



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RAFAEL SILVA DIAS

**APROVEITAMENTO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS DA MANDIOCABA (*Manihot  
esculenta* Crantz) PARA O DESENVOLVIMENTO DE BIOADSORVENTES**

Belém - PA

2023

RAFAEL SILVA DIAS

**APROVEITAMENTO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS DA MANDIOCABA (*Manihot  
esculenta* Crantz) PARA O DESENVOLVIMENTO DE BIOADSORVENTES**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-  
Graduação em Engenharia Química da UFPA  
como parte dos requisitos para a obtenção do  
Grau de Mestre em Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Davi do Socorro Barros  
Brasil

Coorientadora: Profa. Dra. Marlice Cruz Martelli

Belém - PA

2023

Dados: Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD  
Sistema de Biblioteca: da Universidade Federal do Pará  
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(s) autor(a)

---

D541a Dias, Rafael Silva.  
APROVEITAMENTO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS DA  
MANDIOCABA (*Manihot esculenta* Crantz) PARA O  
DESENVOLVIMENTO DE BIOADSORVENTES / Rafael Silva  
Dias. — 2023.  
97 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Davi do Socorro Barros Brasil  
Coorientação: Prof. Dra. Marlice Cruz Martelli  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará,  
Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química, Belém, 2023.

1. Carvão ativado. 2. Mandioca. 3. Tratamento de  
efluentes. I. Título.

CDD 660.2

---



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
POS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

FOLHA DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº 3/2023 - PPEQ (11.41.20)

Nº do Protocolo: 23073.049840/2023-17

Belém-PA, 10 de julho de 2023.

RAFAEL SILVA DIAS

APROVEITAMENTO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS DA MANDIOCABA (*Manihot esculenta Crantz*)

Defesa de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, na área de concentração de Desenvolvimento de Processos.

Data da Aprovação: 10/07/2023

**BANCA EXAMINADORA:**

Prof. Dr. Davi do Socorro Barros Brasil  
(PPGEQ/ITEC/UFPA - Orientador)

Profa. Dra. Marlice Cruz Martelli  
(PPGEQ/ITEC/UFPA - Coorientadora)

Prof. Dr. Lênio José Guerreiro de Faria  
(PPGEQ/ITEC/UFPA - Membro Interno)

Prof. Dr. Denilson Luz da Silva  
(FEQ/ITEC/UFPA - Membro Externo)

*(Assinado digitalmente em 11/07/2023 11:28)*

DAVI DO SOCORRO BARROS BRASIL  
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR  
ITEC (11.41)  
Matrícula: ###78480

*(Assinado digitalmente em 11/07/2023 11:23)*

DENILSON LUZ DA SILVA  
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR  
ITEC (11.41)  
Matrícula: ###82485

*(Assinado digitalmente em 11/07/2023 12:14)*

LENIO JOSE GUERREIRO DE FARIA  
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR  
ITEC (11.41)  
Matrícula: ###6380

*(Assinado digitalmente em 17/07/2023 09:41)*

MARLICE CRUZ MARTELLI  
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR  
ITEC (11.41)  
Matrícula: ###7980

*Para Noé e Iracélia.*

## AGRADECIMENTOS

À minha família, pelo amparo, apoio e financiamento. A minha namorada Suzana Cescon de Souza, pelo apoio, ajuda e cuidado.

Ao CNPQ pelo financiamento do projeto.

Ao professor José Otávio e à doutoranda Ana Carolina Albuquerque pelo acesso e treinamento com a análise de FTIR.

Aos trabalhadores do laboratório de engenharia química, pela colaboração, em especial:

Ao professor Davi do Socorro Barros Brasil, pela orientação, atenção e suporte. À professora Marlice Cruz Martelli, pela assistência e orientação.

Ao técnico Mário Barreto, e ao Laboratório de Botânica-Herbário da Embrapa Amazônia Oriental pela identificação botânica.

As técnicas Laura Costa e Lianne Maria Magalhães Dias pelo acesso aos equipamentos do LAQM.

À técnica Samara de Paula Pinheiro Menezes Marques do laboratório de espectrofotometria por todas as análises de espectrofotometria realizadas.

À técnica Rafaela pela Análise de Óleos totais no LEPRON.

Ao professor Lênio José Guerreiro de Faria, pelo suporte e ensino.

À Leticia Maria Martins Siqueira, pelo apoio com a plataforma SISGEN.

;

*"Não é possível democratizar a educação de um país  
sem democratizar sua economia e sem democratizar,  
por fim, sua superestrutura política."*

*José Carlos Mariátegui*

## RESUMO

### **APROVEITAMENTO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS DA MANDIOCABA (*Manihot esculenta* Crantz) PARA O DESENVOLVIMENTO DE BIOADSORVENTES**

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos

Linha de pesquisa: Engenharia de Processos Orgânicos

A contaminação química da água por corantes decorrente do descarte de efluentes industriais desencadeou a necessidade de desenvolver tecnologias no intuito de remover tais poluentes. Ocorrendo naturalmente na região amazônica, a mandiocaba se difere com as demais variedades de mandioca por apresentar alta umidade e baixo rendimento em fécula. Como parte de um projeto sobre tecnologias com a mandiocaba, este estudo analisou as melhores condições para a produção de carvão ativado a partir dos resíduos sólidos de mandiocaba para a adsorção do corante azul de metileno. O planejamento experimental de Box-Behnken foi utilizado para determinar as condições ótimas de produção. Primeiramente foi realizada análise físico-química dos precursores, em seguida foram produzidas 30 amostras de carvão segundo o planejamento experimental. A quantidade máxima adsorvida e porcentagem de remoção foram determinadas nas condições de banho finito, na concentração de 120 mg/L e com 0,01 g de amostra de carvão. As melhores condições de temperatura, concentração de ácido e tempo de contato com calor foram observadas em 600 °C, 25 % e 3 h para casca e 600 °C, 10,2 % e 3 h para polpa. Estas amostras foram submetidas às análises físico-químicas e de caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura e por infravermelho com transformada de Fourier. Para os testes de cinética de adsorção os modelos que melhor se ajustaram aos dados experimentais foram difusão intrapartícula para carvões de casca e polpa, e para os testes de equilíbrio de adsorção os modelos de Freundlich e Langmuir ajustaram melhor os dados experimentais para casca e polpa, respectivamente. A análise dos adsorventes revela menor concentração dos grupos funcionais, porém no adsorvente de polpa pode ser observada a perda de grupos funcionais relacionadas a grupos que contém oxigênio, o que pode ajudar a explicar a menor capacidade de adsorção observada para os adsorventes de polpa. Os carvões ativados produzidos dos resíduos sólidos das raízes da mandiocaba (polpa e casca) mostraram que, nas condições utilizadas neste trabalho, podem ser aplicados como bioadsorventes eficazes na remoção de azul de metileno em solução aquosa.

Palavras-chave: carvão ativado, mandiocaba, tratamento de efluentes.

## ABSTRACT

### USE OF SOLID WASTE FROM CASSAVA (*Manihot esculenta* Crantz) FOR THE DEVELOPMENT OF BIOADSORBENTS

Area of Concentration: Process Development

Research Line: Engineering of Organic

The chemical contamination of water by dyes resulting from the disposal of industrial effluents triggered the need to develop technologies to remove such pollutants. Occurring naturally in the Amazon region, cassava differs from other cassava varieties in that it has high humidity and low starch yield. As part of a project on cassava technologies, this study analyzed the best conditions for the production of activated carbon from cassava solid waste for the adsorption of methylene blue dye. The Box-Behnken experimental design was used to determine the optimal production conditions. First, a physical-chemical analysis of the precursors was carried out, then 30 coal samples were produced according to the experimental plan. The maximum adsorbed amount and percentage of removal were determined under finite bath conditions, at a concentration of 120 mg/L and with 0.01 g of coal sample. The best conditions of temperature, acid concentration and heat contact time were observed at 600 °C, 25 % and 3 h for peel and 600 °C, 10.2 % and 3 h for pulp. These samples were subjected to physical-chemical and morphological characterization analyzes using scanning electron microscopy and Fourier transform infrared. For the adsorption kinetics tests, the models that best fitted the experimental data were intraparticle diffusion for shell and pulp coals, and for the adsorption equilibrium tests, the Freundlich and Langmuir models best fitted the experimental data for shell and pulp, respectively. Analysis of the adsorbents reveals a lower concentration of functional groups, however, in the pulp adsorbent, the loss of functional groups related to groups containing oxygen can be observed, which may help explain the lower adsorption capacity observed for pulp adsorbents. The activated carbons produced from the solid residues of cassava roots (pulp and peel) showed that, under the conditions used in this work, they can be applied as effective bioadsorbents in the removal of methylene blue in aqueous solution.

Keywords: activated carbon, sugary cassava, water treatment.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Diagramas representativos de secções transversais do terço médio de raízes de <i>M.esculenta</i> Crantz.....	21
Figura 2 –	Os cinco tipos de isotermas para adsorção física de Brunauer et al. ....	24
Figura 3 –	Descrição da estrutura química do Azul de metileno.....	27
Figura 4 –	Formas oxidada e reduzida do azul de metileno.....	28
Figura 5 –	Planejamento Box-Behnken com três Variáveis.....	23
Figura 6 –	Fluxograma do experimento.....	26
Figura 7 –	Curva padrão do azul de metileno na faixa de concentrações de 5 a 30 mg/l, no comprimento de onda de 680 Hz.....	34
Figura 8 –	Diagrama de Pareto de $Q_e$ do carvão de casca.....	37
Figura 9 –	Teste de normalidade e distribuição de resíduos: (a) Gráfico de Valor normal esperado versus Resíduos; (b) Resíduos versus Valores observados; (c) Resíduos versus Valores preditos.....	39
Figura 10 –	Superfície de resposta para $Q_e$ para carvão da casca.....	40
Figura 12 –	Diagrama de Pareto de $R_{em}$ do carvão de casca.....	41
Figura 13 –	Teste de normalidade e distribuição de resíduos: (a) Gráfico de Valor normal esperado versus Resíduos; (b) Resíduos versus Valores observados; (c) Resíduos versus Valores preditos.....	43
Figura 14 –	Superfície de resposta para $R_{em}$ para carvão da casca.....	44
Figura 15 –	Gráfico da função desejabilidade para otimização simultânea para carvões produzidas com casca.....	46
Figura 16 –	Diagrama de Pareto de $Q_e$ do carvão de polpa.....	49
Figura 17 –	Teste de normalidade e distribuição de resíduos: (a) Gráfico de Valor normal esperado versus Resíduos; (b) Resíduos versus Valores observados;	51

	(c) Resíduos versus Valores preditos.....	
Figura 18 –	Superfície de resposta para $Q_e$ para carvão da polpa.....	52
Figura 19 –	Diagrama de Pareto de Rem do carvão de polpa.....	53
Figura 20.–	Teste de normalidade e distribuição de resíduos: (a) Gráfico de Valor normal esperado versus Resíduos; (b) Resíduos versus Valores observados; (c) Resíduos versus Valores preditos.....	55
Figura 22 –	Superfície de resposta para Rem para carvão da polpa.....	56
Figura 23 –	Gráfico da função desejabilidade para otimização simultânea para carvões produzidas com polpa.....	57
Figura 24 –	pH final contra pH inicial da casca (em azul) e da polpa (em vermelho).....	59
Figura 25 –	Gráficos de potencial de carga zero da casca e da polpa.....	59
Figura 26 –	Gráficos de cinética de adsorção com os modelos: (a) Pseudo-primeira ordem; (b) Pseudo-segunda ordem; (c) Difusão intrapartícula; (d) Equação de Elovich.....	61
Figura 27 –	Percentual de remoção: (a) Para casca; (b) Para polpa.....	62
Figura 28 –	Gráficos de cinética de adsorção com os modelos: (a) Isoterma de Langmuir; (b) Isoterma de Freundlich; (c) Isoterma de Redlich-Peterson.....	64
Figura 29 –	Imagens de MEV dos Carvões A e B, na ampliação de 30x barra = 2 mm.....	65
Figura 30 –	Imagens de MEV dos Carvões A e B, na ampliação 250x barra = 300 $\mu\text{m}$ .....	66
Figura 31 –	Imagens de MEV dos Carvões A e B, na ampliação de 1000x barra = 100 $\mu\text{m}$ .....	66
Figura 32–	Gráfico de FT-IR das amostras de casca (curva inferior) e Carvão de casca (superior). Eixo y não está em escala.....	67
Figura 33–	Gráfico de FT-IR das amostras de polpa (curva inferior) e Carvão de polpa (superior). Eixo y não está em escala.....	68

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Condições de produção das amostras de carvão ativado.....	29
Quadro 1 –	Modelos de cinética de adsorção.....	30
Quadro 2 –	Modelos de isotermas de equilíbrio.....	31
Tabela 2 –	Massa (P) e Volume de ácido titulado (V) utilizados na aferição das proteínas totais pelo método de Kjeldahl.....	32
Tabela 3 –	Resultado da absorvância em uma dada concentração, no comprimento de onda de 680 Hz.....	33
Tabela 4 –	Variáveis de entrada e seus respectivos níveis.....	34
Tabela 5 –	Matriz de experimentos Box-Behnken para carvão de casca.....	35
Tabela 6 –	Efeitos dos fatores e coeficientes do modelo matemático proposto para $Q_e$ ....	36
Tabela 7 –	ANOVA para $Q_e$ dos carvões de casca.....	37
Tabela 8 –	Resíduos da variável $Q_e$ para casca.....	38
Tabela 9 –	Efeitos dos fatores e coeficientes do modelo matemático proposto para $R_{em}$	40
Tabela 10 –	ANOVA para $R_{em}$ dos carvões de casca.....	41
Tabela 11 –	Resíduos da variável $R_{em}$ para casca.....	42
Tabela 12 –	Valores atribuídos a função desejabilidade global.....	44
Tabela 13 –	Melhores condições de trabalho para a produção de carvões ativados.....	45
Tabela 14 –	Escala de valores de desejabilidade individual ou global.....	45
Tabela 15 –	Matriz de experimentos Box-Behnken para carvão de polpa.....	46
Tabela 16 –	Efeitos dos fatores e coeficientes do modelo matemático proposto para $Q_e$ ....	47
Tabela 17 –	ANOVA para $Q_e$ dos carvões de polpa.....	48
Tabela 18 –	Resíduos da variável $Q_e$ para polpa.....	49
Tabela 19 –	Efeitos dos fatores e coeficientes do modelo matemático proposto para $R_{em}$ ..	51

Tabela 20 – ANOVA para Rem dos carvões de casca.....	53
Tabela 21 – Resíduos da variável Rem para polpa.....	54
Tabela 22 – Valores atribuídos a função desejabilidade global.....	56
Tabela 23 – Melhores condições de trabalho para a produção de carvões de polpa.....	57
Tabela 24 – Resultados dos ensaios de determinação do pH.....	57
Tabela 25 – Quantidade adsorvida e seus tempos de obtenção.....	59
Tabela 26 – Dados dos parâmetros dos modelos cinéticos.....	61
Tabela 27 – Concentração no equilíbrio e a quantidade máxima adsorvida.....	62
Tabela 28 – Parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção.....	63

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Análise de variância
CASP	Cooperativa agropecuária do salgado paraense
FT-IR	Infravermelho com transformada de Fourier
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MEV-EDS	Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva
MSR	Metodologia de superfície de resposta
PBIE	Plano de blocos incompletos equilibrados
PCZ	Ponto de carga zero
pH	Potencial hidrogeniônico

## LISTA DE SÍMBOLOS

$1/n$	Constante relacionada à heterogeneidade da superfície
$P_k$	Massa em kjeldahl
V	Volume
Hz	Hertz
$C_o$	Concentração inicial
$C_e$	Concentração no equilíbrio
Rem	Percentual de remoção
V	Volume
Hz	Hertz
s	Desvio-padrão
t	Teste t de Student
$R^2$	Coefficiente de determinação
L	Linear
SS	Soma dos erros ao quadrado
Df	Graus de liberdade
MS	Erro médio ao quadrado
F	Teste F
p	Probabilidade de significância estatística
D	Desejabilidade

$K_d$	Coeficiente relacionada a difusão intrapartícula
$C$	Constante relacionada à resistência à difusão
$\chi^2$	Qui-Quadrado
$K_L$	Constante de interação adsorvente - adsorvato
$K_F$	Capacidade de adsorção de Freundlich
$K_1$	Constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem
$K_2$	Constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem
$B$	Constante de Temkin em relação ao calor de sorção
$a_T$	Constante da isoterma de Temkin
$q_m$	Capacidade máxima de adsorção teórico para a formação de uma mono-camada
$K_{RP}$	Constante de Redlich-Peterson
$\alpha_{RP}$	Alpha de Redlich-Peterson
$\beta$	Beta de Redlich-Peterson
$m$	Metro
$q$	Quantidade máxima adsorvida
$q_e$	Quantidade máxima adsorvida no equilíbrio
$q_t$	Quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo
$q_{max}$	Capacidade de adsorção
$Rem$	Porcentagem de remoção

°C    Grau Celsius

g      Grama

L      Litro

h      Horas

min    Minutos

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	19
2	OBJETIVOS.....	20
2.1	OBJETIVO GERAL.....	20
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	21
3.1	MORFO-ANATOMIA DAS RAÍZES E COMPOSIÇÃO DE <i>MANIHOT SCULENTA CRANTZ</i> .....	21
3.2	ADSORÇÃO.....	22
3.2.1	Cinética de adsorção.....	23
3.2.1.1	Modelo de pseudo-primeira ordem.....	23
3.2.1.2	Modelo de pseudo-segunda ordem.....	24
3.2.1.3	Modelo de Weber e Morris.....	24
3.2.1.4	Modelo de Elovich.....	25
3.2.2	Equilíbrio de adsorção.....	25
3.3	CARVÃO ATIVADO.....	28
3.4	CORANTES SINTÉTICOS.....	28
3.4.1	Azul de metileno.....	29
3.4.2	Desvio-padrão.....	30
3.4.3	Distribuição Normal.....	30
3.4.4	P-valor na testagem de hipóteses.....	30
3.5	METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA.....	31
3.5.1	Modelos e planejamentos de segunda ordem.....	31
3.5.2	Planejamento experimental Box-Behnken.....	32
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
4.1	MATERIAIS.....	33
4.2	MÉTODO.....	33
4.3	PRÉ-TRATAMENTO DA MATÉRIA-PRIMA.....	33
4.4	CARACTERIZAÇÃO DA POLPA.....	35
4.5	DETERMINAÇÃO DE PROTEÍNAS TOTAIS.....	35
4.6	DETERMINAÇÃO DA UMIDADE.....	35
4.7	DETERMINAÇÃO DE ÓLEOS TOTAIS.....	36
4.8	DETERMINAÇÃO DE CARBOIDRATOS.....	36
4.9	SÍNTESE DO CARVÃO ATIVADO.....	37
4.10	MODELO EXPERIMENTAL BOX-BEHNKEN.....	37
4.11	CURVA ANALÍTICA DE CALIBRAÇÃO.....	37

4.12	DETERMINAÇÃO DAS VARIÁVEIS DE RESPOSTA $Q_e$ e $Rem$	38
4.13	DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL DE CARGA ZERO (PCZ)	39
4.14	CINÉTICA E EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	39
4.15	CARACTERIZAÇÃO POR MEV	40
4.16	CARACTERIZAÇÃO POR FT-IR	41
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	41
5.1	PROTEÍNAS TOTAIS	41
5.2	UMIDADE	42
5.3	ÓLEOS TOTAIS	42
5.4	CARBOIDRATOS	42
5.5	CURVA PADRÃO DE CALIBRAÇÃO	42
5.6	ANÁLISE EXPERIMENTAL DA ADSORÇÃO DE CORANTE AZUL DE METILENO A PARTIR DO CARVÃO DA CASCA	43
5.6.1	Influência das variáveis operacionais de entrada na resposta $Q_e$ para os carvões de casca 45	
5.6.2	Influência das variáveis operacionais de entrada na resposta $Rem$ para os carvões de casca .....	51
5.6.3	Otimização utilizando a função desejabilidade para os adsorventes da casca .....	57
5.7	ANÁLISE EXPERIMENTAL DA ADSORÇÃO DE CORANTE AZUL DE METILENO A PARTIR DO CARVÃO DE POLPA	59
5.7.1	Influência das variáveis operacionais de entrada na resposta $Q_e$ para os carvões de polpa 60	
5.7.2	Influência das variáveis operacionais de entrada na resposta $Rem$ para polpa .....	66
5.7.3	Otimização utilizando a função desejabilidade para os adsorventes da polpa .....	73
5.8	POTENCIAL DE CARGA ZERO	74
5.9	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	76
5.10	EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	81
5.11	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	84
5.12	INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER.....	85
6	CONCLUSÃO .....	88
	REFERÊNCIAS .....	89

## 1 INTRODUÇÃO

O mundo consome o dobro de água do que há duas décadas. Seu intenso uso na agricultura, indústria, domicílios e transporte e ainda com problemas como as mudanças climáticas estão tornando a água um recurso escasso rapidamente. A contaminação química da água se dá, na sua maioria, por metais pesados, corantes, solventes orgânicos diluídos, pesticidas e herbicidas, especialmente em efluentes industriais e lençóis freáticos (AHMED et al., 2021; NORRAHIM et al., 2021).

As indústrias têxteis, de papel e do couro, são responsáveis por descarregar um alto volume de águas residuais contaminadas com pigmentos em corpos de água. As indústrias dependentes de corantes se expandem globalmente, atingindo quase  $8 \times 10^5$  toneladas de corantes sintéticos por ano. A presença de tais componentes em águas residuais industriais pode criar sérios problemas ambientais por conta da toxicidade para a vida aquática e mutagenicidade em humanos (SLAMA et al., 2021; ARDILA-LEAL et al., 2021; SINGH; ARORA, 2011).

Além dessa problemática, há também outro impacto para o meio ambiente durante o beneficiamento e industrialização da mandiocaba (*Manihot esculenta* Crantz). De ocorrência natural na região amazônica, a mandiocaba difere das demais variedades de mandioca por apresentar alta umidade e baixo rendimento em fécula. Tais características são devidas às mutações em enzimas relacionadas ao metabolismo de carboidratos. Do ponto de vista industrial, a mandiocaba apresenta um rendimento em glicose superior a outras fontes e amido, pois apresenta uma concentração elevada de monossacarídeos em sua composição, tornando desnecessária a etapa de hidrólise do amido para a obtenção de xarope (SOUZA, 2010), porém, no processamento para extração da manicuera são descartados vários resíduos, principalmente: resíduos sólidos, como casca marrom, entrecasca, descarte, crueira, fibra, bagaço e varredura; e os resíduos líquidos: água de lavagem, água de prensa e água de extração de fécula (MARTINEZ, 2017). Nesse contexto, foi desenvolvido um projeto (Processo 403.161/2018-5) junto às cooperativas (COOPSAF e APROCAMP) e o CNPQ/SESCOOP para o desenvolvimento científico e tecnológico na área do cooperativismo (BRASIL, et al. 2021a). Foi desenvolvido neste projeto o aproveitamento dos resíduos sólidos e líquidos da mandiocaba, processos de melhoria no campo, na produção e novos cultivares (BRASIL, et al. 2021b; BRASIL, et al. 2021c; BRASIL, et al. 2021 d).

Como parte do referido projeto, este estudo se propõe desenvolver as melhores condições de síntese de carvão ativado, produzido a partir dos resíduos sólidos da mandiocaba, na condição de um bioadsorvente para a remoção de azul de metileno, como uma alternativa de aplicação dos resíduos para tratar a poluição por corantes artificiais em efluentes.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Determinar as condições ótimas para a produção de carvão ativado de casca e de polpa de mandioca e utilizá-lo como bioadsorvente para remoção do corante azul de metileno em solução aquosa.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar os precursores (casca e polpa de mandioca);
- Obter carvão ativado de casca e polpa de mandioca com base em um planejamento experimental de Box-Behnken;
- Encontrar as melhores condições de obtenção do bioadsorvente de modo a maximizar a quantidade adsorvida e a porcentagem de remoção do corante;
- Ajustar modelos estatísticos para as respostas em função das variáveis temperatura, concentração e tempo, por meio da metodologia de superfícies de resposta;
- Ajustar modelos de cinética e equilíbrio de adsorção nos materiais produzidos nas condições determinadas experimentalmente;
- Caracterizar os materiais adsorventes (carvão de casca e de polpa) com microscópio eletrônico de varredura, infravermelho com transformada de Fourier e ponto de carga zero.

