	Pavia et al. $(2000)$
1241	Deformação axial da ligação C-O pertencente a grupos fenólicos	1 avia et al. (2007)
1023	Deformação axial assimétrica das ligações O-C-C em piranos, presente na estrutura de pectinas	Mimmo et al. (2005); Wang e Li (2013)
812–400	Deformação angular fora do plano da ligação C-H de anéis aromáticos substituídos	Solomons e Fryhle (2009)
	Fonte: o autor	

As bandas descritas na **Tabela 14** foram encontradas em análises semelhantes de caracterização de bagaço de maçã, de pectinas e de celulose, como pode ser observado nos trabalhos de Rha et al. (2011), Wang e Li (2013), e Wang et al. (2014), o que indica a presença dos grupos funcionais previstos por Chand et al. (2014) na estrutura desse resíduo agroindustrial. A presença de vários grupos funcionais oxigenados é corroborada igualmente pelos resultados da análise elementar, onde foi observado um alto percentual em massa para o elemento oxigênio.

# 4.1.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13 no Estado Sólido (RMN <sup>13</sup>C)

O espectro de RMN <sup>13</sup>C no estado sólido do bagaço de maçã é apresentado na **Figura 16** e assemelha-se aos obtidos por outros autores para cascas de maçã (Wawer et al., 2006; Ng et al., 2014) e outros adsorventes de origem vegetal, como cascas de arroz (Tarley et al., 2004) e bagaço de uva (Antunes et al., 2012). Os picos de ressonância aqui observados são característicos de estruturas presentes nos componentes de materiais lignocelulósicos quem incluem a celulose (C), a hemicelulose (H), a lignina (L) e a pectina (P) (**Figura 17**).



**Figura 17.** Estruturas químicas presentes no bagaço de maçã: **a**) Celulose; **b**) Principais monossacarídeos da hemicelulose; **c**) Principais componentes estruturais da lignina; **d**) Estrutura primária de uma molécula de pectina Fonte: adaptado de Fengel e Wegener, (1989); Klemm et al. (2005); Morais et al. (2005); Uenojo e Pastore (2007)

Através da análise da **Figura 16**, pode-se observar vários picos de ressonância associados aos carbonos da molécula de glicose (unidade estrutural básica da celulose), como aqueles em 65 ppm (C6), na região compreendida entre 68 e 80 ppm (C2, C3 e C5), 83 ppm (C4) e 105 ppm (C1). Valores próximos a esses deslocamentos foram igualmente encontrados nas análises de cascas de maçã (Wawer et al., 2006; Ng et al., 2014), cascas de arroz (Tarley et al., 2004) e bagaço de uva (Farinella et al., 2007; Antunes et al., 2012). Além disso, como pode ser constatado nas **Figuras 17a** e **17d** os carbonos 2, 3 e 5 da galacturonose (unidade estrutural básica da pectina) possuem ambientes químicos bastante semelhantes, com valores de deslocamento químico iguais a 69,1; 70,7 e 71,6 ppm (Ng et al., 2014), estando possivelmente sobrepostos e contribuindo para que essa seja a região que apresenta maior área no espectro.

No que se refere à hemicelulose (H), à lignina (L) e à pectina (P), os picos de ressonância estão relacionados aos seus grupos funcionais característicos. No caso da hemicelulose (H), os picos situados entre 0 e 45 ppm e por volta de 171 ppm estão relacionados, respectivamente, a carbonos alifáticos e carbonos carbonílicos, ambos presentes na estrutura de grupos acetato. Esses picos também podem estar associados às mesmas estruturas igualmente presentes na pectina (P), uma vez que seus polissacarídeos constituintes são semelhantes àqueles da hemicelulose (H) (**Figuras 17b** e **17d**) (Tarley et al., 2004; Wawer et al., 2006).

As estruturas associadas aos principais componentes da lignina (L), por outro lado, são evidenciadas pelos picos de ressonância na região compreendida entre 115 e 150 ppm, típicos de anéis aromáticos, bem como pelo pico em 53 ppm, característico de grupos metóxi, presentes nas unidades guaiacil e siringil (**Figura 17c**) (Farinella et al., 2007; Antunes et al., 2012). Este pico também pode estar associado aos mesmos grupos igualmente presentes na pectina (P). Por fim, o pico em 98 ppm é associado ao C1 da galacturonose (Wawer et al., 2006; Ng et al., 2014).

O espectro de RMN <sup>13</sup>C no estado sólido do bagaço de maçã pôde ser subdivido em nove regiões distintas, a fim de se realizar a semiquantificação dos grupos funcionais presentes no material, por meio da integração dos picos de ressonância (Sacco, 2008; Antunes et al., 2012). Os resultados são apresentados na **Tabela 15**.

Área		
(%)	Tipos de carbono	
12,9	Alifáticos	
4,4	Grupos metóxi	
8,6		
42,9		
6,7	Alquincos substituídos por	
4,0	oxigenio em ponssacarideos	
9,8		
4,4	Aromáticos	
6,3	Carbonílicos	
	(%) 12,9 4,4 8,6 42,9 6,7 4,0 9,8 4,4 6,3	

**Tabela 15.** Áreas integradas dos principais picos de ressonância observados no espectro de RMN <sup>13</sup>C no estado sólido do bagaco de macã

Analisando a **Tabela 15**, pode-se observar que mais de 75% das estruturas presentes no bagaço de maçã são decorrentes de grupos alquila substituídos por átomos de oxigênio. Desses, aproximadamente 58% relacionam-se a grupos hidroxila presentes nas estruturas da celulose (C), da hemicelulose (H) e da pectina (P). Além disso, oxigênio encontra-se presente também em cerca de 10,7% do material sob a forma de grupos metóxi e carbonila. Esses resultados são novamente corroborados pela análise elementar (Seção 4.1.1), que evidenciou um percentual em massa relativamente alto para esse elemento químico, e pela análise de FT-IR (Seção 4.1.2).

Além disso, esses resultados são muito parecidos com aqueles encontrados em análises semelhantes de cascas de maçã (Wawer et al., 2006; Ng et al., 2014), de cascas de arroz (Tarley et al., 2004) e de bagaço de uva (Farinella et al., 2007; Antunes et al., 2012). Por fim, é possível observar uma baixa incidência de estruturas de caráter aromático nesse tipo de resíduo agroindustrial.

#### 4.1.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

A **Figura 18** apresenta as curvas de TGA e DTG (primeira derivada da curva de TGA) para o bagaço de maçã. Como pode ser observado, a perda de massa até 150°C é insignificante, uma vez que a amostra foi previamente submetida a uma etapa de pré-secagem (80°C durante 2 h em estufa a vácuo) para que a umidade não interferisse nas medidas. O material é degradado quase que totalmente na faixa de temperatura compreendida entre 200-400°C. Na curva de DTG, podem ser observados dois principais eventos de perda de massa. Essas perdas de massa apresentam, no geral, correlação direta com a decomposição de componentes de materiais lignocelulósicos, o que é corroborado pela análise de RMN <sup>13</sup>C no estado sólido (Guerrero et al., 2014).

O primeiro estágio de decomposição ocorreu entre 165 e 269°C, com o pico de degradação ocorrendo por volta de 234°C, de aproximadamente 22,7%, estando relacionado à decomposição da hemicelulose (H) (Suárez-García et al., 2002; Antunes et al., 2012; Guerrero et al., 2014), bem como à cisão das cadeias poliméricas da pectina (P) (Aburto et al., 2015; Dalpasquale et al., 2016).



Fonte: o autor

O segundo estágio de decomposição ocorreu entre 269 e 375,5°C, sendo que a maior taxa de perda mássica ocorre em aproximadamente 342°C, de aproximadamente 50,6%, relacionado à decomposição completa da celulose (C) (Suárez-García et al., 2002; Antunes et al., 2012; Guerrero et al., 2014). Na fronteira dessa região, percebe-se que o material continua se degradando, mas sem picos característicos. Nessa região ocorre a decomposição completa da lignina (L), que normalmente se inicia por volta de 375°C, e está associada à cisão das ligações entre carbonos nos anéis aromáticos (Antunes et al., 2012; Guerrero et al., 2014; Suárez-García et al., 2002). Ainda,

perdas de massa em temperaturas acima de 400°C podem estar associadas à decomposição de estruturas nitrogenadas presentes no material (Leinweber et al. Apud Fernandes, 2007), como também à degradação completa da pectina (P) (Aburto et al., 2015; Dalpasquale et al., 2016). Por fim, o resíduo inorgânico, a 900°C, foi de 26,7%.

#### 4.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de MEV para o bagaço de maçã encontram-se na **Figura 19**. Como pode ser observado, a superfície do adsorvente possui forma irregular, heterogênea e bastante complexa, com desníveis e ondulações consistentes com o comportamento de tecidos vegetais desidratados por processos de secagem, segundo Agustí et al. (2001) e Fernandez et al. (2014).



Figura 19. Imagens de MEV para bagaço de maçã com aumentos de a)  $200 \times e de b$ ) $1000 \times Fonte: o autor$ 

Além disso, a **Figura 19a** mostra com clareza a heterogeneidade das partículas, em forma e em tamanho, bem como alta rugosidade. Essas características são, provavelmente, resultantes da ação mecânica de moagem do adsorvente em sua preparação, conforme explica Piccin (2013). A **Figura 19b**, por outro lado, evidencia a alta complexidade da superfície do material, além de indicar a presença de poucos espaços vazios (sinalizados pelas setas laranja). Essa informação pode ser um indicativo de que o material possui baixa área superficial específica, como encontraram Wang e Li (2013) na análise de celulose de fibras de linho. Morfologias similares em sólidos adsorventes provenientes de resíduos de origem animal e vegetal foram igualmente encontradas por Lima et al. (2008) e Piccin et al. (2012).

#### 4.1.6 Distribuição e Tamanho Médio das Partículas

De acordo com a **Figura 20**, pode-se observar inicialmente um perfil bastante heterogêneo, com partículas de diversos tamanhos compondo a amostra, o que é corroborado pela análise de MEV (**Figura 19a**). A maior concentração de partículas ocorre em torno de 1000 µm, perfazendo um perfil assimétrico que começa a ascender em torno de 150 µm, com uma queda brusca já próxima de 1050 µm, que abrange mais de 80% do volume acumulado. Ainda pode ser observada uma concentração de partículas em torno de 15 µm, tornando a distribuição com característica bimodal, o que pode indicar a presença de partículas agregadas ou aglomeradas que não foram separadas durante a realização da análise, principalmente em função de a mesma ocorrer em meio aquoso. O aparecimento desses aglomerados também pode ser visualizado durante a realização dos ensaios de adsorção, sobretudo quando são utilizadas quantidades maiores de material adsorvente. Perfis granulométricos bimodais foram obtidos, respectivamente, por Marmo (2007), Angel et al. (2009) e Antunes et al. (2012) para amostras de cinza de casca de arroz, de bagaço de uva e de resíduo de sementes de azeitona.



Figura 20. Distribuição do tamanho de partículas do bagaço de maçã analisado por difração a laser Fonte: o autor

O diâmetro médio das partículas que constituem o bagaço de maçã processado, obtido através dos valores para as quatro análises, foi de 549±33 µm. Apesar desse valor estar intimamente

relacionado com os métodos de preparação do material, principalmente a moagem, valor muito próximo foi encontrado por Wu et al. (2015) em amostras de bagaço de maçã na Austrália (525  $\mu$ m).

#### 4.1.7 Determinação da Área Superficial, Volume e Raio dos Poros

As isotermas de adsorção e de dessorção de  $N_2$  pelo bagaço de maçã são apresentadas na **Figura 21**, em que P/P<sub>0</sub> representa a pressão relativa do vapor, e V o volume de  $N_2$  adsorvido/dessorvido.



Figura 21. Isotermas de adsorção e de dessorção de  $N_2$  pelo bagaço de maçã Fonte: o autor

O comportamento observado nas isotermas é semelhante à classificada como tipo V, segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada - IUPAC (Sing et al., 1985), sugerindo a ocorrência de adsorção em materiais mesoporosos por meio de interações fracas. Destaca-se a existência de um *loop* de histerese bastante acentuado, o que indica a possível existência de estados metaestáveis de fluido no interior dos poros, de poros interconectados, ou ainda, de poros sem estrutura bem definida (Naumov, 2009).

A presença de poros foi verificada pelo método de BJH que é usualmente aplicado para a determinação do raio e do volume dos poros em materiais mesoporosos. A distribuição do tamanho dos poros para o bagaço de maçã é apresentada na **Figura 22**.



A **Figura 22** apresenta um perfil de distribuição de poros bastante irregular, o que indica a presença de poros interconectados, justificando o grande tamanho para o *loop* da histerese verificado na **Figura 21** (Naumov, 2009). Observa-se que o material é de fato mesoporoso (**Tabela 8**) em sua maior parte, como previsto pela análise da isoterma, com maior concentração de pontos na faixa de 15 a 150 Å, apresentando valor máximo em 19,7 Å, o que evidencia mais uma vez a heterogeneidade do material, já constatada anteriormente pela análise de MEV (**Figura 19b**). Além disso, pode-se observar uma redução do volume dos poros à medida que seu raio equivalente aumenta.

O valor da área superficial específica acumulada dos poros do bagaço de maçã obtido por meio da isoterma de dessorção e pelo método de BJH foi de aproximadamente 2,50 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Esse valor é relativamente pequeno (como conjecturado durante a análise por MEV) se comparado à

área de outros materiais adsorventes, tais como o carvão ativado  $(600 - 2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1})$  (Ali et al., 2012), mas semelhante ou superior a outros resíduos agroindustriais utilizados como adsorventes, como pode ser visto na **Tabela 16**.

Resíduo	Área específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Referência
Bagaço de laranja in natura	3,30	Ströher et al. (2012)
Bagaço de maçã in natura	2,50	Este estudo
Bagaço de uva in natura	2,00	Antunes et al. (2012)
Bagaço de maçã esterificado	0,87	Chand et al. (2014)
Bagaço de maçã in natura	0,71	Chand et al. (2014)

 Tabela 16. Área superficial específica para diferentes resíduos agroindustriais

Fonte: o autor

Os baixos valores encontrados para área superficial, volume e raio de poros são provavelmente decorrentes dos procedimentos de preparação da amostra, principalmente do método e das condições de secagem. De acordo com Santana et al. (2012), a liofilização proporciona a maior preservação das propriedades originais do material, reduzindo o movimento de fibras e o empacotamento das mesmas do que a secagem realizada em leito fixo, acarretando em resultados com valores maiores para as referidas propriedades.

#### 4.1.8 Determinação do pH no Ponto de Carga Zero

Os resultados relativos à determinação do p $H_{PCZ}$  foram obtidos através de um gráfico que relaciona a diferença de pH, medido no início e ao final do procedimento experimental ( $\Delta$ pH), com o pH inicial, conforme mostra a **Figura 23**.

De acordo com van Raij (1973), o pH<sub>PCZ</sub> é o valor de pH onde existe a igualdade entre as cargas positivas e negativas na superfície de um material, e de posse desse dado é possível descrever as propriedades decorrentes da dupla camada elétrica na interface de um material, sob diversas condições de pH. O pH<sub>PCZ</sub> é determinado no ponto de intersecção da curva, onde o  $\Delta$ pH é igual a zero, sendo igual a 4,1 para o bagaço de maçã.



Quando o pH do meio é menor do que o pH<sub>PCZ</sub>, o material adsorvente encontra-se carregado positivamente, o que favorece a adsorção de compostos com cargas negativas, como os corantes aniônicos. Na situação em que o pH do meio é maior do que o pH<sub>PCZ</sub>, o adsorvente encontra-se carregado negativamente, favorecendo a adsorção de compostos com cargas líquidas positivas, como é o caso do AM e dos demais corantes básicos (Mall et al., 2006). Com isso, podese inferir que o processo de adsorção desse corante pelo bagaço de maçã deva ser favorecido em meios com pH maior do que 4,1. Maiores detalhes a esse respeito serão discutidos na Seção 4.2.2.2.

A **Figura 23** mostra ainda a existência de um decréscimo do valor de  $\Delta$ pH após o valor de pH inicial igual a 10,0. Até essa condição, os valores para pH final são todos próximos e semelhantes a 4,1 (pH<sub>PCZ</sub>), o que resulta em valores cada vez maiores para  $\Delta$ pH (curva ascendente). Todavia, em pH inicial iguais a 11,0 e 12,0, os valores para pH final aumentam (6,3 e 9,5, respectivamente), resultando em valores de  $\Delta$ pH menores. Essa mudança de comportamento se deve ao fato de que a quantidade de bagaço existente já não é mais capaz de neutralizar todos os íons OH<sup>-</sup> do meio, seja pela sua saturação ou ocorrência de mudança estrutural causada por hidrólise alcalina, reportada por Frollini (2002). Por isso, os experimentos para avaliação da influência do pH no processo de adsorção foram realizados com valor máximo de 10,0.

# 4.2 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS EXPERIMENTAIS NO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Para a determinação dos valores de q<sub>t</sub> e de Remoção através das **Equações** (19) e (20), foi necessário conhecer a concentração remanescente de AM nas soluções após o término de cada ensaio de adsorção. Esses valores de concentração foram obtidos por meio de uma curva de analítica ( $R^2 = 0.9979$ ;  $R^2_{adj} = 0.9976$ ), conforme **Equação** (30):

$$Abs = 0,17833 . C_t + 0,08828$$
 (30)

onde Abs é o valor de absorvância medido pelo espectrofotômetro, em unidades arbitrárias (u. a.), e  $C_t$  é a concentração de AM no tempo t (mg L<sup>-1</sup>).

#### 4.2.1 Ensaios Preliminares

4.2.1.1 Determinação do Tempo de Contato

Os resultados preliminares do ensaio de adsorção do corante AM pelo bagaço de maçã em função do tempo de contato encontram-se na **Figura 24**.



**Figura 24.** Resultado preliminar do ensaio de adsorção do corante AM pelo bagaço de maçã em função do tempo. Condições experimentais:  $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , m = 200 mg,  $pH \sim 5,6$ ; v = 200 rpm,  $T = 25^{\circ}\text{C}$ Fonte: o autor

Como pode ser observado, os valores de  $q_t$  sofrem uma grande variação nos primeiros 10 min do ensaio (cerca de 19 mg g<sup>-1</sup>), apresentando uma pequena variação nos 50 min subsequentes. A partir desse ponto, os valores de  $q_t$  divergem em menos de 1% do valor final obtido após 300 min ( $q_t = 22,3 \text{ mg g}^{-1}$ ), evidenciando que o equilíbrio foi atingido. Uma vez que os demais ensaios não ocorrerão em condições exatamente idênticas às realizadas nesse experimento, o tempo de contato selecionado para a realização dos ensaios inerentes ao estudo da influência dos parâmetros experimentais no processo de adsorção será de 300 min, a fim de garantir que todas as análises sejam realizadas após o equilíbrio ter sido atingido.

#### 4.2.1.2 Determinação da Faixa Granulométrica

Os resultados preliminares do ensaio de adsorção do corante AM pelo bagaço de maçã em função das diferentes frações granulométricas encontram-se na **Figura 25**.



**Figura 25.** Resultado preliminar do ensaio de adsorção do corante AM pelo bagaço de maçã em função das diferentes frações granulométricas Condições experimentais:  $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , m = 200 mg,  $pH \sim 5,6$ ; v = 200 rpm,  $T = 25^{\circ}$ C Fonte: o autor

Pela análise do gráfico, é possível observar que os valores de  $q_t$  são bastante semelhantes para todas as frações granulométricas, com o melhor resultado ocorrendo na faixa de  $400 - 150 \mu m$ . Contudo, as diferenças nos resultados situam-se dentro dos limites observados para

os desvios referentes ao erro aleatório, não apresentando diferença significativa. Nesse sentido, optou-se por utilizar a amostra de bagaço não separado, pois ela dispensa a etapa de peneiramento durante o processamento, o que implica em economia de tempo, de energia e de material.