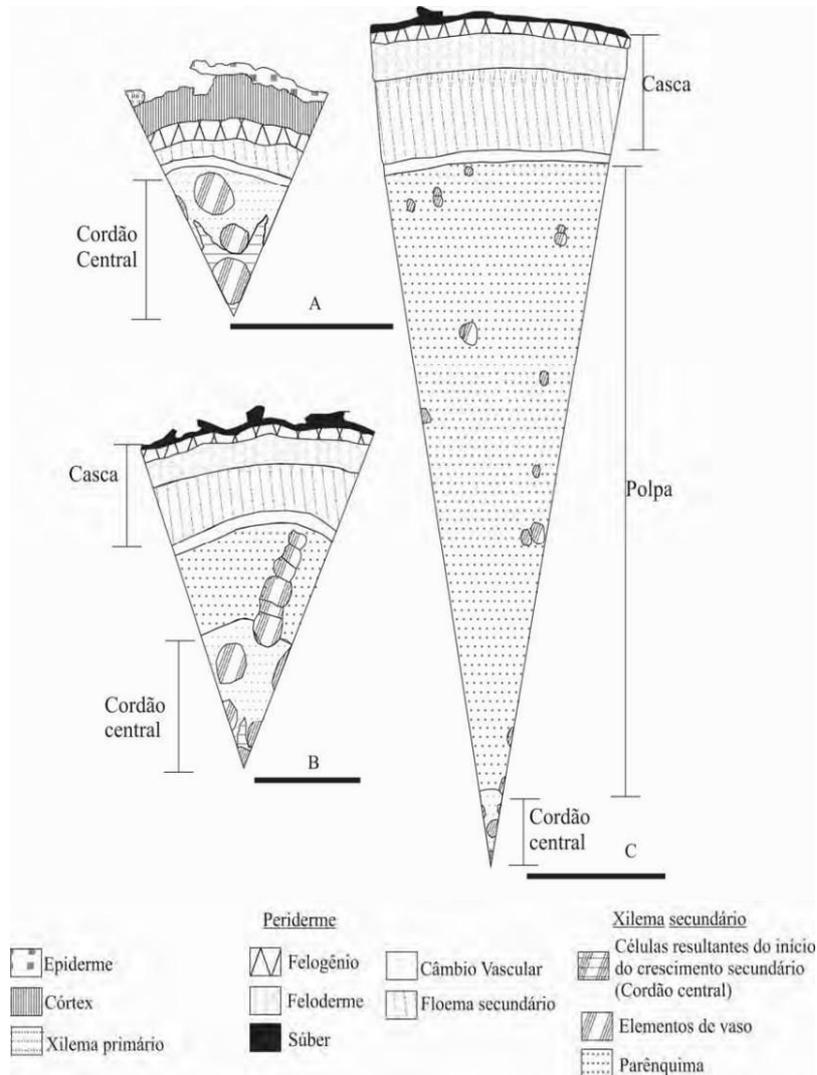
### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 MORFO-ANATOMIA DAS RAÍZES E COMPOSIÇÃO DE *MANIHOT SCULENTA* CRANTZ

A raiz é uma estrutura axial relativamente simples quando comparada ao caule. O desenvolvimento do meristema apical da raiz do embrião resulta na formação da raiz primária. Nas gimnospermas e dicotiledôneas, a raiz primária e suas ramificações constituem o sistema radicular pivotante. Através da morfologia externa, as partes constituintes que podem ser observadas nas raízes são a coifa, zona lisa ou de crescimento, zona pilífera e zona de ramificação. A estrutura primária da raiz pode ser observada através de um corte transversal, deixando nítida a separação entre três sistemas de tecidos: dérmico, fundamental e vascular. A epiderme é, em geral, unisseriada. Identifica-se fina cutícula junto a epiderme. O córtex corresponde a região compreendida entre a epiderme e o cilindro vascular. É constituído por várias camadas de células parenquimáticas que, normalmente, não apresentam cloroplastos, mas contém amido. O cilindro vascular compreende uma ou mais camadas de células não-vasculares - o periciclo - e tecidos vasculares. Localizado entre a endoderme e os tecidos vasculares (xilema e floema), o periciclo, em geral, é unisseriado e pode ser constituído de parênquima ou conter esclerênquima (GLÓRIA; GUERREIRO, 1992).

Figueiredo (2012), para o estudo anatômico quantitativo, determinou que a região mais externa da raiz é composta pela "película" (súber) e "entrecasca" (felogênio, feloderme e floema secundário). A região do câmbio vascular se constitui na região entre o floema e xilema secundário. O xilema secundário é a região interna, composta por células de parênquima e elementos de vaso, constituindo a "polpa". Tais estruturas podem ser observadas na Figura 1. Segundo Feniman (2004), as fibras se referem ao total de polissacarídeos da planta, junto a lignina. São formados por componentes majoritários, tais como a celulose, a hemicelulose, a pectina e a lignina, e podem ser classificadas em fibras solúveis e insolúveis.

Figura 1 – Diagramas representativos de secções transversais do terço médio de raízes de *M. esculenta* Crantz



Fonte: Figueiredo (2012).

### 3.2 ADSORÇÃO

A adsorção é um processo de remoção de uma espécie (líquido ou gás) a partir de um sólido designado adsorvente. Pode ser física ou química de acordo com a natureza das interações produzidas entre o material adsorvido e a superfície do adsorvente. É um dos processos mais eficientes de tratamento de águas e águas residuais, sendo empregadas nas indústrias a fim de reduzir dos seus efluentes os níveis de compostos tóxicos ao meio ambiente, e tem provado ser um método eficaz para a remoção de vários poluentes encontrados em soluções aquosas e é principalmente caracterizada por ser uma das tecnologias mais econômicas (MURANAKA, 2010; BEHLING, 2017; NASCIMENTO 2020). A fisissorção ocorre quando as forças de ligação entre

as moléculas são fracas como as forças de ligação de van der Waals e as forças devido às ligações eletrostáticas de polarização. Este tipo de adsorção é reversível, pouco específica, é um processo rápido e geralmente limitado pelos fenômenos de difusão. Pode haver várias camadas de moléculas adsorvidas (MURANAKA, 2010; NASCIMENTO 2020).

Os processos de separação por adsorção estão baseados em três mecanismos distintos: o mecanismo estérico, os mecanismos de equilíbrio e os mecanismos cinéticos. Para o mecanismo estérico, os poros do material adsorvente possuem dimensões características, as quais permitem que determinadas moléculas possam entrar, excluindo as demais. Para os mecanismos de equilíbrio, têm-se as habilidades dos diferentes sólidos para acomodar diferentes espécies de adsorvatos, que são adsorvidos, preferencialmente, a outros compostos. Os fenômenos de adsorção são resultados de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. Desta forma, são vários os fatores que influenciam o processo de adsorção como a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio. A intensidade da adsorção é proporcional à área superficial específica, visto que a adsorção é um fenômeno de superfície. Para partículas maiores, a resistência à difusão é menor e grande parte da superfície interna da partícula não é disponibilizada para adsorção (VIDAL et al., 2014).

### **3.2.1 Cinética de adsorção**

Cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente, de onde deverão migrar através dos macroporos até as regiões mais interiores dessa partícula (FAUST; LY, 2013).

Vários modelos cinéticos lineares são utilizados para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção, tais como reação química, controle da difusão e transferência de massa. Contudo, os modelos empregados com maior frequência são os de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem. O mecanismo do processo de adsorção definitivo pode não ser obtido por esses modelos, e, portanto, os modelos da difusão intrapartícula devem ser empregados, como o modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris (NASCIMENTO, 2020).

#### **3.2.1.1 Modelo de pseudo-primeira ordem**

Segundo Lagergren (1898), é natural examinar se o processo de adsorção pode ser representado por uma expressão da mesma forma que a taxa de difusão e dissolução e outros processos análogos.

Se a adsorção final com X, que está no tempo t (em minutos) quantidade adsorvida marcada com x, então sob a suposição acima, a "taxa de adsorção" para tempo t pela Equação 1:

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

Onde  $K_1$  é a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ),  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_t$  é a quantidade adsorvida no tempo ( $\text{mg g}^{-1}$ ) (LAGERGREN, 1898; NASCIMENTO, 2020).

### 3.2.1.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

Vários modelos podem ser utilizados para expressar o mecanismo de sorção do soluto em um adsorvente. Utilizando características de constantes de sorção derivadas da equação de pseudo-primeira ordem de Lagergren baseada na capacidade dos sólidos, das equações de primeira ordem de Bhattacharya e Venkobachar baseadas na concentração da solução e da equação de pseudo-segunda ordem baseada em adsorção em fase sólida (HO; MCKAY, 1999).

Assume-se que a capacidade de adsorção é proporcional ao número de sítios ativos ocupados no adsorvente, então a lei de taxa cinética pode ser reescrita como:

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

Onde  $k_2$  é a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ ),  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_t$  é a quantidade adsorvida no tempo ( $\text{mg g}^{-1}$ ) (HO; MCKAY, 1999; NASCIMENTO, 2020).

### 3.2.1.3 Modelo de Weber e Morris

De acordo com Weber e Morris, se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo. Assim, o coeficiente de difusão intrapartícula ( $K_d$ ) pode ser definido como

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

Onde  $q_t$  é a quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida ( $\text{mg g}^{-1}$ ) em um tempo  $t$  (min),  $K_d$  é o coeficiente de difusão intrapartícula ( $\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-0.5}$ ) e  $C$  é uma constante relacionada com a resistência à difusão ( $\text{mg g}^{-1}$ ) (NASCIMENTO, 2020).

#### 3.2.1.4 Modelo de Elovich

A equação de Elovich foi primeiramente formulada para descrever o processo de cinética de oxidação e posteriormente formulada para descrever a cinética de adsorção, por Elovich, Roginskii, Zeldovich e seus colaboradores (AHARONI; TOMPKINS, 1970). A equação é definida como:

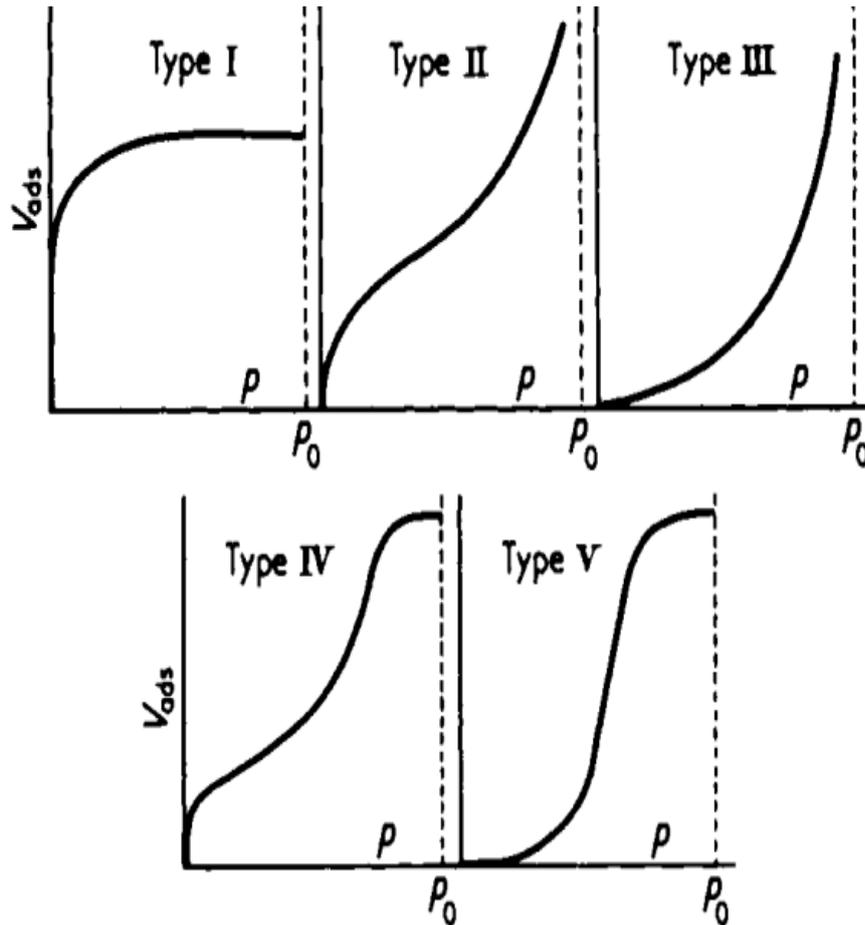
$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (4)$$

Onde  $\alpha$  é a taxa de dessorção inicial ( $\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$ ),  $\beta$  é a constante de dessorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_t$  quantidade adsorvida no tempo  $t$  e  $t$  é o tempo (NASCIMENTO, 2020).

### 3.2.2 Equilíbrio de adsorção

A adsorção de soluções aquosas envolve a concentração de soluto na superfície do adsorvente. Enquanto o processo de adsorção prossegue, o soluto adsorvido tende a ser dessorvido de volta a solução. Em certo momento, as taxas de adsorção e dessorção vão alcançar um estado de equilíbrio, chamado de equilíbrio de adsorção (FAUST; ALY, 2013).

Figura 2 – Os cinco tipos de isotermas para adsorção física de Brunauer et al.



Fonte: FAUST; ALY (2013)

O estudo do equilíbrio de adsorção é geralmente um requisito essencial para obtenção de informações relevantes sobre o projeto e análise de um processo de separação por adsorção. As moléculas ou íons do adsorvato tendem a migrar do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que um equilíbrio se estabeleça e a concentração de soluto na fase líquida ( $C_e$ ) permaneça constante e, nesta etapa, diz-se que o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente ( $q_e$ ) é determinada. Para este processo, utiliza-se uma massa de adsorvente e várias concentrações iniciais de adsorvato e posteriormente aplicando modelos de equações de isotermas, pode-se então calcular a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente através da relação  $q_e$  vs  $C_e$  (NASCIMENTO, 2020).

### 3.2.2.1 Isoterma de Langmuir

Segundo Langmuir (1918), sobre a interação de gases com superfícies de sólidos, se as forças de superfície são relativamente intensas, a evaporação ocorrerá em uma taxa desprezível, de tal forma que a superfície do sólido será completamente coberta por uma camada de moléculas. Em casos de verdadeira adsorção, esta camada será de somente uma molécula de profundidade, de tal

forma que assim que a superfície for coberta por uma monocamada as forças na superfície estão quimicamente saturadas. Ela também assume que não há interação entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos. A equação de Langmuir é válida para adsorção em monocamada em uma superfície com um número finito de sítios idênticos é a seguinte:

$$q_e = \frac{Q_L K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

onde  $C_e$  é a concentração da solução no equilíbrio,  $q_e$  é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente e  $K_L$  é uma constante relacionada com a energia livre de adsorção (BELHACHEMI; ADDOUN, 2011).

### 3.2.2.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é talvez a descrição matemática mais utilizada para a adsorção em sistemas aquosos. O modelo considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas e descrita como:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

Onde  $q_e$  = quantidade de adsorbato no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  = concentração no equilíbrio de adsorção ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $K_F$  = constante de capacidade de adsorção de Freundlich ( $\text{mg}^{-1} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$ ),  $n$  = constante empírica de Freundlich (adimensional).  $K_F$  e  $1/n$  são constantes características do sistema que, segundo Nascimento (2020), se trata da constante de capacidade de adsorção de Freundlich e da constante relacionada à heterogeneidade da superfície (FAUST; ALY, 2013; FREUNDLICH, 1906; NASCIMENTO, 2020).

### 3.2.2.3 Isoterma de Redlich-Peterson

Redlich e Peterson (1959), compreenderam que a combinação das isotermas de Langmuir e Freundlich combinadas produzem uma boa representação de dados de adsorção em uma faixa maior de concentrações e pressão, com a equação de Freundlich com limite para baixas concentrações e a Equação de Langmuir para Concentrações altas. O modelo apresenta uma função exponencial no denominador e dependência linear no numerador, podendo ser aplicado a sistemas homogêneos e heterogêneos (Equação 7):

$$q_e = \frac{K_{RP}C_e}{1 + \alpha_{RP}C_e^\beta} \quad (7)$$

Onde  $K_{RP}$ ,  $\alpha_{RP}$  e  $\beta$  são parâmetros de Redlich-Peterson (NASCIMENTO, 2020).

$K_{RP}/\alpha_{RP}$  indica a capacidade de adsorção. O valor de  $\beta$  é uma constante exponencial que reflete a heterogeneidade do adsorvente, variando entre 0 e 1 (BELHACHEMI&ADDOUN, 2011).

### 3.3 CARVÃO ATIVADO

O biocarvão é um material carbonáceo poroso contendo grande quantidade de carbono fixado. A sua aplicação em solos melhora a qualidade do solo e produtividade por que pode reter mais nutrientes. Além disso, a presença de cadeias aromáticas condensadas nestes melhora a capacidade de captura e armazenamento, sendo que, essas cadeias aromáticas retardam a taxa de degradação de compostos orgânicos, conseqüentemente atrasam o retorno de dióxido de carbono gasoso para a atmosfera e aumentando a concentração de carbono no solo (MEILI et al., 2019).

O carvão ativado é normalmente produzido pela decomposição de material carbonáceo seguido de ativação com vapor ou dióxido de carbono à temperatura elevada (700 – 1100 °C). O processo de ativação envolve essencialmente a remoção de produtos de carbonização vestigiais formados durante a pirólise, bem como a abertura de poros (RUTHVEN, 1984).

### 3.4 CORANTES SINTÉTICOS

A invenção do primeiro corante sintético por Perkin em 1856 criou a renascença e é geralmente associada aos tempos pioneiros da indústria química inglesa. como consequência de todos os desenvolvimentos, hoje há mais de 100,000 corantes disponíveis comercialmente e 1 milhão de toneladas de corantes, destes, 50% são corantes têxteis (SINGH & ARORA, 2011).

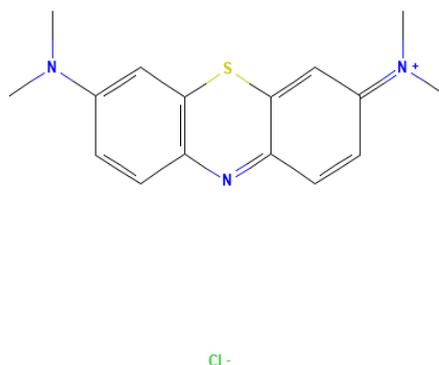
Pigmentos são aplicados aos substratos para dar a eles cor permanente, estes podem resistir ao desbotamento quando exposto à água, luz, agentes oxidantes, suor, e ataque microbial (KHAN, et al., 2022).

Corantes orgânicos livres de metal oferecem a vantagem de coeficientes de absorvidade molar, menor custo e uma grande diversidade de estruturas moleculares. Os novos fotossensibilizadores desenvolvidos têm incorporado diferentes grupos orgânicos como as coumarinas, cianinas, hemicianinas, indolinas, trifenilaminas, bi(dimetilflurenil) aminofenil, fenotiazinas, carbazols, polienos, fluorenos, e muitos outros (ZIARANI et al., 2018).

### 3.4.1 Azul de metileno

O azul de metileno ( $C_{16}H_{18}ClN_3S$ ) é um pigmento aromático heterocíclico básico, tendo peso molecular de  $319,85 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . O azul de metileno é um conhecido pigmento catiônico e triazina primária, do grupo das fenotiazinas. Como sólido, tem a aparência de cristais ou pó verde escuro, com um brilho bronzeado.

Figura 3 - Descrição da estrutura química do Azul de metileno

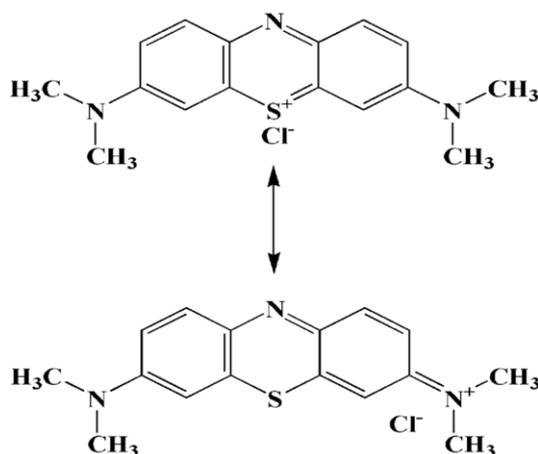


Fonte: adaptado de NCBI (2023)

Quando dissolvido, o sal se dissocia em  $Cl^-$  e 3,7-bi(dimetilamino) fenotiazina-5-íon (NCBI, 2023). Portanto, o azul de metileno é catiônico quando em solução alcoólica ou aquosa.

As soluções de água ou álcool tem coloração azul escuro (NCBI, 2023; KHAN, 2022). O azul de metileno tem sua característica cor azul escura no estado oxidado, e incolor no estado reduzido leuco-metileno. A cor do Azul de metileno depende de seus grupos cromofóricos e auxocromos. O grupo cromofórico é o sistema N-S conjugado no heterocíclico aromático central, enquanto o grupo auxocromo é o grupo contendo nitrogênio, com um único par de elétrons no anel de benzeno (KHAN, 2022).

Figura 4 – Formas oxidada e reduzida do azul de metileno



Fonte: KHAN (2022)

A indústria têxtil geralmente descarrega um grande volume de azul de metileno em fontes naturais de água, o que se torna um perigo a saúde humana e microbial. o azul de metileno é perigoso a saúde humana acima de certos níveis de concentrações por conta de sua toxicidade substancial. Ele é tóxico, carcinogênico, não-biodegradável e pode causar um sério risco à saúde humana e efeitos destrutivos no meio ambiente (KHAN, 2022).

### 3.5 ESTATÍSTICA

#### 3.4.2 Desvio-padrão

Usada como medida de dispersão, o desvio-padrão da amostra ocorre quando  $S = \sqrt{S^2}$ . Experimentadores preferem usar o desvio-padrão para medir dispersões por que suas unidades são as mesmas que as da variável de interesse  $y$ .

#### 3.4.3 Distribuição Normal

Uma das mais importantes distribuições de amostras é a distribuição normal. Se  $y$  é a variável normalmente aleatória, a probabilidade de distribuição de  $y$  é:

$$F(y) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(1/2)[(y-\mu)/\sigma]^2} \quad -\infty < y < \infty \quad (8)$$

Onde  $-\infty < y < \infty$  é a média da distribuição e  $\sigma^2 > 0$  é a variância.

A checagem da hipótese de normalidade pode ser feita ao se construir um histograma dos resíduos. Se as hipóteses sobre os erros ser normal e independentemente distribuído  $(0, \sigma^2)$  for comprovada correta, este gráfico deve parecer com uma distribuição normal centrada em 0. Na análise de variância, é usualmente mais efetivo construir um gráfico de probabilidade normal dos resíduos. Se a distribuição dos resíduos é normal, o diagrama vai lembrar uma linha reta. Em geral, moderadas diferenças da normalidade são de pequena preocupação na análise de variância. Por conta do teste F ser somente levemente afetado, pode-se dizer que a análise de variância é robusta na hipótese de normalidade (MONTGOMERY, 2017).

#### 3.4.4 P-valor na testagem de hipóteses

Uma forma de relatar os resultados de um teste de hipóteses é atestando que a hipótese nula foi ou não rejeitada a um nível de significância  $(\alpha)$  especificado. Isto é geralmente chamado de testagem com nível de significância fixo (MONTGOMERY, 2017).

### 3.5 METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

Em várias situações, o modelo teórico que relaciona algumas variáveis controláveis (fatores) a uma resposta, ou não está disponível ou é muito complexo. Nesse caso, a informação sobre a relação entre fatores e respostas deve ser obtida de modo empírico. A metodologia de superfície de resposta (MSR) abrange uma série de técnicas estatísticas e matemáticas para modelagem empírica, construção e exploração do modelo. Por meio do planejamento apropriado e análise dos experimentos, a MSR busca ligar uma resposta ao nível de um número de entradas ou fatores que a influenciam (TAULER; WALCZAK, 2009; EYJOLFSSON, 2014).

O relacionamento  $\eta = \Phi(X_1, X_2, \dots, X_k)$  entre  $\eta$  e os níveis de  $k$  fatores serão representados por uma hipersuperfície. Com  $k$  fatores, a superfície de resposta é um subconjunto de um espaço Euclidiano de dimensão  $k + 1$ . Uma técnica utilizada para ajudar a visualizar a forma de uma superfície de resposta tridimensional é delinear os contornos da superfície de resposta. em um delineamento de contornos, linhas ou curvas de um valor de resposta constante são desenhados no gráfico ou plano com coordenadas eixos representando os níveis,  $X_1$  e  $X_2$ , dos fatores. As linhas (ou curvas) são conhecidas como contornos da superfície. Cada contorno representa um valor específico para a altura da superfície sobre o plano definido pela combinação dos níveis dos fatores (KHURI; CORNELL, 2018).

#### 3.5.1 Modelos e planejamentos de segunda ordem

Se o conhecimento sobre a forma da verdadeira superfície de resposta é insuficiente, um experimentador geralmente tenta aproximar a forma ao ajustar a um modelo de primeira ordem aos valores de resposta. Quando, porém, o modelo de primeira ordem sofre de falta de ajuste que surge da existência de curvatura na superfície, o modelo de primeira ordem é melhorado ao adicionar ao termos de ordens superiores a ele. O próximo modelo de ordem superior é o modelo de segunda ordem:

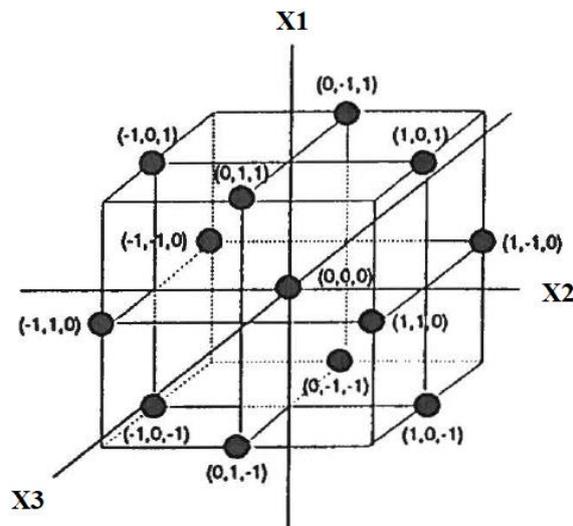
$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (9)$$

onde  $X_1, X_2, \dots, X_k$  são as variáveis de entrada que influenciam a resposta  $Y$ ;  $\beta_0, \beta_i$  ( $i=1,2,\dots,k$ ),  $\beta_{ii}$  ( $i=1,2,\dots,k$ ),  $\beta_{ij}$  ( $i=1,2,\dots,k; j=1,2,\dots,k$ ) são parâmetros desconhecidos, e  $\varepsilon$  é um erro aleatório (KHURI; CORNELL, 2018).

### 3.5.2 Planejamento experimental Box-Behnken

Uma classe de plano fatorial incompleto de três níveis foi desenvolvida por Box e Behnken (1960) para a estimativa de parâmetros em um modelo de segunda ordem. Por definição, um plano fatorial incompleto de três níveis é um subtipo das combinações fatoriais dos planos fatoriais de  $3^k$ . O planejamento Box-Behnken é formado pela combinação de um plano fatorial de dois níveis com os planos em blocos incompletos equilibrados (PBIE) de maneira particular (KHURI; CORNELL, 2018; BOX; BEHNKEN, 1960). Um planejamento adequado para estimar separadamente os  $(k+d)!/k!d!$  constantes de um polinômio é chamado de planejamento de ordem  $d$ . O maior grau do polinômio que será ajustado às observações de um fatorial de ordem  $p$  é  $p-1$ . conseqüentemente, quando considerado como um planejamento para o ajuste de um polinômio geral o fatorial  $p^k$  é um planejamento de ordem  $p-1$  (BOX; BEHNKEN, 1960). Os pontos do plano são posicionados no centro das subáreas da dimensão  $k-1$ . No caso de três fatores, por exemplo, os pontos são localizados no centro das arestas do domínio do experimento, como na Figura 5 (HAMI; POUUNET, 2020).

Figura 5 – Planejamento Box-Behnken com três variáveis.



Fonte: Adaptado de Khuri e Cornell (2018).

Planos Box-Behnken são geralmente usados para gerar superfícies de resposta de ordem superior utilizando menos corridas que uma técnica fatorial. Estas técnicas de composto central suprimem essencialmente corridas selecionadas em uma tentativa de manter a definição de uma superfície de ordem superior (RAO; KUMAR, 2012).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta sessão serão abordados os materiais que foram utilizados e os métodos que foram empregados para a obtenção dos resultados.

### 4.1 MATERIAIS

Os materiais e equipamentos utilizados para o desenvolvimento experimental foram:

- Amostras de mandioca foram fornecidas pela cooperativa CASP, localizada em Vigia (PA) (0°57'41.5"S 48°05'23.7"W). A exsiccata de uma amostra foi coletada e enviada para análise pela Embrapa, onde foi registrada sob o código 121/2019 e o acesso do patrimônio genético está cadastrado sob o código A5A2793. Os laudos estão contidos no anexo 1.

- Reagentes: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Neon), HCl (Êxodo científica), NaOH (Neon), Corante azul de metileno (Neon).

- Equipamentos: Prensa hidráulica Bovenau, Moinho de facas Midea, Estufa com circulação forçada de ar Deleo, Espectrofotômetro Perkin Elmer modelo 1760 X FT-IR, Espectrofotômetro Shimadzu UV-1800, Microscópio MEV TM3000 Hitachi, Mufla Quimis, Phmetro digital Lucadema Luca-210.

### 4.2 MÉTODO

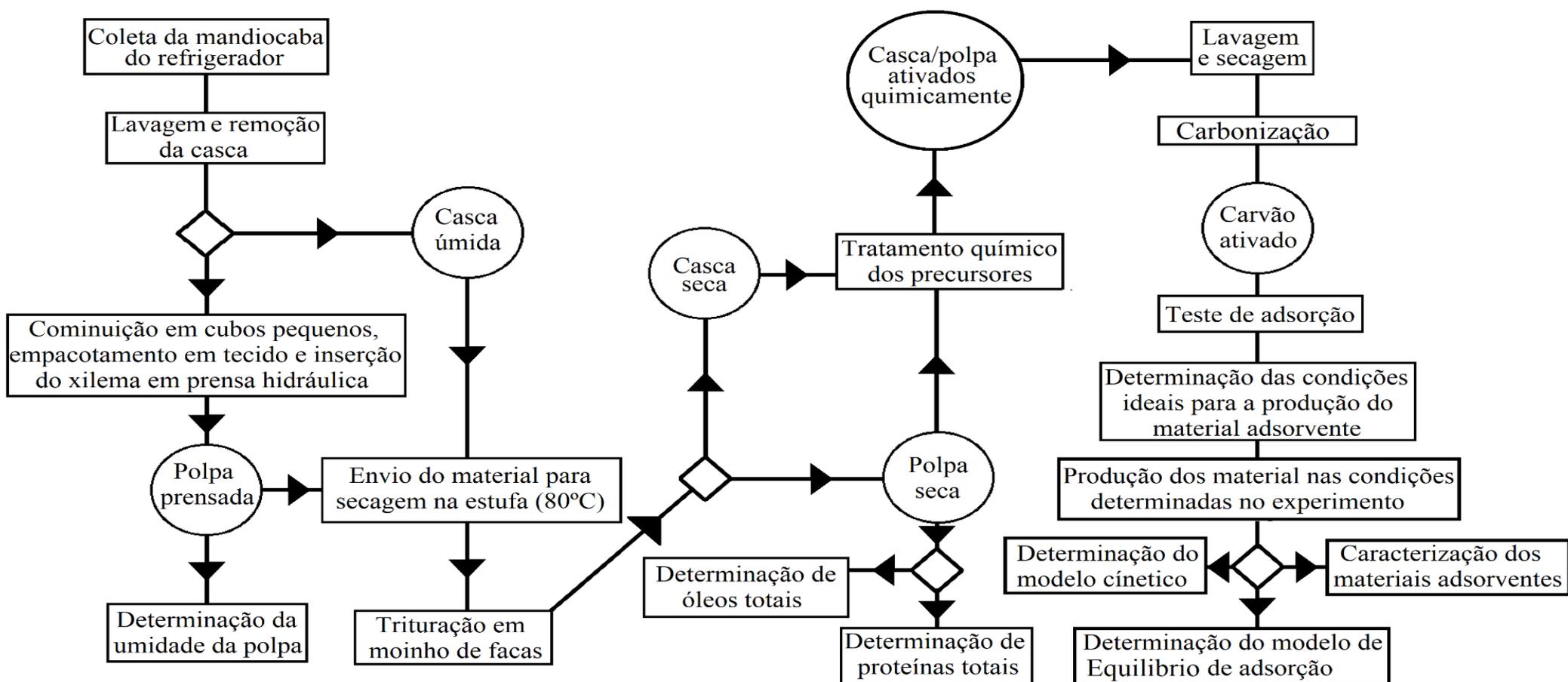
A metodologia para o do trabalho seguiu conforme o fluxograma da Figura 6.

### 4.3 PRÉ-TRATAMENTO DA MATÉRIA-PRIMA

As raízes foram deslocadas em fardos de tecido e armazenadas em refrigeradores e posteriormente lavadas, em seguida descascadas. A polpa restante foi reduzida em pequenos cubos, envelopada em tecido filtrante para seguir à prensagem. A prensagem foi realizada em uma prensa hidráulica onde foi aplicada uma carga de 10 toneladas sobre a amostra. O disco prensado da polpa foi removido do tecido e enviado junto com a casca previamente reservada a um secador convertido em bandeja a 80 °C com circulação forçada de ar, por 24 h. A umidade das amostras foi determinada simultaneamente ao processo de secagem. Decorridas as 24 h os materiais, casca e polpa foram retirados do secador e triturados separadamente em moinho de facas.

Figura 6 – Fluxograma do experimento

Fonte: Autor



#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DA POLPA

Uma parte da farinha da polpa seca e moída foi levada para a determinação de proteínas totais e óleos totais. O restante das amostras do processo de trituração foi utilizado para produção de carvão.

#### 4.5 DETERMINAÇÃO DE PROTEÍNAS TOTAIS

O método de Kjeldahl, de acordo com Lutz e Lutz (1985), foi realizado pesando em três papéis de filtro 1 g de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,1 g de CuSO<sub>4</sub>s, 0,01g de SeO<sub>2</sub> e cerca de 1 g de amostra foram transferidas para os tubos de digestão, e em seguida foi adicionado 20 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A digestão foi realizada acoplando os tubos ao sistema de exaustão de gases do bloco digestor pré-aquecido a 300 °C, em seguida elevou-se a temperatura a 400 °C. Após observar que o líquido estava límpido a solução ficou por mais 30 min. Foi realizada destilação ao encaixar o tubo de digestão ao aparelho de destilação, onde foi adicionado excesso de NaOH 40%, o aparelho foi ligado e a ponta do condensador foi mergulhada em 50 mL de uma solução H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> com indicador misto contido em um Erlenmeyer. A destilação cessou quando toda a amônia foi recolhida. Em seguida, o destilado foi titulado com solução de HCl 0,1N. O volume de solução usado na titulação é aplicado na Equação 10.

$$Proteína (\%) = \frac{KVFator}{P_k} \quad (10)$$

Em que:

$$K = F_c(0,0014)(100)$$

$F_c$  = fator de correção da solução de ácido sulfúrico 0,1 N

$P_k$  = massa da amostra em gramas

$V$  = volume da solução de ácido sulfúrico gasto na titulação

$Fator$  = fator de conversão do nitrogênio em proteína

#### 4.6 DETERMINAÇÃO DA UMIDADE

A umidade total foi mensurada aferindo 100 g da amostra antes da extração do suco da amostra em cápsula de metal, previamente tarada, em seguida foi aquecida durante 3 horas em um secador convertido em bandeja. Após este período foi resfriada em dessecador até a temperatura ambiente, em seguida a massa foi aferida. Foi repetida a operação de aquecimento e

resfriamento até peso constante (LUTZ; LUTZ, 1985). Os dados recolhidos foram aplicados na Equação 11:

$$Umidade(\%) = \frac{100N}{P} \quad (11)$$

Onde

$N$  = Perda de umidade, g

$P$  = massa inicial da amostra, g

#### 4.7 DETERMINAÇÃO DE ÓLEOS TOTAIS

A determinação de óleos totais foi efetuada seguindo o método de Lutz e Lutz (1985), em que foi aferida a massa de 5 g de amostra em papel de filtro e amarrado com fio de lã previamente desengordurado e transferido o papel de filtro amarrado para o aparelho extrator tipo Soxhlet, acoplado o extrator ao balão de fundo chato previamente tarado a 105 °C. Éter foi adicionado em quantidade suficiente para um Soxhlet e meio. Em seguida foi adaptado a um condensador de bolas. Uma chapa elétrica manteve o aquecimento do equipamento durante a extração por 8 horas. O papel de filtro amarrado foi retirado, destilado o éter e transferido o balão com o resíduo extraído para um secador a 105°C, por uma hora. Após resfriado em dessecador até a temperatura ambiente, foi aferida a massa do resíduo. O cálculo da quantidade de óleos é feito a partir da Equação 12.

$$Óleos_{totais}(\%) = \frac{100N}{P} \quad (12)$$

Em que

$N$  = quantidade de lipídios, g

$P$  = massa da amostra, g

#### 4.8 DETERMINAÇÃO DE CARBOIDRATOS

Os carboidratos presentes nas amostras foram determinados segundo a Equação 13.

$$\text{Carboidratos (\%)} = 100 \% - [\text{Proteína (\%)} + \text{Umidade (\%)} + \text{Óleos totais (\%)}] \quad (13)$$

#### 4.9 SÍNTESE DO CARVÃO ATIVADO

Os precursores, “polpa” e a “casca” de mandioca, previamente secos, foram triturados em moinho de facas. Primeiramente, 100 g de material foi ativado quimicamente se baseando no método de KIM et al. (2001) modificado, umectando o precursor em soluções de  $H_2SO_4$  Neon 97,59 % numa proporção de 5:1, a mistura umedecida foi mantida por 24 h. Os experimentos foram realizados em diferentes concentrações (5-25%). O valor dos parâmetros foi determinado a partir de dados encontrados no trabalho de Sudaryanto et al. (2006b). Ao final, o material foi lavado com 2 litros de água destilada. Após a lavagem, o material foi seco em um secador a 80 °C, em seguida transferido para cadinhos de cerâmica para ser realizada a pirólise em uma mufla *Quimis* na temperatura final (400-600 °C) em três tempos diferentes (1-3 horas).

A etapa seguinte foi a da carbonização da casca e da polpa para produzir os respectivos carvões nos tempos e temperaturas determinados para cada uma, conforme o planejamento experimental (Tabela 1).

#### 4.10 MODELO EXPERIMENTAL BOX-BEHNKEN

Para a determinação das melhores condições de produção dos carvões ativados foi utilizado um planejamento experimental do tipo Box-Behnken de 3 fatores, 3 níveis e 15 corridas experimentais, para os bioadsorventes de casca e polpa de mandioca, totalizando 30 experimentos. As variáveis de entrada estipuladas foram: Temperatura de ativação (400-600°C), Concentração da solução de  $H_2SO_4$  (5 - 25%) e Tempo de carbonização (1 - 3h). Os valores selecionados para cada variável foram codificados como -1, 0 e +1, como mostrado na Tabela 1.

#### 4.11 CURVA ANALÍTICA DE CALIBRAÇÃO

Para obtenção da curva analítica padrão de calibração, preparou-se um litro de solução mãe de 120 mg/L de azul de metileno e armazenado para posteriormente ser utilizado na execução do experimento. A curva analítica foi produzida com seis pontos (5, 10, 15, 20, 25 e 30 mg/L), a partir da diluição da solução mãe e a equação da reta resultante do gráfico Absorbância *versus* Concentração inicial foi utilizada para a determinação das variáveis de resposta. A determinação da absorbância foi feita utilizando espectrofotômetro Shimadzu, UV-1800. O tratamento e a análise estatística foram efetuados através do software Statistica versão 14.0 (TIBCO).

Tabela 1 – Condições de produção das amostras de carvão ativado.

Temperatura (°C)	Concentração (%)	Tempo (h)	Variáveis codificadas			Massa inicial (g)
			X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	
400	5	1,75	-1	-1	0	100
600	5	1,75	1	-1	0	100
400	25	1,75	-1	1	0	100
600	25	1,75	1	1	0	100
400	15	1	-1	0	-1	100
600	15	1	1	0	-1	100
400	15	3	-1	0	1	100
600	15	3	1	0	1	100
500	5	1	0	-1	-1	100
500	25	1	0	1	-1	100
500	5	3	0	-1	1	100
500	25	3	0	1	1	100
500	15	1,75	0	0	0	100
500	15	1,75	0	0	0	100
500	15	1,75	0	0	0	100

#### 4.12 DETERMINAÇÃO DAS VARIÁVEIS DE RESPOSTA $Q_e$ e $R_{em}$

As variáveis de resposta são calculadas a partir da determinação da concentração das soluções de azul de metileno nos recipientes após o processo de adsorção. Para isso, é medida a absorbância no espectrofotômetro no comprimento de onda 664 Hz, em seguida, é determinada a concentração com a curva analítica de calibração. Por fim, as variáveis de resposta são calculadas a partir das Equações 14 e 15:

$$Q_e = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \quad (14)$$

onde  $Q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_i$  é a concentração inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_f$  é a concentração final ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $V$  é o volume de solução (L) e  $m$  é a massa de adsorvente (g). Para determinar a  $Rem$  se utiliza a Equação 15:

$$Rem = \left[ \left( \frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \right] 100\% \quad (15)$$

onde  $Rem$  é a porcentagem de remoção (%) (NASCIMENTO, 2020).

#### 4.13 DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL DE CARGA ZERO (PCZ)

A metodologia empregada foi baseada no método do “experimento dos 11 pontos” proposto por Regalbuto e Robles (2004). As soluções de hidróxido de sódio e ácido clorídrico, foram preparadas usando água destilada, à  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  sob 11 pontos de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11) e o pH de cada solução foi ajustado, conforme necessário, com ácido clorídrico ou hidróxido de sódio. A leitura do teste foi realizada utilizando o Phmetro digital Luca-210, com o eletrodo Kasvi. Previamente ao início do procedimento foram preparadas soluções de NaOH (0,1 M) e HCl (0,1 M), as buretas foram instaladas no suporte e o termômetro digital foi mergulhado em água destilada. Em 11 Erlenmeyers de 125 mL foram adicionados 0,5 g da amostra e 50 mL de solução de NaOH, em seguida foi adicionado solução de HCl suficiente para atingir o pH desejado (de 1 a 11). Os Erlenmeyers foram identificados, selados e ficaram em banho de agitação por 24 h. Passado o período estabelecido o pH foi novamente aferido e os valores anotados. Os Reagentes utilizados foram: ácido clorídrico Êxodo científico 36,5 (38%) e Hidróxido de sódio Neon (99,20%).

#### 4.14 CINÉTICA E EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Os testes de cinética e de equilíbrio de adsorção foram realizados utilizando como adsorbato uma solução aquosa de azul de metileno para determinar as condições ótimas experimentais da produção de carvão, de acordo com o planejamento de Box-Behnken.

O processo da cinética foi realizado em sistema de banho finito, em Erlenmeyer de 125 mL, com 100 mL da solução contaminante e 0,03 g de carvão ativado, à temperatura ambiente ( $28 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ), sem agitação, sem alteração no pH da solução. Amostras foram retiradas do sistema, nos intervalos pré-definidos (primeira hora: 2 min; próximas 3 h: 1 h; a cada 24 h: 4 h), e a concentração de contaminante foi determinada. Os modelos testados foram o de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem, Difusão intrapartícula e Elovich. As equações utilizadas no ajuste dos modelos aos dados experimentais estão contidas no Quadro 1.

Quadro 1 – Modelos de cinética de adsorção

Modelo	Equação
Pseudo-primeira ordem	$q_t = e^{1-Exp(-k*t)}$
Pseudo-segunda ordem	$q_t = \frac{(k_2 q_e^2 t)}{(1 + k_2 q_e t)}$
Difusão intrapartícula	$q_t = kt^{0,5} + C$
Elovich	$q_t = \left(\frac{1}{B}\right) \text{Log}(1 + ABt)$

Para o estudo do equilíbrio de adsorção, os experimentos foram realizados em duplicata e os valores médios considerados. O processo foi realizado em sistema de banho finito, em Erlenmeyer de 125 mL, com 100 mL da solução de corante e variadas concentrações iniciais (120, 100, 80, 60 e 40) mg/L, sem alteração no pH inicial, sem agitação, sendo mantida fixa massa de adsorvente em 0,1 g de carvão ativado.

O processo foi conduzido à temperatura ambiente ( $28 \pm 1$  °C). Neste caso, a concentração de contaminante foi determinada na condição de equilíbrio. Os modelos de isotermas testados para o equilíbrio de adsorção foram o de Langmuir, de Freundlich e de Redlich-Peterson. As equações utilizadas no ajuste dos modelos aos dados experimentais estão contidas no Quadro 2.

Quadro 2 – Modelos de isotermas de equilíbrio

Modelo	Equação
Langmuir	$q_e = q_{max} \left( \frac{(b C_e)}{1 + b C_e} \right)$
Freundlich	$q_e = K_f (C_e)^{n_F}$
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha_{RP} C_e^\beta}$

#### 4.15 CARACTERIZAÇÃO POR MEV

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi realizada em amostras dos carvões da polpa liofilizadas. Em seguida, foram fixadas com fita dupla face, em suportes de alumínio, metalizadas com uma camada de ouro 350 Å de espessura, e em seguida foram submetidas à análise no MEV (TM3000 HITACHI).

#### 4.16 CARACTERIZAÇÃO POR FT-IR

Para a realização desta análise, as amostras previamente dessecadas de casca, polpa, carvão de casca e carvão de polpa de mandioca foram pulverizadas em um pilão de porcelana, foram aferidas 0,099 g de KBr e 0,001g para cada amostra. Em seguida, as misturas de 0,1g de Kbr + amostras foram adicionadas a uma prensa pneumática, que compactou a amostra a 60 toneladas por 5 minutos, em seguida a 20 toneladas por 2 minutos. A cada troca de amostra na prensa houve limpeza com propanona. Os discos resultantes do processo foram adicionados a um Perkin Elmer modelo 1760 X FT- IR.

### 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 5.1 PROTEÍNAS TOTAIS

O experimento de proteínas totais foi realizado em triplicata. Os volumes de ácido utilizado na titulação (V) e a massa da amostra (P) estão contidos na Tabela 3. O fator de conversão de proteína para nitrogênio foi estabelecido como 3,24 segundos Yeoh e Truong (1996).

Tabela 3 – Massa (P) e Volume de ácido titulado (V) utilizados na aferição das proteínas totais pelo método de Kjeldahl

P (g)	V (mL)
1,008	1,20
1,012	1,09
1,023	1,13

As porcentagens de proteínas nas amostras foram calculadas com base na Equação 10:

$$Proteína (\%) = \frac{(0,0014)(100)(1,20)(3,24)}{1,008} = 0,54 \%$$

$$Proteína (\%) = \frac{(0,0014)(100)(1,09)(3,24)}{1,012} = 0,49 \%$$

$$Proteína (\%) = \frac{(0,0014)(100)(1,13)(3,24)}{1,023} = 0,50 \%$$

O valor médio foi calculado em 0,51% de proteínas constituindo as amostras de

mandiocaba. Valor próximo de 0,45 % a 0,70 % encontrado na literatura (CHARLES; HUANG; CHANG, 2008).

## 5.2 UMIDADE

Para a determinação de umidade foi medida inicialmente 100 g de mandioca, em uma balança analítica, e após a extração da água em excesso e secagem da amostra em estufa, resultou 15,6055 g de mandioca. Os valores foram utilizados para determinar a umidade por meio da Equação 11, conforme Lutz; Lutz, 1985).

$$\text{Umidade (\%)} = 100 \left( \frac{100 - 15,1855}{100} \right) = 84,81 \%$$

A umidade de 84,81% em base úmida, está próxima do resultado encontrado na literatura (71,24 - 79,85%) (CHARLES; HUANG; CHANG, 2008).

## 5.3 ÓLEOS TOTAIS

Após a extração por Soxhlet não foi obtida massa considerável de óleos.

## 5.4 CARBOIDRATOS

O teor de carboidratos sólidos foi calculado utilizando a Equação 13:

$$\text{Carboidratos (\%)} = 100\% - (0,51\% + 84,81\% + 0\%) = 16,10 \%$$

## 5.5 CURVA PADRÃO DE CALIBRAÇÃO

A curva analítica do azul de metileno foi produzida dissolvendo a solução estoque nas concentrações de 5, 10, 15, 20, 25 e 30 mg/L, na frequência de 680 Hz, como mostrado na Tabela 4.

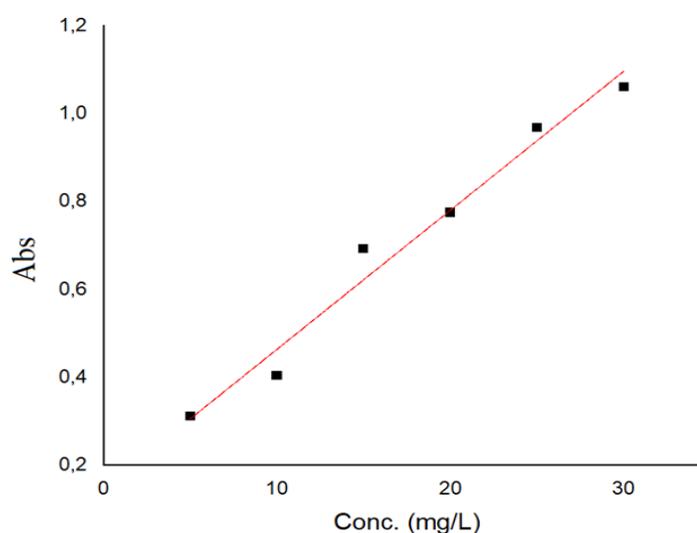
Tabela 4 – Resultado da absorvância no comprimento de onda de 664 nm

Amostra	Concentração (mg/L)	Abs
01	5	0,164
02	10	0,252
03	15	0,531
04	20	0,748

05	25	0,885
06	30	1,003

A partir destes resultados foi construído o gráfico absorção *versus* concentração, como observado na Figura 7.

Figura 7 – Curva analítica padrão do azul de metileno na faixa de concentrações de 5 a 30 mg/L, comprimento de onda de 664 nm.



A partir deste resultado obteve-se, então, a equação da reta, representada pela na Equação 16 com coeficiente de determinação  $R^2 = 0,9756$ .

$$Abs = 0,03608Conc - 0,03427 \quad \text{ou} \quad (16)$$

$$Conc \left( \frac{mg}{L} \right) = \frac{Abs + 0,03427}{0,03608}$$

Esta equação será utilizada para a determinação da concentração de corante na solução nos experimentos posteriores.

## 5.6 ANÁLISE EXPERIMENTAL DA ADSORÇÃO DE CORANTE AZUL DE METILENO A PARTIR DO CARVÃO DA CASCA

As amostras de carvão produzidas foram postas em contato com solução de azul de metileno nas condições pré-determinadas para o experimento ( $V=100$  mL,  $C_0=100$  mg/L) para avaliar seus

rendimentos em relação às seguintes variáveis de resposta: Percentual de remoção (Rem) e quantidade máxima adsorvida ( $Q_e$ ). Na Tabela 5 estão contidos as variáveis de entrada (variáveis independentes) e os níveis codificados baixo (-1), central (0) e alto (+1), utilizados no planejamento estatístico.

Tabela 5 – Variáveis de entrada e seus respectivos níveis codificados e naturais.