### 4.2.2 Avaliação dos Efeitos e Regiões de Trabalho por Planejamento Experimental Fatorial

#### 4.2.2.1 Avaliação do Planejamento Fatorial 2<sup>k</sup>

A partir da matriz de planejamento da **Tabela 24** (APÊNDICE A) foram gerados os resultados para as ANOVA, a fim de determinar a significância dos fatores verificados, bem como das interações entre eles até terceira ordem, a um nível de significância de até 95%. As **Tabelas 26** e **27**, constantes no APÊNDICE B, apresentam os resultados para q<sub>t</sub> e Remoção, respectivamente.

Como pode ser observado, todos os efeitos principais foram significativos para ambas as variáveis de resposta (valor p < 0,05), com apenas um efeito de interação de segunda ordem ( $v \ge T$ ) e quatro de terceira ordem ( $C_0 \ge m \ge v; C_0 \ge m \ge T; C_0 \ge v \ge T; m \ge v \ge T$ ) não significativos para q<sub>t</sub>, e dois efeitos de interação de segunda ordem ( $C_0 \ge v; m \ge v$ ) e três de terceira ordem ( $C_0 \ge pH \ge T; C_0 \ge v \ge T; m \ge v \ge T$ ) não significativos para q<sub>t</sub>, e dois efeitos de interação de segunda ordem ( $C_0 \ge v; m \ge v$ ) e três de terceira ordem ( $C_0 \ge pH \ge T; C_0 \ge v \ge T; m \ge v \ge T$ ) não significativos para Remoção. Isso mostra que todos os efeitos principais analisados, e a maior parte das interações entre eles, exercem influência nas variáveis de resposta medidas. Esse resultado foi possível somente com o emprego desse tipo de ferramenta de análise por planejamentos fatoriais, uma vez que os modelos tradicionais, que variam apenas um fator a cada vez, não são capazes de verificar esses resultados sem um número muito grande de ensaios (Montgomery, 2001).

A curvatura para cada variável de resposta foi igualmente avaliada, sendo significativa para ambas as análises (valor p < 0,001 nos dois casos), o que infere que algum dos efeitos pode possuir termo quadrático no modelo de regressão a ser proposto para cada variável de resposta. Esse tipo de dependência foi avaliado através do planejamento experimental 3<sup>k</sup>, como será discutido posteriormente.

Em relação aos efeitos estimados para cada fator, todos foram sumarizados em gráficos de Pareto para as duas variáveis de resposta, apresentados na **Figura 26**.



**Figura 26.** Gráficos de Pareto do planejamento 2<sup>5</sup> para os efeitos estimados para **a**) q<sub>t</sub> e **b**) Remoção Fonte: o autor

Nota: valores os efeitos cujos valores seguem apresentados com "NS" não são significativos

Esses gráficos mostram que alguns fatores possuem efeitos positivos nos resultados das variáveis resposta, enquanto que outros apresentam efeitos negativos. Esses efeitos apresentam explicação lógica: fatores com efeitos positivos indicam que existe um incremento na resposta quando eles se encontram em seus valores altos; fatores com efeitos negativos indicam que existe um decremento na resposta quando eles se encontram em seus valores altos. O mesmo acontece para as interações: interações com efeitos positivos indicam que a resposta sofre um incremento quando os fatores envolvidos estão em seus valores altos; interações com efeitos negativos indicam que a resposta sofre um incremento en seus valores altos envolvidos estão em seus valores altos; interações com efeitos negativos indicam que a resposta diminui seu valor quando os fatores envolvidos estão em seus valores altos; interações com efeitos negativos indicam que a resposta diminui seu valor quando os fatores envolvidos estão em seus valores altos; interações com efeitos negativos indicam que a resposta diminui seu valor quando os fatores envolvidos estão em seus valores altos; interações altos estão em seus valores altos (Arenas et al., 2007; Montgomery, 2001).

De acordo com a **Figura 26**, os fatores que possuem os maiores efeitos, tanto para  $q_t$ , quanto para Remoção, são  $C_0$ ,  $m \in pH$ . Para  $q_t$ , esses fatores são seguidos de interações de ordem secundária entre eles e de sua interação em terceiro grau. Para o percentual de remoção, a interação entre a massa de adsorvente e o pH da solução aparece como o quarto fator de maior influência, seguido de T e da interação em terceira ordem entre  $C_0$ ,  $m \in pH$ . Esses resultados revelam que estes são os três fatores de maior efeito nas variáveis de resposta e, por esse motivo, foram os escolhidos para fazer parte do planejamento fatorial 3<sup>k</sup> pelas razões citadas na Seção 3.4.1.2.

O próximo fator principal de maior efeito absoluto nas respostas é *T*. Esse parâmetro possui relação direta com  $q_t$  (e, por conseguinte, com o percentual de remoção), estando intimamente relacionado aos valores das constantes termodinâmicas, principalmente quanto ao sinal de  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  (processo endotérmico ou exotérmico) (Yagub, 2014). Como pode ser observado na **Figura 26**, a variável *T* exerce um efeito negativo para ambas as respostas, o que indica que quanto maior for o valor da temperatura, menor devem ser os resultados para  $q_t$  e para Remoção, evidenciando que o processo em questão é exotérmico. Tal comportamento pode ser melhor observado na **Figura 27**.



De acordo com Crini e Badot (2008), a adsorção de compostos orgânicos em geral, incluindo os corantes, é normalmente um processo exotérmico, pois as ligações entre esses compostos e os sítios de adsorção de materiais de base carbônica – como os resíduos agroindustriais – tendem a se tornar mais fracas com o aumento da temperatura. Além disso, o aumento de temperatura também faz com que a solubilidade do corante em água aumente, assim como as forças de interação soluto-solvente, tornando a adsorção mais difícil. Efeitos semelhantes foram encontrados em outros trabalhos envolvendo adsorção de corantes por biomassas, como os de Cardoso et al. (2011), Antunes et al. (2012) e de Adebayo et al. (2014). Uma vez que os melhores resultados ocorrem em temperaturas mais baixas, foi escolhido o valor para *T* igual a 5°C para a realização da etapa seguinte do trabalho.

No que se refere à variável v, apesar de apresentar o menor efeito nas respostas dentre os efeitos principais, ela é um parâmetro muito importante em adsorção, pois influencia a distribuição de soluto no seio da solução e a formação do filme estagnado em torno da partícula do adsorvente (Crini e Badod, 2008). Através da **Figura 26**, é possível observar que a mesma possui efeito positivo em ambas variáveis de resposta, o que indica que tanto q<sub>t</sub> quanto Remoção aumentam de valor em sistemas onde a velocidade de agitação é mais alta. Tal comportamento pode ser melhor observado na **Figura 28**.



Uma explicação para essa dependência reside no fato de que quando a velocidade de agitação é mais alta, as partículas de adsorvente encontram-se mais dispersas, propiciando um maior contato com as moléculas de adsorvato, o que facilita a ocorrência da adsorção (Suzuki, 1990; Gomide, 1997; Dotto e Pinto, 2011). Além disso, o aumento no grau de agitação do sistema reduz a resistência formada pelo filme estagnado na interface entre a solução e o adsorvente, o que contribui para um aumento de q<sub>t</sub> e de Remoção. Esse aumento normalmente é pequeno, como encontrado nos trabalhos de Uzun e Güzel (2004) e de Crini e Badot (2008), sendo até mesmo insignificante em alguns casos, como relatado por Uzun (2006) e Doğan et al. (2007). Como os melhores resultados para esse fator ocorrem em velocidade de agitação igual a 450 rpm, esse valor foi o escolhido para a realização das etapas seguintes do trabalho.

#### 4.2.2.2 Avaliação do Planejamento Fatorial 3<sup>k</sup>

A partir da matriz de planejamento da **Tabela 25** (APÊNDICE A) foram gerados os resultados para as ANOVA, a fim de determinar a significância dos fatores verificados, tanto em termos lineares, quanto quadráticos, bem como de suas interações até segunda ordem, a um nível de significância de até 95%. As **Tabelas 28** e **29**, constantes no APÊNDICE B, apresentam os resultados para  $q_t$  e para o percentual de remoção, respectivamente.

Os resultados mostram que de fato existe dependência quadrática entre algum fator e as variáveis de resposta, à exceção das variáveis  $C_0$  (para Remoção) e *pH* (qt e Remoção), que tiveram

resultado para valor p maior do que 0,05. Os demais efeitos principais foram significativos para ambas as variáveis de resposta, existindo três efeitos de segunda ordem não significativos  $[C_0 (L) \ge pH (L); C_0 (L) \ge pH (Q); C_0 (Q) \ge pH (Q)]$  para qt e sete  $[C_0 (Q) \ge m (Q); C_0 (L) \ge pH (L); C_0 (L) \ge pH (Q); C_0 (Q) \ge pH (Q); m (L) \ge pH (L); m (L) \ge pH (Q); m (Q) \ge pH (Q)]$  para Remoção. Isso revela que aproximadamente metade das interações entre os efeitos, principalmente os quadráticos, não resultaram significativos, indicando que esse tipo de dependência possui pouca significância na alteração das respostas. O aumento de termos não significativos neste planejamento (em comparação ao realizado anteriormente) pode ser em decorrência dos novos valores escolhidos para os parâmetros experimentais, que resultaram em intervalos menores para m = pH, além de terem sido direcionados para regiões onde são esperados resultados melhores.

Por meio dos resultados da ANOVA, foi possível gerar as equações que representam o modelo estatístico para cada variável de resposta em função dos fatores estudados. Os parâmetros não significativos (p > 0,05) foram suprimidos, sendo então determinados os coeficientes de regressão. As **Equações (31) e (32)** representam o modelo gerado no planejamento experimental, com as variáveis codificadas, para q<sub>t</sub> e para Remoção, respectivamente, em função dos fatores significativos.

$$q_{t} = 105,03 + 12,28 \cdot C_{0} - 19,02 \cdot C_{0}^{2} - 12,80 \cdot m - 17,28 \cdot m^{2} + 20,36 \cdot pH + 13,33 \cdot C_{0} \cdot m$$
  
-5,73 \cdot C\_{0} \cdot m^{2} - 9,34 \cdot C\_{0}^{2} \cdot m + 18,70 \cdot C\_{0}^{2} \cdot m^{2} - 10,24 \cdot C\_{0}^{2} \cdot pH - 12,35 \cdot m \cdot pH (31)

Remoção = 
$$56,54 - 21,85 \cdot C_0 + 34,13 \cdot m - 14,97 \cdot m^2 + 8,70 \cdot pH - 5,77 \cdot C_0 \cdot m + 10,60 \cdot C_0 \cdot m^2$$
  
-  $2,24 \cdot C_0^2 \cdot m - 3,43 \cdot C_0^2 \cdot pH - 4,32 \cdot m^2 \cdot pH$  (32)

Os valores de  $R^2$  e  $R^2_{adj}$  obtidos para os modelos são, respectivamente, iguais a 0,9451 e 0,9307 para a **Equação (31)**, e 0,9951 e 0,9941 para a **Equação (32)**. A proximidade dos valores de  $R^2$  e  $R^2_{adj}$  para cada modelo indica um ajuste satisfatório (Montgomery, 2001; Calado e Montgomery, 2003).

A validação do modelo de regressão também foi verificada através de análise de variância. Os resultados desse teste para ambas as variáveis resposta encontram-se na **Tabela 17**.

Fonte de variação	Soma Quadrada	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F <sub>calc</sub> .	F <sub>tab.</sub>	Valor p
q <sub>t</sub>						
Modelo de regressão	33646,60	11	3058,78	65,67	1,97	7,99x10 <sup>-23</sup>
Erro	1956,25	42	46,58			
Total	35602,85	53				
Remoção						
Modelo de regressão	51328,39	9	5703,15	993,48	2,10	8,93x10 <sup>-48</sup>
Erro	252,59	44	5,74			
Total	51580,98	53				
		Fonte:	o autor			

**Tabela 17.** Resultados para ANOVA do modelo de regressão obtido no planejamento fatorial 3<sup>3</sup>

Como pode ser observado, o valor *p* para ambos os modelos foi muito menor do que 0,05, indicando um bom ajuste, conforme evidenciado anteriormente pela análise dos valores de  $R^2$  e  $R^2_{adj}$  (Montgomery, 2001; Calado e Montgomery, 2003).

Ainda, é comum realizar a comparação dos valores observados experimentalmente com os valores preditos pelo modelo de regressão. Os gráficos com essa relação são apresentados na **Figura 29**.



Fonte: o autor

Como pode ser observado, os pontos encontram-se próximos à reta identidade (destacada em vermelho), o que demonstra que os resíduos atendem aos pressupostos de variância constante, indicando que o modelo possui boa qualidade de ajuste (Piñeiro et al., 2008).

Em relação aos efeitos estimados para cada fator verificado, todos foram sumarizados em gráficos de Pareto para as duas variáveis de resposta, apresentados na **Figura 30**.



Figura 30. Gráficos de Pareto do planejamento 3<sup>3</sup> para os efeitos estimados para **a**) q<sub>t</sub> e **b**) Remoção Fonte: o autor

Notas: valores os efeitos cujos valores seguem apresentados com "<sup>NS</sup>" não são significativos (L) – efeito linear; (Q) – efeito quadrático

Nela, pode ser verificado que os fatores m (L), pH (L) e as interações entre os termos lineares de m com  $C_0$  e pH possuem os maiores efeitos para a capacidade de adsorção. Isso mostra que os termos quadráticos dessas variáveis possuem menor efeito nas respostas, indicando a existência de uma curvatura tênue com pouca probabilidade da existência de pontos de máximo ou de mínimo bem destacados. Em relação ao Remoção, os maiores efeitos foram observados nos termos linear e quadrático de m,  $C_0$  (L) e suas interações. O valor relativamente alto para m (Q) indica a incidência de curvatura com ponto ótimo mais acentuado para esse fator (Montgomery, 2001).

No que se refere ao comportamento dos fatores que compõe o planejamento, verifica-se, pela análise da **Figura 30**, que as variáveis  $C_0$  e *m* apresentam comportamento contraditório em relação a ambas variáveis de resposta. Tal perfil, assim como a verificação de regiões experimentais que geram os melhores resultados para q<sub>t</sub> e Remoção, foi avaliado através das superfícies de resposta desses dois fatores para ambas as variáveis de resposta (**Figura 31**).



Nota: pH encontra-se em seu ponto ótimo

Comparando os resultados de efeitos obtidos na **Figura 30**, bem como na **Figura 31a**, observa-se que existe um efeito positivo de  $C_0$  para q<sub>t</sub>, que pode ser explicado pela existência de um maior gradiente de concentração de AM quando  $C_0$  encontra-se em seu nível alto, o que aumenta a contribuição difusiva no processo de transferência de massa (Liu et al., 2011; Duan et al., 2012). Entretanto, a presença de mais corante no seio da solução faz com que ocorra um

decréscimo em Remoção, como pode ser observado na **Figura 31b**. Uma das causas para esse comportamento é a ocorrência da saturação dos sítios de adsorção do material, situação na qual a massa de adsorvente utilizada atinge uma condição onde já não é mais possível acumular moléculas de corante em sua superfície (Yagub et al., 2014). Além disso, e de acordo com Hameed (2008), nesse estágio, as moléculas de corante já adsorvidas exercem uma repulsão eletrostática sobre aquelas que ainda estão em solução, aumentando a resistência à transferência de massa em volta das partículas de adsorvente.

Uma relação inversa é observada para a variável *m*: enquanto ela exerce um efeito negativo sobre  $q_t$ , seu efeito é positivo sobre os resultados de Remoção. Calvete et al. (2009) e Cardoso et al. (2011) explicam que com uma maior disponibilidade de material adsorvente, existem mais sítios de adsorção disponíveis, contribuindo para o aumento da remoção. Entretanto, o aumento desta faz com que a concentração final de corante na solução seja menor, reduzindo o gradiente de concentração do corante AM nas fases líquida e sólida, reduzindo também a força motriz para a ocorrência da transferência de massa, o que acarreta em uma redução de  $q_t$ . Isto é evidenciado pela relação matemática inversa entre a capacidade de adsorção e a massa de adsorvente utilizado (**Equação (19**)). Além disso, quantidades maiores de adsorvente favorecem a aglomeração de partículas, o que pode aumentar o tamanho do caminho difusional, além de levar ao decréscimo da área superficial específica.

Observando atentamente a **Figura 31a**, verifica-se outro aspecto que merece destaque: o ponto que oferece maior valor para  $q_t$  encontra-se no menor valor para  $C_0$  quando *m* também se encontra no seu menor nível. Isso indica que o efeito negativo da massa de adsorvente compensa os efeitos positivos de  $C_0$  para  $q_t$  quando a solução apresenta baixa concentração de corante. Com pouca quantidade de adsorvente, o mesmo tende a acumular grande quantidade de corante rapidamente, mesmo com uma baixa concentração de adsorvato na solução, mantendo um gradiente de concentração mais efetivo ao longo de todo o processo. Isso faz com que a contribuição difusiva no processo de transferência de massa aumente, favorecendo o aumento de  $q_t$ , do mesmo modo que quando  $C_0$  encontra-se em seu nível alto. Esse raciocínio também explica o decréscimo do percentual de remoção evidenciado na **Figura 31b**, quando *m* está em seu nível alto e  $C_0$  em seu nível baixo.

No que se refere à variável pH, ela possui efeitos positivos para ambas as respostas, como pode ser observado ainda na **Figura 26**, bem como na **Figura 30**, o que indica que o processo de

adsorção é favorecido em meios com pH ~ 10,0. Isso se deve ao comportamento da carga líquida na interface do material sob diversas condições de pH, conforme foi discutido no item 4.1.8. Referente ao planejamento  $2^5$ , nos experimentos onde o *pH* encontrava-se em seu nível baixo (3,0), ocorreu uma baixa interação entre o adsorvente e o adsorvato, devido ao valor do pH<sub>PCZ</sub> do bagaço de maçã (igual a 4,1) ser maior do que o valor de pH inicial da solução. Nessas condições, a superfície do adsorvente encontrava-se carregada positivamente, ou seja, com a mesma carga líquida do corante, resultando na repulsão eletrostática entre ambos. Quando a variável *pH* se encontrava em seu nível alto (10,0), a superfície do adsorvente encontrava-se com carga líquida negativa, favorecendo a interação entre o corante e o adsorvente. A mesma explicação pode ser utilizada em relação aos resultados do planejamento  $3^3$ , pois mesmo que todos os valores para pH inicial estejam situados acima de pH<sub>PCZ</sub>, seus valores mais altos propiciam a existência de uma carga negativa mais acentuada na superfície do sólido, favorecendo o processo de adsorção. Resultados similares e envolvendo esse tipo de mecanismo foram igualmente reportados por Weng e Pan (2007), Yagub et al. (2012) e Zou et al. (2013).

A influência da variável pH sobre q<sub>t</sub> e o percentual de remoção também pode ser verificada através da análise das superfícies de resposta construídas para esse fator juntamente com m, variável de maior efeito nas respostas (**Figura 32**).



Nota:  $C_0$  encontra-se em seu ponto ótimo

A análise dos gráficos corrobora as observações já discutidas, onde um aumento em pH reflete em aumentos em ambas as variáveis de resposta, com menor efeito no percentual de remoção do que em q<sub>t</sub>, também observado na **Figura 30**. Ainda, é possível verificar que para q<sub>t</sub>, o nível de pH alto torna mais evidente o efeito da massa (**Figura 32a**). Isso ocorre porque em valores menores de pH, a diferença de cargas entre o corante e a superfície do sólido é menor, o que dificulta a interação corante/adsorvente. Já para Remoção, os efeitos de *m* se sobrepõem aos de *pH*, conforme pode ser observado na **Figura 32b**. Isso indica que uma grande quantidade de massa de adsorvente compensa os efeitos adversos de menor pH quando o interesse é aumentar o percentual de remoção.

#### 4.2.2.3 Otimização Multirresposta com a Função desirability de Derringer

Os resultados para a otimização das variáveis de resposta através da função *desirability* são apresentados na **Figura 33**. As condições de processo que otimizam as duas respostas simultaneamente para cada fator, em valores codificados e reais, são apresentadas na **Tabela 18**.