Variáveis de entrada		Níveis		
Naturais (notação, unidade)	Codificadas	-1	0	+1
Temperatura (T, °C)	X <sub>1</sub>	400	500	600
Concentração (C, %)	X <sub>2</sub>	5	15	25
Tempo (t, h)	X <sub>3</sub>	1	2	3

Na análise estatística do processo considerou-se uma confiança de 95% (nível de significância  $\alpha = 0,05$ ) e erro puro, sendo as conclusões sobre a influência nas respostas, postuladas estritamente dentro do domínio experimental adotado para as variáveis operacionais de entrada: temperatura de ativação (T, °C), concentração de ácido (C, %) e tempo de contato térmico (t, h), especificadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Matriz de experimentos Box-Behnken para carvão de casca

Ensaio	Variáveis naturais			Variáveis codificadas			Variáveis de resposta	
	T (°C)	C (%)	t (h)	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	$Q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	Rem (%)
1	400	5	2	-1	-1	0	192,64	57,79
2	600	5	2	+1	-1	0	107,20	32,16
3	400	25	2	-1	+1	0	63,37	19,01
4	600	25	2	+1	+1	0	201,17	60,35
5	400	15	1	-1	0	-1	76,65	22,99
6	600	15	1	+1	0	-1	108,88	32,67
7s	400	15	3	-1	0	+1	179,15	53,75
8	600	15	3	+1	0	+1	209,18	62,75
9	500	5	1	0	-1	-1	105,20	31,56
10	500	25	1	0	+1	-1	117,31	35,19

11	500	5	3	0	-1	+1	131,01	39,30
12	500	25	3	0	+1	+1	75,49	22,65
13	500	15	2	0	0	0	114,36	34,31
14	500	15	2	0	0	0	82,65	24,80
15	500	15	2	0	0	0	82,55	24,76

Nos ensaios experimentais foram mantidos constantes: o pH (6 em média) e a temperatura de adsorção (25°C, em média).

### 5.6.1 Influência das variáveis operacionais de entrada na resposta $Q_e$ para os carvões de casca

#### 5.6.1.1 Estimativa dos efeitos e dos coeficientes de regressão para $Q_e$ para a casca.

Os efeitos maiores que o erro-padrão associado foram considerados estatisticamente significativos, ou seja, para  $\alpha < 0,05$ . Os efeitos e os coeficientes de regressão associados à variável de resposta  $Q_e$  estão contidos na Tabela 7. Os fatores com influência estatisticamente significativa estão marcados com um asterisco (\*).

Tabela 7 – Efeitos dos fatores e coeficientes do modelo matemático proposto para  $Q_e$

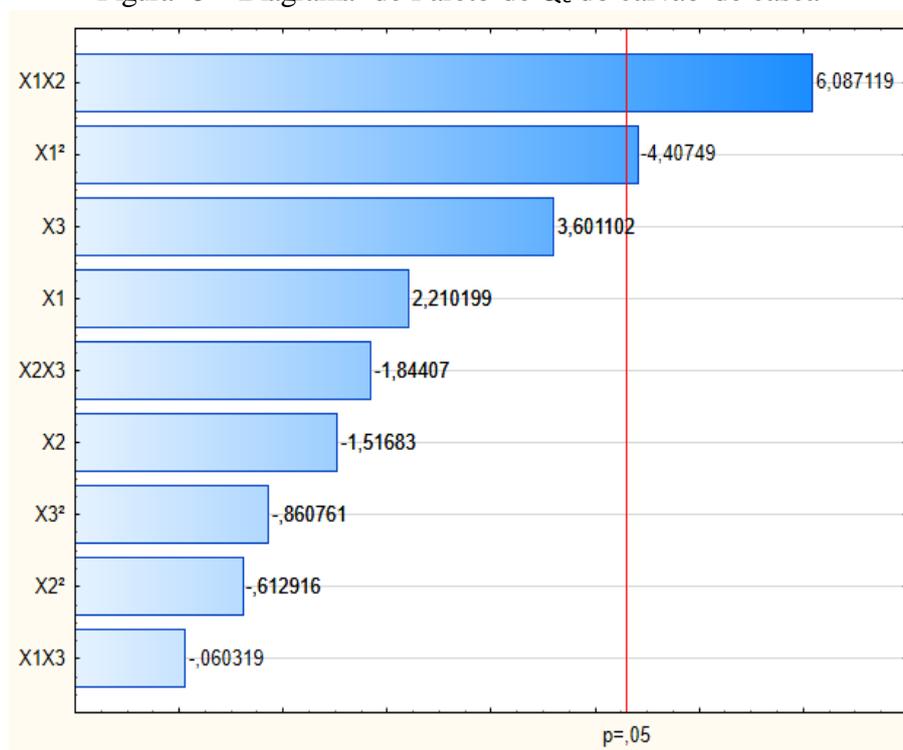
Fator	Efeito	Erro-padrão	Coefficiente de regressão	Erro-padrão
Média/Intercepto	130,61*	10,55	130,61*	10,55
$X_1$	28,66	25,84	14,33	12,92
$X_1^2$	-42,06*	19,02	-21,03*	9,51
$X_2$	-19,67	25,84	-9,83	12,92
$X_2^2$	-5,85	19,02	-2,92	9,51
$X_3$	46,70	25,84	23,35	12,92
$X_3^2$	-8,21	19,02	-4,11	9,51
$X_1X_2$	111,63*	36,55	55,82*	18,27

$X_1X_3$	-1,11	36,55	-0,55	18,27
$X_2X_3$	-33,82	36,55	-16,91	18,27

Nos efeitos estimados indicados na Tabela 8, a variável  $X_1$  ao quadrado ( $X_1^2$ ) e a interação binária  $X_1X_2$  apresentaram influência significativa na resposta  $Q_e$ .

A Figura 8 mostra o diagrama de Pareto de  $Q_e$  do carvão de casca.

Figura 8 – Diagrama de Pareto de  $Q_e$  do carvão de casca



O Diagrama de Pareto na Figura 8 mostra concordância com os dados da Tabela 7. Nesta, pode ser observado que o maior efeito é  $X_1X_2$ , seguido por  $X_1^2$ .

Para a determinação da significância estatística, com mais propriedade foi realizada a análise de variância (ANOVA) e o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) do modelo proposto aos dados, contidos na Tabela 9.

#### 5.6.1.2 Análise de regressão: qualidade do modelo proposto para a resposta $Q_e$ para os carvões de casca

A qualidade do modelo foi feita com base nos pressupostos da estatística paramétrica com base na análise dos resíduos, ou seja, que eles tenham independência, normalidade e variâncias homogêneas (homocedasticidade).

O modelo polinomial de segunda ordem dado pela Equação 17 foi obtido por meio da análise

de regressão utilizando-se o método dos mínimos quadrados, com auxílio do programa *Statistica 14.0*, e sub-rotina *Quasi Newton*, com os dados da matriz de experimentos (Tabela 6), conforme o polinômio representado na Equação 9, onde  $\beta_0$  corresponde ao intercepto e os demais  $\beta$ 's representam os coeficientes de regressão.

Tabela 9 – ANOVA para  $Q_e$  dos carvões de casca

Fator	SQ	GL	MQ	F	p
$X_1$	1642,87	1	1642,87	4,88	0,160
$X_1^2$	6533,2*	1	6533,2*	19,43*	0,048*
$X_2$	773,77	1	773,77	2,30	0,270
$X_2^2$	126,34	1	126,34	0,38	0,600
$X_3$	4361,25	1	4361,25	12,97	0,060
$X_3^2$	249,18	1	249,18	0,74	0,480
$X_1 X_2$	12461,3*	1	12461,3*	37,05*	0,030*
$X_1 X_3$	1,22	1	1,22	0,004	0,960
$X_2 X_3$	1143,65	1	1143,65	3,40	0,200
Erro	672,62	5	336,31		
Total SQ	33706,55	14			

GL: graus de liberdade; SQ: soma de quadrados; MQ: quadrado médio; F: estatística de Fisher-Snedecor; p: probabilidade de significância. \* significativo para  $p < 0,05$

Constata-se pela Tabela 9 que  $X_1^2$  e  $X_1 X_2$  têm significância estatística para  $p < 0,05$  com coeficiente de determinação  $R^2 = 0,80$ .

$$Q_e = 130,61 + 14,33X_1 - 9,83X_2 + 23,35X_3 - 21,03X_1^2 - 9,92X_2^2 - 4,11X_3^2 + 55,82X_1X_2 - 0,55X_1X_3 - 16,91X_2X_3 \quad (17)$$

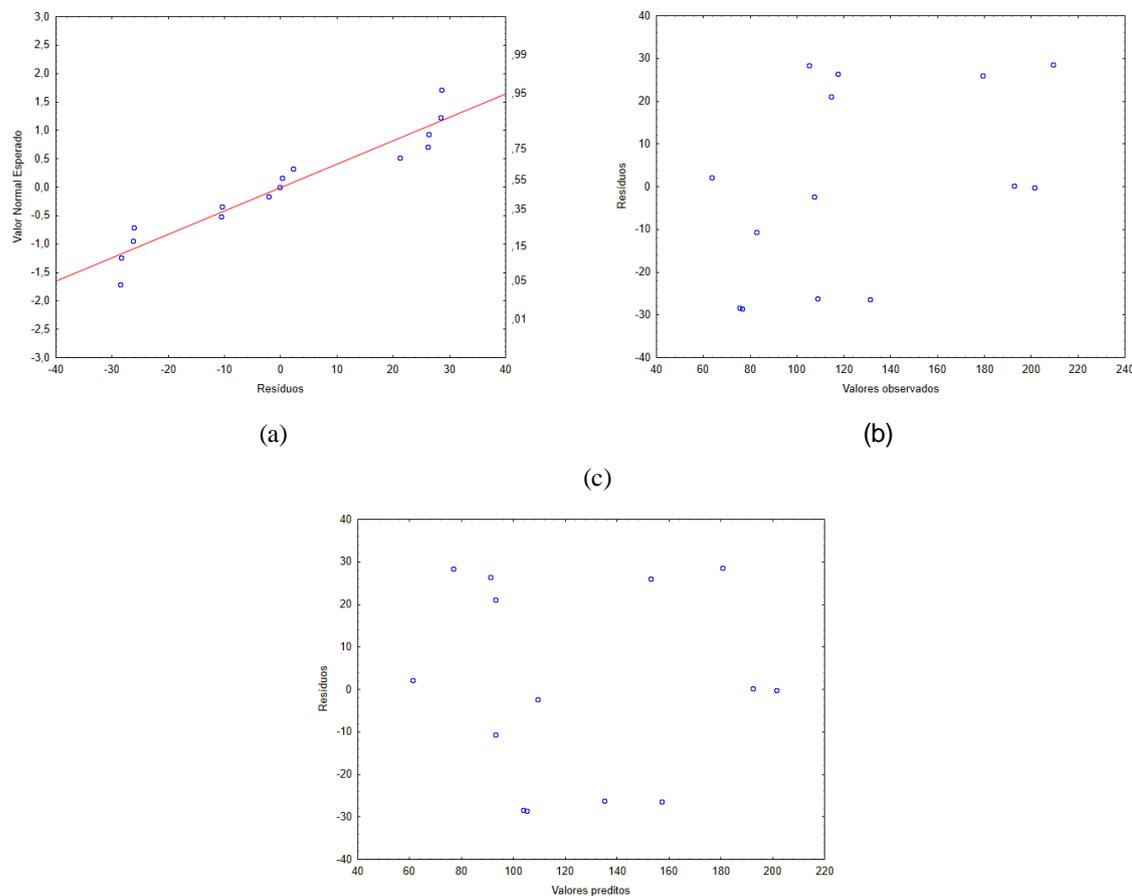
### 5.6.1.3 Análise de resíduos gerados pelo modelo proposto para $Q_e$ para os carvões de casca

Na Tabela 10 estão quantificados os valores observados experimentalmente, os valores preditos pelo modelo nas mesmas condições operacionais e os resíduos para o carvão da casca e na Figura 10 estão os resultados dos testes de normalidade e distribuição de resíduos para a casca.

Tabela 10 - Resíduos da variável  $Q_e$  para casca.

Preditos	Observados	Resíduos
201,412	201,193	-0,219
135,001	108,884	-26,117
93,187	82,652	-10,535
105,234	76,647	-28,587
93,187	82,546	-10,640
157,344	131,008	-26,335
90,977	117,313	6,335
61,120	63,372	2,252
76,829	105,197	28,368
180,592	209,179	28,587
103,856	75,488	-28,368
153,037	179,154	26,117
93,187	114,363	21,176
192,420	192,639	0,219
109,451	107,199	-2,252

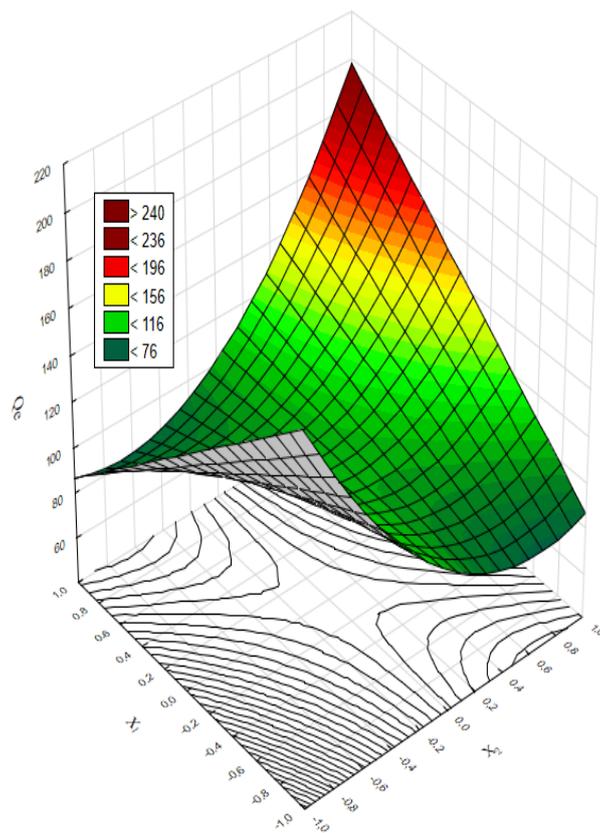
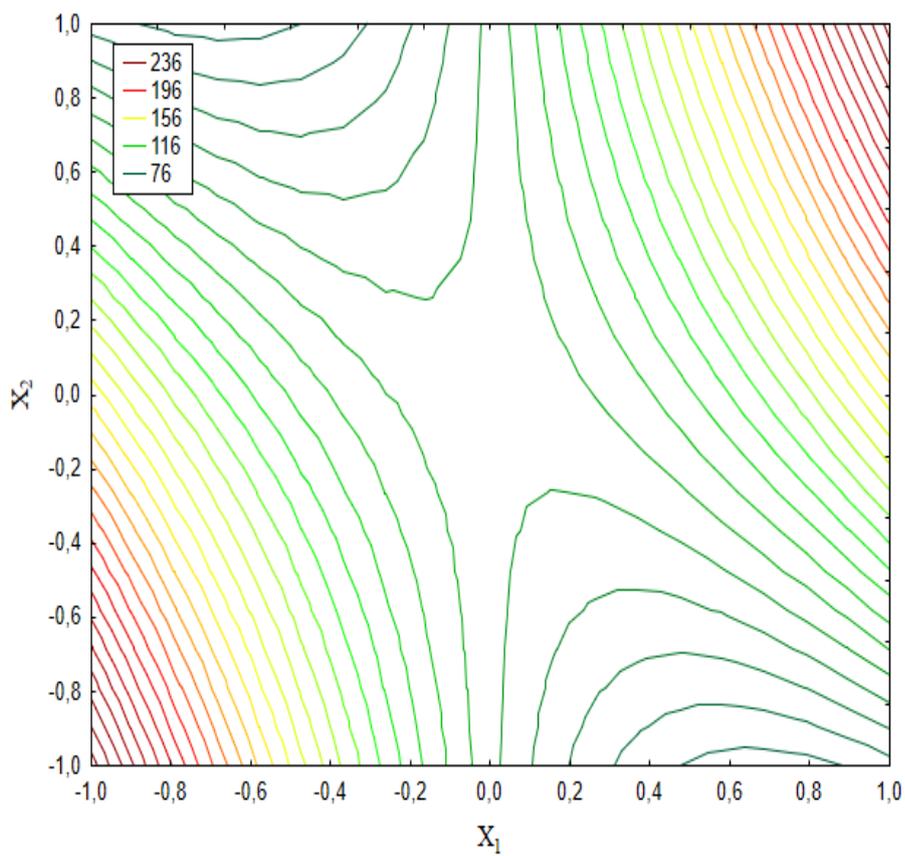
Figura 10 – Teste de normalidade e distribuição de resíduos para o carvão da casca: (a) Gráfico de Valor normal esperado *versus* Resíduos; (b) Resíduos *versus* Valores observados; (c) Resíduos *versus* Valores preditos.



Observa-se pela Figura 9(a) que os resíduos exibem um pequeno desvio da distribuição normal nas extremidades da reta, mas que não comprometem os preceitos estatísticos. Nas Figuras 9(b) e 9(c) constata-se que os erros são independentes dos valores observados e preditos pelo modelo e que suas variâncias são homogêneas.

#### 5.6.1.4 Análise da superfície de resposta e curvas de nível para a resposta $Q_e$ para os carvões de casca

Anteriormente, constatou-se que a temperatura ( $X_1$ ) e a interação da temperatura com a concentração ( $X_1 X_2$ ) exercem influência sobre a produção de carvão. Construiu-se um gráfico com temperatura ( $X_1$ ) na abscissa, concentração ( $X_2$ ) na ordenada para a resposta  $Q_e$ , mantendo o valor de tempo ( $X_3$ ) no ponto central ( $X_3 = 0$ ), por conta de sua irrelevância para a resposta  $Q_e$  (Figuras 10 e 11):

Figura 10 – Superfície de resposta para  $Q_e$  da cascaFigura 11 – Curvas de nível para  $Q_e$  da casca

Observando-se as Figuras 10 e 11, fica claro que as condições em que se obtêm os maiores valores para a resposta  $Q_e$ , dentro dos limites propostos para as variáveis de entrada, se encontram nos maiores níveis de temperatura e concentração. Este efeito, segundo Sudaryanto et al. (2006a), se deve ao desenvolvimento e aumento dos poros gerados pelo aumento da temperatura de carbonização. Observa-se que, o aumento da eficiência dos carvões produzidos é diretamente proporcional à concentração da solução ácida utilizada neste estudo. De acordo com Sudaryanto et al. (2006a) e Karagöz et al. (2008) a superfície total do carvão diminui com o aumento da taxa de impregnação de ácido, e também aumenta a largura de microporos e mesoporos. O tempo de ativação pode ser considerado irrelevante para o aumento de eficiência do produto, no alcance que foi determinado para este experimento, como o esperado para carvões ativados produzidos de casca de mandioca (SUDARYANTO et al., 2006a; KARAGÖZ et al., 2008).

## **5.6.2 Influência das variáveis operacionais de entrada na resposta Rem para os carvões de casca**

### **5.6.2.1 Estimativa dos efeitos e dos coeficientes de regressão para Rem para os carvões de casca**

Os efeitos maiores que o erro-padrão associado foram considerados estatisticamente significativos. Os efeitos e os coeficientes de regressão associados a variável de resposta Rem estão contidos na Tabela 11. Os efeitos são significativos para  $\alpha < 0,05$ .

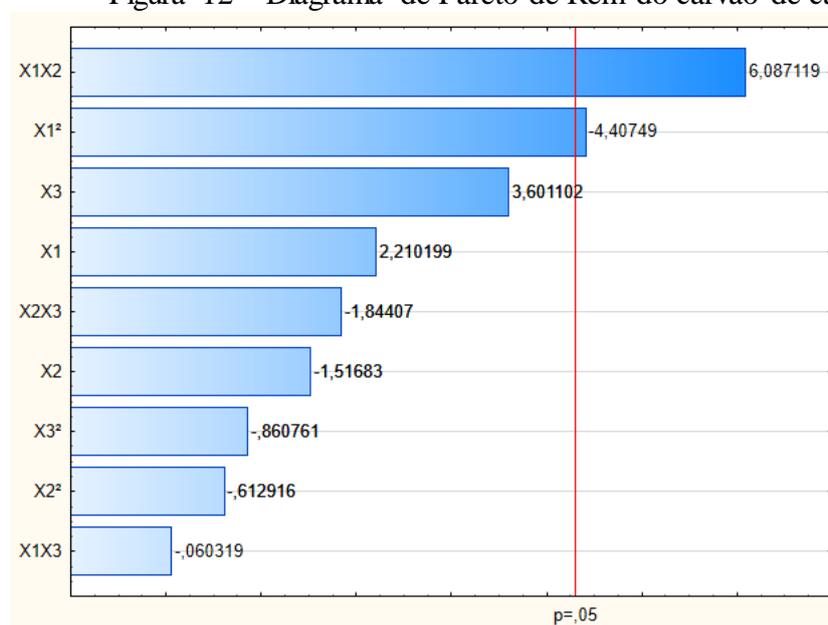
Tabela 11 – Efeitos dos fatores e coeficientes do modelo matemático proposto para Rem

Fator	Efeito	Erro-padrão	Coefficiente de regressão	Erro-padrão
Média/Intercepto	39,18*	3,17	39,18*	3,17
$X_1$	8,60	7,75	4,30	3,88
$X_1^2$	-12,62*	5,71	-6,31*	2,85
$X_2$	-5,90	7,75	-2,95	3,88
$X_2^2$	-1,75	5,71	-0,88	2,85
$X_3$	14,00	7,75	7,00	3,88
$X_3^2$	-2,47	5,71	-1,23	2,85
$X_1X_2$	33,49*	10,96	16,74*	5,48
$X_1X_3$	-0,33	10,96	-0,17	5,48
$X_2X_3$	-10,15	10,96	-5,07	5,48

Os efeitos estimados indicados na Tabela 11, a variável isolada ao quadrado  $X_1^2$  e a interação  $X_1X_2$  apresentaram influência significativa na resposta Rem.

Na Figura 12 está o diagrama de Pareto para a resposta Rem do carvão de casca.

Figura 12 – Diagrama de Pareto de Rem do carvão de casca.



O diagrama de Pareto da Figura 12 mostra concordância com os dados da Tabela 11. Nesta, observa-se as variáveis com efeito significativo para a resposta Rem, ou seja,  $X_1X_2$  e  $X_1^2$ .

Encontra-se o coeficiente de determinação  $R^2 = 0,802$  o qual demonstra que a correlação proposta é capaz de prever ou explicar cerca de 80% das variabilidades experimentais, com aproximadamente 20% de erro na predição da resposta Rem.

Tabela 12 – ANOVA para Rem dos carvões de casca

Fator	SQ	GL	MQ	F	p
$X_1$	147,81	1	147,81	1,23	0,150
$X_1^2$	587,92	1	587,92	4,89	0,048*
$X_2$	69,68	1	69,68	0,58	0,260
$X_2^2$	11,36	1	11,36	0,09	0,600
$X_3$	392,51	1	392,51	3,27	0,070
$X_3^2$	22,44	1	22,44	0,19	0,480
$X_1X_2$	1121,32	1	1121,32	9,33	0,030*
$X_1X_3$	0,11	1	0,11	0,00	0,960
$X_2X_3$	102,93	1	102,93	0,86	0,210
Erro	601,03	5	120,21		
Total SQ	3033,31	14			

#### 5.6.2.2 Análise de regressão: qualidade do modelo proposto para a resposta Rem para os carvões de casca

O modelo polinomial de segunda ordem dado pela Equação 18 foi gerado baseando-se nos dados da Tabela 11 para Rem dos carvões de casca, em que  $\beta_0$  corresponde ao intercepto (média) e os demais  $\beta$ 's representam os coeficientes de regressão.

$$\begin{aligned}
 Rem = & 39,18 + 4,30X_1 - 2,95X_2 + 7,00X_3 - 6,31X_1^2 - 0,88X_2^2 - 1,23X_3^2 \\
 & + 16,74X_1X_2 - 0,17X_1X_3 - 5,07X_2X_3
 \end{aligned} \quad (18)$$

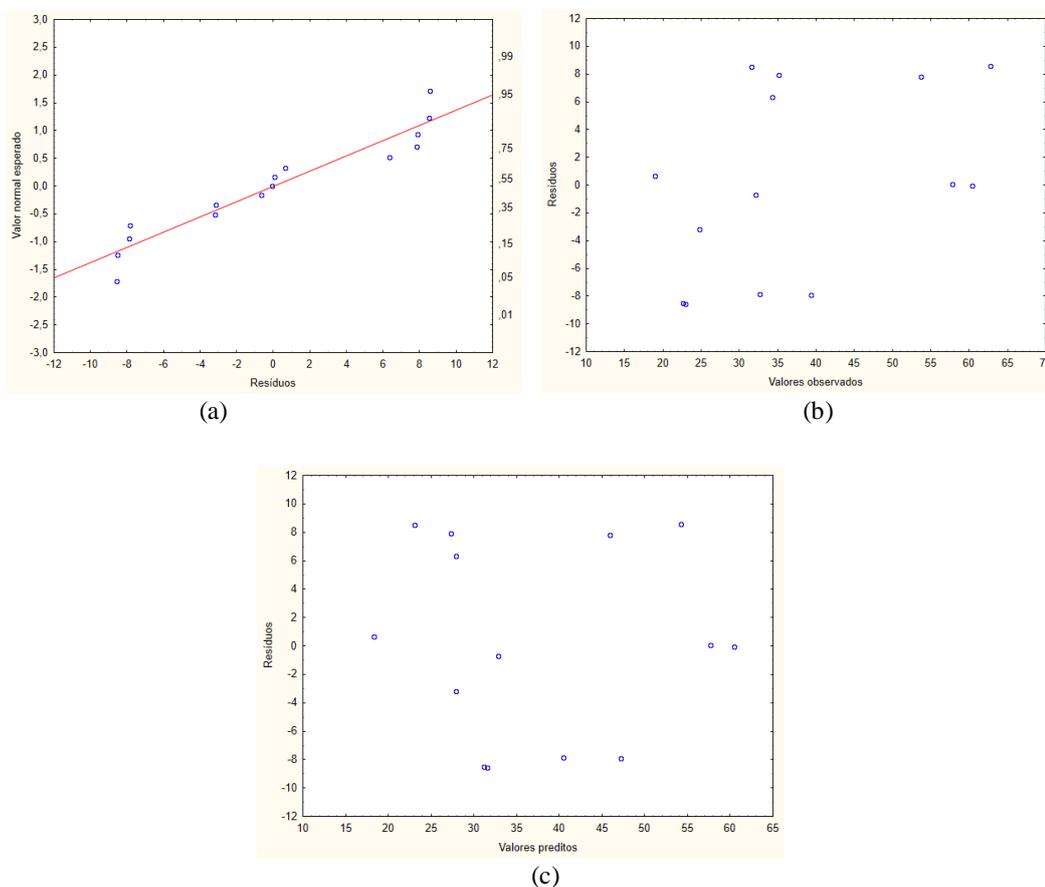
## 5.6.2.3 Análise de resíduos gerados pelo modelo proposto para Rem para os carvões de casca

Na Tabela 13 estão quantificados os valores observados experimentalmente, os valores preditos pelo modelo nas mesmas condições operacionais e os resíduos para casca e na Figura 13 estão os resultados dos testes de normalidade e distribuição de resíduos para Rem.