Fator	Valor codificado	Valor real
$C_0$	-0,167	274,95 mg L <sup>-1</sup>
т	0,667	0,0847 g
pH	+1	10,0

Tabela 18. Condições de processo para otmização multirresposta

Os valores obtidos para  $C_0$  e *m* encontram-se próximos aos valores médios utilizados no planejamento, o que evidencia mais uma vez seus comportamentos contraditórios referentes às variáveis de respostas, já observados e discutidos anteriormente. O mesmo não acontece para *pH*, que segue tendo seu melhor ponto de operação em meio básico (pH = 10,0).

Observa-se na **Figura 33** que as condições de operação para as respostas no ponto ótimo foram de 71,45% para Remoção, e de 121,9 mg g<sup>-1</sup> para qt. O valor para qt é muito superior àqueles encontrados durante os ensaios preliminares (**Figuras 24** e **25**), realizados em condições bastante diferentes daquelas obtidas pela otimização dos parâmetros de processo, o que evidencia a importância dessa ferramenta para a maximização dos resultados.

A **Figura 33** apresenta ainda o resultado para o valor global para a função *desirability* (D) como sendo 0,4706. Esse valor é igual ao resultado da interação de cada valor individual de *desirability* (d<sub>i</sub>) obtido para cada resposta (**Equação** (24)), sendo iguais a 0,4165 para q<sub>t</sub> e 0,5327 para o percentual de remoção, e indica quão próximo as condições de operação para as respostas no ponto ótimo estão dos valores desejados. Embora o valor de D pareça pequeno, Candioti et al. (2014) explicam que o objetivo de procedimentos de otimização é encontrar os melhores valores que atendam às exigências de cada processo, e não buscar que o resultado para D seja o próximo da unidade. Somente pode-se afirmar que a otimização não foi adequada quando D é igual a zero, pois a condição de operação no ponto ótimo para alguma resposta encontra-se em região apontada como indesejada (d<sub>i</sub> = 0).

Portanto, conclui-se que o processo de otimização das variáveis de processo foi satisfatório, ressaltando a importância de definir com clareza quais são os objetivos desejados em cada processo, a fim de se obter as melhores condições a cada necessidade.

## 4.3 EQUILÍBRIO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Os resultados referentes ao equilíbrio do processo de adsorção para as quatro temperaturas estudadas encontram-se na **Figura 34**.



Fonte: o autor

Observando a forma das isotermas, é possível verificar que as mesmas podem ser classificadas como "extremamente favorável", de acordo com a classificação de Weber e Chakravorti (1974) (**Figura 5**). Além disso, verifica-se que a capacidade de adsorção no equilíbrio  $(q_e)$  diminui à medida que a temperatura aumenta, conforme foi observado anteriormente em relação ao efeito de *T* no processo de adsorção (Seção 4.2.2.1 e **Figura 27**).

Os ajustes aos modelos de isoterma a partir da análise de regressão não linear são apresentados na **Figura 35**, enquanto que os valores dos parâmetros relacionados a esses modelos encontram-se sumarizados na **Tabela 19**.



Figura 35. Modelos de regressão para as isotermas a a) 5°C, b) 15°C, c) 25°C e d) 35°C Condições experimentais: m = 84,7 mg, pH = 10,0; v = 450 rpm Fonte: o autor

				(continua)
Temperatura (°C)	5	15	25	35
Langmuir				
$q_{m} (mg \ g^{-1})$	133,15±1,72	$120,35\pm1,74$	107,64±1,33	97,60±1,03
$K_L (L mg^{-1})$	0,1122±0,0044	0,0972±0,0045	0,0973±0,0042	0,0951±0,0039
R <sub>L</sub>	0,0232 - 0,1062	0,0267 - 0,1206	0,0267 - 0,1206	0,0273 - 0,1230
$\mathbb{R}^2$	0,99515	0,99259	0,99314	0,99376
$R^2_{adj}$	0,99471	0,99192	0,99252	0,99320
$\chi^2$	0,760	0,815	0,686	0,569
Freundlich				
$K_F (mg \; g^{\text{-1}} \;(mg \; L^{\text{-1}})^{\text{-1/n}})$	34,59±3,61	31,79±3,56	31,09±3,51	30,40±3,37
n	3,61±0,37	3,79±0,41	4,16±0,48	3,61±0,54

Tabela 19. Valores dos parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção do AM em bagaço de maçã

				(conclusão)
Temperatura (°C)	5	15	25	35
Freundlich				
$\mathbb{R}^2$	0,90222	0,89397	0,88529	0,88075
$\mathbf{R}^2_{adj}$	0,89333	0,88433	0,87486	0,86991
$\chi^2$	16,611	13,064	11,397	9,111
Sips				
$q_{mS} (mg g^{-1})$	133,45±3,28	120,33±3,65	$107,63\pm 2,78$	94,51±7,91
$K_S (L mg^{-1})$	$0,1132\pm0,0101$	0,0971±0,0140	0,0972±0,0146	$0,07789 \pm 0,0408$
βS	0,99324±0,0599	$1,000\pm0,0850$	$1,000\pm0,0820$	$1,000\pm0,25659$
$\mathbb{R}^2$	0,99516	0,99259	0,99314	0,92645
$\mathbf{R}^2_{adj}$	0,99419	0,99111	0,99177	0,91174
$\chi^2$	0,772	0,816	0,687	5,451
Redlich-Peterson				
$K_{RP} (L g^{-1})$	14,61±1,36	11,59±0,99	$10,47\pm0,82$	9,28±0,71
$\alpha_{RP} ((mg L^{-1})^{-\beta})$	$0,105\pm0,027$	$0,094{\pm}0,022$	$0,097{\pm}0,020$	0,095±0,018
βRP	1,000±0,037	$1,000\pm0,032$	1,000±0,026	$1,000\pm0,022$
$\mathbb{R}^2$	0,98817	0,99113	0,99314	0,99376
R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>	0,98581	0,98936	0,99177	0,99252
$\chi^2$	2,246	1,084	0,686	0,568
Tempkin				
$b_T (J \text{ mol}^{-1})$	0,0401±0,0023	$0,0448 \pm 0,0030$	$0,0529 \pm 0,0039$	0,0612±0,0049
A <sub>T</sub> (L mg <sup>-1</sup> )	$1,5059\pm0,2754$	1,3577±0,3128	1,6498±0,4777	1,9826±0,6770
$\mathbb{R}^2$	0,96612	0,95392	0,94297	0,93553
$R^2_{adj}$	0,96304	0,94973	0,93778	0,92967
$\chi^2$	6,672	6,170	6,141	5,337

Fonte: o autor

Observando os resultados da **Tabela 19**, pode-se verificar que os modelos de Langmuir, Sips e Redlich-Peterson apresentam valores satisfatórios para R<sup>2</sup>, R<sup>2</sup><sub>adj</sub> e  $\chi^2$ , indicando bom ajuste de regressão. Contudo, os valores para as constantes exponenciais dos modelos de Sips e de Redlich-Peterson ( $\beta$ S e  $\beta$ RP, respectivamente) resultaram iguais ou muito próximos à unidade, condição em que esses modelos se reduzem à equação de Langmuir. Por conseguinte, é possível afirmar que o modelo de Langmuir é o que melhor se ajusta aos dados experimentais da adsorção de AM pelo bagaço de maçã, indicando que o processo ocorre através da formação de uma monocamada e que os sítios de adsorção do bagaço de maçã são energeticamente homogêneos. Uma vez que os dados se ajustam ao modelo de Langmuir, se faz necessário realizar a interpretação dos resultados de seus parâmetros. Os valores de K<sub>L</sub> estão relacionados à afinidade entre o adsorvente e o adsorvato, correspondendo à concentração de AM no equilíbrio quando q<sub>e</sub> é igual à metade de q<sub>m</sub> (Mane et al., 2007; Piccin et al, 2011). Maiores valores de K<sub>L</sub> indicam a existência de maior interação entre o par adsorvente-adsorvato, pois a capacidade máxima de adsorção é atingida com valores menores de C<sub>e</sub>, indicando que existem mais moléculas de corante adsorvidas no sólido do que remanescentes em solução.

Os valores apresentados na **Tabela 19** mostram que os valores de K<sub>L</sub>, assim como os de  $q_m$ , diminuem à medida que a temperatura aumenta. Esse comportamento indica que a adsorção se torna menos favorável em temperaturas elevadas, devido ao enfraquecimento das ligações entre o adsorvato e o adsorvente e ao aumento da interação entre o adsorvato e o solvente (Seção 4.2.2.1). Ainda, de acordo com Shrestha et al. (2013), os valores de K<sub>L</sub> são essenciais para a obtenção do parâmetro R<sub>L</sub>, os quais encontram-se situados entre 0,0 e 1,0, indicando que processo de adsorção de acordo com as condições pressupostas por Langmuir é favorável para todas as temperaturas, e que de fato, ocorre segundo esse modelo. O mesmo comportamento foi reportado no trabalho de Banat et al. (2003).

No que se refere à  $q_m$ , esse parâmetro é comumente utilizado na comparação entre diversos adsorventes em uma determinada temperatura. A **Tabela 20** apresenta a capacidade máxima de adsorção de diferentes adsorventes utilizados na remoção do corante AM, a 25°C.

Adsorvente	$q_m (mg g^{-1})$	Referência
Carvão ativado a partir de sacarose comercial	704,2	Bedin et al. (2016)
Carvão ativado a partir de cascas de arroz e ativado com NaOH e $H_3PO_4$	552,5	Chen et al. (2013)
Casca de amendoim desidratada	108,6	Özer et al. (2007)
Bagaço de maçã	107,6	Este estudo
Parthenium hysterophorus ativado com ácido fosfórico	88,5	Lata et al. (2007)
Caroço de tâmara	80,3	Banat et al. (2003)
Pirofilita	70,4	Gücek et al. (2005)
Resíduos de maracujá amarelo	44,7	Pavan et al. (2008)
Bagaço de azeitona	42,3	Banat et al. (2007)
Parthenium hysterophorus ativado com ácido sulfúrico	39,7	Lata et al. (2007)
Casca de ovo	0,80	Tsai et al. (2006)

Tabela 20. Capacidades máximas de adsorção de AM em diferentes adsorventes

Fonte: o autor

Os resultados da **Tabela 20** revelam que os valores obtidos para  $q_m$  nesse trabalho são superiores aos de outros adsorventes produzidos com resíduos agroindustriais, como casca de ovo, caroço de tâmara e bagaço de azeitona, e até mesmo de alguns aluminossilicatos, como a pirofilita. Também é possível verificar que o bagaço de maçã é um bom adsorvente para este corante, embora os resultados para  $q_m$  se mostrem bem menores do que aqueles obtidos por carvões ativados. Em contrapartida, o bagaço de maçã utilizado nesse estudo não requer processos que utilizam altas temperaturas durante seu processamento, tampouco etapas de ativação, tornando-o um material com um custo operacional menor do que o necessário para a produção de um carvão ativado. Isso tornaria possível a utilização de uma quantidade maior desse resíduo na tentativa de compensar a maior capacidade de adsorção do carvão ativado.

# 4.4 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

O valor de  $C_0$  utilizado para a obtenção de  $k_c$  em cada temperatura foi de 275 mg L<sup>-1</sup>, devido à grande proximidade do valor ótimo para esse fator encontrado pela função *desirabilty* (274,95 mg L<sup>-1</sup>). Os resultados referentes aos parâmetros termodinâmicos para a adsorção de AM pelo bagaço de maçã são apresentados na **Tabela 21**, enquanto que a **Figura 36** apresenta o gráfico da equação de van't Hoff referente ao mesmo processo.

T (K)	kc	$\Delta G^{o}_{ads} (kJ mol^{-1})$	ΔH° <sub>ads</sub> (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^{\circ}_{ads} (J mol^{-1} K^{-1})$	R <sup>2</sup>	$\mathbf{R}^2_{\mathrm{adj}}$
278	2,97±0,04	-2,52±0,03				
288	2,02±0,02	-1,67±0,08	10.94+1.04	62 72 + 6 62	0.0912	0.0710
298	1,54±0,02	-1,04±0,09	-19,04±1,94	-02,72±0,02	0,9813	0,9719
308	2,97±0,04	$-0,59\pm0,07$				

Tabela 21. Parâmetros termodinâmicos para a adsorção de AM pelo bagaço de maçã em diferentes temperaturas

Fonte: o autor



Figura 36. Gráfico da equação de van't Hoff para a adsorção de AM pelo bagaço de maçã Fonte: o autor

De acordo com os resultados da **Tabela 21**, observa-se que ocorre um aumento do valor de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  à medida que a temperatura aumenta, indicando uma redução da espontaneidade do processo nessas condições. Esse comportamento é característico de processos exotérmicos, onde o acréscimo de temperatura não favorece o processo, conforme já foi discutido nas Seções 4.2.2.1 e 4.3. Resultados semelhantes foram encontrados por Akkaya e Güzel (2014) na adsorção de AM por cascas de pepino.

No que se refere ao resultado de  $\Delta H^{\circ}_{ads}$ , verifica-se primeiramente que o mesmo é menor do que zero, comprovando que o processo de adsorção é exotérmico, o que é corroborado pelos demais resultados obtidos e já discutidos no presente trabalho. Quanto a sua magnitude, observase que se encontra dentro da faixa prevista para adsorção física, evidenciando que as interações decorrentes entre o corante AM e o bagaço de maçã são dessa natureza. Kumar e Barakat (2013) e Akkaya e Güzel (2014) também encontraram valores semelhantes para esse parâmetro na adsorção de verde brilhante e AM por cascas de fruto de cactos e cascas de pepino, respectivamente.

É necessário ressaltar que quando a regressão dos dados experimentais das isotermas obedece ao modelo de Langmuir, normalmente existe a ocorrência de adsorção química; contudo, Dabrowski (2001) explica que o modelo de Langmuir pode também descrever a adsorção física de
forma satisfatória. Além disso, o mesmo comportamento (modelo de isoterma por Langmuir e adsorção física) foi descrito em outros trabalhos na literatura, como nos de Wang et al. (2012), Lin et al. (2013) e Mahdavinia et al. (2014).

O valor negativo encontrado para  $\Delta S^{\circ}_{ads}$  indica que ocorre uma redução da aleatoriedade do sistema, ou seja, uma diminuição da desordem na interface sólido-solução durante a adsorção. Além disso, Al-Ghouti et al. (2005) explicam que a redução no valor de  $\Delta S^{\circ}_{ads}$  pode também ser decorrente da perda de pelo menos um grau de liberdade das moléculas de AM, após elas serem adsorvidas. Kumar e Barakat (2013) e Akkaya e Güzel (2014) também encontraram resultados para  $\Delta S^{\circ}_{ads}$  semelhantes a este estudo.

### 4.5 CINÉTICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Os resultados referentes à cinética do processo de adsorção dependentes da concentração e da velocidade de agitação encontram-se na **Figura 37**.



Condições experimentais em **a**): m = 84,7 mg, pH = 10,0; v = 450 rpm;  $T = 25^{\circ}$ C Condições experimentais em **b**):  $C_0 = 200$  mg L<sup>-1</sup>; m = 84,7 mg, pH = 10,0;  $T = 25^{\circ}$ C Fonte: o autor

Como pode ser observado na **Figura 37a**, os valores de  $q_t$  aumentam à medida que os valores de  $C_0$  na solução também aumentam. Esse resultado já era esperado, conforme já foi discutido na Seção 4.2.2.2, uma vez que ocorre um aumento da contribuição difusiva no processo de transferência de massa nos processos onde há uma maior concentração inicial de corante (Liu

et al., 2011; Duan et al., 2012). Também é possível observar que quanto maior é o valor de  $C_0$ , mais tempo será necessário para que o equilíbrio seja atingido. A explicação para isso é que uma maior concentração de adsorvato na solução promove uma maior repulsão eletrostática entre as moléculas presentes no meio, aumentando a resistência difusiva de transferência de massa ainda no seio na solução, fazendo com que o processo ocorra de forma mais lenta (Hameed, 2008).

Analogamente ao observado na **Figura 37a**, verifica-se que os valores de  $q_t$  também aumentam quando os valores de rotação são incrementados. Esse comportamento também já era esperado e é igualmente corroborado pelos resultados discutidos na Seção 4.2.2.1, em que o aumento do grau de agitação do sistema resulta em maior interação entre as fases, reduzindo a resistência formada pelo filme estagnado na interface (Crini e Badot, 2008; Dotto e Pinto, 2011, 2012). As mesmas razões são atribuídas ao menor tempo necessário para os sistemas com maior agitação atingirem o equilíbrio (Dotto e Pinto, 2011).

#### 4.5.1 Modelos Reacionais

Os ajustes aos modelos cinéticos reacionais, a partir da análise de regressão não linear, são apresentados na **Figura 38**, enquanto que os valores dos parâmetros relacionados a esses modelos encontram-se na **Tabela 22**.

Observando os resultados da referida tabela, pode-se verificar que o modelo de pseudossegunda ordem apresenta os maiores valores para  $R^2$  e  $R^2_{adj}$  e os menores valores para  $\chi^2$ , tanto para os processos em função de *C*<sub>0</sub>, quanto de *v*, indicando bom ajuste de regressão para todas as condições verificadas. Isso significa que provavelmente ambas as etapas de difusão externa e intrapartícula controlam a cinética total do processo de adsorção (Ho e McKay, 1999; Dotto e Pinto, 2011). De acordo com Yagub et al. (2014), o modelo de pseudossegunda ordem apresenta bom ajuste aos modelos reacionais na maior parte dos processos de adsorção envolvendo corantes.



**Figura 38.** Regressão para os modelos cinéticos reacionais dependentes da concentração inicial de AM a **a**) 100 mg L<sup>-1</sup>, **b**) 200 mg L<sup>-1</sup> e **c**) 300 mg L<sup>-1</sup> e da velocidade de agitação de agitação do sistema a **d**) 50 rpm, **e**) 250 rpm e **f**) 450 rpm

Condições experimentais em **a**), **b**) e **c**): m = 84,7 mg, pH = 10,0; v = 450 rpm;  $T = 25^{\circ}$ C Condições experimentais em **d**), **e**) e **f**):  $C_0 = 200$  mg L<sup>-1</sup>; m = 84,7 mg, pH = 10,0;  $T = 25^{\circ}$ C Fonte: o autor

	(continua) Concentração inicial de AM (mg L <sup>-1</sup> )			
	100	200	300	
Pseudoprimeira ordem				
$q_{e} (mg g^{-1})$	52,44±0,84	88,15±1,40	98,02±1,27	
k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	0,227±0,025	0,254±0,030	0,214±0,019	
$\mathbb{R}^2$	0,98033	0,98001	0,98719	
R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>	0,97814	0,97779	0,98577	
$\chi^2$	1,554	1,936	1,402	
Pseudossegunda ordem				
$q_e (mg g^{-1})$	54,20±0,42	90,82±0,79	101,40±0,54	
k <sub>2</sub> x 10 <sup>3</sup> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	8,47±0,730	5,99±0,642	4,21±0,240	
R <sup>2</sup>	0,99655	0,99547	0,99838	
R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>	0,99616	0,99497	0,99820	
$\chi^2$	0,204	0,442	0,162	
Elovich				
$\alpha_{\rm E} \ ({\rm mg} \ {\rm g}^{-1}{\rm min}^{-1})$	118,4±25,3	134,3±34,7	123,8±26,9	
$\beta_{\rm E} (g m g^{-1})$	0,288±0,046	0,194±0,032	0,148±0,025	
R <sup>2</sup>	0,98192	0,98434	0,97790	
R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>	0,97991	0,98260	0,97545	
$\chi^2$	0,946	1,352	2,250	
	Velocidade de agitação (rpm)			
	50	250	450	
Pseudoprimeira ordem				
q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	61,87±1,52	81,02±1,47	88,15±1,40	
$k_1 (min^{-1})$	0,029±0,003	0,072±0,006	0,254±0,030	
$R^2$	0,98421	0,98403	0,98001	
$R^2_{adj}$	0,98245	0,98226	0,97779	
$\chi^2$	3,866	2,780	1,936	
Pseudossegunda ordem				
q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	70,48±1,43	87,40±1,20	90,82±0,79	
$k_2 x \ 10^3 \ (g \ mg^{-1} min^{-1})$	0,536±0,053	1,230±0,107	5,99±0,642	
R <sup>2</sup>	0,99412	0,99396	0,99547	
$R^2_{adj}$	0,99346	0,99329	0,99497	
χ <sup>2</sup>	1,093	0,689	0,442	

Tabela 22. Parâmetros cinéticos dos modelos reacionais da adsorção do AM em bagaço de maçã

	Ve	Velocidade de agitação (rpm)		
	50	250	450	
Elovich				
$\alpha_{\rm E} \ ({\rm mg} \ {\rm g}^{-1}{\rm min}^{-1})$	$7,06{\pm}1,05$	51,67±2,76	134,3±34,7	
$\beta_{\rm E} (g m g^{-1})$	$0,074 \pm 0,004$	$0,078 \pm 0,009$	0,194±0,032	
<b>R</b> <sup>2</sup>	0,98389	0,95540	0,98434	
R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>	0,98210	0,95045	0,98260	
$\chi^2$	1,864	5,112	1,352	

Fonte: o autor

No que se refere à constante cinética  $k_2$ , ela é interpretada como um fator de escala temporal, que tem por finalidade indicar a velocidade com que o sistema atinge o equilíbrio. Valores maiores de  $k_2$  indicam menor tempo para atingir a referida condição, enquanto que o contrário também é verdadeiro. Esse parâmetro pode ou não possuir dependência com as condições experimentais do processo, dependendo de cada caso, com ambos os comportamentos reportados em literatura (Plazinski et al., 2009). Como pode ser observado, os valores de  $k_2$  para este estudo apresentam relação com ambos os fatores em evidência na análise sobre a cinética, aumentando de valor conforme  $C_0$  diminui e v aumenta, conforme foi discutido anteriormente. Resultados semelhantes foram reportados por Ferrero (2007), na adsorção de AM por diversos adsorventes oriundos de resíduos agroindustriais (resíduos de avelã, de madeira de pinheiro e de carvalho) e por Dotto e Pinto (2011), na adsorção dos corantes alimentícios azul ácido 9 e amarelo 3 por quitosana.

#### 4.5.2 Modelos Difusionais

Os resultados para a avaliação dos modelos difusionais no processo de adsorção do AM pelo bagaço de maçã são apresentados na **Figura 39** e na **Tabela 23**.



**Figura 39.** Modelos de difusão intrapartícula na a adsorção de AM por bagaço de maçã para  $C_0$  igual a a) 100 mg L<sup>-1</sup>, b) 200 mg L<sup>-1</sup> e c) 300 mg L<sup>-1</sup> e para v igual a d) 50 rpm, e) 250 rpm e f) 450 rpm Condições experimentais em a), b) e c): m = 84,7 mg, pH = 10,0; v = 450 rpm;  $T = 25^{\circ}$ C Condições experimentais em d), e) e f):  $C_0 = 200$  mg L<sup>-1</sup>; m = 84,7 mg, pH = 10,0;  $T = 25^{\circ}$ C Fonte: o autor

	Concentração inicial de AM (mg L <sup>-1</sup> )			
	100	200	300	
Modelo de difusão externa				
$k_f \times 10^5 \text{ (m min^{-1})}$	3,128±0,049	2,756±0,111	1,862±0,101	
Modelo de difusão intrapartícula				
$k_{int} (mg g^{-1} min^{-1})$	4,431±0,480	6,805±1,479	9,808±0,423	
R <sup>2</sup>	0,98840	0,95490	0,99814	
$R^2_{adj}$	0,97680	0,90980	0,99628	
$\chi^2$	0,013	0,072	0,005	
	Velocidade de agitação (rpm)			
	50	250	450	
Modelo de difusão externa				
$k_f \times 10^5 \text{ (m min^{-1})}$	$0,568{\pm}0,100$	$1,277\pm0,100$	2,756±0,111	
Modelo de difusão intrapartícula				
$k_{int}$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	6,086±0,203	10,193±0,725	6,805±1,479	
R <sup>2</sup>	0,99554	0,98999	0,95490	
$R^2_{adj}$	0,99444	0,98497	0,90980	
$\chi^2$	0,018	0,230	0,072	

 Tabela 23. Parâmetros relacionados aos mecanismos de difusão externa e intrapartícula da adsorção do AM em bagaço de maçã

Fonte: o autor

Como pode ser observado na **Figura 39**, todos os gráficos apresentam multilinearidade, em duas etapas e com inclinações distintas, sendo referentes à difusão intrapartícula e à condição de equilíbrio, pois segundo Fierro et al. (2008), a etapa de difusão externa é significante nos primeiros instantes do processo de adsorção. Observa-se também que na **Figura 39d** a porção linear referente à difusão intrapartícula passa pela origem (coeficiente linear =  $0,728\pm0,794$ ), o que indica que a cinética do processo de adsorção em velocidades de agitação baixas (50 rpm) é controlada unicamente por essa etapa. Para as demais condições de processo verificadas, o processo de adsorção é controlado também pela difusão na camada de filme estagnado (Ho, 2003).

Os resultados da **Tabela 23** mostram que a porção linear, referente à etapa de difusão intrapartícula, apresentou valores satisfatórios para R<sup>2</sup>, R<sup>2</sup><sub>adj</sub> e  $\chi^2$ , indicando um bom ajuste de regressão. Em relação aos valores de k<sub>int</sub>, pode-se observar que seu valor aumenta à medida que *C*<sub>0</sub> também aumenta. Esse comportamento é esperado, uma vez que um maior gradiente de concentração faz com que a força motriz de processos de adsorção seja aumentada, favorecendo a

difusão das moléculas de AM nas partículas (Allen et al., 1989). Contudo, os dados para essa constante referente à variação de v demonstram que houve um acréscimo quando a agitação passou de 50 para 250 rpm, ocorrendo uma queda logo em seguida, quando v foi aumentada para 450 rpm. Esses resultados demonstram não haver relação entre k<sub>int</sub> e v, como reportado por Ruthven (1984) e por Dotto e Pinto (2011).

Os valores de  $k_f$ , por outro lado, foram obtidos diretamente a partir da inclinação da reta tangente da curva obtida pela relação de C/C<sub>0</sub> *versus* tempo (constante no APÊNDICE C) quando t = 0. É possível observar na **Tabela 23** que, ao contrário de  $k_{int}$ , seu valor diminui à medida que  $C_0$  aumenta, o que indica que ocorre um aumento na resistência à transferência de massa no filme estagnado nessas condições, reduzindo a velocidade dessa etapa (Dotto et al., 2014). Quanto à sua dependência com v, seus valores aumentam à medida que os valores para v também aumentam, devido ao maior grau de agitação do sistema. Essa condição é responsável por causar uma redução na espessura do filme, reduzindo a resistência à transferência de massa e, consequentemente, facilitando o transporte por essa camada. Resultados semelhantes foram reportados por outros autores (McKay et al., 1988; Ocampo-Perez et al., 2011; Dotto e Pinto, 2011, 2012).

#### 4.6 MECANISMO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Com base nas discussões pautadas até o momento, pode-se inferir que o processo de adsorção de AM pelo bagaço de maçã ocorre principalmente devido a interações eletrostáticas, evidenciado pelo aumento de q<sub>t</sub> em valores de pH acima do pH<sub>PCZ</sub>. Conclusões semelhantes foram encontradas por outros autores na adsorção de AM por resíduos agroindustriais, como Han et al. (2007), Kavitha e Namasivayam (2007), Ponnusami et al. (2008) e Oliveira et al. (2008). Contudo, o bagaço de maçã apresentou em sua caracterização alguns grupos funcionais, tais como –COOH, –OCH<sub>3</sub>, –CO e –OH, que podem ser capazes de interagir através de forças do tipo dipolo-dipolo com as estruturas presentes na molécula de AM. A presença de anéis aromáticos em ambas as estruturas também pode favorecer a existência de interações do tipo  $\pi$ - $\pi$  entre o AM e os polifenóis presentes na lignina, por exemplo (Ali et al., 2012).

O valor encontrado para  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  (-19,84±1,94 kJ mol<sup>-1</sup>) indica que as interações tratadas acima possuem natureza física, não ocorrendo o compartilhamento ou a troca de elétrons. Isso indica que o referido processo de adsorção pode ser revertido, o que é vantajoso do ponto de vista econômico e ambiental. Uma vez que modelo de isoterma de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, é possível inferir que a deposição do corante sobre a superfície do bagaço acontece em monocamadas, indicando que o bagaço possui uma capacidade máxima de adsorção de AM, a qual varia sob determinadas condições experimentais.

Por fim, também foi verificado que a velocidade dessa deposição é controlada tanto pela difusão de corante no filme estagnado que recobre as partículas, quanto pela difusão nos poros das mesmas para a maior parte das condições de processo verificadas, ocorrendo de forma mais rápida com quantidades menores de AM em solução e sob velocidade de agitação mais intensa.

#### 4.7 REGENERAÇÃO DO ADSORVENTE

Após a saturação do bagaço de maçã pelo AM, realizou-se o estudo da dessorção desse corante, com o intuito de verificar a possibilidade de reutilização desse adsorvente. A **Figura 40** apresenta os resultados para a regeneração do bagaço de maçã após cada ciclo de adsorção.



Pode-se observar que a capacidade de adsorção no equilíbrio sofre decréscimos a cada utilização. A primeira utilização é decorrente do bagaço *in natura*, apresentando resultados bastante semelhantes aos encontrados na etapa de construção das isotermas (**Figura 34**) e dos modelos

cinéticos (**Figura 37**). Ao avaliar os ciclos de reutilização, percebe-se que o valor experimental encontrado para q<sub>e</sub> diminui a cada uso do adsorvente, com um decréscimo maior da primeira para a segunda utilização (~16%), seguido de uma queda menor na etapa seguinte (~5%) e valores ainda menores até a sua sexta utilização (~1,5%). A diferença entre a primeira e a sexta utilização é de aproximadamente 23%, o que indica que o bagaço de maçã pode ser regenerado ao menos 5 vezes para a remoção do AM.

Esses resultados revelam que mesmo após os dois estágios de dessorção, ainda existem moléculas de AM que se mantêm ligadas ao bagaço, devido ao que alguns autores chamam de "adsorção irreversível" (Vimonses et al., 2009; Gómez-Pastora et al., 2014). Isso pode ser constatado pela observação da **Figura 41**, que mostra o bagaço com uma coloração esverdeada após o término do primeiro processo de regeneração, bastante diferente de sua forma bruta.



Figura 41. Bagaço de maçã a) antes e b) após a primeira regeneração Fonte: o autor

Li et al. (2016) explicam que a maior parte da dessorção de AM se deve à substituição das moléculas de corante por íons  $H_3O^+$  na superfície do material, uma vez que os processos de recuperação foram realizados em meio ácido, condição adversa à adsorção (Seção 4.2.2.2). A presença de AM após a regeneração indica que sua interação com o bagaço não se deve somente às interações eletrostáticas, existindo outros tipos de interação, como aquelas descritas no mecanismo de adsorção (Seção 4.6), principalmente na primeira reutilização (Ferreira et al., 2015). Conforme o adsorvente vai sendo reutilizado, esses sítios tendem a se esgotar, tornando menores as diferenças de resultados para q<sub>e</sub>. Resultados semelhantes foram encontrados por esses autores na recuperação de bagaço de cana modificado com etanol em meio ácido após a adsorção de violeta cristal, um corante básico, assim como o AM.

Uma questão interessante a ser destacada é o que fazer com o adsorvente já esgotado, quando as interações irreversíveis já tiverem tornado-o ineficaz. Quanto ao adsorvente, as alternativas mais acessíveis seriam o seu encaminhamento a aterros, ou destruí-lo de modo mecânico, químico ou térmico. Cabe ressaltar que seja qual for o destino escolhido, é necessário ter um bom entendimento das características físicas, químicas e biológicas do material esgotado, a fim de evitar o descarte inapropriado e acarretar em um maior impacto ambiental (Gómez-Pastora et al. 2014).

## **5 CONCLUSÃO**

Com base nos resultados obtidos nesse trabalho, várias considerações puderam ser realizadas.

Inicialmente, as análises de caracterização evidenciaram a presença de vários grupos funcionais oxigenados na estrutura química do bagaço de maçã, acompanhada de heterogeneidade na sua superfície, com morfologia que reflete os efeitos das etapas de processamento desse material e a presença de poros. Além disso, verificou-se que o pH necessário para neutralizar a superfície do material é igual a 4,1, e que essa característica influencia na capacidade de adsorção do bagaço de maçã.

Através das análises dos planejamentos fatoriais realizados, pode-se notar que todos os 5 parâmetros experimentais avaliados ( $C_0$ , m, pH,  $v \in T$ ) influenciaram de forma significativa nas respostas observadas, inclusive através de interações entre os fatores, além da existência de fatores com termos quadráticos no modelo de regressão proposto para cada variável de resposta. Também foi possível obter os valores para cada fator que produzem os melhores resultados para cada resposta requerida, indicando quais são as melhores condições de operação para esse processo. Esses valores foram iguais a 274,95 mg L<sup>-1</sup> para concentração inicial de AM, 84,7 mg para massa de bagaço, pH = 10,0, 450 rpm para velocidade de agitação do sistema e 5°C para temperatura.

No que se refere ao equilíbrio de adsorção, o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais para todas as temperaturas, indicando que a interação entre o AM e o bagaço de maçã ocorre em monocamadas. Os resultados para a constante de Langmuir (K<sub>L</sub>) e para a capacidade máxima de adsorção (q<sub>m</sub>) situaram-se nas faixas de 0,0951 a 0,1122 L mg<sup>-1</sup> e 97,60 a 133,15 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente, mostrando maior afinidade entre o adsorvente e o adsorvato em temperaturas menores. Os estudos termodinâmicos revelaram que o processo é espontâneo (-0,59  $\leq \Delta G^{\circ}_{ads} \leq$  -2,52 kJ mol<sup>-1</sup>); que ocorre uma diminuição da aleatoriedade do sistema ( $\Delta S^{\circ}_{ads} =$  -62,72±6,62 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>); é característico de adsorção física ( $\Delta H^{\circ}_{ads} =$  -19,84±1,94 kJ mol<sup>-1</sup>), e também exotérmico. É conveniente ressaltar que essa característica apresenta uma grande vantagem econômica, pois evita os altos custos operacionais necessários para produção de altas temperaturas.

A regressão para os modelos reacionais da cinética de adsorção mostrou melhor ajuste para o modelo de pseudossegunda ordem, indicando que a difusão de corante no filme estagnado que recobre as partículas e a difusão intrapartícula no interior dos poros das mesmas são as etapas que controlam a cinética total do processo de adsorção, para a maior parte das condições de processo verificadas. Essa inferência foi corroborada pela análise dos gráficos de q<sub>t</sub> versus t<sup>1/2</sup>, onde nenhuma das porções lineares referentes à difusão intrapartícula (segunda porção) teve passagem pela origem. Os resultados para a constante cinética k<sub>2</sub> situaram-se na faixa de  $5,36 \times 10^{-4}$  a  $8,47 \times 10^{-3}$  g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>, o que indica que o equilíbrio não é atingido em um curto período de tempo. Em relação aos valores de k<sub>f</sub> e de k<sub>int</sub>, os mesmos situaram-se nas faixas de  $0,568 \times 10^{-6}$  a  $3,128 \times 10^{-5}$  m min<sup>-1</sup> e de 4,431 a 9,808 mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>, respectivamente.

Por fim, a análise conjunta dos resultados permitiu concluir que o bagaço de maçã pode ser utilizado como um adsorvente efetivo na remoção do corante AM, e possivelmente de outros corantes básicos, com estrutura química semelhante. Além disso, a utilização de resíduos agroindustriais como adsorventes apresenta-se como uma alternativa promissora e de baixo custo, minimizando impactos ambientais decorrentes de seu descarte inadequado.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Embora tenha sido possível verificar que o bagaço de maçã seja um material capaz de promover a remoção do corante AM de soluções aquosas, existem outros fatores que podem ser avaliados a fim de melhorar o processo como o todo, tais como:

- a) realizar o aumento de escala do processo de adsorção, a fim de avaliar seu uso em escala industrial;
- b) realizar o processo de adsorção utilizando colunas por estágios ou recheadas;
- c) aprimorar o estudo do processo de recuperação do adsorvente, realizando planejamento experimental a fim de conhecer os pontos ótimos de operação, além de realizar estudos do equilíbrio, da termodinâmica e da cinética do processo;
- d) comparar os resultados do processo de adsorção com outro tipo de tratamento de efluentes;
- e) realizar ensaios com amostras simuladas de efluentes industriais, ou até mesmo efluentes de empresas;
- f) realizar um processo de ativação do bagaço de maçã, a fim de tentar aumentar a capacidade de adsorção desse material através da adição ou da exposição de grupos funcionais específicos;
- g) modificar o processamento do bagaço de maçã, a fim de diminuir o diâmetro médio de suas partículas e aumentar a sua área superficial.

# REFERÊNCIAS

ABREU, M. C. S. D.; SILVA FILHO, J. C. L. D.; OLIVEIRA, B. C. D.; HOLANDA JÚNIOR, F. L. Perfis estratégicos de conduta social e ambiental: estudos na indústria têxtil nordestina. **Gestão & Produção,** v. 15, p. 159-172, 2008. Disponível em:

<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\_arttext&pid=S0104530X2008000100014&nrm=iso> . Acesso em: 21 jan. 2016.

ABURTO, J.; MORAN, M.; GALANO, A.; TORRES-GARCÍA, E. Non-isothermal pyrolysis of pectin: A thermochemical and kinetic approach. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 112, p. 94-104, 2015. Disponível em:

<a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237015000558">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237015000558</a>>. Acesso em: 13 fev. 2016.

ADEBAYO, M. A.; PROLA, L. D. T.; LIMA, E. C.; PUCHANA-ROSERO, M. J.; CATALUÑA, R.; SAUCIER, C.; UMPIERRES, C. S.; VAGHETTI, J. C. P.; DA SILVA, L. G.; RUGGIERO, R. Adsorption of Procion Blue MX-R dye from aqueous solutions by lignin chemically modified with aluminium and manganese. **Journal of Hazardous Materials,** v. 268, p. 43-50, 2014. Disponível em:

<a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389414000181">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389414000181</a>. Acesso em: 4 fev. 2016.

ADEGOKE, K. A.; BELLO, O. S. Dye sequestration using agricultural wastes as adsorbents. **Water Resources and Industry,** v. 12, p. 8-24, 2015. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2212371715300056">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2212371715300056</a>. Acesso em: 24 dez. 2015.

AGUSTÍ, M.; ALMELA, V.; JUAN, M.; ALFEREZ, F.; TADEO, F. R.; ZACARÍAS, L. Histological and Physiological Characterization of Rind Breakdown of 'Navelate' Sweet Orange. **Annals of Botany,** v. 88, n. 3, p. 415-422, 2001. Disponível em: <a href="http://aob.oxfordjournals.org/content/88/3/415.abstract">http://aob.oxfordjournals.org/content/88/3/415.abstract</a>>. Acesso em: 15 nov. 2014.

AKKAYA, G.; GÜZEL, F. Application of Some Domestic Wastes as New Low-Cost Biosorbents for Removal of Methylene Blue: Kinetic and Equilibrium Studies. **Chemical Engineering Communications,** v. 201, n. 4, p. 557-578, 2014. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1080/00986445.2013.780166">http://dx.doi.org/10.1080/00986445.2013.780166</a>>. Acesso em: 4 fev. 2016.