Tabela 13 – Resíduos da variável Rem para o carvão da casca

Preditos	Observados	Resíduos
60,419	60,352	-0,067
40,500	32,665	-7,834
27,956	24,796	-3,161
31,571	22,994	-8,577
27,956	24,764	-3,192
47,204	39,302	-7,901
27,292	35,194	7,901
18,336	19,012	0,676
23,049	31,559	8,510
54,177	62,754	8,577
31,156	22,646	-8,510
45,912	53,746	7,834
27,956	34,309	6,353
57,725	57,792	0,067
32,835	32,160	-0,676

Figura 12 – Teste de normalidade e distribuição de resíduos: (a) Gráfico de Valor normal esperado *versus* Resíduos; (b) Resíduos *versus* Valores observados; (c) Resíduos *versus* Valores preditos.



Na Figura 13(a) os resíduos seguem com pequeno desvio uma distribuição normal. Não são observadas tendências nos resíduos em relação aos valores esperados Figura 13(b) e preditos Figura 13(c), portanto, é constatada a independência e homogeneidade de variâncias dos resíduos.

#### 5.6.2.4 Análise da superfície de resposta e curvas de nível para a resposta Rem para os carvões de casca

Anteriormente, determinou-se que a temperatura ( $X_1$ ) e a interação da temperatura com a concentração ( $X_1 X_2$ ) exercem influência sobre a produção de carvão.

Construiu-se um gráfico com temperatura ( $X_1$ ) *versus* concentração ( $X_2$ ) para a resposta Rem, mantendo o tempo no valor codificado  $X_3 = 0$ , por conta de sua irrelevância para a resposta.

A Figura 13 representa a superfície de resposta e a Figura 14 as curvas de nível para a resposta Rem em função de  $X_1$  e  $X_2$ , mantendo  $X_3 = 0$ .

Figura 13 – Superfície de resposta para Rem da casca

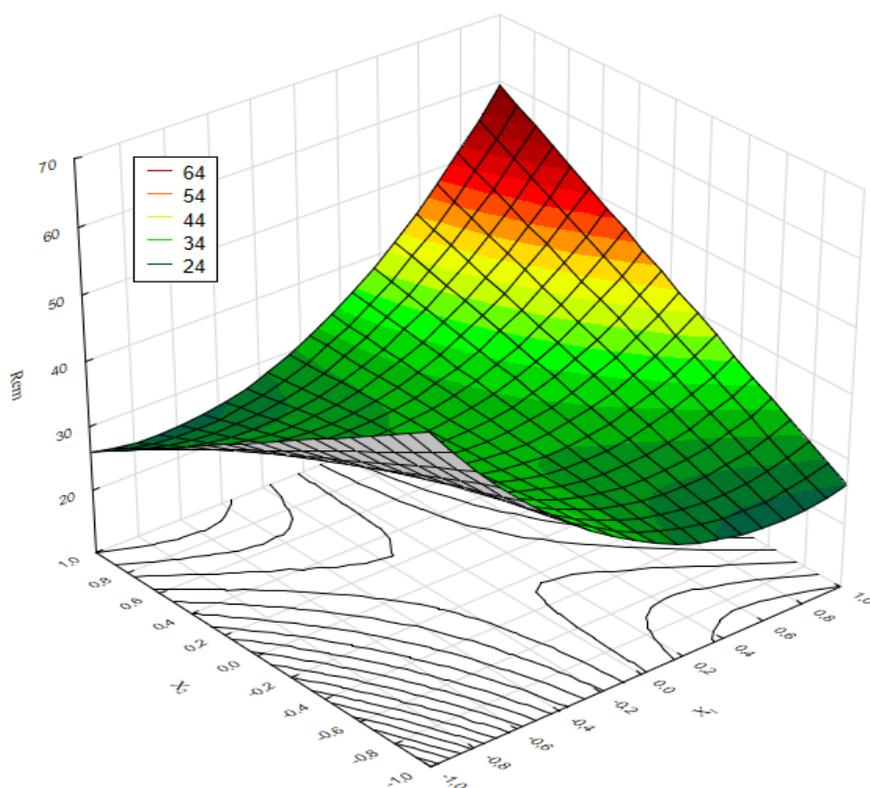
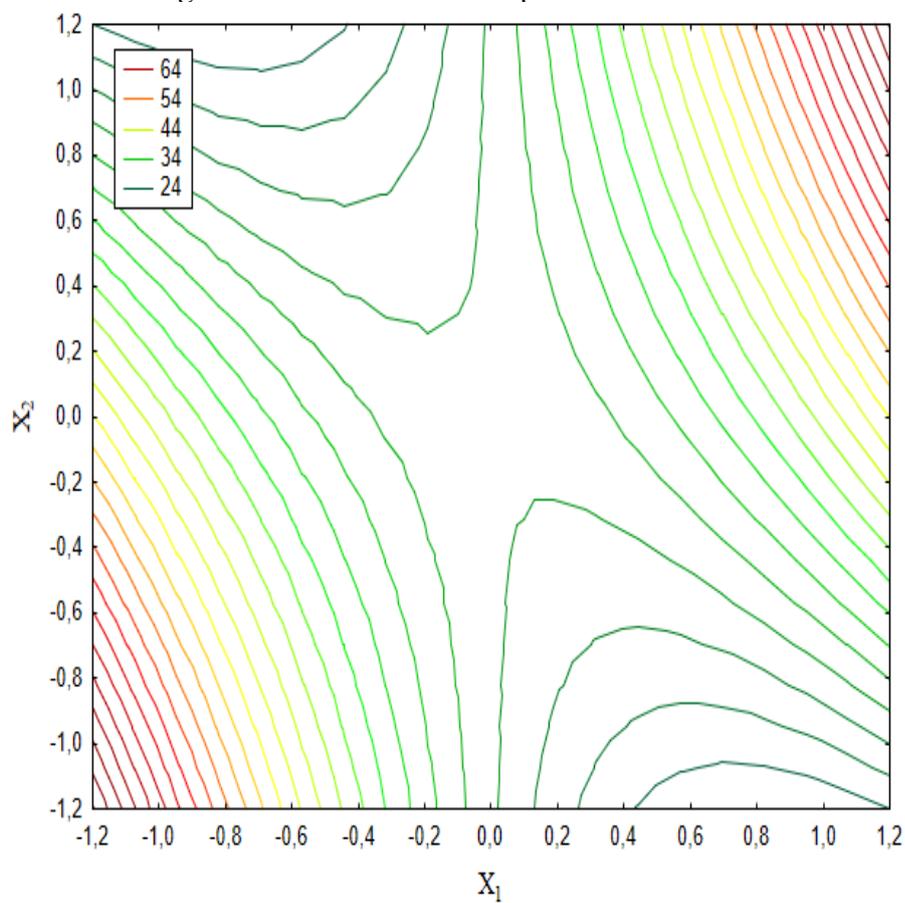


Figura 14 – Curvas de nível para Rem da casca



Constata-se pelo exame das Figuras 13 e 14 que para valores menores ou maiores de  $X_1$  e  $X_2$  pode-se ter valores maiores para a resposta  $Rem$ , já que as superfícies contêm dois máximos. De modo geral, observa-se no resultado do planejamento para o carvão ativado da casca de mandioca que os únicos efeitos estatisticamente significativos são a interação da temperatura com a concentração e a temperatura ao quadrado, para as duas respostas ( $Q_e$  e  $Rem$ ), conforme as Figuras 10, 11, 13 e 14. O tempo de contato pode ser mantido no seu valor menor, visto que tanto na literatura quanto neste trabalho, observa-se que ele não promove influências consideráveis nessas respostas.

### 5.6.3 Otimização utilizando a função desejabilidade para os adsorventes da casca

Para a otimização das respostas, dentro do domínio experimental deste trabalho, foi utilizada a função desejabilidade proposta por Derringer e Suich (1980). Foi utilizado o fator de grade de 40 pontos, e "s" e "t" com valor 1 para ambos os expoentes.

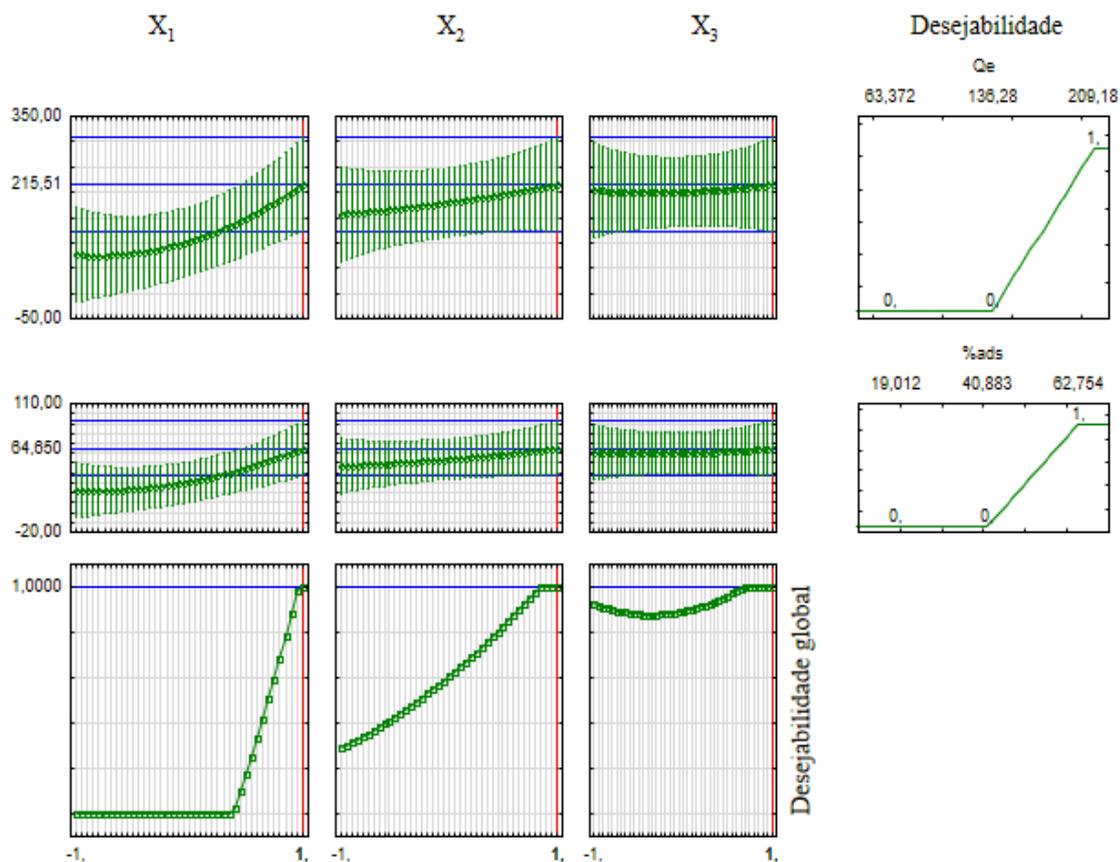
A partir dos dados experimentais e com o auxílio do software *Statistica* versão 14 (TIBCO), encontra-se os perfis da função desejabilidade (Figura 15). São atribuídas as condições desejáveis para as respostas, visando encontrar valores codificados para os fatores  $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$  de modo a se obter o ótimo, ou seja, os valores máximos para as respostas  $Q_e$  e  $Rem$ . Na Tabela 14 constam os códigos atribuídos às respostas de modo a maximizá-las. Os valores com maior aceitação para as respostas são codificados com o número 1, enquanto os codificados com 0 significam valores indesejáveis.

Tabela 14 – Valores atribuídos às variáveis de resposta

Valores observados	Variáveis de resposta e atribuições	
	$Q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$Rem$ (%)
Baixo	63,372 (0)	19,011 (0)
Médio	136,276 (0)	40,8827 (0)
Alto	209,179 (1)	62,7538 (1)

Os perfis de desejabilidade para a otimização para os carvões de casca e de polpa podem ser observados na Figura 15.

Figura 15 – Perfis da função desejabilidade para otimização simultânea para carvões produzidos com casca de mandiocaba



Observa-se, pela análise do comportamento dos perfis da função desejabilidade, que os valores otimizados das variáveis de entrada codificados correspondem aos seus valores máximos, ou seja, iguais a 1. Tais valores representam o ponto ótimo para ambas as respostas, dentro do domínio experimental. Esses valores podem ser convertidos em variáveis de entrada reais como: 600 °C; 25 % e 3 h para temperatura, concentração e tempo, respectivamente, calculados a partir das Equações 19, 20 e 21 (ANDRADE, 2016).

$$X_1 = \frac{T - 500}{100} \quad (19)$$

$$X_2 = \frac{C - 15}{10} \quad (20)$$

$$X_3 = T - 2 \quad (21)$$

Tabela 15 – Melhores condições de trabalho para a produção de carvões ativados da casca

Variável	Ponto ótimo
Temperatura (°C)	600
Concentração (%)	25
Tempo (h)	3

O valor da desejabilidade global  $D$  igual a 1 indica que ela é aceitável e excelente, como observado na Tabela 16, segundo Akhnazarova e Kafarov (1982).

Tabela 16 – Escala de valores de desejabilidade individual ou global.

Faixa (D)	Descrição
0,80 a 1,00	Aceitável e excelente
0,63 a 0,80	Aceitável e bom
0,37 a 0,63	Aceitável, porém pobre
0,20 a 0,37	Faixa de limite de aceitação
0,00 a 0,20	Inaceitável

Fonte: Akhnazarova e Kafarov (1982)

## 5.7 ANÁLISE EXPERIMENTAL DA ADSORÇÃO DE CORANTE AZUL DE METILENO A PARTIR DO CARVÃO DE POLPA

A produção de carvões de polpa e os testes de adsorção foram realizados nas condições de  $V=100$  mL,  $C_0=100$  mg/L e massa de adsorvente = 0,03g. Os resultados podem ser observados na Tabela 17.

Nos ensaios experimentais foram mantidos constantes: o pH (6 em média) e a temperatura de adsorção (25°C, em média).

Tabela 17 – Matriz de experimentos Box-Behnken para carvão de polpa.

Ensaio	Variáveis naturais			Variáveis codificadas			Variáveis de resposta	
	T (°C)	C (%)	t (h)	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	Rem (%)
1	400	5	2	-1	-1	0	78,96	23,69
2	600	5	2	+1	-1	0	68,01	20,40
3	400	25	2	-1	+1	0	39,03	11,71
4	600	25	2	+1	+1	0	99,72	29,92
5	400	15	1	-1	0	-1	50,52	15,16
6	600	15	1	+1	0	-1	29,45	8,83
7	400	15	3	-1	0	+1	52,21	15,66
8	600	15	3	+1	0	+1	226,67	68,00
9	500	5	1	0	-1	-1	76,12	22,84
10	500	25	1	0	+1	-1	51,36	15,41
11	500	5	3	0	-1	+1	170,52	51,15
12	500	25	3	0	+1	+1	81,60	24,48
13	500	15	2	0	0	0	162,51	48,75
14	500	15	2	0	0	0	64,43	19,33
15	500	15	2	0	0	0	84,97	25,49

### 5.7.1 Influência das variáveis operacionais de entrada na resposta Q<sub>e</sub> para os carvões de polpa

#### 5.7.1.1 Estimativa dos efeitos e dos coeficientes de regressão para os carvões de polpa

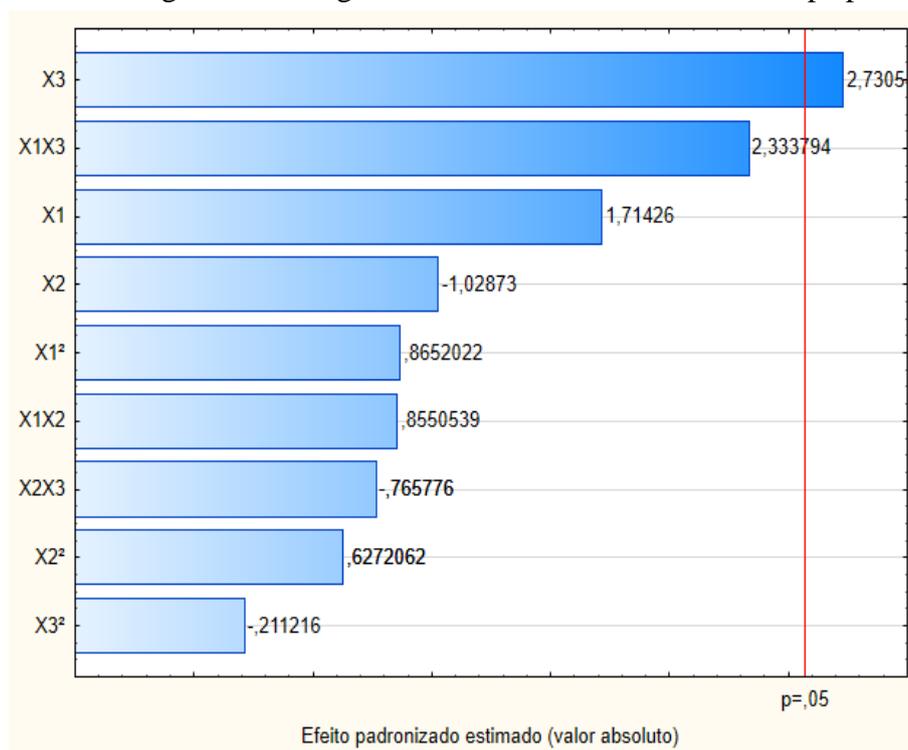
Os efeitos maiores que o erro-padrão associados foram considerados estatisticamente significativos, ou seja, para  $\alpha < 0,05$ . Os efeitos e os coeficientes de regressão para a variável Q<sub>e</sub> estão na Tabela 18.

Tabela 18 – Efeitos dos fatores e coeficientes do modelo proposto para  $Q_e$  para polpa.

Fator	Efeito	Erro-padrão	Coefficiente de regressão	Erro-padrão
Média/Intercepto	85,35*	12,09	85,35*	12,09
$X_1$	50,78	29,62	25,39	14,81
$X_1^2$	18,86	21,80	9,43	10,90
$X_2$	-30,47	29,62	-15,24	14,81
$X_2^2$	13,67	21,80	6,84	10,90
$X_3$	80,88*	29,62	40,44*	14,81
$X_3^2$	-4,60	21,80	-2,30	10,90
$X_1X_2$	35,82	41,89	17,91	20,95
$X_1X_3$	97,77	41,89	48,88	20,95
$X_2X_3$	-32,08	41,89	-16,04	20,95

O Diagrama de Pareto na Figura 16 mostra concordância com os dados da Tabela 18 em que observa-se que o efeito  $X_3$  é significativo.

A Figura 16 é o diagrama de Pareto para variável  $Q_e$  do carvão de polpa.

Figura 16 – Diagrama de Pareto de  $Q_e$  do carvão de polpa.

Para a determinação da significância estatística, foi realizada a análise de variância (ANOVA) das variáveis e o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) do modelo proposto aos dados, contidos na Tabela 19.

Tabela 19 – ANOVA para  $Q_e$  dos carvões de polpa

Fator	SQ	GL	MQ	F	p
$X_1$	5157,14	1	5157,14	2,94	0,15
$X_1^2$	1313,68	1	1313,68	0,75	0,43
$X_2$	1857,21	1	1857,21	1,06	0,35
$X_2^2$	690,36	1	690,36	0,39	0,56
$X_3$	13084,41	1	13084,41	7,46	0,04*
$X_3^2$	78,29	1	78,29	0,04	0,84
$X_1X_2$	1283,05	1	1283,05	0,73	0,43
$X_1X_3$	9558,30	1	9558,3	5,45	0,07
$X_2X_3$	1029,10	1	1029,10	0,59	0,48
Erro	8774,56	5	1754,91		

Total SQ    42791,58    14

GL: graus de liberdade; SQ: soma de quadrados; MQ: quadrado médio; F: estatística de Fisher-Snedecor; p: probabilidade de significância. \* significativo para  $p < 0,05$

Se constata pela Tabela 19 que  $X_3$  demonstra significância estatística para o nível de significância ( $\alpha = 0,05$ ). O modelo consegue prever corretamente cerca de 80% dos resultados ( $R^2=0,802$ ).

#### 5.7.1.2 Análise de regressão: qualidade do modelo proposto para a resposta $Q_e$ para os carvões de polpa

O modelo polinomial de segunda ordem dado pela Equação 34 foi gerado baseando-se nos dados da Tabela 18.

$$Q_e = 5,60 + 0,03X_1 + 0,11X_2 + 0,14X_3 + 0,09X_1^2 + 0,06X_2^2 - 0,03X_3^2 - 0,01X_1X_2 + 0,01X_1X_3 + 0,01X_2X_3 \quad (34)$$

#### 5.7.1.3 Análise de resíduos gerados pelo modelo proposto para $Q_e$ para carvões de polpa

Na Tabela 20 estão quantificados os valores observados experimentalmente, os valores preditos pelo modelo, nas mesmas condições operacionais, e o resíduo. Na Figura 17 estão apresentados os dados do teste de normalidade e distribuição de resíduos para  $Q_e$ , para polpa.

Tabela 20 – Resíduos da variável  $Q_e$  para polpa

Preditos	Observados	Resíduos
79,188	78,964	-0,224
94,148	68,008	-26,140
12,896	39,036	26,140
99,495	99,719	0,224
72,761	50,519	-22,242
25,775	29,449	3,674
55,879	52,205	-3,674
204,425	226,668	22,242
53,653	76,120	22,466

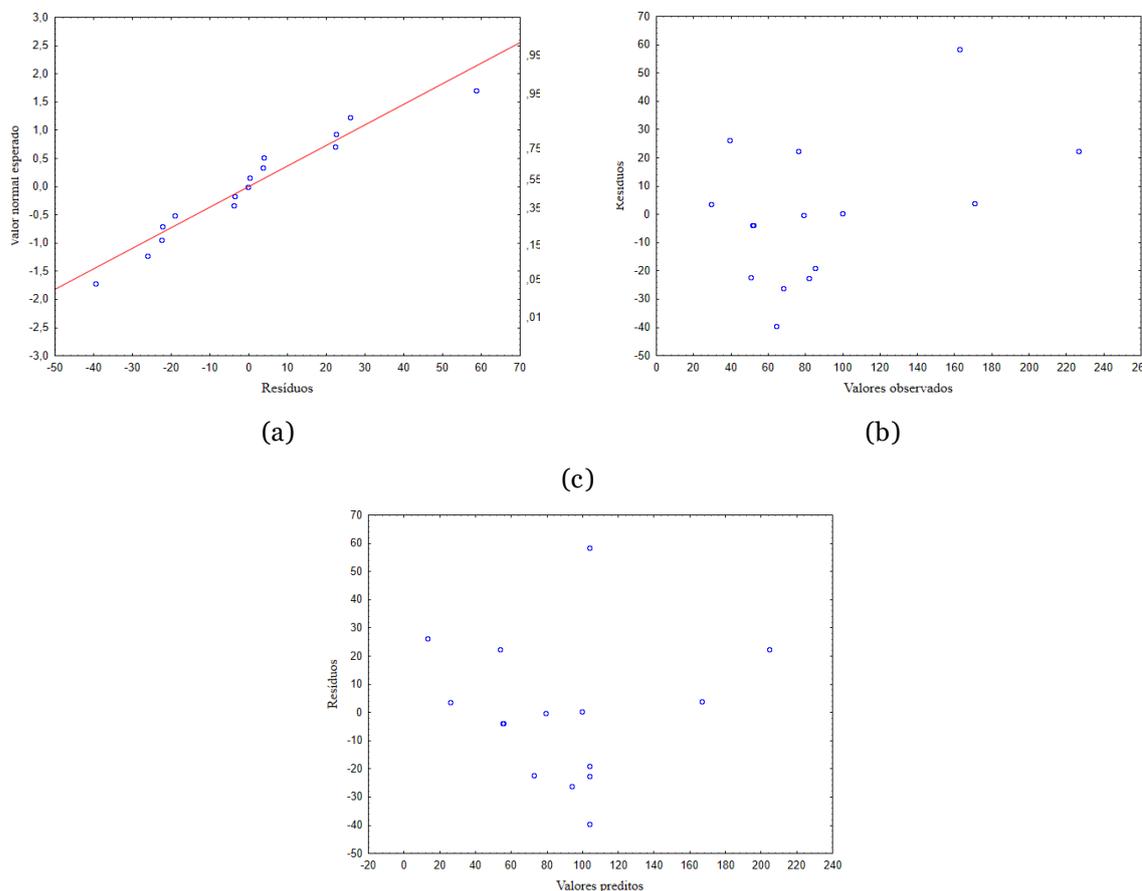
55,260	51,362	-3,898
166,617	170,515	3,898
104,065	81,598	-22,466
103,968	162,508	58,541
103,968	64,426	-39,542
103,968	84,969	-18,998

---

Fonte: Autor

Na Figura 17 (a) os resíduos seguem com pequeno desvio uma distribuição normal, constatando que os erros são independentes entre si e que suas variâncias são homogêneas. Não são observadas tendências nos resíduos em relação aos valores esperados (b) e preditos (c), portanto, é constatada a independência dos resíduos.