AL-GHOUTI, M.; KHRAISHEH, M. A. M.; AHMAD, M. N. M.; ALLEN, S. Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: A kinetic study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, n. 1, p. 6-13, 2005. Disponível em:

<a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979705001360">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979705001360</a>>. Acesso em: 13 fev. 2016.

ALI, I.; ASIM, M.; KHAN, T. A. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. **Journal of Environmental Management,** v. 113, p. 170-183, 2012. Disponível em:

<a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479712004367">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479712004367</a>>. Acesso em: 21 dez. 2015.

ALLÈGRE, C.; MOULIN, P.; MAISSEU, M.; CHARBIT, F. Treatment and reuse of reactive dyeing effluents. **Journal of Membrane Science**, v. 269, n. 1-2, p. 15-34, 2006. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738805004709">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738805004709</a>>. Acesso em: 15 set. 2015.

ALLEN, S. J.; MCKAY, G.; KHADER, K. Y. H. Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat. **Environmental Pollution**, v. 56, n. 1, p. 39-50, 1989. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0269749189901206">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0269749189901206</a>>. Acesso em: 9 fev. 2016.

ALUIGI, A.; ROMBALDONI, F.; TONETTI, C.; JANNOKE, L. Study of Methylene Blue adsorption on keratin nanofibrous membranes. **Journal of Hazardous Materials,** v. 268, n. 0, p. 156-165, 2014. Disponível em:

<a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389414000260">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389414000260</a>>. Acesso em: 15 set. 2014.

ANASTOPOULOS, I.; KYZAS, G. Z. Agricultural peels for dye adsorption: A review of recent literature. **Journal of Molecular Liquids**, v. 200, Part B, p. 381-389, 2014. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732214005200">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732214005200</a>>. Acesso em: 13 fev. 2016.

ANGEL, J. D. M.; VÁSQUEZ, T. G. P.; JUNKES, J. A.; HOTZA, D. Caracterização de cinza obtida por combustão de casca de arroz em reator de leito fluidizado. **Quimica Nova,** v. 32, p. 1110-1114, 2009. Disponível em:

<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\_arttext&pid=S0100-40422009000500006&nrm=iso>. Acesso em: 21 dez. 2015.

ANTUNES, M.; ESTEVES, V. I.; GUÉGAN, R.; CRESPO, J. S.; FERNANDES, A. N.; GIOVANELA, M. Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse. **Chemical Engineering Journal**, v. 192, p. 114-121, 2012. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894712004226>. Acesso em: 24 dez. 2015.

ARENAS, L. T.; LIMA, E. C.; DOS SANTOS JR, A. A.; VAGHETTI, J. C. P.; COSTA, T. M. H.; BENVENUTTI, E. V. Use of statistical design of experiments to evaluate the sorption capacity of 1,4-diazoniabicycle[2.2.2]octane/silica chloride for Cr(VI) adsorption. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,** v. 297, n. 1–3, p. 240-248, 2007. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775706008053">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775706008053</a>. Acesso em: 24 dez. 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA. **Base de dados.** São Paulo, 2013. Disponível em: <a href="http://www.abiquim.org.br/comissao/setorial/corantes-pigmentos/especificidade/mercado">http://www.abiquim.org.br/comissao/setorial/corantes-pigmentos/especificidade/mercado</a>. Acesso em: 21 fev. 2016.

ASSOCIAÇÃO GAÚCHA DOS PRODUTORES DE MAÇÃ. **Base de dados.** Vacaria, 2016. Disponível em: <a href="http://agapomi.com.br/wp-content/uploads/Evol.-Ma%C3%A7%C3%A3s2.pdf">http://agapomi.com.br/wp-content/uploads/Evol.-Ma%C3%A7%C3%A3s2.pdf</a>>. Acesso em: 15 fev. 2016.

BADRUZZAMAN, M.; WESTERHOFF, P.; KNAPPE, D. R. U. Intraparticle diffusion and adsorption of arsenate onto granular ferric hydroxide (GFH). **Water Research**, v. 38, n. 18, p. 4002-4012, 2004. Disponível em:

<a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135404003586">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135404003586</a>>. Acesso em: 9 fev. 2016.

BANAT, F.; AL-ASHEH, S.; AL-MAKHADMEH, L. Evaluation of the use of raw and activated date pits as potential adsorbents for dye containing waters. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 2, p. 193-202, 2003. Disponível em:

<a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032959203000657">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032959203000657</a>>. Acesso em: 10 fev. 2016.

BANAT, F.; AL-ASHEH, S.; AL-AHMAD, R.; BNI-KHALID, F. Bench-scale and packed bed sorption of methylene blue using treated olive pomace and charcoal. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 16, p. 3017-3025, 2007. Disponível em:

<a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852406005803">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852406005803</a>>. Acesso em: 4 fev. 2016.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. Campinas: Unicamp - Faculdade de Educação, 1995. 299 p.

BARROW, G. M. Físico-química. Rio de Janeiro: Reverté, 1982.

BEDIN, K. C.; MARTINS, A. C.; CAZETTA, A. L.; PEZOTI, O.; ALMEIDA, V. C. KOHactivated carbon prepared from sucrose spherical carbon: Adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for Methylene Blue removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 286, p. 476-484, 2016. Disponível em:

<a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894715015120">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894715015120</a>>. Acesso em: 13 fev. 2016.

BENAVENTE, V.; CALABUIG, E.; FULLANA, A. Upgrading of moist agro-industrial wastes by hydrothermal carbonization. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,** v. 113, p. 89-98, 2015. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237014002770">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237014002770</a>. Acesso em: 24 dez. 2015.

BEROVIC, M.; OSTROVERSNIK, H. Production of Aspergillus niger pectolytic enzymes by solid state bioprocessing of apple pomace. **Journal of Biotechnology**, v. 53, n. 1, p. 47-53, 1997. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168165696016616">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168165696016616</a>>. Acesso em: 23 jan. 2016.

BERTONI, R. B. Indicadores de produtividade das empresas produtoras de maçãs nos municípios da Região Nordeste do Estado do Rio Grande do Sul. Vacaria, RS: UCS, 2006. 120 p.

BUJDÁK, J. Effect of the layer charge of clay minerals on optical properties of organic dyes. A review. **Applied Clay Science**, v. 34, n. 1-4, p. 58-73, 2006. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131706001190">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131706001190</a>>. Acesso em: 15 ago. 2015.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. **Planejamento de experimentos usando o statistica**. Rio de Janeiro: E-Papers, 2003. 260 p.

CALVETE, T.; LIMA, E. C.; CARDOSO, N. F.; DIAS, S. L. P.; PAVAN, F. A. Application of carbon adsorbents prepared from the Brazilian pine-fruit-shell for the removal of Procion Red MX 3B from aqueous solution—Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal,** v. 155, n. 3, p. 627-636, 2009. ISSN 1385-8947. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894709005907">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894709005907</a>>. Acesso em: 13 nov. 2014.

CANDIOTI, L. V.; DE ZAN, M. M.; CÁMARA, M. S.; GOICOECHEA, H. C. Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development. **Talanta,** v. 124, p. 123-138, 2014. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914014000459">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914014000459</a>>. Acesso em: 31 dez. 2015.

CAO, C.; XIAO, L.; CHEN, C.; SHI, X.; CAO, Q.; GAO, L. In situ preparation of magnetic Fe3O4/chitosan nanoparticles via a novel reduction–precipitation method and their application in adsorption of reactive azo dye. **Powder Technology,** v. 260, p. 90-97, 2014. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591014002253">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591014002253</a>. Acesso em: 11 fev. 2016.

CARDOSO, N. F.; PINTO, R. B.; LIMA, E. C.; CALVETE, T.; AMAVISCA, C. V.; ROYER, B.; CUNHA, M. L.; FERNANDES, T. H. M.; PINTO, I. S. Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption. **Desalination**, v. 269, n. 1–3, p. 92-103, 2011. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916410007629">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916410007629</a>>. Acesso em: 15 nov. 2014.

CASTELLAN, G. Fundamentos de Físico-Química. Rio de Janeiro: LTC, 1986.

CEROFOLINI, G. Ab Fine Problems in Physical Chemistry and the Analysis of Adsorption-Desorption Kinetics. In: TÓTH, József (Ed.). **Adsorption:** Theory, Modeling, and Analysis. New York: Marcel Dekker, 2002. cap. 8, p.509-536.

CHAND, P.; SHIL, A. K.; SHARMA, M.; PAKADE, Y. B. Improved adsorption of cadmium ions from aqueous solution using chemically modified apple pomace: Mechanism, kinetics, and thermodynamics. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 90, n. 0, p. 8-16, 2014. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0964830514000353">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0964830514000353</a>. Acesso em: 15 nov. 2015.

CHEN, H.; RUBENTHALER, G. L.; SCHANUS, E. G. Effect of apple fiber and cellulose on the physical properties of wheat flour. **Journal of Food Science**, v. 53, n. 1, p. 304-305, 1988. Disponível em: <a href="http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1365-2621.1988.tb10242.x>">http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1365-2621.1988.tb10242.x></a>. Acesso em: 4 jan. 2016.

CHEN, Y.; ZHAI, S.-R.; LIU, N.; SONG, Y.; AN, Q.-D.; SONG, X.-W. Dye removal of activated carbons prepared from NaOH-pretreated rice husks by low-temperature solution-processed carbonization and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation. **Bioresource Technology**, v. 144, p. 401-409, 2013. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852413010596">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852413010596</a>>. Acesso em: 31 dez. 2015.

CHENG, Y.; FENG, Q.; REN, X.; YIN, M.; ZHOU, Y.; XUE, Z. Adsorption and removal of sulfonic dyes from aqueous solution onto a coordination polymeric xerogel with amino groups. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,** v. 485, p. 125-135, 2015. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775715302004">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775715302004</a>>. Acesso em: 31 dez. 2015.

CHEUNG, W. H.; SZETO, Y. S.; MCKAY, G. Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 15, p. 2897-2904, 2007. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852406005116">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852406005116</a>>. Acesso em: 11 fev. 2016.

CHOWDHURY, A.-N.; AZAM, M. S.; AKTARUZZAMAN, M.; RAHIM, A. Oxidative and antibacterial activity of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, n. 2–3, p. 1229-1235, 2009. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409012588">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409012588</a>>. Acesso em: 10 fev. 2016.

CONSELHO REGIONAL DE QUÍMICA DA 4ª REGIÃO. **Base de dados.** São Paulo, 2013. Disponível em: <a href="http://www.crq4.org.br/quimicaviva\_corantespigmentos">http://www.crq4.org.br/quimicaviva\_corantespigmentos</a>>. Acesso em: 26 nov. 2015.

CRINI, G.; BADOT, P.-M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science,** v. 33, n. 4, p. 399-447, 2008. Disponível em: <<u>http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670007001293></u>. Acesso em: 21 jan. 2016.

DABROWSKI A. Adsorption — from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1-3, p.135-224, 2001. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868600000828">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868600000828</a>>. Acesso em: 15 set. 2015.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 433-437, 2005. Disponível em: <a href="http://www.scielo.br/pdf/qn/v28n3/24132.pdf">http://www.scielo.br/pdf/qn/v28n3/24132.pdf</a>>. Acesso em: 22 out. 2014.

DALPASQUALE, M.; MARIANI, F. Q.; MÜLLER, M.; ANAISSI, F. J. Citrus pectin as a template for synthesis of colorful aluminates. **Dyes and Pigments,** v. 125, p. 124-131, 2016. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143720815003988">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143720815003988</a>>. Acesso em: 10 jan. 2016.

DE SALES, P. F.; MAGRIOTIS, Z. M.; ROSSI, M. A. L. S.; RESENDE, R. F.; NUNES, C. A. Comparative analysis of tropaeolin adsorption onto raw and acid-treated kaolinite: Optimization by Response Surface Methodology. **Journal of Environmental Management**, v. 151, p. 144-152, 2015. Disponível em:

<a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479714005854">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479714005854</a>>. Acesso em: 11 jan. 2016.

DEMIRAL, İ.; AYAN, E. A. Pyrolysis of grape bagasse: Effect of pyrolysis conditions on the product yields and characterization of the liquid product. **Bioresource Technology,** v. 102, n. 4, p. 3946-3951, 2011. Disponível em:

<a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852410018808">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852410018808</a>>. Acesso em: 17 jan. 2016.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous-optimization of several response variables. **Journal of Quality Technology,** v. 12, n. 4, p. 214-219, 1980. Disponível em: <a href="http://asq.org/qic/display-item/?item=5341">http://asq.org/qic/display-item/?item=5341</a>>. Acesso em: 2 fev. 2016.

DHILLON, G. S.; KAUR, S.; BRAR, S. K. Perspective of apple processing wastes as low-cost substrates for bioproduction of high value products: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 789-805, 2013. Disponível em:

<a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032113004371">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032113004371</a>. Acesso em: 24 nov. 2014.

DHILLON, G. S.; KAUR, S.; BRAR, S. K.; VERMA, M. Potential of apple pomace as a solid substrate for fungal cellulase and hemicellulase bioproduction through solid-state fermentation. **Industrial Crops and Products,** v. 38, p. 6-13, 2012. Disponível em:

<a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669011004997">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669011004997</a>>. Acesso em: 21 dez. 2015.

DING, T.-S.; HUANG, X.-C.; LUO, Y.-L.; HSU, H.-Y. In vitro investigation of methylene bluebearing, electrostatically assembled aptamer–silica nanocomposites as potential photodynamic therapeutics. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces,** v. 135, p. 217-224, 2015. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927776515300989>. Acesso em: 18 jan. 2016.

DOĞAN, M.; ÖZDEMIR, Y.; ALKAN, M. Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite. **Dyes and Pigments,** v. 75, n. 3, p. 701-713, 2007. Disponível em:

<a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014372080600307X">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014372080600307X</a>>. Acesso em: 1° jan. 2016.

DOTTO, G. L.; BURIOL, C.; PINTO, L. A. A. Diffusional mass transfer model for the adsorption of food dyes on chitosan films. **Chemical Engineering Research and Design,** v. 92, n. 11, p. 2324-2332, 2014. Disponível em:

<a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263876214001440">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263876214001440</a>>. Acesso em: 29 dez. 2015.

DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism. **Journal of Hazardous Materials,** v. 187, n. 1–3, p. 164-170, 2011. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389411000380>. Acesso em: 31 dez. 2015.

\_\_\_\_\_\_. Analysis of mass transfer kinetics in the biosorption of synthetic dyes onto Spirulina platensis nanoparticles. **Biochemical Engineering Journal,** v. 68, p. 85-90, 2012. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369703X1200201X">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369703X1200201X</a>. Acesso em: 31 dez. 2015.

DUAN, Jingmin et al. Halloysite nanotube-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite for removal of methyl violet from aqueous solutions. **Desalination**, v. 293, p. 46-52, 2012. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916412001233">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916412001233</a>>. Acesso em: 21 nov. 2014.

FARINELLA, N. V.; MATOS, G. D.; ARRUDA, M. A. Z. Grape bagasse as a potential biosorbent of metals in effluent treatments. Bioresource Technology, v. 98, n. 10, p. 1940-1946, 2007. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852406003816">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852406003816</a>>. Acesso em: 21 fev. 2016.

FENGEL; D.; WEGENER, G. **Wood:** Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Berlim: Walter de Gruyter, 1989. 617 p.

FERNANDES, A. N. **Caracterização química e reatividade de substâncias húmicas, solos e turfas**. 2007. 127 f. Tese de doutorado – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007. Disponível em: <a href="https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/90031/238940.pdf?sequence=1">https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/90031/238940.pdf?sequence=1</a>. Acesso em: 27 dez. 2015.

FERNANDEZ, M. E.; NUNELL, G. V.; BONELLI, P. R.; CUKIERMAN, A. L. Activated carbon developed from orange peels: Batch and dynamic competitive adsorption of basic dyes. **Industrial Crops and Products,** v. 62, p. 437-445, 2014. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669014005603">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669014005603</a>. Acesso em: 21 nov. 2014.

FERREIRA, B. C. S.; TEODORO, F. S.; MAGESTE, A. B.; GIL, L. F.; DE FREITAS, R. P.; GURGEL, L. V. A. Application of a new carboxylate-functionalized sugarcane bagasse for adsorptive removal of crystal violet from aqueous solution: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Industrial Crops and Products,** v. 65, p. 521-534, 2015. Disponível

em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669014006268>. Acesso em: 21 fev. 2016.

FERRERO, F. Dye removal by low cost adsorbents: Hazelnut shells in comparison with wood sawdust. **Journal of Hazardous Materials,** v. 142, n. 1–2, p. 144-152, 2007. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406009277">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406009277</a>>. Acesso em: 21 fev. 2016.

FIERRO, V.; TORNÉ-FERNANDEZ, V.; MONTANÉ, D.; CELZARD, A. Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties. **Microporous and Mesoporous Materials,** v. 111, p. 276-284, 2008. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181107004611">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181107004611</a>). Acesso em: 21 fev. 2016.

FIGUEIREDO, S. A. R. C. **Remoção de corantes têxteis em solução aquosa usando materiais naturais contendo quitina.** 2002. 397 f. Dissertação (Doutorado em Engenharia do Ambiente) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2002. Disponível em: <a href="http://hdl.handle.net/10216/12405">http://hdl.handle.net/10216/12405</a>>. Acesso em: 22 ago. 2015.

FOO, K.Y.; HAMEED, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 156, n. 1, p. 2-10, 2010. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894709006147">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894709006147</a>>. Acesso em: 16 set. 2015.

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environment International**, v. 30, n. 7, p. 153-174, 2015. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412004000340">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412004000340</a>>. Acesso em: 13 nov. 2014.

FROLLINI, E. Lignina como substituta parcial de fenol em espumas e compósitos reforçados com fibras lignocelulósicas, Tese de Livre Docência, São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2002.

FU, J.; CHEN, Z.; WANG, M.; LIU, S.; ZHANG, J.; ZHANG, J.; HAN, R.; XU, Q. Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): Kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis. **Chemical Engineering Journal,** v. 259, n. 0, p. 53-61, 2015. Disponível em:

<a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894714010055">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894714010055</a>>. Acesso em: 19 nov. 2014.

FUJITA, R. M. L.; JORENTE, M. J. A Indústria Têxtil no Brasil: uma perspectiva histórica e cultural. **ModaPalavra e-Periódico**, v. 8, n. 15, p. 953-971, 2004. Disponível em: <a href="http://www.revistas.udesc.br/index.php/modapalavra/article/download/5893/4139">http://www.revistas.udesc.br/index.php/modapalavra/article/download/5893/4139</a>>. Acesso em: 13 fev. 2016.

FUJIWARA, K.; RAMESH, A.; MAKI, T.; HASEGAWA, H.; UEDA, K. Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto l-lysine modified

crosslinked chitosan resin. **Journal of Hazardous Materials,** v. 146, n. 1–2, p. 39-50, 2007. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406014154">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406014154</a>>. Acesso em: 21 fev. 2016.

G1. Base de dados. Rio de Janeiro, 2009.

GÓMEZ-PASTORA, J.; BRINGAS, E.; ORTIZ, I. Recent progress and future challenges on the use of high performance magnetic nano-adsorbents in environmental applications. **Chemical Engineering Journal,** v. 256, p. 187-204, 2014. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138589471400881X">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138589471400881X</a>. Acesso em: 20 fev. 2016.

GÓMEZ, V.; LARRECHI, M. M.; CALLAO, M. P. Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon. **Chemosphere**, v. 69, n. 7, p. 1151-1158, 2007.Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653507004614">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653507004614</a>>. Acesso em: 13 set. 2015.

GOMIDE, Reynaldo. **Operações unitárias**. São Paulo: R. Gomide, 1997. v. 2. 2<sup>a</sup> parte, Operações com fluidos. 450 p.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 1, p. 71-78, 2000. Disponível em: <a href="http://www.scielo.br/pdf/qn/v23n1/2146.pdf">http://www.scielo.br/pdf/qn/v23n1/2146.pdf</a>>. Acesso em: 15 out. 2014.

GÜCEK, A.; ŞENER, S.; BILGEN, S.; MAZMANC1, M. A. Adsorption and kinetic studies of cationic and anionic dyes on pyrophyllite from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, n. 1, p. 53-60, 2005. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979705000135">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979705000135</a>. Acesso em: 31 dez. 2015.

GUERRERO, M. R. B.; MARQUES DA SILVA PAULA, M.; ZARAGOZA, M. M.; GUTIÉRREZ, J. S.; VELDERRAIN, V. G.; ORTIZ, A. L.; COLLINS-MARTÍNEZ, V. Thermogravimetric study on the pyrolysis kinetics of apple pomace as waste biomass. **International Journal of Hydrogen Energy,** v. 39, n. 29, p. 16619-16627, 2014. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319914016176">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319914016176</a>. Acesso em: 24 dez. 2015.

GULNAZ, O.; SAYGIDEGER, S.; KUSVURAN, E. Study of Cu(II) biosorption by dried activated sludge: effect of physico-chemical environment and kinetics study. **Journal of Hazardous Materials,** v. 120, n. 1–3, p. 193-200, 2005. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389405000129">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389405000129</a>>. Acesso em: 5 fev. 2016.

GUO, Z.; LIU, J.; LIU, F. Selective adsorption of p-CNB and o-CNB in silica-coating HZSM-5 zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials,** v. 213, p. 8-13, 2015. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181115002140">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181115002140</a>>. Acesso em: 6 fev. 2016.

HAMEED, B. H. Equilibrium and kinetic studies of methyl violet sorption by agricultural waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, p. 204-212, 2008. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407014276">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407014276</a>>. Acesso em: 22 out. 2015.

HAN, R.; ZOU, W.; YU, W.; CHENG, S.; WANG, Y.; SHI, J. Biosorption of methylene blue from aqueous solution by fallen phoenix tree's leaves. **Journal of Hazardous Materials,** v. 141, n. 1, p. 156-162, 2007. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406007710">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406007710</a>. Acesso em: 7 fev. 2016.

HANG, Y. D. Production of fuels and chemicals from apple pomace. **Food Technology**, Chicago, v. 41, n. 3, p. 115-117, 1987.

HASANBEIGI, A.; PRICE, L. A review of energy use and energy efficiency technologies for the textile industry. **Renewable and Sustainable Energy Reviews,** v. 16, n. 6, p. 3648-3665, 2012. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032112002122">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032112002122</a>>. Acesso em: 9 fev. 2016.

HAZZAA, R.; HUSSEIN, M. Adsorption of cationic dye from aqueous solution onto activated carbon prepared from olive stones. **Environmental Technology & Innovation,** v. 4, p. 36-51, 2015. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352186415000140">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352186415000140</a>. Acesso em: 14 fev. 2016.

HICKS, C. R.; TURNER, K. V. **Fundamental concepts in the design of experiments**. 5.ed. New York, U.S.: Oxford University Press, 1999. 565 p.

HO, Y.-S. Removal of copper ions from aqueous solution by tree fern. **Water Research**, v. 37, n. 10, p. 2323-2330, 2003. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135403000022">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135403000022</a>>. Acesso em: 3 fev. 2016.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032959298001125">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032959298001125</a>. Acesso em: 16 set. 2015.

HO, Y. S.; NG, J. C. Y.; MCKAY, G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. **Separation & Purification Reviews,** v. 29, n. 2, p. 189-232, 2000. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1081/SPM-100100009">http://dx.doi.org/10.1081/SPM-100100009</a>>. Acesso em: 24 dez. 2015.

ISENMANN, A. F. Corantes. 2.ed. Timóteo: CEFET, 2014. 345 p.

JEGATHEESAN, V.; PRAMANIK, B. K.; CHEN, J.; NAVARATNA, D.; CHANG, C.-Y.; SHU, L. Treatment of textile wastewater with membrane bioreactor: A critical review. **Bioresource Technology**, v. 204, p. 202-212, 2016. Disponível em:

<a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852416000092">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852416000092</a>>. Acesso em: 21 dez. 2015.

JORNAL A NOTICIA. Base de dados. Florianópolis, 2012.

KAVITHA, D.; NAMASIVAYAM, C. Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. **Bioresource Technology,** v. 98, n. 1, p. 14-21, 2007. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852405005687">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852405005687</a>>. Acesso em: 22 dez. 2015.

KENNEDY, M.; LIST, D.; LU, Y.; FOO, L. Y. Apple pomace and products derived from apple pomace: uses, composition and analysis. In: \_\_\_\_\_. **Modern methods of plant analyses**: analysis of plant waste materials. Berlin: Springer Verlag, 1999. p. 75-119.

KHANDEGAR, V.; SAROHA, A. K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent – A review. **Journal of Environmental Management,** v. 128, p. 949-963, 2013. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479713004465">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479713004465</a>. Acesso em: 21 jan. 2016.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H.-P.; BOHN, A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358-3393, 2005. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1002/anie.200460587">http://dx.doi.org/10.1002/anie.200460587</a>>. Acesso em: 4 fev. 2016.

KOH, J. Dyeing of cellulosic fibres. In: CLARK, M (Ed.). Handbook of textile and industrial dyeing: Volume 2: Applications of dyes. Philadelphia: Woodhead Publishing, 2011. p. 129-146.

KUMAR, R.; BARAKAT, M. A. Decolourization of hazardous brilliant green from aqueous solution using binary oxidized cactus fruit peel. **Chemical Engineering Journal**, v. 226, p. 377-383, 2013. Disponível em:

<a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138589471300541X">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138589471300541X</a>>. Acesso em: 27 dez. 2015.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORRA, P.; MORAES, S. G. de; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002. Disponível em: <a href="http://www.scielo.br/pdf/qn/v25n1/10428.pdf">http://www.scielo.br/pdf/qn/v25n1/10428.pdf</a>>. Acesso em: 21 jan. 2016.

LANGLEY, A. The Industrial Revolution. Viking, 1994.

LATA, H.; GARG, V. K.; GUPTA, R. K. Removal of a basic dye from aqueous solution by adsorption using *Parthenium hysterophorus*: An agricultural waste. **Dyes and Pigments,** v. 74, n. 3, p. 653-658, 2007. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143720806001331">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143720806001331</a>. Acesso em: 29 dez.

<a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143720806001331">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143720806001331</a>>. Acesso em: 29 dez. 2015.

LE COUTEUR, Penny; BURRESON, Jay. **Os botões de Napoleão:** as 17 moléculas que mudaram a história. Rio de Janeiro: Zahar, 2006. 343 p.

LEE, S. H.; JUNG, C. H.; CHUNG, H.; LEE, M. Y.; YANG, J.-W. Removal of heavy metals from aqueous solution by apple residues. **Process Biochemistry**, v. 33, n. 2, p. 205-211, 1998. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032959297000551">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032959297000551</a>. Acesso em: 18 jan. 2016.

LENG, L.-J.; YUAN, X.-Z.; HUANG, H.-J.; WANG, H.; WU, Z.-B.; FU, L.-H.; PENG, X.; CHEN, X.-H.; ZENG, G.-M. Characterization and application of bio-chars from liquefaction of microalgae, lignocellulosic biomass and sewage sludge. **Fuel Processing Technology,** v. 129, p. 8-14, 2015. Disponível em:

<a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037838201400352X">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037838201400352X</a>>. Acesso em: 21 jan. 2016.

LIMA, E. C.; ROYER, B.; VAGHETTI, J. C. P.; SIMON, N. M.; DA CUNHA, B. M.; PAVAN, F. A.; BENVENUTTI, E. V.; CATALUÑA-VESES, R.; AIROLDI, C. Application of Brazilian pine-fruit shell as a biosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution: Kinetics and equilibrium study. **Journal of Hazardous Materials,** v. 155, n. 3, p. 536-550, 2008. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407017207">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407017207</a>>. Acesso em: 21 out. 2014.

LIN, Q.; PAN, J.; LIN, Q.; LIU, Q. Microwave synthesis and adsorption performance of a novel crosslinked starch microsphere. **Journal of Hazardous Materials,** v. 263, Part 2, p. 517-524, 2013. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389413007322">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389413007322</a>>. Acesso em: 21 jan. 2016.

LIU, J.; LIU, Q.; YANG, H. Assessing water scarcity by simultaneously considering environmental flow requirements, water quantity, and water quality. **Ecological Indicators**, v. 60, p. 434-441, 2016. Disponível em:

<a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1470160X15004045">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1470160X15004045</a>>. Acesso em: 21 jan. 2016.

LIU, R.; ZHANG, B.; MEI, D.; ZHANG, H.; LIU, J. Adsorption of methyl violet from aqueous solution by halloysite nanotubes. **Desalination**, Amsterdam, v. 268, n. 1-3, p. 111-116, 2011. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916410007216">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916410007216</a>>. Acesso em: 24 out. 2014.

LIU, Y.; LIU, Y.-J. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. **Separation and Purification Technology,** v. 61, n. 3, p. 229-242, 2008. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586607004571">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586607004571</a>. Acesso em: 1° jan. 2016.

MAHDAVINIA, G. R.; MASSOUDI, A.; BAGHBAN, A.; SHOKRI, E. Study of adsorption of cationic dye on magnetic kappa-carrageenan/PVA nanocomposite hydrogels. **Journal of Environmental Chemical Engineering,** v. 2, n. 3, p. 1578-1587, 2014. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343714001134">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343714001134</a>>. Acesso em: 1° jan. 2016.

MALL, I. D., SRIVASTAVA, D. 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. Disponível em:

<a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143720805001373">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143720805001373</a>>. Acesso em: 10 jan. 2016.

MANE, V. S.; DEO MALL, I.; CHANDRA SRIVASTAVA, V. Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash. **Journal of Environmental Management,** v. 84, n. 4, p. 390-400, 2007. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030147970600199X">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030147970600199X</a>. Acesso em: 13 jan. 2016.

MARMO, L. Low temperature drying of pomace in spout and spout-fluid beds. **Journal of Food Engineering**, v. 79, n. 4, p. 1179-1190, 2007. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877406003293">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877406003293</a>. Acesso em: 13 jan. 2016.

MCKAY, G.; ALLEN, S. J.; MCCONVEY, I. F.; OTTERBURN, M. S. Transport processes in the sorption of colored ions by peat particles. **Journal of Colloid and Interface Science,** v. 80, n. 2, p. 323-339, 1981. Disponível em:

<a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979781901922">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979781901922</a>>. Acesso em: 11 jan. 2016.

MCKAY, G.; EL GEUNDI, M.; NASSAR, M. M. External mass transport processes during the adsorption of dyes onto bagasse pith. **Water Research**, v. 22, n. 12, p. 1527-1533, 1988. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0043135488901650">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0043135488901650</a>>. Acesso em: 16 jan. 2016.

MICLESCU, A.; WIKLUND, L. Methylene blue, an old drug with new indications? **Jurnalul Român de Anestezie Terapie intensivã,** v. 17, p. 35-41, 2010. Disponível em: <a href="http://www.jurnalul-anestezie.ro/2010/h-Miclescu\_Methylene%20blue.pdf">http://www.jurnalul-anestezie.ro/2010/h-Miclescu\_Methylene%20blue.pdf</a>>. Acesso em: 20 jan. 2016.

MIMMO, T.; MARZADORI, C.; MONTECCHIO, D.; GESSA, C. Characterisation of Ca– and Al–pectate gels by thermal analysis and FT-IR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, v. 340, n. 16, p. 2510-2519, 2005. Disponível em:

<a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008621505004039">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008621505004039</a>>. Acesso em: 21 out. 2014.

MONTANHER, S. F.; OLIVEIRA E. A.; ROLLEMBERG, M. C. Utilization of agro-residues in the metal ions removal from aqueous solution. Harzadous Materials and Wastewater: Treatment, Removal and Analysis, **Nova Science Publishers**, p. 51-78, 2007.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 5.ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, c2001. xii, 684p.

MORAIS, S. A. L. D.; NASCIMENTO, E. A. D.; MELO, D. C. D. Análise da madeira de Pinus oocarpa parte I: estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Revista Arvore**, v. 29, p. 461-470, 2005. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\_arttext&pid=S0100-67622005000300014&nrm=iso>. Acesso em: 31 dez. 2015.

NAUMOV, S. Hysteresis Phenomena in Mesoporous Materials. 2009. 95 f. Dissertação (Doctor of Natural Sciences) Universität Leipzig, Leipzig, 2009.

NG, J. K. T.; ZUJOVIC, Z. D.; SMITH, B. G.; JOHNSTON, J. W.; SCHRÖDER, R.; MELTON, L. D. Solid-state 13C NMR study of the mobility of polysaccharides in the cell walls of two apple cultivars of different firmness. **Carbohydrate Research**, v. 386, p. 1-6, 2014. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008621513004412">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008621513004412</a>. Acesso em: 3 jan. 2016.

NOGUEIRA, A.; SANTOS, L. D.; PAGANINI, C.; WOSIACKI, G. Avaliação da fermentação alcoólica do extrato de bagaço de maçã. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 26, n. 2, p. 187-194, 2005. Disponível em:

<a href="http://www.uel.br/revistas/uel/index.php/semagrarias/article/view/2292/1972">http://www.uel.br/revistas/uel/index.php/semagrarias/article/view/2292/1972</a>. Acesso em: 21 fev. 2016.

NOROOZI, B.; SORIAL, G. A. Applicable models for multi-component adsorption of dyes: A review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, n. 3, p. 419-429, 2013. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1001074212601946">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1001074212601946</a>>. Acesso em: 11 nov. 2015.

OCAMPO-PEREZ, R.; LEYVA-RAMOS, R.; MENDOZA-BARRON, J.; GUERRERO-CORONADO, R. M. Adsorption rate of phenol from aqueous solution onto organobentonite: Surface diffusion and kinetic models. **Journal of Colloid and Interface Science,** v. 364, n. 1, p. 195-204, 2011. Disponível em:

<a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979711010150">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979711010150</a>>. Acesso em: 10 fev. 2016.

OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S.; ALVES, T. M.; ROCHA, S. D. F. Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters. **Journal of Hazardous Materials,** v. 155, n. 3, p. 507-512, 2008. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407017177">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407017177</a>. Acesso em: 9 fev. 2016.

ORIGINPRO 8.5.1 SR1b161. OriginLab Corporation, 2010.

OZBAY, N.; YARGIC, A. S. Factorial experimental design for Remazol Yellow dye sorption using apple pulp/apple pulp carbon–titanium dioxide co-sorbent. **Journal of Cleaner Production,** v. 100, p. 333-343, 2015. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652615002711">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652615002711</a>>. ÖZER, D.; DURSUN, G.; ÖZER, A. Methylene blue adsorption from aqueous solution by dehydrated peanut hull. **Journal of Hazardous Materials,** v. 144, n. 1–2, p. 171-179, 2007. ISSN 0304-3894. Disponível em:

<a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406012003">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406012003</a>>. Acesso em: 9 fev. 2016.

PAGANINI, C.; NOGUEIRA, A.; SILVA, N. C.; WOSIACKI, G. Aproveitamento de bagaço de maçã para a produção de álcool e obtenção de fibras alimentares. **Ciência e Agrotecnologia,** v. 29, p. 1231-1238, 2005. Disponível em:

<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\_arttext&pid=S1413-70542005000600018&nrm=iso>. Acesso em: 12 jan. 2016.

PAVAN, F. A.; CAMACHO, E. S.; LIMA, E. C.; DOTTO, G. L.; BRANCO, V. T. A.; DIAS, S. L. P. Formosa papaya seed powder (FPSP): Preparation, characterization and application as an alternative adsorbent for the removal of crystal violet from aqueous phase. **Journal of Environmental Chemical Engineering,** v. 2, n. 1, p. 230-238, 2014. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343713002649">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343713002649</a>>. Acesso em: 1° jan. 2016.

PAVAN, F. A.; LIMA, E. C.; DIAS, S. L. P.; MAZZOCATO, A. C. Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 3, p. 703-712, 2008. Disponível em:

<a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407007406">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407007406</a>>. Acesso em: 13 jan. 2016.

PAVIA, D. L.;LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J.R. **Introduction to Spectroscopy**. 4 th. Belmont, USA: Cencage Learning, 2009. 716.

PEREIRA, L.; ALVES, M. Dyes-Environmental Impact and Remediation. In: MALIK, A. e GROHMANN, E. (Ed.). Environmental Protection Strategies for Sustainable Development. New York: Springer, v.1, 2012. cap. 4, p.111-162.

PÉREZ-MARÍN, A. B.; ZAPATA, V. M.; ORTUÑO, J. F.; AGUILAR, M.; SÁEZ, J.; LLORÉNS, M. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. **Journal of Hazardous Materials,** v. 139, n. 1, p. 122-131, 2007. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406006388>. Acesso em: 1° fev. 2016.

PICCIN, J. S. **Resíduo sólido da indústria coureira como adsorvente alternativo de corantes.** 2013. 174 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013. Disponível em:

<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/86462/000907221.pdf?sequence=1>. Acesso em: 22 out. 2014.

PICCIN, J. S.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption isotherms and thermochemical data of FD&C Red n° 40 binding by Chitosan. **Brazilian Journal of Chemical Engineering,** v. 28, p.

295-304, 2011. Disponível em: <a href="http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\_arttext&pid=S0104-66322011000200014&nrm=iso">http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\_arttext&pid=S0104-66322011000200014&nrm=iso</a>. Acesso em: 31 dez. 2015.

PICCIN, J. S.; GOMES, C. S.; FERIS, L. A.; GUTTERRES, M. Kinetics and isotherms of leather dye adsorption by tannery solid waste. **Chemical Engineering Journal**, v. 183, n. 0, p. 30-38, 2012. Disponível em:

<a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894711015312">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894711015312</a>>. Acesso em: 22 out. 2014.

PIÑEIRO, G.; PERELMAN, S.; GUERSCHMAN, J. P.; PARUELO, J. M. How to evaluate models: Observed vs. predicted or predicted vs. observed? **Ecological Modelling**, v. 216, n. 3–4, p. 316-322, 2008. Disponível em:

<a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304380008002305">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304380008002305</a>>. Acesso em: 25 dez. 2015.

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, n. 1-2, p. 2-13, 2009. Disponível em:

<a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868609000700">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868609000700</a>>. Acesso em: 02 set. 2015.

PONNUSAMI, V.; VIKRAM, S.; SRIVASTAVA, S. N. Guava (Psidium guajava) leaf powder: Novel adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 1, p. 276-286, 2008. Disponível em:

<a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407009764">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407009764</a>>. Acesso em: 25 dez. 2015.

QIU, H.; LV, L.; PAN, B.-C.; ZHANG, Q.-J.; ZHANG, W.-M.; ZHANG, Q.-X. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University Science A,** v. 10, n. 5, p. 716-724, 2009. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1631/jzus.A0820524">http://dx.doi.org/10.1631/jzus.A0820524</a>>. Acesso em: 21 dez. 2015.

RAMESH, A.; LEE, D. J.; WONG, J. W. C. Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 291, n. 2, p. 588-592, 2005. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979705004789">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979705004789</a>. Acesso em: 10 fev. 2016.

RANGABHASHIYAM, S.; ANU, N.; SELVARAJU, N. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. **Journal of Environmental Chemical Engineering,** Amsterdam, v. 1, n. 4, p.629-641, 2013. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343713001061">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343713001061</a>. Acesso em: 17 nov. 2015.

RESOURCE EFFICIENT AND SAFE FOOD PRODUCTION AND PROCESSING. **Base de dados.** Amsterdam, 2013. Disponível em: <a href="http://www.resfood.eu/web/news/resfood-starts-the-resource-management-in-the-food-chain-with-a-good-insight-in-the-resources/">http://www.resfood.eu/web/news/resfood-starts-the-resource-management-in-the-food-chain-with-a-good-insight-in-the-resources/</a>. Acesso em: 4 jan. 2016.

RHA, H. J.; BAE, I. Y.; LEE, S.; YOO, S.-H.; CHANG, P.-S.; LEE, H. G. Enhancement of antiradical activity of pectin from apple pomace by hydroxamation. **Food Hydrocolloids,** v. 25, n. 3, p. 545-548, 2011. Disponível em: < http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X10001918 >. Acesso em: 30 out. 2014.