Figura 17 – Teste de normalidade e distribuição de resíduos: (a) Gráfico de Valor normal esperado *versus* Resíduos; (b) Resíduos *versus* Valores observados; (c) Resíduos *versus* Valores preditos.



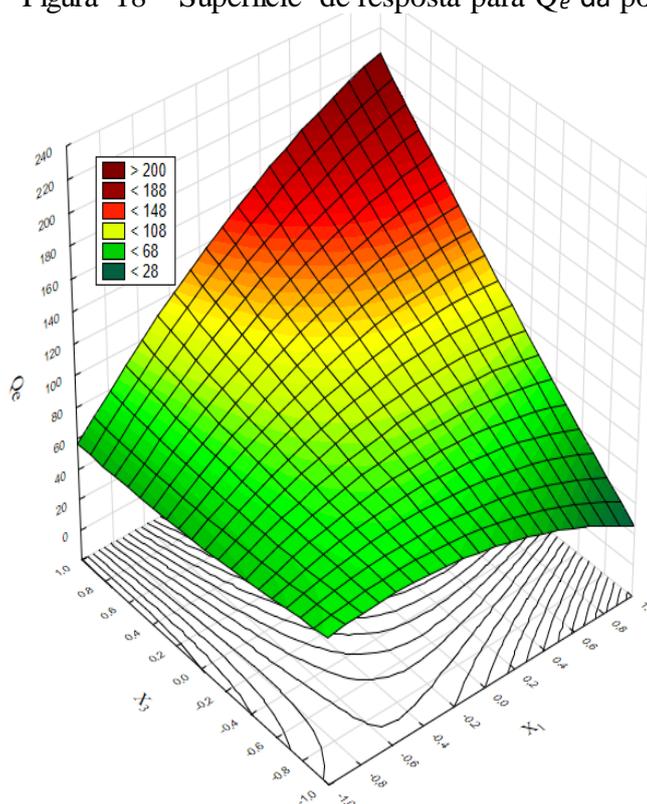
#### 5.7.1.4 Análise da superfície de resposta e curvas de nível para a resposta $Q_e$ para os carvões de polpa.

.Como somente a variável  $X_3$  obteve efeito estatisticamente significativo construiu-se gráficos exploratórios utilizando o modelo polinomial completo (Equação 34) e o modelo reduzido, onde são utilizados apenas os efeitos significativos. O modelo incompleto pode ser observado no Anexo 4 C.

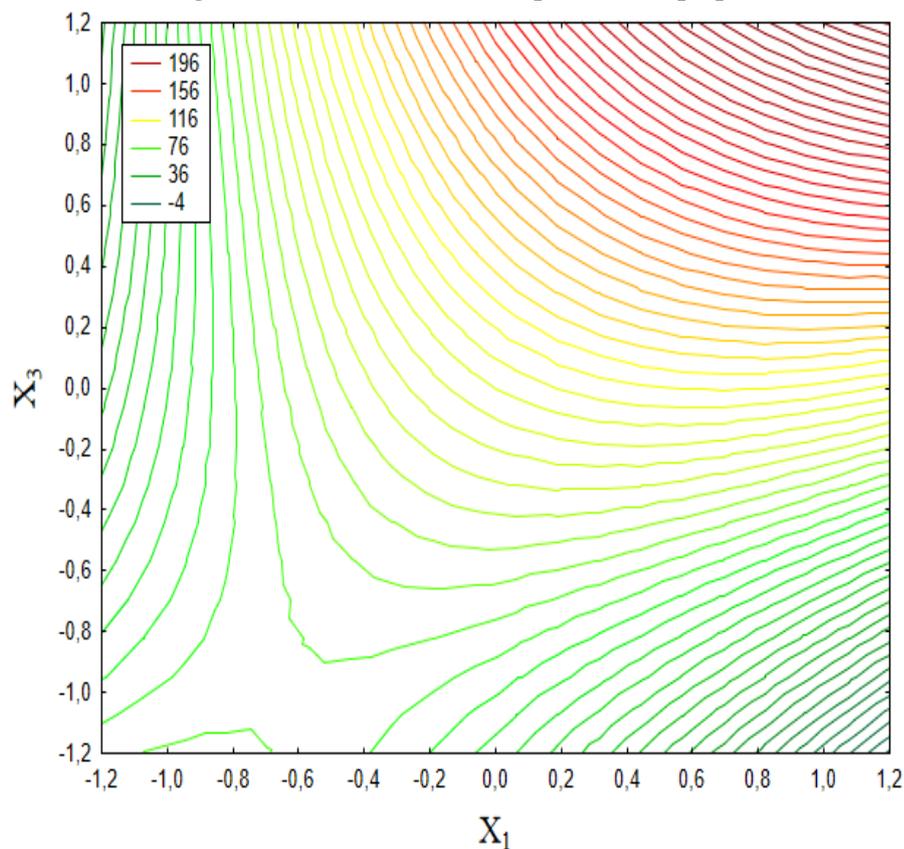
Construiu-se um gráfico com temperatura ( $X_1$ ) no eixo x, tempo ( $X_3$ ) no eixo y e a resposta  $Q_e$  no eixo Z, mantendo o valor de concentração ( $X_2$ ) no valor codificado = 0.

A Figura 18 representa a superfície de resposta e as curvas de nível para a resposta  $Q_e$  em função de  $X_1$  e  $X_3$ , mantendo  $X_2 = 0$ .

Figura 18 – Superfície de resposta para  $Q_e$  da polpa



Fonte: Autor

Figura 19 – Curvas de nível para  $Q_e$  da polpa

Observa-se na Figura 18 que o aumento de  $X_3$  e  $X_1$  influenciaram positivamente na resposta  $Q_e$ . No modelo incompleto, pode-se observar que o aumento de  $X_3$  influi positivamente sobre a variável  $Q_e$ , porém, ao adicionar os outros  $\beta$ 's da função observa-se que o valor máximo de  $Q_e$  no gráfico se assemelha ao observado nos experimentos.

## 5.7.2 Influência das variáveis operacionais de entrada na resposta Rem para polpa

### 5.7.2.1 Estimativa dos efeitos e dos coeficientes de regressão

Os efeitos maiores que o erro-padrão associado foram considerados estatisticamente significativos para  $\alpha=0,05$ . Os efeitos e os coeficientes de regressão associados à variável de resposta Rem estão contidos na Tabela 21.

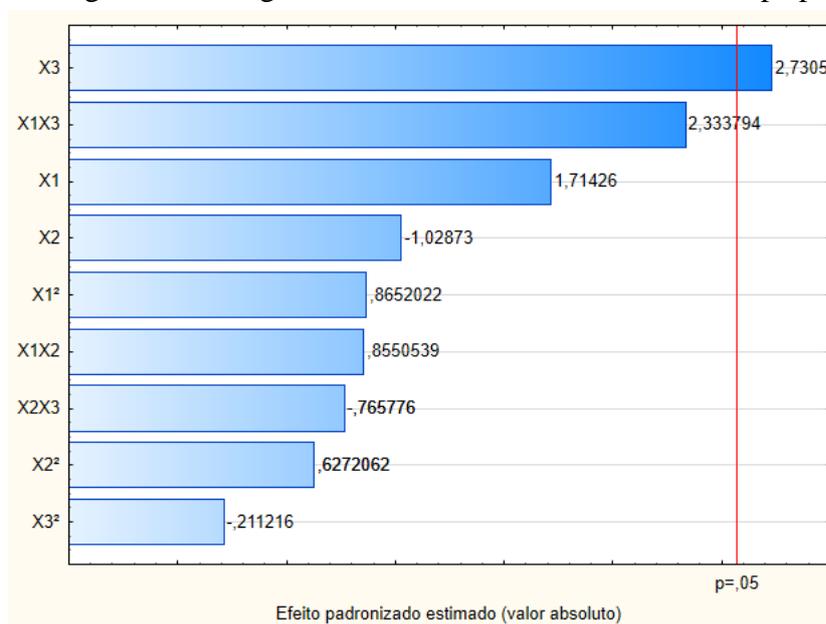
Tabela 21 – Efeitos dos fatores e coeficientes do modelo matemático proposto para Rem para polpa.

Fator	Efeito	Erro-padrão	Coeficiente de regressão	Erro-padrão
Média/Intercepto	25,60*	3,63	25,60*	3,63
$X_1$	15,23	8,89	7,62	4,44
$X_1^2$	-9,14	8,89	-4,57	4,44
$X_2$	2,78	1,66	1,39	0,83
$X_1^2$	4,10	6,54	2,05	3,27
$X_3$	24,27*	8,89	12,13*	4,44
$X_3^2$	-1,38	6,54	-0,69	3,27
$X_1X_2$	10,75	12,57	5,37	6,28
$X_1X_3$	29,33	12,57	14,66	6,28
$X_2X_3$	-9,62	12,57	-4,81	6,28

Nos efeitos estimados indicados na Tabela 21, somente a variável  $X_3$  (tempo) demonstrou ter influência estatisticamente significativa para Rem para o carvão da polpa.

A Figura 19 mostra o Diagrama de Pareto de Rem do carvão de polpa.

Figura 19 – Diagrama de Pareto de Rem do carvão de polpa.



Observa-se pela Figura 19 que há concordância com os dados da Tabela 21, onde nota-se que X<sub>3</sub> tem efeito significativo.

Para a determinação da significância estatística, foi realizada a análise de variância das variáveis e o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) do modelo proposto aos dados, contidos na Tabela 22.

Tabela 22 – ANOVA para Rem dos carvões de polpa

Fator	SQ	GL	MQ	F	p
X <sub>1</sub>	464,14	1	464,14	2,94	0,15
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	118,23	1	118,23	0,75	0,43
X <sub>2</sub>	167,15	1	167,15	1,06	0,35
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	62,13	1	62,13	0,39	0,56
X <sub>3</sub>	1177,60	1	1177,60	7,46	0,04*
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	7,055	1	7,05	0,04	0,84
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	115,47	1	115,47	0,73	0,439
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	860,25	1	860,25	5,45	0,07
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	92,62	1	92,62	0,59	0,48
Erro	789,71	5	157,94		
Total SQ	3851,24	14			

Constata-se pela Tabela 22 que X<sub>3</sub> demonstra nível de significância estatística para o nível de significância ( $\alpha = 0,05$ ) e que o modelo consegue prever cerca de 80% das ocorrências ( $R^2=0,802$ ).

5.7.2.2 Análise de regressão: qualidade do modelo proposto para a resposta Rem para o carvão da polpa.

O modelo polinomial de segunda ordem dado pela Equação 35 foi gerado baseando-se nos dados da Tabela 21.

$$em = 95,41 + 1,54X_1 + 1,39X_2 + 1,82X_3 - 1,36X_1^2 + 0,25X_2^2 - 0,15X_3^2 - 1,11X_1X_2 - 0,84X_1X_3 + 0,13X_2X_3 \quad (35)$$

### 5.7.2.3 Análise de resíduos gerados pelo modelo proposto para Rem para os carvões de polpa

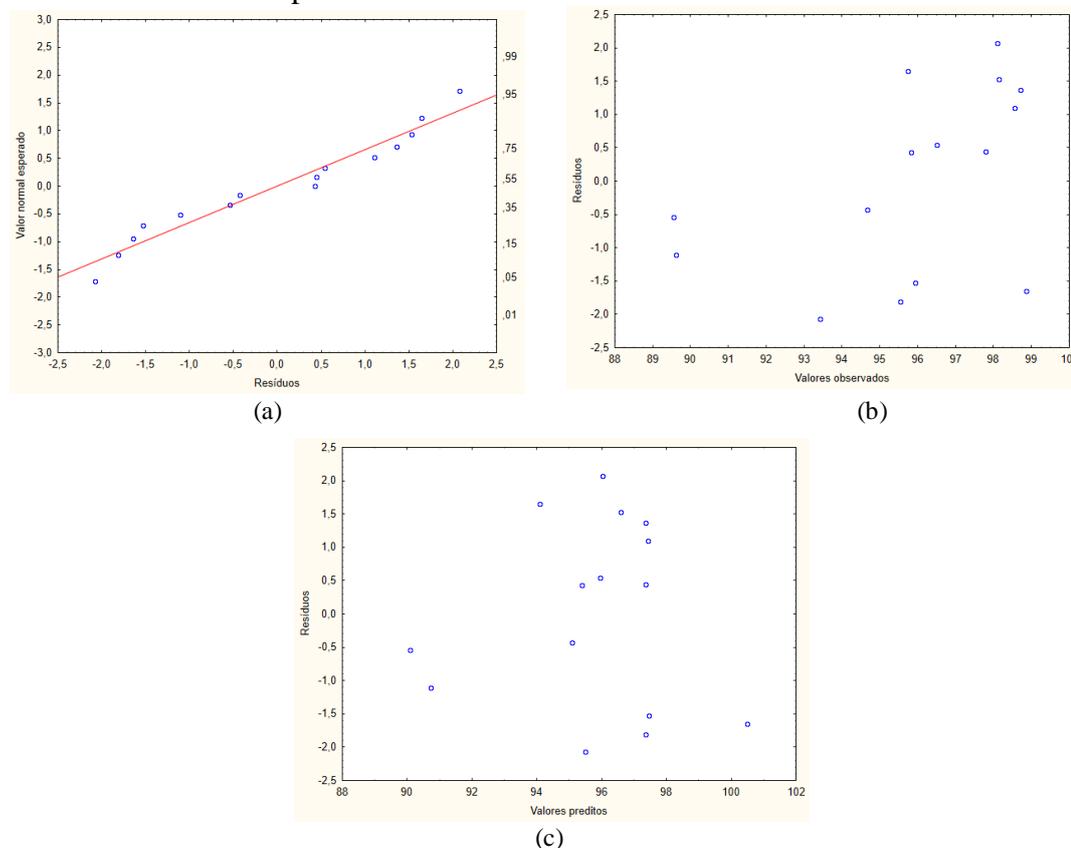
Na Tabela 23 estão quantificados os valores observados experimentalmente, os valores preditos pelo modelo nas mesmas condições operacionais, e o resíduo para o carvão da polpa. A Figura 20 mostra o teste de normalidade e de distribuição de resíduos para Rem para o carvão da polpa

Tabela 23 – Resíduos da variável Rem para carvão da polpa

Preditos	Observados	Resíduos
23,76	23,69	-0,07
28,24	20,40	-7,84
3,87	11,71	7,84
29,85	29,92	0,07
21,83	15,16	-6,67
7,73	8,83	1,10
16,76	15,66	-1,10
61,33	68,00	6,67
16,10	22,84	6,74
16,58	15,41	-1,17
49,99	51,15	1,17
31,22	24,48	-6,74
31,19	48,75	17,56
31,19	19,33	-11,86
31,19	25,49	-5,70

Na Figura 20 (a) os resíduos seguem com pequeno desvio uma distribuição normal, constatando que os erros são independentes entre si e que suas variâncias são homogêneas. Não são observadas tendências nos resíduos em relação aos valores esperados (b) e preditos (c), portanto, é constatada a independência dos resíduos.

Figura 20 – Teste de normalidade e distribuição de resíduos: (a) Gráfico de Valor normal esperado *versus* Resíduos; (b) Resíduos *versus* Valores observados; (c) Resíduos *versus* Valores preditos.

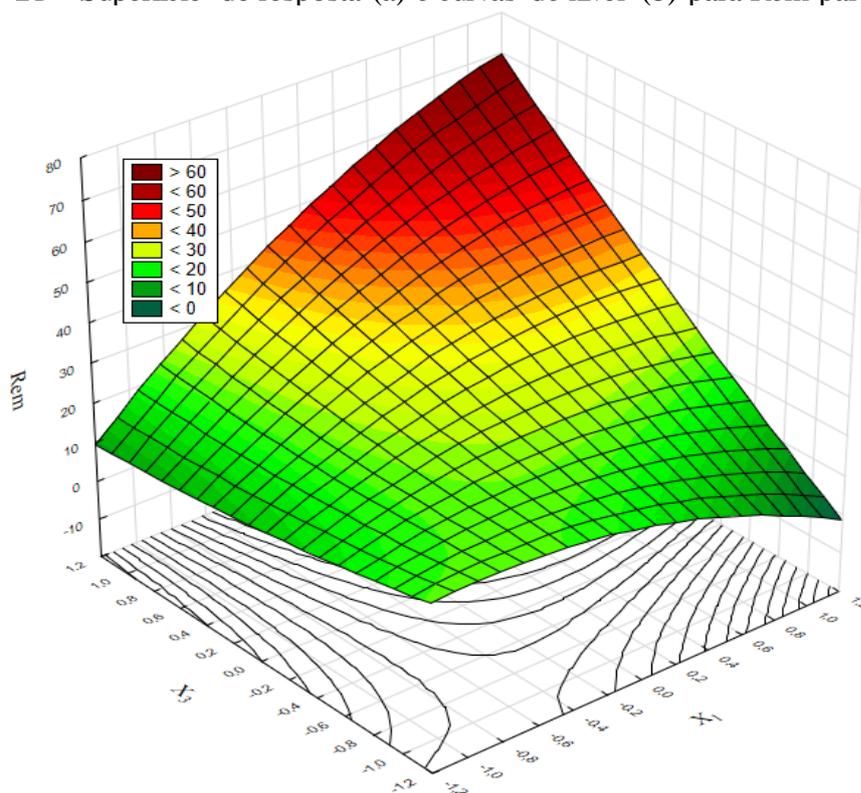


#### 5.7.2.4 Análise da superfície de resposta e curvas de nível para a resposta Rem para os carvões de polpa

Anteriormente, constatou-se que somente a variável  $X_3$  teve efeito significativo nas variáveis de resposta. Portanto, construiu-se um gráfico com temperatura ( $X_1$ ) no eixo x, tempo ( $X_3$ ) no eixo y, por serem as variáveis com maiores efeitos, e a resposta Rem no eixo Z, e mantendo o valor de concentração ( $X_2$ ) no valor codificado = 0. Um modelo parcial contendo apenas a variável de entrada  $X_3$  foi produzido, e está contido no Anexo 4 D.

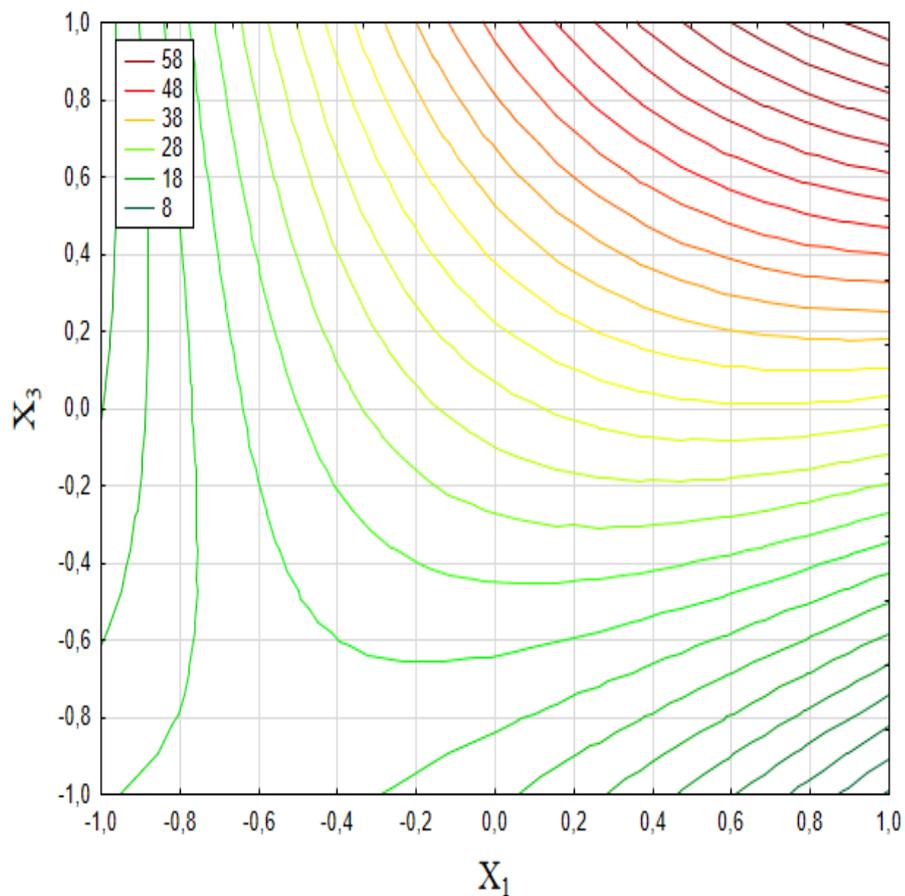
A Figura 22 representa a superfície de resposta e as curvas de nível para a resposta Rem em função de  $X_1$  e  $X_3$ , mantendo  $X_2 = 0$ .

Figura 21 – Superfície de resposta (a) e curvas de nível (b) para Rem para polpa



Fonte: Autor

Figura 22 – Curvas de nível para Rem para polpa



Fonte: Autor

Observa-se na Figura 22 que o aumento de  $X_3$  e  $X_1$  influenciaram positivamente na resposta Rem. No modelo incompleto, pode-se observar que o aumento de  $X_3$  influi positivamente sobre a

variável Rem, porém, ao adicionar os outros  $\beta$ 's da função observa-se que o valor máximo de Rem no gráfico se assemelha ao observado nos experimentos.

### 5.7.3 Otimização utilizando a função desejabilidade para os adsorventes da polpa

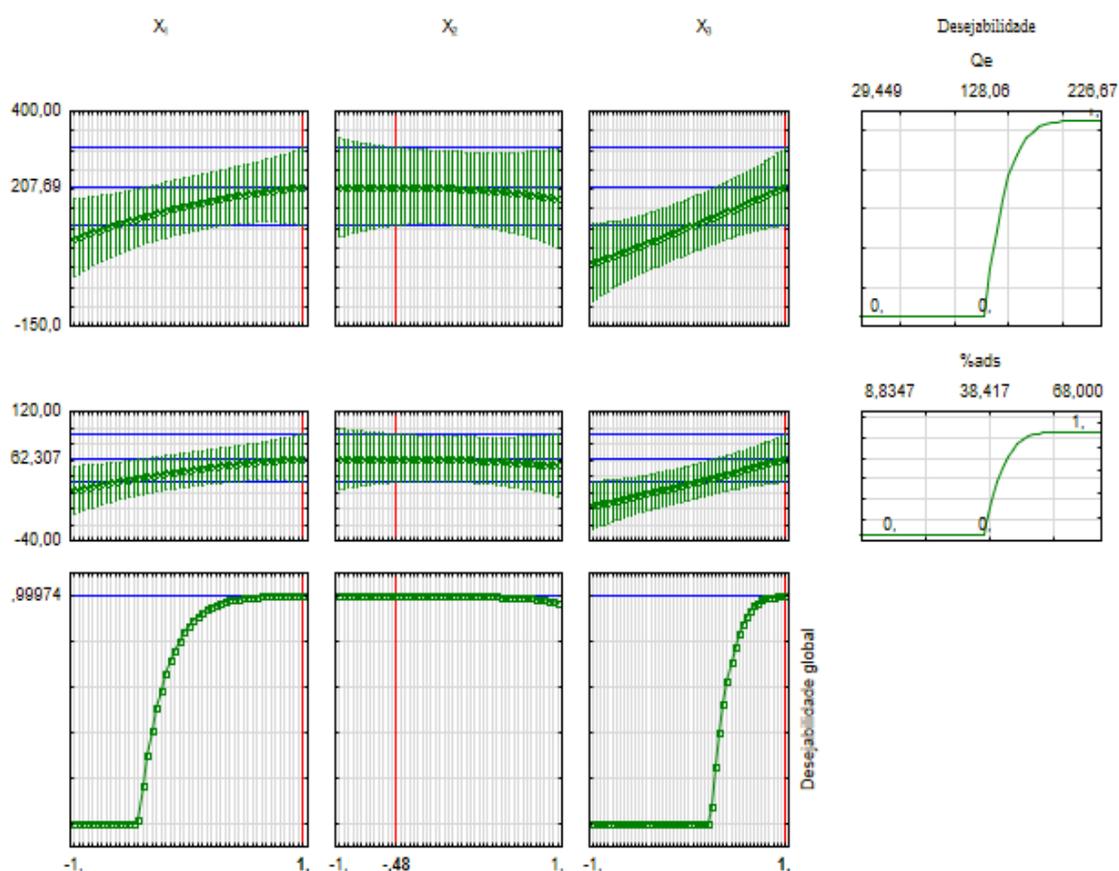
Foi utilizado o fator de grade de 40, para dos expoentes "s" e "t" com valores entre 1 e 5, respectivamente. Os valores atribuídos à função desejabilidade estão contidos na Tabela 24.

Tabela 24 – Valores atribuídos a função desejabilidade global para o carvão da polpa

Valores observados	Variáveis de resposta e atribuição	
	$Q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	Rem (%)
Baixo	29,450 (0)	8,835 (0)
Médio	128,058 (0)	38,418 (0)
Alto	226,668 (1)	68,000 (1)

Os perfis de desejabilidade para a otimização para os carvões da polpa podem ser observados na Figura 23.

Figura 23 – Gráfico da função desejabilidade para otimização simultânea para carvões produzidos com polpa



Para a polpa obteve-se o valor de desejabilidade global  $D=0,999$ , indicando uma resposta considerada aceitável e excelente.