ROBINSON, T.; CHANDRAN, B.; NIGAM, P. Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw. **Water Research**, v. 36, n. 11, p. 2824-2830, 2002. Disponível em:

<a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135401005218">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135401005218</a>>. Acesso em: 13 fev. 2016.

RODRIGUES, D.; ROCHA-SANTOS, T. A. P.; FREITAS, A. C.; GOMES, A. M. P.; DUARTE, A. C. Strategies based on silica monoliths for removing pollutants from wastewater effluents: A review. **Science of the Total Environment**, v. 461–462, n. 0, p. 126-138, 2013. Disponível em: < http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969713005251 >. Acesso em: 14 nov. 2014.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications. Marseille: Academic Press, 1999. 467 p.

RUSSO, V.; TESSER, R.; TRIFUOGGI, M.; GIUGNI, M.; DI SERIO, M. A dynamic intraparticle model for fluid–solid adsorption kinetics. **Computers & Chemical Engineering,** v. 74, p. 66-74, 2015. Disponível em:

<a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0098135415000022">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0098135415000022</a>>. Acesso em: 13 fev. 2016.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**. New York: John Wiley & Sons, 1984. 433 p.

SABNIS, R W. Handbook of biological dyes and stains. New Jersey: John Wiley & Sons, 2010. 521 p.

SACCO, A. P. **Caracterização e estudo do comportamento térmico de ligninas extraídas de bagaço de cana-de-açúcar e dos resíduos sólidos urbanos**. 2008. 121 f. Tese de doutorado – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.

SALEH, T. A.; AL-SAADI, A. A.; GUPTA, V. K. Carbonaceous adsorbent prepared from waste tires: Experimental and computational evaluations of organic dye methyl orange. **Journal of Molecular Liquids,** v. 191, p. 85-91, 2014. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016773221300408X">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016773221300408X</a>. Acesso em: 21 jan. 2016.

SALLEH, M. A. M.; MAHMOUD, D. K.; KARIM, W. A. W. A.; IDRIS. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, v. 280, n. 1-3, p. 1-13, 2011. Disponível em:

<a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916411006333">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916411006333</a>>. Acesso em: 5 set. 2015.

SANTANA, M. F. S.; KATEKAWA, M. E.; TANNOUS, K.; LIMA, A. K. V. O.; GASPARETTO, C.A. Área superficial e porosidade da fibra alimentar do albedo de laranja. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v.14, n. 3, p. 261-273, 2012. Disponível em: <a href="http://www.deag.ufcg.edu.br/rbpa/rev143/Art1439.pdf">http://www.deag.ufcg.edu.br/rbpa/rev143/Art1439.pdf</a>>. Acesso em: 5 fev. 2015.

SECRETARIA DE PLANEJAMENTO, GESTÃO E PARTICIPAÇÃO CIDADÃ DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL. **Base de dados.** Porto Alegre, 2014. Atlas Socioeconômico do Rio Grande do Sul. Disponível em:

<http://www1.seplag.rs.gov.br/atlas/conteudo.asp?cod\_menu\_filho=819&cod\_menu=881&tipo\_menu=ECONOMIA&cod\_conteudo=1504>. Acesso em: 17 fev. 2016.

SEYE, Omar, CORTEZ, Luís Augusto Borbosa and GOMEZ, Edgardo Olivares. Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 3., 2000, Campinas. **Proceedings online...** Disponível em: <a href="http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci\_arttext&pid=MSC0000000220000002">http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci\_arttext&pid=MSC0000000220000002</a> 00022&lng=en&nrm=abn>. Acesso em: 21 jan. 2016.

SHRESTHA, Sohan et al. Isotherm and thermodynamic studies of Zn (II) adsorption on lignite and coconut shell-based activated carbon fiber. **Chemosphere**, v. 92, p. 1053-1061, 2013. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653513003809">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653513003809</a>. Acesso em: 19 nov. 2015.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 6.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000. xiv, 460 p.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure & Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, 1985, p. 603-619.

SMIČIKLAS, I. D.; MILONJIĆ, S. K.; PFENDT, P.; RAIČEVIĆ, S. The point of zero charge and sorption of cadmium (II) and strontium (II) ions on synthetic hydroxyapatite. **Separation and Purification Technology,** v. 18, n. 3, p. 185-194, 2000. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586699000660">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586699000660</a>>. Acesso em: 17 nov. 2014.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. Introdução à termodinâmica da engenharia química. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 626 p.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química orgânica**. 9.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009. 2 v.

STATISTICA 12. StatSoft Inc, 2013.

STURZA, R. C. M. C. Aproveitamento biotecnológico dos resíduos provenientes da extração do suco de maçã por fermentação no estado sólido. 1995. 81 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Química) Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1995.

SUÁREZ-GARCÍA, F.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J. M. D. Pyrolysis of apple pulp: effect of operation conditions and chemical additives. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,** v. 62, n. 1, p. 93-109, 2002. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237000002163">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237000002163</a>. Acesso em: 21 dez. 2015.

SUZUKI, M. Adsorption engineering. Tokyo: Kodansha, 1990. 295 p.

TARLEY, C. R. T.; ARRUDA, M. A. Z. Biosorption of heavy metals using rice milling byproducts. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents. **Chemosphere**, v. 54, n. 7, p. 987-995, 2004. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653503008543>. Acesso em: 9 fev. 2016.

TARLEY, C. R. T.; FERREIRA, S. L. C.; ARRUDA, M. A. Z. Use of modified rice husks as a natural solid adsorbent of trace metals: characterisation and development of an on-line preconcentration system for cadmium and lead determination by FAAS. **Microchemical Journal**, v. 77, n. 2, p. 163-175, 2004. Disponível em:

<a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X04000554">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X04000554</a>>. Acesso em: 9 fev. 2016.

TEOFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 2, p. 338-350, 2006. Disponível em: <a href="http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\_arttext&pid=S0100-40422006000200026&lng=en&nrm=iso">http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\_arttext&pid=S0100-40422006000200026&lng=en&nrm=iso</a>>. Acesso em: 19 nov. 2014.

TSAI, W. T.; YANG, J. M.; LAI, C. W.; CHENG, Y. H.; LIN, C. C.; YEH, C. W. Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 3, p. 488-493, 2006. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852405001689">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852405001689</a>>. Acesso em: 15 fev. 2016.

TSENG, R.-L. Mesopore control of high surface area NaOH-activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science,** v. 303, n. 2, p. 494-502, 2006. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979706007399">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979706007399</a>. Acesso em: 21 jan. 2016.

TSENG, R.-L.; WU, F.-C.; JUANG, R.-S. Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons. **Carbon**, v. 41, n. 3, p. 487-495, 2003. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622302003676">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622302003676</a>>. Acesso em: 21 jan. 2016.

UENOJO, M.; PASTORE, G. M. Pectinases: aplicações industriais e perspectivas. **Quimica Nova,** v. 30, p. 388-394, 2007. Disponível em: <a href="http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\_arttext&pid=S0100-40422007000200028&nrm=iso">http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\_arttext&pid=S0100-40422007000200028&nrm=iso</a>>. Acesso em: 24 dez. 2015.

UZUN, İ. Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitosan. **Dyes and Pigments,** v. 70, n. 2, p. 76-83, 2006. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014372080500149X">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014372080500149X</a>. Acesso em: 9 fev. 2016.

UZUN, İ.; GÜZEL, F. Kinetics and thermodynamics of the adsorption of some dyestuffs and pnitrophenol by chitosan and MCM-chitosan from aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science,** v. 274, n. 2, p. 398-412, 2004. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979704001754">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979704001754</a>. Acesso em: 12 jan. 2016.

VAN RAIJ, B. Determinação do ponto de carga zero em solos. **Revista Científica do Instituto Agronômico do Estado de São Paulo**, v. 32, n. 18, p. 337-347, 1973. Disponível em: <a href="http://www.scielo.br/pdf/brag/v32nunico/18.pdf">http://www.scielo.br/pdf/brag/v32nunico/18.pdf</a>>. Acesso em: 24 out. 2014.

VARRASI, J. Transforming the Textile Industry. **American Society of Mechanical Engineers,** New York, abr. 2012. Disponível em: < https://www.asme.org/engineeringtopics/articles/manufacturing-processing/transforming-the-textile-industry>. Acesso em 30 jan. 2016.

VENTURINI FILHO, W. G. **Tecnologia de bebidas:** matéria-prima, processamento, BPF/APPCC, legislação e mercado. São Paulo: E. Blücher, 2005.

VILLAS-BOAS, S. G.; ESPOSITO, E. Bioconversão do bagaço de maçã. **Biotecnologia -Ciência & Desenvolvimento**, p. 38-42, 2001. Disponível em: <a href="http://www.biotecnologia.com.br/revista/bio14/bioconversao.pdf">http://www.biotecnologia.com.br/revista/bio14/bioconversao.pdf</a>. Acesso em: 12 jan. 2016.

VIMONSES, V.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Enhancing removal efficiency of anionic dye by combination and calcination of clay materials and calcium hydroxide. **Journal of Hazardous Materials,** v. 171, n. 1–3, p. 941-947, 2009. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409010243">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409010243</a>>. Acesso em: 11 fev. 2016.

VINHAL, J. O.; LAGE, M. R.; CARNEIRO, J. W. M.; LIMA, C. F.; CASSELLA, R. J. Modeling, kinetic, and equilibrium characterization of paraquat adsorption onto polyurethane foam using the ion-pairing technique. **Journal of Environmental Management,** v. 156, p. 200-208, 2015. Disponível em:

<a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479715001528">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479715001528</a>>. Acesso em: 11 fev. 2016.

WAINWRIGHT, M. Dyes for the medical industry. In: CLARK, M (Ed.). **Handbook of textile and industrial dyeing:** Volume 2: Applications of dyes. Philadelphia: Woodhead Publishing, 2011. p. 204-230.

WANG, L.; HUANG, Z.; ZHANG, M.; CHAI, B. Adsorption of methylene blue from aqueous solution on modified ACFs by chemical vapor deposition. **Chemical Engineering Journal**, v. 189–190, p. 168-174, 2012. Disponível em:

<a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138589471200263X">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138589471200263X</a>>. Acesso em: 13 jan. 2016.

WANG, L.; LI, J. Adsorption of C.I. Reactive Red 228 dye from aqueous solution by modified cellulose from flax shive: Kinetics, equilibrium, and thermodynamics. **Industrial Crops and Products,** v. 42, p. 153-158, 2013. Disponível em:

<a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669012002968">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669012002968</a>>. Acesso em: 19 nov. 2014.

WANG, X.; CHEN, Q.; LÜ, X. Pectin extracted from apple pomace and citrus peel by subcritical water. **Food Hydrocolloids,** v. 38, n. 0, p. 129-137, 2014. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X13003871">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X13003871</a>. Acesso em: 19 nov. 2014.

WAWER, I.; WOLNIAK, M.; PARADOWSKA, K. Solid state NMR study of dietary fiber powders from aronia, bilberry, black currant and apple. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance,** v. 30, n. 2, p. 106-113, 2006. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926204006000270">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926204006000270</a>>. Acesso em: 31 dez. 2015.

WEBER, T. W.; CHAKRAVORTI, R. K. Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. **AIChE Journal**, v. 20, n. 2, p. 228-238, 1974. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1002/aic.690200204">http://dx.doi.org/10.1002/aic.690200204</a>>. Acesso em: 31 dez. 2015.

WEBER, W. J.; SMITH, E. H. Activated Carbon Adsorption: The State of the Art. In: L. PAWLOWSKI, G. A. e LACY, W. J. (Ed.). **Studies in Environmental Science**: Elsevier, v. 29, 1986. p.455-492. Disponível em:

<a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166111608709580">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166111608709580</a>>. Acesso em: 19 fev. 2016.

WENG, C.-H.; PAN, Y.-F. Adsorption of a cationic dye (methylene blue) onto spent activated clay. **Journal of Hazardous Materials,** v. 144, n. 1–2, p. 355-362, 2007. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406012428">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406012428</a>>. Acesso em: 19 nov. 2014.

WONG, Y. C.; SZETO, Y. S.; CHEUNG, W. H.; MCKAY, G. Adsorption of acid dyes on chitosan—equilibrium isotherm analyses. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 6, p. 695-704, 2004. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032959203001523">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032959203001523</a>. Acesso em: 1° jan. 2016.

WU, F.-C.; TSENG, R.-L.; JUANG, R.-S. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. **Chemical Engineering Journal,** v. 150, n. 2–3, p. 366-373, 2009. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894709000163>. Acesso em: 1° jan. 2016.

WU, L.; SANGUANSRI, L.; AUGUSTIN, M. A. Processing treatments enhance the adsorption characteristics of epigallocatechin-3-gallate onto apple pomace. **Journal of Food Engineering**, v. 150, p. 75-81, 2015. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877414004476>. Acesso em: 20 fev. 2016.

XIE, Yanfang et al. Magnetic halloysite nanotubes/iron oxide composites for the adsorption of dyes. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 2, n. 168, p. 959-963, 2011. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894711001999">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894711001999</a>>. Acesso em: 24 nov. 2014.

YAGUB, M.; SEN, T.; ANG, H. M. Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics of Methylene Blue Adsorption by Pine Tree Leaves. **Water, Air, and Soil Pollution,** v. 223, n. 8, p. 5267-5282, 2012.. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1007/s11270-012-1277-3">http://dx.doi.org/10.1007/s11270-012-1277-3</a>. Acesso em: 12 nov. 2014.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science,** v. 209, n. 0, p. 172-184, 2014. Disponível em:

<a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868614001389">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868614001389</a>. Acesso em: 14 nov. 2014.

YANG, Qingxiang et al. Degradation of synthetic reactive azo dyes and treatment of textile wastewater by a fungi consortium reactor. **Biochemical Engineering Journal**, Amsterdam, v .43, n. 3, p. 225-230, 2008. Disponível em:

<a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369703X08003355">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369703X08003355</a>. Acesso em: 14 set. 2015.

ZENG, S.; DUAN, S.; TANG, R.; LI, L.; LIU, C.; SUN, D. Magnetically separable Ni<sub>0.6</sub>Fe<sub>2.4</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as an effective adsorbent for dye removal: Synthesis and study on the kinetic and thermodynamic behaviors for dye adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 258, p. 218-228, 2014. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894714009887>. Acesso em: 1° jan. 2016.

ZHANG, C.-L.; QIAO, G.-L.; ZHAO, F.; WANG, Y. Thermodynamic and kinetic parameters of ciprofloxacin adsorption onto modified coal fly ash from aqueous solution. **Journal of Molecular Liquids,** v. 163, n. 1, p. 53-56, 2011. Disponível em:

<a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732211002388">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732211002388</a>>. Acesso em: 11 fev. 2016.
ZHANG, W.; DONG, L.; YAN, H.; LI, H.; JIANG, Z.; KAN, X.; YANG, H.; LI, A.; CHENG, R. Removal of methylene blue from aqueous solutions by straw based adsorbent in a fixed-bed column. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, n. 2, p. 429-436, 2011. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894711009296">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894711009296</a>>. Acesso em: 19 nov. 2014.

ZHOU, Y.; ZHANG, L.; CHENG, Z. Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: A review. **Journal of Molecular Liquids,** v. 212, p. 739-762, 2015. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732215307996">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732215307996</a>>. Acesso em: 21 fev. 2016.

ZOLLINGER, Heinrich. **Color chemistry:** syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. 2.ed. rev. Weinheim: VCH, 1991. 496p.

ZOU, W.; BAI, H.; GAO, S.; LI, K. Characterization of modified sawdust, kinetic and equilibrium study about methylene blue adsorption in batch mode. **Korean Journal of Chemical Engineering,** v. 30, n. 1, p. 111-122, 2013. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1007/s11814-012-0096-y">http://dx.doi.org/10.1007/s11814-012-0096-y</a>- Acesso em: 19 nov. 2014.

### **Tabela 24.** Matriz do planejamento fatorial $2^5$ com seus respectivos níveis e resultados observados para a q<sub>t</sub> e Remoção para o corante AM (continua) Experimento $C_{\theta}$ Т Remoção т pН $q_t$ ν 67 350 (+1) 50 (-1) 10,0(+1)450 (+1) 35 (+1) 172,83 49,38 12 350(+1)300(+1)3,0(-1) 50(-1) 5(-1) 38,95 66,77 36 (C) 200(0)175 (0) 6.5(0)250(0) 20(0)48,33 84.58 69 350 (+1) 300(+1)10,0(+1)450(+1)35(+1)46,06 78,95 48,32 74 (C) 200(0)175 (0) 6,5 (0) 250(0) 20(0) 84,56 9 50(-1) 50(-1) 3,0 (-1) 450(+1)5(-1) 15,22 30,44 200 (0) 20(0) 37 (C) 175 (0) 6,5 (0) 250(0) 48,17 84,29 5,27 19 50 (-1) 300 (+1) 3,0 (-1) 50 (-1) 35 (+1) 63,30 43 350 (+1) 50 (-1) 10,0(+1)50 (-1) 5(-1) 137,76 39,36 65 350 (+1) 3,0 (-1) 35 (+1) 28,09 48,15 300 (+1) 450 (+1) 34 (C) 200 (0) 6,5 (0) 250(0) 20(0) 47,98 83,97 175 (0) 72 (C) 200 (0) 250(0) 20(0) 47,19 82,58 175 (0) 6,5 (0) 22 50 (-1) 35 (+1) 148,69 42,48 350 (+1) 10,0(+1)50(-1) 51 350 (+1) 5(-1) 179,24 51,21 50 (-1) 10,0(+1)450(+1)40 5(-1) 6,22 50 (-1) 300(+1)3,0 (-1) 50(-1) 74,64 6 350 (+1) 50 (-1) 10,0(+1)50(-1) 5(-1) 134,31 38,37 71 (C) 200(0)175 (0) 6,5(0)250(0)20(0)48,02 84,03 56 50 (-1) 300 (+1) 3,0 (-1) 50 (-1) 35 (+1) 5,20 62,36 39 350 (+1) 50 (-1) 3,0 (-1) 50 (-1) 5(-1) 58,49 16,71 35 (C) 200(0)175 (0) 6,5(0)250(0) 20(0) 48,03 84,06 64 50 (-1) 3,0 (-1) 35 (+1) 5,72 68,67 300 (+1) 450(+1)17 50 (-1) 50 (-1) 3,0 (-1) 50 (-1) 35 (+1) 3,34 6,67 33 (C) 200(0)175 (0) 6,5(0)250(0) 20(0) 48,00 84,01 58 50 (-1) 10,0(+1)35 (+1) 36.99 73.99 50(-1) 50(-1) 48 3,0(-1) 5(-1) 7,08 84,92 50 (-1) 300(+1)450(+1)50 (-1) 8 350(1) 300 (+1) 10,0(+1)5(-1) 47,23 80,96 50 50(-1) 50 (-1) 10,0(+1)5(-1) 45,71 91,42 450(+1)27 50(-1) 300(+1)3,0 (-1) 450(+1)35(+1)5,74 68,89 4 350 (+1) 300 (+1) 3,0 (-1) 50 (-1) 5(-1) 32,44 55,61 28 350 (+1) 3,0 (-1) 35 (+1) 28,36 48,61 300(+1)450(+1)44 50 (-1) 300(+1)10,0(+1)50(-1) 5(-1) 7,55 90,63 46 50 (-1) 50 (-1) 3,0 (-1) 450 (+1) 5(-1) 14,77 29,54 38 50(-1) 50(-1) 3,0 (-1) 50(-1) 5(-1) 11,75 23,51 2 350 (+1) 50 (-1) 3,0 (-1) 50(-1) 5(-1) 59,07 16,88 62 50 (-1) 50(-1) 3,0 (-1) 450(+1)35(+1)6,18 12,37 47 5(-1) 350 (+1) 50 (-1) 3,0 (-1) 450(+1)48,12 13,75 66 50 (-1) 50(-1) 10,0(+1)450(+1)35(+1)38,95 77,90 54 50 (-1) 3,0 (-1) 35 (+1) 3,08 6,16 50(-1) 50 (-1) 13 50(-1) 50(-1) 10,0(+1)450(+1)5(-1) 45,33 90,67 49 350 (+1) 300(+1)3,0 (-1) 450(+1)5(-1) 38,92 66,73 32 35 (+1) 46,46 79,64 350 (+1) 300 (+1) 10,0 (+1) 450 (+1) 55 350 (+1) 35 (+1) 21,07 50(-1) 3,0 (-1) 50(-1) 6,02 10,0 (+1) 23 50 (-1) 300 (+1) 50 (-1) 35 (+1) 6,97 83,64 20 49,46 350 (+1) 300 (+1) 3,0 (-1) 50 (-1) 35 (+1) 28,85 5 50(-1) 50 (-1) 10,0(+1)50(-1) 5(-1) 33,88 67,76 60 10,0(+1)35 (+1) 50(-1) 300(+1)50(-1) 7,19 86,31 68 50 (-1) 300(+1)10,0(+1)450(+1)35(+1)7,24 86,88

24

350 (+1)

300 (+1)

10,0(+1)

50(-1)

35(+1)

43,39

74,38

### APÊNDICE A – Matrizes para os planejamentos fatoriais

							(conclusão)
Experimento	$C_{ heta}$	т	pH	v	Т	$q_t$	Remoção
18	350 (+1)	50 (-1)	3,0 (-1)	50 (-1)	35 (+1)	2,52	0,72
21	50 (-1)	50 (-1)	10,0 (+1)	50 (-1)	35 (+1)	36,87	73,74
26	350 (+1)	50 (-1)	3,0 (-1)	450 (+1)	35 (+1)	20,20	5,77
7	50 (-1)	300 (+1)	10,0 (+1)	50 (-1)	5 (-1)	7,72	92,70
3	50 (-1)	300 (+1)	3,0 (-1)	50 (-1)	5 (-1)	6,32	75,90
29	50 (-1)	50 (-1)	10,0 (+1)	450 (+1)	35 (+1)	39,14	78,29
1	50 (-1)	50 (-1)	3,0 (-1)	50 (-1)	5 (-1)	12,03	24,06
45	350 (+1)	300 (+1)	10,0 (+1)	50 (-1)	5 (-1)	46,21	79,21
14	350 (+1)	50 (-1)	10,0 (+1)	450 (+1)	5 (-1)	171,49	49,00
41	350 (+1)	300 (+1)	3,0 (-1)	50 (-1)	5 (-1)	32,07	54,98
53	350 (+1)	300 (+1)	10,0 (+1)	450 (+1)	5 (-1)	53,58	91,85
30	350 (+1)	50 (-1)	10,0 (+1)	450 (+1)	35 (+1)	170,85	48,82
11	50 (-1)	300 (+1)	3,0 (-1)	450 (+1)	5 (-1)	7,03	84,38
52	50 (-1)	300 (+1)	10,0 (+1)	450 (+1)	5 (-1)	7,91	94,92
63	350 (+1)	50 (-1)	3,0 (-1)	450 (+1)	35 (+1)	14,00	4,00
73 (C)	200 (0)	175 (0)	6,5 (0)	250 (0)	20(0)	48,13	84,22
59	350 (+1)	50 (-1)	10,0 (+1)	-50 (-1)	35 (+1)	148,67	42,48
10	350 (+1)	50 (-1)	3,0 (-1)	450 (+1)	5 (-1)	49,48	14,14
61	350 (+1)	300 (+1)	10,0 (+1)	50 (-1)	35 (+1)	44,50	76,29
57	350 (+1)	300 (+1)	3,0 (-1)	50 (-1)	35 (+1)	26,05	44,66
42	50 (-1)	50 (-1)	10,0 (+1)	50 (-1)	5 (-1)	35,19	70,39
15	50 (-1)	300 (+1)	10,0 (+1)	450 (+1)	5 (-1)	7,91	94,97
16	350 (+1)	300 (+1)	10,0 (+1)	450 (+1)	5 (-1)	53,65	91,98
70 (C)	200 (0)	175 (0)	6,5 (0)	250 (0)	20 (0)	48,16	84,27
31	50 (-1)	300 (+1)	10,0 (+1)	450 (+1)	35 (+1)	7,28	87,35
25	50 (-1)	50 (-1)	3,0 (-1)	450 (+1)	35 (+1)	172,83	49,38

Fonte: o autor

Nota: $C_0 (\text{mg L}^{-1});  m (\text{mg});  v (\text{rpm});  T (^\circ\text{C});  q_t (\text{mg g}^{-1})$	); Remoção (%)
---	----------------

 Tabela 25. Matriz do planejamento fatorial 3<sup>3</sup> com seus respectivos níveis e resultados para a qt e Remoção (continua)

Experimento	C <sub>0</sub>	m	pН	$q_t$	Remoção
30	150 (-1)	10 (-1)	10,0 (+1)	153,73	20,50
32	150 (-1)	80 (0)	8,0 (0)	73,47	78,37
23	450 (+1)	80 (0)	8,0 (0)	97,11	34,53
48	450 (+1)	10 (-1)	10,0 (+1)	111,71	4,96
27	450 (+1)	150 (+1)	10,0 (+1)	86,98	57,99
18	300 (0)	150 (+1)	10,0 (+1)	76,41	76,41
52	450 (+1)	150 (+1)	6,0 (-1)	82,53	55,02
47	450 (+1)	10 (-1)	8,0 (0)	104,30	4,64
11	300 (0)	10 (-1)	8,0 (0)	98,80	6,59
28	150 (-1)	10 (-1)	6,0 (-1)	83,53	11,14
36	150 (-1)	150 (+1)	10,0 (+1)	45,82	91,64
51	450 (+1)	80 (0)	10,0 (+1)	107,66	38,28
16	300 (0)	150 (+1)	6,0 (-1)	70,87	70,87
43	300 (0)	150 (+1)	6,0 (-1)	71,58	71,58
33	150 (-1)	80 (0)	10,0 (+1)	77,37	82,42
12	300 (0)	10 (-1)	10,0 (+1)	132,57	8,84
22	450 (+1)	80 (0)	6,0 (-1)	88,18	31,35
39	300 (0)	10 (-1)	10,0 (+1)	144,49	9,63
53	450 (+1)	150 (+1)	8,0 (0)	84,11	56,07
10	300 (0)	10 (-1)	6,0 (-1)	71,70	4,78
35	150 (-1)	150 (+1)	8,0 (0)	45,48	90,97

					(conclusão)
Experimento	Co	т	pН	$q_t$	Remoção
4	150 (-1)	80 (0)	6,0 (-1)	70,97	75,70
29	150 (-1)	10 (-1)	8,0 (0)	116,23	15,50
25	450 (+1)	150 (+1)	6,0 (-1)	83,71	55,81
37	300 (0)	10 (-1)	6,0 (-1)	65,47	4,36
26	450 (+1)	150 (+1)	8,0 (0)	84,61	56,40
15	300 (0)	80 (0)	10,0 (+1)	130,98	69,86
13	300 (0)	80 (0)	6,0 (-1)	84,76	45,21
5	150 (-1)	80 (0)	8,0 (0)	73,99	78,92
2	150 (-1)	10 (-1)	8,0 (0)	112,61	15,02
34	150 (-1)	150 (+1)	6,0 (-1)	44,74	89,49
46	450 (+1)	10 (-1)	6,0 (-1)	91,48	4,07
40	300 (0)	80 (0)	6,0 (-1)	85,83	45,78
42	300 (0)	80 (0)	10,0 (+1)	133,52	71,21
1	150 (-1)	10 (-1)	6,0 (-1)	84,38	11,25
6	150 (-1)	80 (0)	10,0 (+1)	76,17	81,25
49	450 (+1)	80 (0)	6,0 (-1)	89,12	31,69
7	150 (-1)	150 (+1)	6,0 (-1)	45,00	90,00
21	450 (+1)	10 (-1)	10,0 (+1)	116,95	5,20
38	300 (0)	10 (-1)	8,0 (0)	90,31	6,02
14	300 (0)	80 (0)	8,0 (0)	97,12	51,80
54	450 (+1)	150 (+1)	10,0 (+1)	89,21	59,47
9	150 (-1)	150 (+1)	10,0 (+1)	46,00	92,00
24	450 (+1)	80 (0)	10,0 (+1)	109,44	38,91
20	450 (+1)	10 (-1)	8,0 (0)	100,69	4,48
31	150 (-1)	80 (0)	6,0 (-1)	70,50	75,20
3	150 (-1)	10 (-1)	10,0 (+1)	147,65	19,69
41	300 (0)	80 (0)	8,0 (0)	97,98	52,25
8	150 (-1)	150 (+1)	8,0 (0)	45,48	90,95
44	300 (0)	150 (+1)	8,0 (0)	78,20	78,20
19	450 (+1)	10 (-1)	6,0 (-1)	91,66	4,07
45	300 (0)	150 (+1)	10,0 (+1)	76,53	76,53
17	300 (0)	150 (+1)	8,0 (0)	76,15	76,15
50	450 (+1)	80 (0)	8,0 (0)	98,27	34,94

Fonte: o autor Nota:  $C_0 \text{ (mg L}^{-1}); m \text{ (mg)}; q_t \text{ (mg g}^{-1}); \text{Remoção (\%)}$ 

# APÊNDICE B – Resultados para ANOVA da análise dos planejamentos fatoriais

a) Planejamento 2<sup>5</sup>

Tabela 26. Resultados para ANC	VA da análise do planejamen	nto fatorial 2 <sup>5</sup> para q <sub>t</sub> e teste de curvatu	ra

	Soma	Graus de	Média	Е	Valan
Eleito	Quadrática	Liberdade	Quadrática	F	Valor p
Efeitos principais					
$C_0$	44034,3	1	44034,30	2189,578	< 0,001
т	21685,1	1	21685,11	1078,279	< 0,001
pH	29289,8	1	29289,83	1456,419	<0,001
ν	567,7	1	567,71	28,229	< 0,001
Т	906,7	1	906,73	45,087	<0,001
Efeitos de interação	de segunda oro	lem			
$C_0 \ge m$	6121,1	1	6121,10	304,368	<0,001
$C_0 \ge pH$	11754,3	1	11754,32	584,476	<0,001
$C_0 \ge v$	180,0	1	180,00	8,951	0,004
$C_0 \ge T$	306,1	1	306,10	15,221	< 0,001
$m \ge pH$	18634,9	1	18634,87	926,607	< 0,001
$m \ge V$	214,1	1	214,05	10,644	0,002
$m \ge T$	240,3	1	240,30	11,949	0,001
$pH \ge v$	353,5	1	353,52	17,579	< 0,001
$pH \ge T$	726,8	1	726,84	36,142	< 0,001
$v \ge T *$	27,1	1	27,15	1,350	0,251
Efeitos de interação	de terceira ord	em			
$C_0 \ge m \ge pH$	6301,5	1	6301,48	313,337	< 0,001
$C_0 \ge m \ge v \ge$	35,4	1	35,40	1,760	0,191
$C_0 \ge m \ge T *$	41,7	1	41,66	2,071	0,157
$C_0 \ge pH \ge v$	245,2	1	245,22	12,193	0,001
$C_0 \ge pH \ge T$	385.5	1	385.51	19,169	< 0.001
$C_0 \ge V \ge T $ *	0.2	1	0,23	0,011	0,916
$m \ge pH \ge v$	336,1	1	336,14	16,714	< 0.001
$m \ge p H \ge T$	561.4	1	561.39	27,915	< 0.001
$m \ge v \ge T \ge$	0.1	1	0.05	0.003	0.960
nHxvxT	93.1	- 1	93.09	4.629	0.0366
Curvatura	354.4	1	354 42	17 623	<0.001
Erro	945 2	47	20.11	17,025	<0,001
Total	144341,7	73	20,11		

Fonte: o autor

Nota: o sinal \* indicam os efeitos não significativos (valor p < 0.05)

Efe:4a	Soma	Graus de	Média	Б	Volorr
Eleito	Quadrática	Liberdade	Quadrática	r	valor p
Efeitos principais					
$C_0$	4591,01	1	4591,01	1179,907	<0,001
m	21781,09	1	21781,09	5597,828	<0,001
pH	19431,11	1	19431,11	4993,874	<0,001
ν	676,25	1	676,25	173,800	<0,001
Т	1406,30	1	1406,30	361,425	<0,001
Efeitos de interação	segunda orden	1			
$C_0 \ge m$	216,11	1	216,11	55,541	<0,001
$C_0 \ge pH$	197,22	1	197,22	50,688	<0,001
$C_0 \ge v *$	11,99	1	11,99	3,080	0,0858
$C_0 \ge T$	31,09	1	31,09	7,989	0,007
$m \ge pH$	2625,17	1	2625,17	674,678	<0,001
<i>m</i> x <i>v</i> *	1,81	1	1,81	0,466	0,498
$m \ge T$	34,80	1	34,80	8,945	0,004
<i>рН</i> х <i>v</i>	43,96	1	43,96	11,297	0,002
$pH \ge T$	352,60	1	352,60	90,618	<0,001
$v \ge T$	105,03	1	105,03	26,994	<0,001
Efeitos de interação	de terceira ord	em			
$C_0 \ge m \ge pH$	1227,15	1	1227,15	315,381	<0,001
$C_0 \ge m \ge v$	54,29	1	54,29	13,954	<0,001
$C_0 \ge m \ge T$	37,83	1	37,83	9,722	0,003
$C_0 \ge pH \ge v$	20,02	1	20,02	5,146	0,030
$C_0 \ge pH \ge T *$	2,62	1	2,62	0,674	0,416
$C_0 \ge v \ge T $ *	1,27	1	1,27	0,327	0,570
$m \ge pH \ge v$	101,52	1	101,52	26,092	<0,001
$m \ge pH \ge T$	52,83	1	52,83	13,577	< 0,001
$m \ge v \ge T \ast$	1,07	1	1,07	0,274	0,603
$pH \ge v \ge T$	29,51	1	29,51	7,585	0,008
Curvatura	6712,71	1	6712,71	1725,194	<0,001
Erro	182,88	47	3,89		
Total	59929,24	73			

Tabela 27. Resultados para ANOVA da análise do planejamento fatorial 2<sup>5</sup> para Remoção e teste de curvatura

Fonte: o autor

Nota: o sinal \* indicam os efeitos não significativos (valor p < 0.05)

## b) Planejamento 3<sup>3</sup>

<b>T</b> .C. <b>!</b> 4 -	Soma	Graus de	Média	Б	<b>X</b> 7 - <b>1</b>
Efeito	Quadrática	Liberdade	Quadrática	F	valor <i>p</i>
Efeitos principais					
$C_{0}\left(\mathrm{L}\right)$	2579,12	1	2579,12	55,985	< 0,001
$C_{\theta}\left(Q\right)$	514,67	1	514,67	11,172	0,002
<i>m</i> (L)	13028,64	1	13028,64	282,814	<0,001
<i>m</i> (Q)	277,15	1	277,15	6,016	0,019
pH(L)	6589,62	1	6589,62	143,041	<0,001
$pH(\mathbf{Q}) *$	73,94	1	73,94	1,605	0,214
Efeitos de interação	de segunda oro	lem			
$C_0$ (L) x $m$ (L)	4265,97	1	4265,97	92,602	<0,001
$C_0$ (L) x $m$ (Q)	262,65	1	262,65	5,702	0,022
$C_0(\mathbf{Q}) \ge m(\mathbf{L})$	697,14	1	697,14	15,133	<0,001
$C_0(\mathbf{Q}) \ge m(\mathbf{Q})$	932,90	1	932,90	20,251	<0,001
$C_0(L) \ge pH(L) \ge$	113,85	1	113,85	2,471	0,125
$C_0(L) \ge pH(Q) $ *	0,01	1	0,01	<0,001	0,989
$C_{0}(\mathbf{Q}) \ge pH(\mathbf{L})$	839,20	1	839,20	18,217	<0,001
$C_{0}(\mathbf{Q}) \ge pH(\mathbf{Q}) \ast$	59,73	1	59,73	1,297	0,263
$m(L) \ge pH(L)$	3659,53	1	3659,53	79,438	< 0,001
$m(L) \ge pH(Q) *$	46,89	1	46,89	1,018	0,320
$m(\mathbf{Q}) \ge pH(\mathbf{L}) *$	34,79	1	34,79	0,755	0,391
$m(\mathbf{Q}) \ge pH(\mathbf{Q}) \ast$	14,67	1	14,67	0,318	0,576
Erro	1612,38	35	46,07		
Total	35602,85	53			

**Tabela 28.** Resultados para ANOVA da análise do planejamento fatorial 3<sup>3</sup> para q<sub>t</sub>

Fonte: o autor

Notas: o sinal \* indicam os efeitos não significativos (valor p < 0,05); (L) – efeito linear; (Q) – efeito quadrático

**Tabela 29.** Resultados para ANOVA da análise do planejamento fatorial 3<sup>3</sup> para Remoção (continua)

					(continua)	
Ffaita	Soma	Graus de	Média	F	Volonn	
Eleito	Quadrática	Liberdade	Quadrática	Г	v a101 p	
Efeitos principais						
$C_0$ (L)	7864,91	1	7864,91	1320,301	<0,001	
$C_0\left(\mathrm{Q}\right)$ *	11,84	1	11,84	1,988	0,167	
<i>m</i> (L)	38339,45	1	38339,45	6436,137	<0,001	
<i>m</i> (Q)	2690,68	1	2690,68	451,691	<0,001	
pH(L)	451,03	1	451,03	75,715	<0,001	
$pH(\mathbf{Q}) *$	3,20	1	3,20	0,538	0,468	
Efeitos de interação	de segunda oro	lem				
$C_0$ (L) x $m$ (L)	800,39	1	800,39	134,364	<0,001	
$C_0$ (L) x $m$ (Q)	898,81	1	898,81	150,886	<0,001	
$C_0(\mathbf{Q}) \ge m(\mathbf{L})$	40,07	1	40,07	6,726	0,014	
$C_0(\mathbf{Q}) \ge m(\mathbf{Q}) \ast$	0,27	1	0,27	0,046	0,832	
$C_{0}(L) \ge pH(L) $ *	5,92	1	5,92	0,994	0,326	
$C_0$ (L) x $pH$ (Q) *	0,21	1	0,21	0,035	0,852	
$C_0(\mathbf{Q}) \ge pH(\mathbf{L})$	94,06	1	94,06	15,790	<0,001	

					(conclusão)
Ffeite	Soma	Graus de	Média	F	Valor n
Eletto	Quadrática	Liberdade	Quadrática	Г	v alor p
$C_0(\mathbf{Q}) \ge pH(\mathbf{Q}) $ *	1,96	1	1,96	0,329	0,570
m (L) x $pH$ (L) *	2,58	1	2,58	0,433	0,515
m (L) x $pH$ (Q) *	3,00	1	3,00	0,504	0,482
$m(\mathbf{Q}) \ge pH(\mathbf{L})$	149,00	1	149,00	25,014	< 0,001
$m(\mathbf{Q}) \ge pH(\mathbf{Q}) *$	15,11	1	15,11	2,536	0,120
Erro	208,49	35	5,96		
Total	51580,98	53			

Fonte: o autor

Notas: o sinal \* indicam os efeitos não significativos (valor p < 0,05); (L) – efeito linear; (Q) – efeito quadrático



## APÊNDICE C – Resultados de C/C<sub>0</sub> em função do tempo

**Figura 42.** Resultados de C/C<sub>0</sub> em função do tempo para diferentes valores de **a**)  $C_0$  e **b**) vCondições experimentais em **a**): m = 84,7 mg, pH = 10,0; v = 450 rpm;  $T = 25^{\circ}$ C Condições experimentais em **b**):  $C_0 = 200$  mg L<sup>-1</sup>; m = 84,7 mg, pH = 10,0;  $T = 25^{\circ}$ C Fonte: o autor