Obteve-se através da função desejabilidade valores otimizados das variáveis de entrada codificadas no valor máximo, ou seja, iguais a 1, -0,48 e 1 para  $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$ , respectivamente. Tais valores representam o ponto ótimo dentro do domínio experimental. Esses valores podem ser convertidos em variáveis de entrada reais como: 600 °C, 10% e 3 h para Temperatura, Concentração e Tempo, respectivamente, calculados a partir das Equações 31, 32 e 33 (ANDRADE, 2016). Os valores estão apresentados na Tabela 25, de acordo com o que foi observado na análise das superfícies de resposta e curvas de nível (Figuras 7 e 10) para as variáveis de resposta  $Q_e$ , Rem.

Tabela 25 – Melhores condições de trabalho para a produção de carvões de polpa.

Variável	Ponto ótimo
Temperatura (°C)	600
Concentração (%)	10
Tempo (h)	3

## 5.8 POTENCIAL DE CARGA ZERO

Os valores de pH medidos no experimento foram adicionados à Tabela 26. O pH inicial é o mesmo para ambas as amostras (carvão de casca e de polpa).

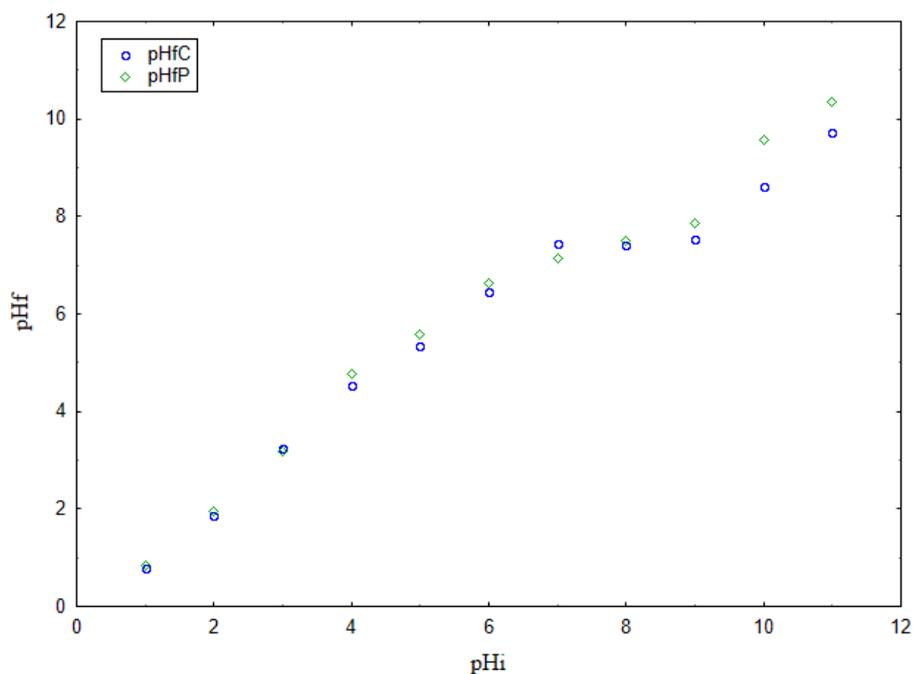
Tabela 26 – Resultados dos ensaios de determinação do pH.

pH inicial	pH final	
	Casca	Polpa
1	0,78	0,84
2	1,86	1,95
3	3,24	3,17
4	5,34	4,76
5	6,46	5,58
6	7,46	6,63
7	7,44	7,13
8	7,42	7,50
9	7,54	7,86

10	8,60	9,58
11	9,72	10,36

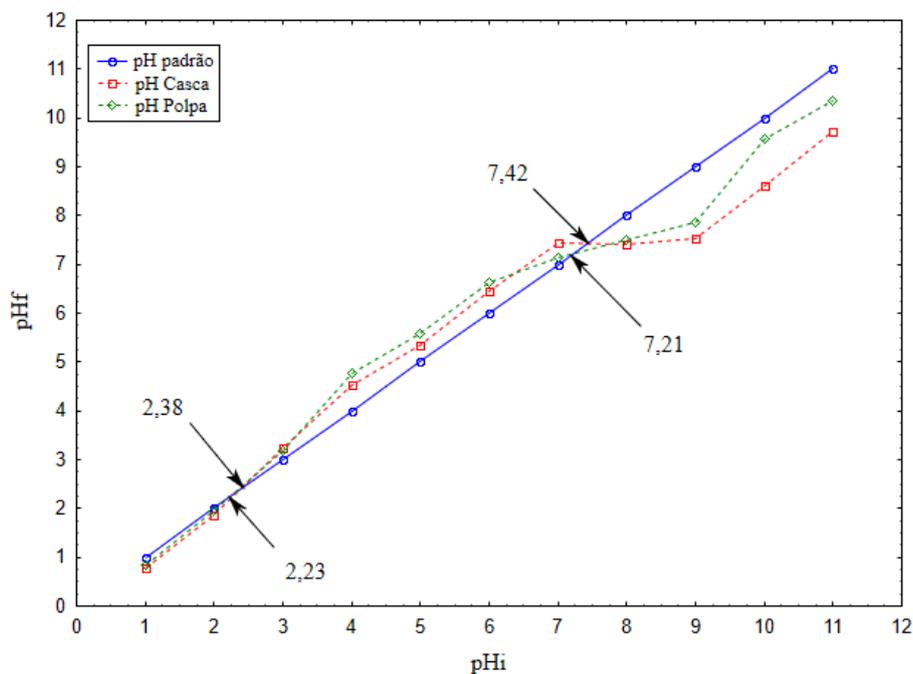
Com os valores de pH final e inicial, foi construído o gráfico da Figura 24.

Figura 24 – pH final versus pH inicial da casca (em azul) e da polpa (em verde).



O potencial de carga zero (PCZ) é definido como o ponto onde o  $pH_i = pH_f$  (BANDEIRA et al., 2016), tais valores foram determinados verificando os valores onde as curvas experimentais tangenciam uma reta  $x = y$  adicionada posteriormente, como observado na Figura 25.

Figura 25 – Gráfico do potencial de carga zero da casca e da polpa.



É possível observar dois PCZ para casca (2,38; 7,42) e para a polpa (2,23; 7,21). Dois PCZs é um fenômeno previsto na literatura, é indicativo de que há formação de compostos de partículas coloidais, tal inversão de pH provavelmente é devido a influência de íons  $\text{Na}^+$  presentes na solução, nestes casos, o valor de pH no segundo PCZ é o valor a ser considerado para a análise (SAMANTA; RAY, 2014; BANDEIRA et al., 2016; AZEVEDO, 2007). Beakou et al. (2017), evidenciam que o aumento da eficiência da adsorção depende de que o pH da solução seja maior que o PCZ, visto que a carga superficial é negativa favorecendo a adsorção de cátions, por conta da diminuição da competição dos íons  $\text{H}^+$  da solução com o azul de metileno que é catiônico, como pode ser observado nas Figuras 3 e 4 (KHAN, 2022).

Em comparação com outros bioadsorventes, o trabalho de Yağmur e Kaya (2021), obteve PCZ = 7,23. Segundo Liu et al. (2012), o carvão de palha de trigo obteve PCZ = 7,8. O carvão de borracha de pneu no trabalho de Makrigianni et al. (2015), o ponto de carga zero observado foi PCZ = 6,7. Pela comparação, observa-se a proximidade entre os PCZ observados pela literatura com os dos apresentados neste trabalho.

## 5.9 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O estudo da cinética de adsorção do carvão foi realizado nas condições de massa de adsorvente (m) de 0,03 g, Concentração inicial de corante ( $C_0$ ) de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  e volume de solução (V) de 100 mL. As amostras foram colhidas nos tempos estabelecidos e ao final do experimento todas as amostras tiveram suas absorbâncias determinadas no espectrofotômetro. Os dados obtidos estão contidos na Tabela 27. Os valores de  $C_t$  foram determinados com a curva padrão de calibração (Equação 28), e os valores de  $Q_t$  foram determinados com a Equação 36.

$$Q_t = \frac{(100 - C_t) * 0,1}{0,03} \quad (36)$$

A porcentagem de remoção pode ser calculada em cada tempo (como observado nos gráficos da Figura 27) de acordo com a Equação 37

$$Rem = \frac{(100 - C_t)}{100} * 100\% \quad (37)$$

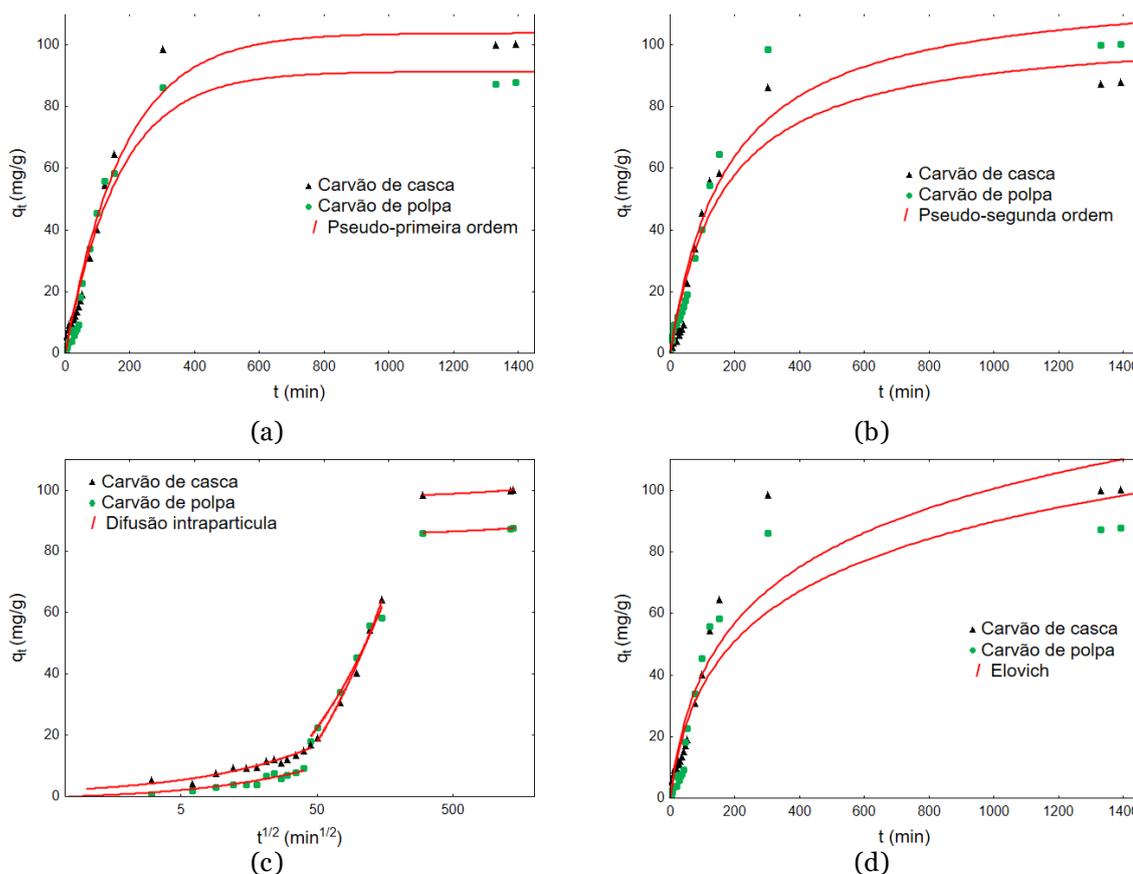
Tabela 27 – Quantidade adsorvida e seus tempos de obtenção.

t (min)	ABS	Q <sub>t</sub> (mg g <sup>-1</sup> ) casca	ABS	Q <sub>t</sub> (mg g <sup>-1</sup> ) polpa
0	3,600	0	3,600	0
3	3,426	5,4993	3,426	0,5372
6	3,467	4,2035	3,467	1,8647
9	3,361	7,5537	3,361	3,2553
12	3,303	9,3868	3,303	4,0139
15	3,306	9,2920	3,306	3,9190
18	3,299	9,5132	3,299	3,9190
21	3,229	11,7256	3,229	6,92161
24	3,217	12,1049	3,217	7,5221
27	3,253	10,9671	3,253	6,0366
30	3,214	12,1997	3,214	7,0796
35	3,17	13,5903	3,170	7,8697
40	3,123	15,0758	3,123	9,3868
45	3,061	17,0353	3,061	18,2048
50	2,994	19,1529	2,994	22,6611
60	2,625	30,8154	2,625	34,0707
64	2,327	40,2338	2,327	45,5120
88	1,875	54,5195	1,875	55,9418
112	1,561	64,4437	1,561	58,4386
150	0,485	98,4513	0,485	86,1883
1330	0,455	99,3994	0,455	87,3577
1390	0,427	100,2844	0,427	87,8318

Para fins de análise de cinética de adsorção foram construídos gráficos que demonstram o comportamento do carvão de polpa e de casca, respectivamente (Figura 26). Os modelos teóricos

foram ajustados para a dispersão de dados experimentais com o auxílio do programa Statistica v.14 (TIBCO), utilizando a função de perda de mínimos quadrados e método estimativo de Levenberg-Marquard. O critério utilizado para a convergência ser considerada satisfatória foi a diferença no resultado da função perda menor que  $1,0 \times 10^{-6}$  e o número máximo de interações foi fixado em 50 interações.

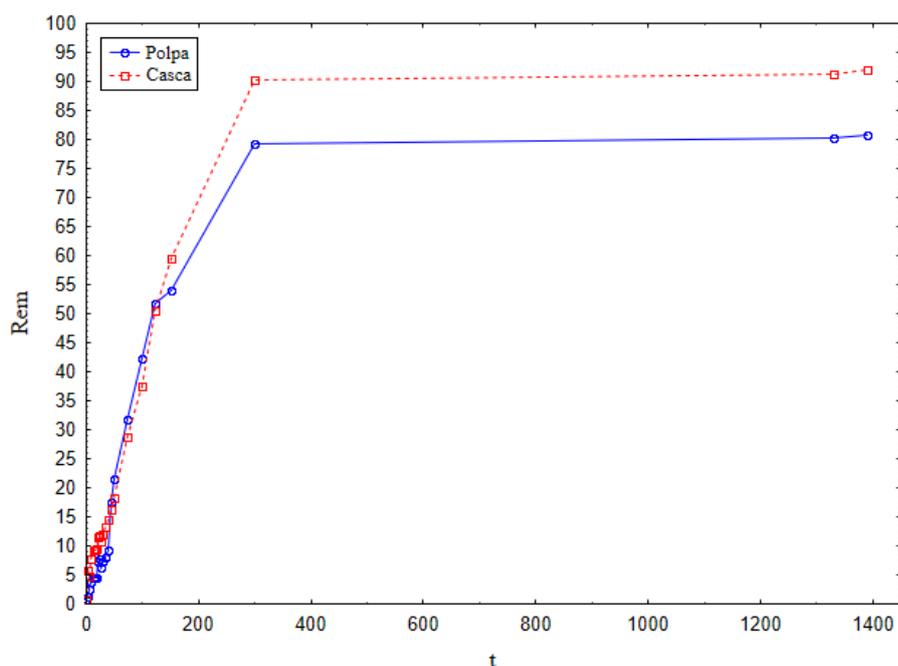
Figura 26 – Gráficos de cinética de adsorção com os modelos: (a) Pseudo-primeira ordem, (b) Pseudo-segunda ordem; (c) Difusão intrapartícula; (d) Equação de Elovich.



Para se obter a convergência para os modelos de Pseudo-primeira ordem (PPO) os valores iniciais de  $q_e$  e  $K_1$  foram em 100 e 0,00001, respectivamente. No carvão de polpa a equação de Elovich converge com as condições iniciais de B e A em 0,000001 e 10, respectivamente.

A Percentual de remoção pode ser observada construindo um gráfico contendo a Percentual de remoção no eixo y versus o tempo no eixo x, como observado na Figura 27.

Figura 27 – Percentual de remoção para casca e para polpa.



Os valores dos parâmetros obtidos na adequação das curvas experimentais foram calculados e organizados na Tabela 28.

Tabela 28 – Dados dos parâmetros dos modelos cinéticos

Modelos	Carvão de casca				Carvão de polpa				
	$q_e$	$k_1$	$R^2$	$\chi^2$	$q_e$	$k_1$	$R^2$	$\chi^2$	
PPO	103,76	0,005	0,99	485,24	91,28	0,006	0,98	661,47	
PSO	$q_e$	$k_2$	$R^2$	$\chi^2$	$q_e$	$k_2$	$R^2$	$\chi^2$	
	120,00	0,00005	0,98	1021,29	105,61	0,00005	0,97	1209,6	
Difusão intrapartícula	$k_{df}$	C	$R^2$	$X^2$	$k_{df}$	C	$R^2$	$X^2$	
	Etapa I	2,34	0,198	0,98	11,19	1,56	-1,34	0,95	9,34
	Etapa II	8,89	-45,06	0,99	11,85	7,61	-31,33	0,99	26,74
	Etapa III	0,08	97,0	0,98	0,07	0,07	84,92	0,97	0,09
Elovich	$\alpha$	$\beta$	$R^2$	$X^2$	$\alpha$	$\beta$	$R^2$	$X^2$	
	0,88	0,03	0,96	1815,54	0,80	0,04	0,94	2067,5	

Constatou-se no teste cinético de carvão de polpa que o modelo de difusão intrapartícula ( $R^2=0,95$ ;  $0,99$  e  $0,97$ ), explicita que existem 3 etapas de adsorção, uma vez que a curva não passa pela origem do gráfico. Observa-se que  $K_{d1} < K_{d2} > K_{d3}$  indicando que a difusão é mais lenta na primeira etapa, que perdura pelos primeiros 40 minutos. Na etapa seguinte, a adsorção acelera,

onde ocorre a adsorção em um sítio na superfície interna ou externa da partícula, com energia dependendo do processo de acoplamento (físico ou químico). Por fim, após 150 minutos, a velocidade de adsorção diminui, com a difusão ocorrendo nos poros do adsorbato por poros cheios de líquido ou por mecanismo de difusão em meio sólido (CHEUNG; SZETO; MCKAY, 2007). Segundo SILVA et al. (2015), na qual observaram que a segunda etapa de adsorção é mais rápida que a taxa inicial, seguido com a terceira etapa sendo a mais lenta observada. A quantidade máxima adsorvida no equilíbrio estará próxima de 91 mg g<sup>-1</sup>, como sugere o modelo pseudo-primeira ordem (R<sup>2</sup>=0,98), e dita que as influências dos sítios de adsorção são mais influentes do que as forças difusivas quando se trata da taxa de velocidade de adsorção (SCHEUFELE et al., 2020).

No ajuste de modelos aos dados experimentais, o que mais se adequou ao comportamento cinético do carvão de casca foi o modelo de Weber & Morris (1963), com R<sup>2</sup>=0,98, 0,99 e 0,98 nas etapas de adsorção I, II e III, respectivamente, logo, a difusão intrapartícula (K<sub>df</sub>) é o fator determinante da taxa de velocidade, o que corrobora o entendimento de que adsorventes, especificamente de casca de mandioca, adsorvendo corantes apresentam o modelo de Weber&Morris como o de melhores ajustes aos dados experimentais. (WANG; ZHU, 2007). No entanto, a difusão intrapartícula não é a única a controlar a adsorção em todas as suas etapas, visto que os coeficientes lineares são diferentes de zero (LEBRON; MOREIRA; SANTOS, 2019; SILVA, 2015).

A cinética de adsorção de azul de metileno, comparada a com outros bioadsorventes pode ser observada na tabela 29.

Tabela 29 - comparação cinética entre adsorventes

GUERREIRO (2022)	COSTA (2021)	DUARTE (2021)			COSTA (2020)	Autor (Casca)			Autor (Polpa)		
PSO	PSO	Difusão intrapartícula			PSO	Difusão intrapartícula			Difusão intrapartícula		
		I	II	III		I	II	III	I	II	III
q <sub>e</sub> 41,51	q <sub>e</sub> 2,07	K <sub>df</sub> 35	K <sub>df</sub> 9	K <sub>df</sub> 0,416	q <sub>e</sub> 1,76	K <sub>df</sub> 2,34	K <sub>df</sub> 8,89	K <sub>df</sub> 0,08	K <sub>df</sub> 1,56	K <sub>df</sub> 7,61	K <sub>df</sub> 0,07
k <sub>2</sub> 0,008	k <sub>2</sub> 0,029	C 13	C 65	C 122,78	K <sub>2</sub> 0,009	C 0,2	C -45,1	C 97	C -1,34	C -31,3	C 84,9
R <sup>2</sup> 0,993	R <sup>2</sup> 0,971	R <sup>2</sup> 0,99	R <sup>2</sup> 0,97	R <sup>2</sup> 0,9	R <sup>2</sup> 0,98	R <sup>2</sup> 0,98	R <sup>2</sup> 0,99	R <sup>2</sup> 0,98	R <sup>2</sup> 0,95	R <sup>2</sup> 0,99	R <sup>2</sup> 0,97

Fonte: Autor

O carvão de casca e polpa de mandioca, comparado ao carvão de Duarte (2021), apresenta menor resistência à difusão. A taxa de difusão dos adsorventes apresentadas neste trabalho pode ser considerada alta, alcançando concentrações próximas ao equilíbrio em 150 minutos.

### 5.10 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

As amostras foram colhidas após 24h de experimento e todas as amostras tiveram suas absorvâncias determinadas no espectrofotômetro. Os dados obtidos estão contidos na Tabela 29. Os valores de  $C_e$  foram determinados com a curva padrão de calibração (Equação 28), e os valores de  $Q_e$  foram obtidos com a equação 38.

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e) * 0,1}{0,1} \quad \begin{matrix} (3 \\ 8) \end{matrix}$$

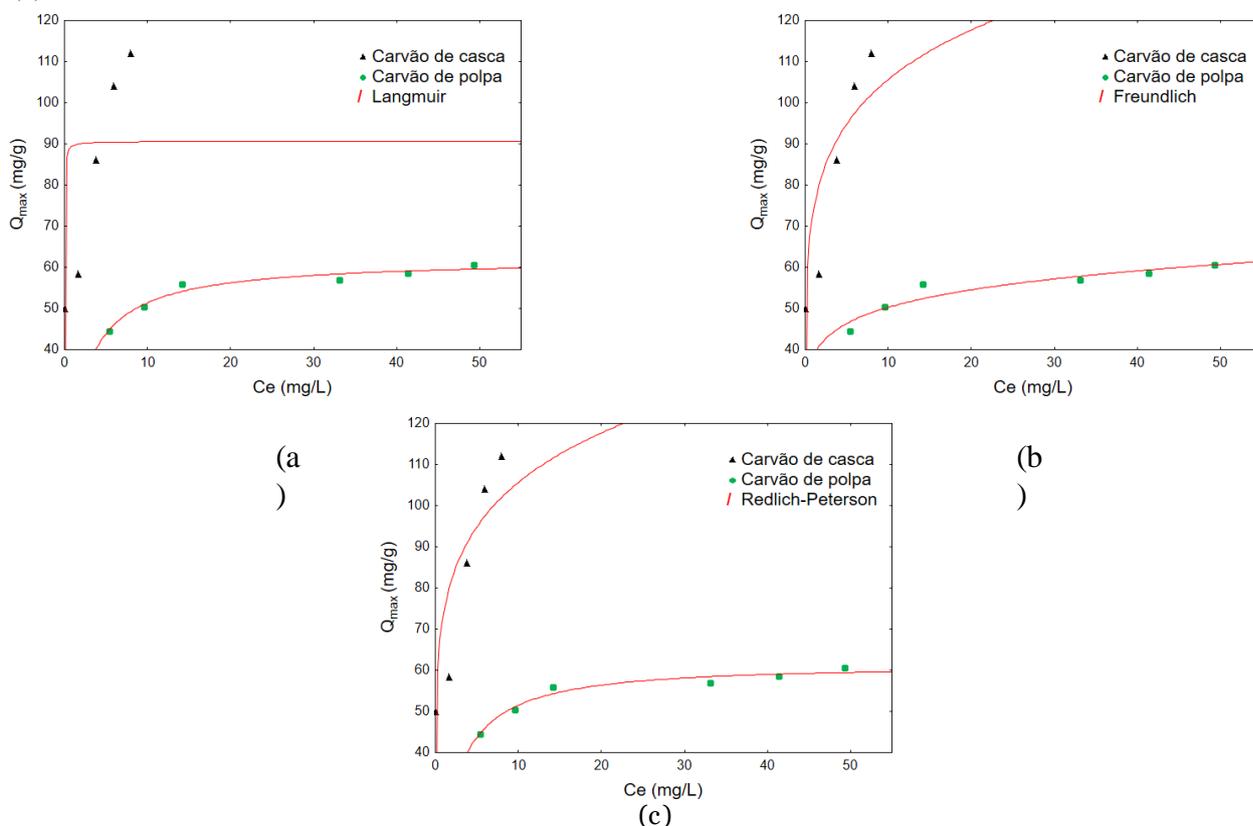
Os dados obtidos no experimento para a obtenção das isothermas de adsorção, para a casca e polpa, foram adicionados na Tabela 29. As condições de utilização da ferramenta de ajuste do modelo aos dados experimentais foram os mesmos utilizados para a cinética de adsorção.

Estes valores foram utilizados para produzir a Figura 28. As curvas dos modelos de isothermas de adsorção foram ajustados aos dados experimentais através do programa Statistica v.10 (EUA).

Tabela 30 – Concentração no equilíbrio e a quantidade máxima adsorvida.

Concentração inicial (mg/L)	ABS	Carvão de polpa		Concentração inicial (mg/L)	ABS	Carvão de casca	
		$C_e$ (mg/L)	$Q_e$ (mg g <sup>-1</sup> ) polpa			$C_e$ (mg/L)	$Q_e$ (mg g <sup>-1</sup> ) casca
110	1,745	49,304	60,696	120	0,257	7,916	112,084
100	1,458	41,370	58,629	110	0,178	5,893	104,107
90	1,160	33,106	56,894	90	0,1031	3,808	86,192
70	0,477	14,158	55,842	60	0,0256	1,658	58,342
60	0,312	9,607	50,393	50	1,7446	0,015	49,985
50	0,160	5,388	44,612	-	-	-	-

Figura 28 – Gráficos das isotermas de adsorção com os modelos: (a) Langmuir; (b) Freundlich; (c) Redlich-Peterson.



Fonte: Autor

Os valores dos parâmetros das isotermas utilizadas nos ajustes e seus respectivos  $R^2$  e  $\chi^2$  foram adicionados na Tabela 31.

Tabela 31 – Parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção

Modelos	Carvão de casca					Carvão de polpa				
	$q_{max}$	$C_e$	-	$R^2$	$X^2$	$q_{max}$	$C_e$	-	$R^2$	$X^2$
Langmuir	90,66	80,05	-	0,67	1670,2	62,11	0,48	-	0,98	7,18
Freundlich	$K_F$	$1/n$	-	$R^2$	$X^2$	$K_F$	$1/n$	-	$R^2$	$X^2$
	73,82	0,156	-	0,86	772,00	38,40	0,117	-	0,947	10,29
Redlich-Peterson	$K_{RP}$	$\alpha_{RP}$	$\beta$	$R^2$	$X^2$	$K_{RP}$	$\alpha_{RP}$	$\beta$	$R^2$	$X^2$
	$1,31 \times 10^9$	$1,77 \times 10^7$	0,892	0,86	772,00	27,70	0,427	1,01	0,978	7,10

Nos resultados da amostra de Carvão de Polpa observa-se que o modelo com maior coeficiente de determinação foi  $R^2 = 0,98$  para a isoterma de Langmuir, deste modo, se assume

que a adsorção ocorre em monocamada e que a superfície de adsorção do carvão é homogênea. A isoterma de Redlich-Peterson  $R^2 = 0,98$  assume que a capacidade de adsorção no equilíbrio ( $q_e$ ) tem uma relação linear com a concentração no equilíbrio ( $C_e$ ) no numerador e exponencial no denominador. O valor de  $\beta$  próximo de 1 indica maior proximidade com o modelo de Langmuir, como observado na tabela 31 ( $R^2 0,98 > 0,95$ ) (HU et al., 2021; REDLICH; PETERSON, 2007). A aplicação do modelo de Freundlich fornece o grau de afinidade entre adsorbato-adsorvente, com  $K_F = 38,40 \text{ L.g}^{-1}$  e com o valor de  $n$  entre 1-10, o que é considerado satisfatório. Tais resultados indicam a melhor adequação a isoterma de Langmuir em baixas concentrações enquanto o modelo de Freundlich é mais recomendável em altas concentrações (YAĞMUR; KAYA, 2021; ACOSTA et al., 2016).

Os resultados para as amostras de Carvão de casca apontam para a melhor adequação da isoterma de Freundlich ( $R^2=0,86$ ), o que sugere adsorção em multicamada e superfície de adsorção heterogênea, e o valor de  $n=6,42$  demonstra adsorção relativamente forte. O valor de  $K_F = 73,82 \text{ mg.g}^{-1}$  prediz a capacidade máxima de adsorção a  $28^\circ\text{C}$  (YAĞMUR; KAYA, 2021; TSENG; WU; JUANG, 2010).

A comparação com outros carvões adsorventes está presente na Tabela 32.

Tabela 32-Comparação entre equilíbrios de adsorção entre adsorventes

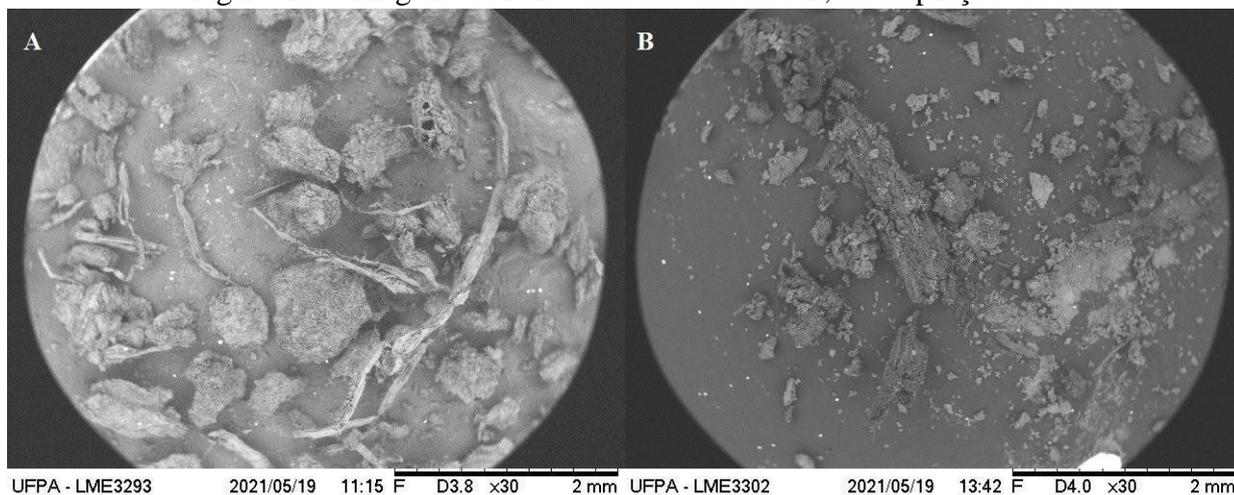
GUERREIRO (2022)	COSTA (2021)	DUARTE (2021)	COSTA (2020)	Autor	Autor
Caroço de açaí	Endocarpo do murumuru	Escamas de pirarucu	Caroço de tucumã	Polpa de mandioca	Casca de mandioca
Freundlich	Freundlich	Freundlich	Langmuir-Freundlich	Langmuir	Freundlich
$K_f$ 76,145	$K_f$ 1,24	$K_f$ 0,82	$q_{m,f}$ 14,47	$q_{max}$ 62,11	$K_f$ 73,82
$n$ 1,04	$n$ 2,82	$n$ 0,991	$K_{lf}$ 0,36	$C_e$ 0,48	$n$ 6,41
-	-	-	$m_{lf}$ 0,31	-	-
$R^2$ 0,993	$R^2$ 0,991	$R^2$ 0,996	$R^2$ 0,999	$R^2$ 0,98	$R^2$ 0,86

Na comparação com o carvão de casca, observa-se que os adsorventes produzidos neste trabalho apresentam maior capacidade de adsorção que a maioria dos adsorventes apresentados, comparável apenas com o adsorvente apresentado por Guerreiro (2022).

### 5.11 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A análise por MEV foi aplicada em duas amostras, denominadas A (Polpa, somente carbonizada à 450°C em 30 min) e B (Polpa, ativada quimicamente com solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5%, 300°C, por 3h) visto na Figura 29.

Figura 29 – Imagens de MEV dos Carvões A e B, na ampliação de 30x.

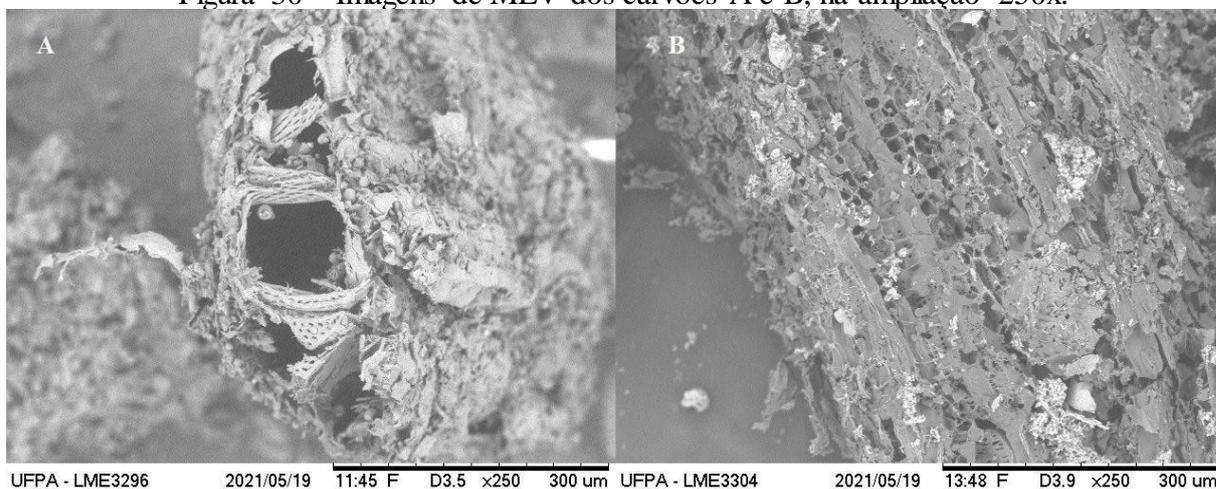


Fonte: Autor

Comparando as amostras, em ampliação de 30x, pode-se observar bem evidente a presença de fibras no carvão A, e com poros diversos. As partículas apresentam-se em tamanhos maiores que as da amostra B. O carvão B é bastante poroso e mais escuro que o A. Um destaque na amostra no lado direito da imagem, esbranquiçado, possivelmente pode ser atribuído à uma concentração de cinzas.

A Figura 30 mostra a micrografia dos carvões A e B, na ampliação 250x.

Figura 30 – Imagens de MEV dos carvões A e B, na ampliação 250x.

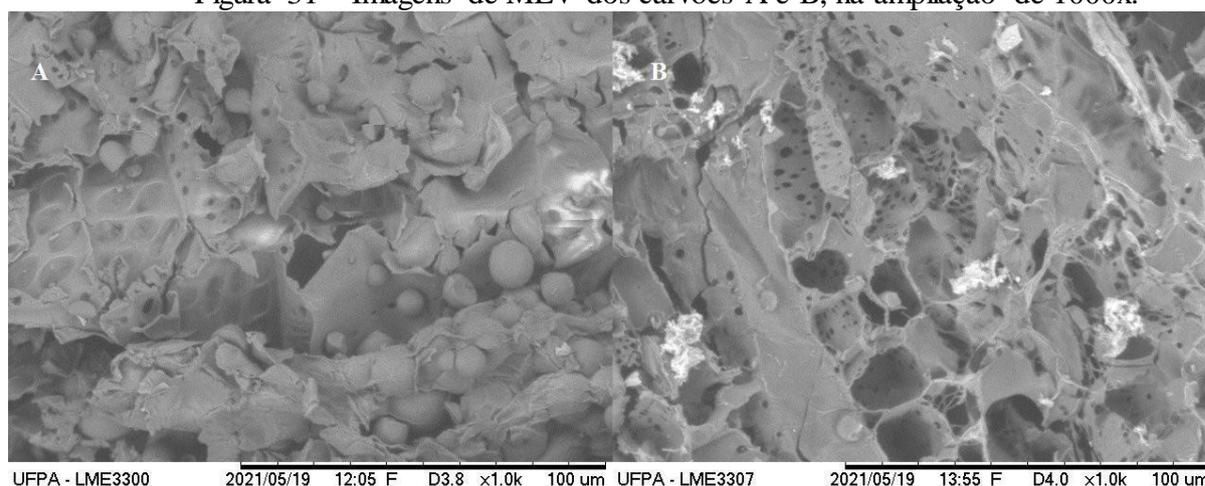


Fonte: Autor

É possível observar que, estruturas celulósicas e pécticas das plantas ainda permanecem presentes na amostra A, que segundo Fiorda et al. (2013) e Travalini et al. (2015), podem ser observadas como estruturas geométricas e com algumas lacunas (MAIEVES et al., 2012). No carvão B, por outro lado, é possível notar estruturas porosas. Cinzas podem ser observadas em toda a imagem.

Na Figura 31 estão as imagens da micrografia das amostras A e B em ampliação de 1000x.

Figura 31 – Imagens de MEV dos carvões A e B, na ampliação de 1000x.



Fonte: Autor

Observa-se que, além das estruturas mencionadas anteriormente, também foi possível notar que parte do amido presente permaneceu ao tratamento térmico (imagem A), característico da morfologia esférica. É possível constatar estas mesmas estruturas no trabalho de Silva et al. (2017) e, que esses artefatos também são constituídos por estruturas com formatos circulares e alguns grânulos côncavo-convexos característicos (MAIEVES et al., 2012; SILVA et al., 2017). No carvão B são encontradas estruturas porosas produzidas pelo tratamento, as maiores com cerca de 20  $\mu\text{m}$ , e as menores com cerca de 2  $\mu\text{m}$ . Nas imagens pode ser constatado o efeito da ativação química, do ácido sulfúrico e do tempo de queima na estrutura dos poros (WANG; ZHU, 2007; KARAGÖZ et al., 2008).

## 5.12 INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

Os resultados das análises dos discos das amostras da casca e do carvão da casca da mandioca submetidos ao infravermelho (FT-IR) estão apresentados nos gráficos da Figura 32 e nos gráficos da Figura 33 estão os resultados de FT-IR da polpa e do carvão da polpa.

Observa-se no gráfico o estiramento da banda relacionada ao OH do álcool localizada em 3600 até 3300  $\text{cm}^{-1}$ , verificado novamente de 1365 até 1335  $\text{cm}^{-1}$  relacionada a deformação do plano vibracional do OH e por fim em 1080  $\text{cm}^{-1}$ , relacionada a deformação do C-O em álcool

secundário. A banda em  $2932\text{-}2925\text{ cm}^{-1}$  é relacionada ao estiramento de grupos  $\text{C-H}_n$ , reforçada pela banda em  $1460\text{ cm}^{-1}$ , relacionada a flexão assimétrica da ligação do grupo metoxila, e ainda pelas bandas em  $400\text{-}900\text{ cm}^{-1}$  relacionadas ao  $\text{C-H}$  da hemicelulose. O pico em  $1640\text{ cm}^{-1}$  está relacionado à carbonilas de oxidação. Também é possível observar que tais bandas têm maior transmitância no carvão de casca comparado ao seu precursor, indicando a diminuição da concentração deste grupo funcional após os tratamentos aplicados para a produção do carvão. Já no carvão, nota-se um pequeno pico em  $2390\text{ cm}^{-1}$  relacionado ao dióxido de carbono, e em  $1590\text{ cm}^{-1}$  é possível verificar o estiramento da ligação  $\text{C=O}$ , relacionada a lignina (REZA et al., 2014; SCHWANNINGER et al., 2004; CHEN et al., 2013).

Figura 32– Gráfico de FT-IR das amostras de casca (curva inferior) e carvão de casca (superior).

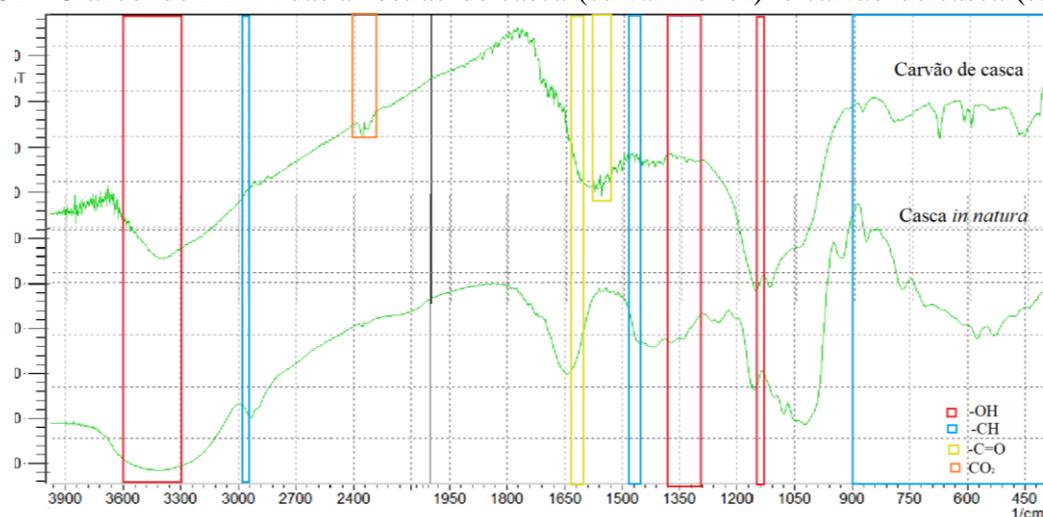
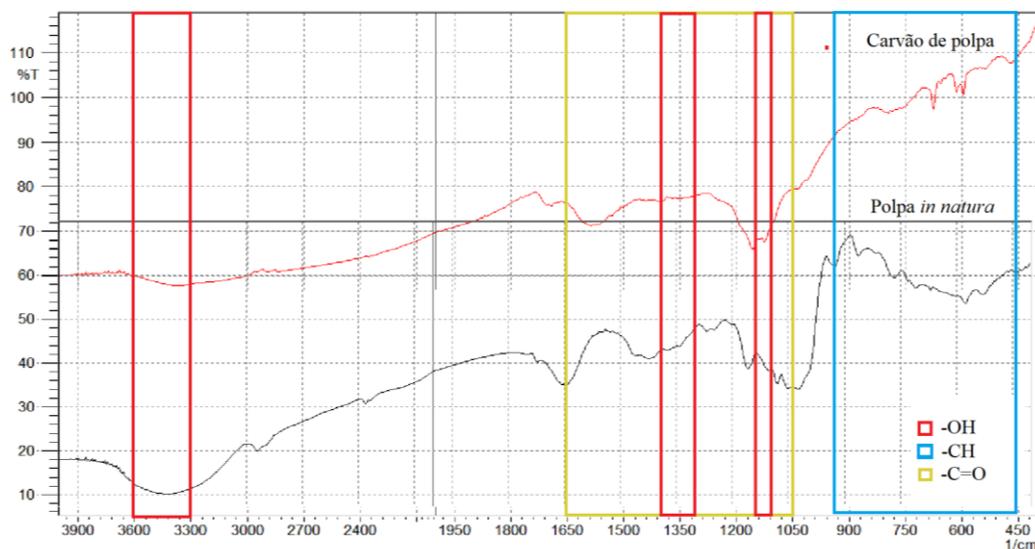


Figura 33– Gráfico de FT-IR das amostras de polpa (curva inferior) e carvão de polpa (superior).



Para a análise do disco produzido com polpa de mandioca tem-se as mesmas bandas de frequência observadas na casca, porém, com picos menos acentuados em  $1650$  e  $1050\text{ cm}^{-1}$ ,

relacionados ao estiramento (C=O), indicando menor concentração destes grupos funcionais. No carvão de polpa as bandas de frequência acima de  $2940\text{ cm}^{-1}$  foram achatadas, bem como o pico em  $1650\text{ cm}^{-1}$ , indicando a perda do grupo OH. É revelado na frequência de  $1590\text{ cm}^{-1}$  uma banda de estiramento do (C=O) relacionada a hemicelulose. Por fim, nas frequências mais baixas (de  $450$  a  $900\text{ cm}^{-1}$ ), foi observado um aumento drástico da porcentagem de transmitância, que revela picos relacionados a hemicelulose ( $600$  e em  $690\text{ cm}^{-1}$ ). Grupos funcionais ácidos e grupos contendo oxigênio melhoram a performance da adsorção por que, segundo Li et al. (2021), a energia de adsorção é menor quando os sítios de adsorção do azul de metileno interagem quimicamente com o oxigênio.

Esta diferença pode ser apontada como um dos motivos para a capacidade máxima de adsorção de azul de metileno pelo carvão de casca ser superior ao do carvão de polpa (REZA et al., 2014; SCHWANNINGER et al., 2004; CHEN et al., 2013; LI et al., 2021).

## 6 CONCLUSÃO

As variáveis operacionais e suas combinações que apresentaram influência estatisticamente significativa para as respostas  $Q_e$  e  $Rem$  com os bioadsorventes de casca foram Temperatura ao quadrado e interação da Temperatura com a Concentração e para os bioadsorventes de polpa foi a variável Tempo.

O modelo matemático obtido pelo planejamento foi capaz de prever adequadamente as condições ótimas de produção dos adsorventes, corroborado pela função desejabilidade.

Também se obteve sucesso no ajuste dos modelos de isothermas de equilíbrio e cinética de adsorção aos dados obtidos com os testes com bioadsorventes, produzidos nas condições ótimas. Para a cinética de adsorção os modelos que melhor se ajustaram aos dados experimentais foram difusão intrapartícula para carvões de casca e polpa, indicando que há uma grande afinidade eletrostática entre adsorvente e adsorbato e a difusão intrapartícula é a única a controlar a adsorção em todas as suas etapas, visto que os coeficientes lineares são diferentes de zero e para os testes de equilíbrio de adsorção as isothermas de Freundlich e Langmuir se ajustaram melhor para casca e polpa, respectivamente.

O potencial de carga zero revelou que a adsorção ocorre de maneira mais eficiente em pH acima de 7,42 e 7,21 para casca e polpa, respectivamente. As imagens de MEV revelaram os efeitos positivos da elevação do tempo de contato térmico e da aplicação de tratamento ácido na polpa de mandioca. No FT-IR foram observadas praticamente as mesmas bandas de frequência relacionadas aos grupos funcionais (-OH), (-CO) e (CH) em ambos os precursores. A análise dos adsorventes revela menor concentração dos grupos funcionais, porém, no adsorvente de polpa pode ser observada a perda de grupos funcionais relacionadas a grupos que contém oxigênio, o que pode ajudar a explicar a menor capacidade de adsorção observada para os adsorventes de polpa.

## REFERÊNCIAS

- ACOSTA, R. et al. Tetracycline adsorption onto activated carbons produced by koh activation of tyre pyrolysis char. **Chemosphere**, v. 149, p. 168–176, 2016. ISSN 0045-6535.
- AHARONI, C.; TOMPKINS, F. C. Kinetics of adsorption and desorption and the Elovich equation. In: **Advances in catalysis**. Academic Press, 1970. p. 1-49.
- AHMED, S. et al. Recent developments in physical, biological, chemical, and hybrid treatment techniques for removing emerging contaminants from wastewater. **Journal of hazardous materials**, Elsevier, v. 416, p. 125912, 2021.
- AKHNAZAROVA, S.; KAFAROV, V. Experiment optimization in chemistry and chemical engineering. [S.l.]: **Imported Publication**, 1982.
- ANDRADE, Elisangela Lima. **Obtenção de corante azul em pó de jenipapo: análise experimental dos processos de oxidação induzida e leito de jorro**. Tese (doutorado) — Universidade Federal do Pará, 2016.
- ARDILA-LEAL, Leidy D. et al. A brief history of colour, the environmental impact of synthetic dyes and removal by using laccases. **Molecules**, v. 26, n. 13, p. 3813, 2021
- AZEVEDO, J. M. B. d. **Estudo de redução do cromo no lodo primário de curtume por solubilização**. Universidade Federal de Campina Grande, 2007.
- BANDEIRA, E. I. et al. **Desenvolvimento e caracterização de micropartículas de amido reticuladas com agente fosfatado e avaliação da adsorção do azul de metileno**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2016.
- BEAKOU, B. H. et al. Novel activated carbon from manihot esculenta crantz for removal of methylene blue. **Sustainable Environment Research**, Elsevier, v. 27, n. 5, p. 215–222, 2017.
- BELHACHEMI, M., ADDOUN, F. Comparative adsorption isotherms and modeling of methylene blue onto activated carbons. **Appl Water Sci** 1, 111–117 (2011).
- BEHLING, S. M. **Produção de adsorvente carbonoso preparado a partir da ativação química e física de resíduos de casca de banana**. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Estado do Rio Grande do Sul, Brasil, 2017.

BOX, G. E. P.; BEHNKEN, D. W. Some new three level designs for the study of quantitative variables. **Technometrics**, Taylor Francis, v. 2, n. 4, p. 455–475, 1960.

BRASIL, D. S. B.; COSTA, C. M. L.; FARIA, L. J. G.; RIBEIRO, N. F. P.; MARTELLI, M. C.; CARVALHO, S. M. L.; LOPES, A. S.; PENNA, R. S.; MOTA, M. G. C.; CONCEIÇÃO, C. C. C.; SANTOS, G. C. **Mandiocaba - processamento e meio ambiente : conheça um pouco mais sobre a diversidade da mandiocaba e seu potencial tecnológico**. ISBN: 978-65-00-30901-0. Belém, PA. 2021.

BRASIL, D. S. B.; COSTA, C. M. L.; FARIA, L. J. G.; RIBEIRO, N. F. P.; MARTELLI, M. C.; CARVALHO, S. M. L.; LOPES, A. S.; PENNA, R. S.; MOTA, M. G. C.; CONCEIÇÃO, C. C. C.; SANTOS, G. C. **Mandiocaba - processamento e meio ambiente : Tratamento dos resíduos sólidos derivados da mandiocaba para a geração de novos produtos**. ISBN: 978-65-00-30901-0. Belém, PA. 2021.

BRASIL, D. S. B.; COSTA, C. M. L.; FARIA, L. J. G.; RIBEIRO, N. F. P.; MARTELLI, M. C.; CARVALHO, S. M. L.; LOPES, A. S.; PENNA, R. S.; MOTA, M. G. C.; CONCEIÇÃO, C. C. C.; SANTOS, G. C. **Mandiocaba - processamento e meio ambiente : Tratamento dos resíduos líquidos derivados da mandiocaba para a geração de novos produtos**. ISBN: 978-65-00-30901-0. Belém, PA. 2021.

BRASIL, D. S. B.; COSTA, C. M. L.; FARIA, L. J. G.; RIBEIRO, N. F. P.; MARTELLI, M. C.; CARVALHO, S. M. L.; LOPES, A. S.; PENNA, R. S.; MOTA, M. G. C.; CONCEIÇÃO, C. C. C.; SANTOS, G. C. **Mandiocaba - processamento e meio ambiente : Processo de melhoria no campo e novas cultivares**. ISBN: 978-65-00-30901-0. Belém, PA. 2021.

CHARLES, A.; HUANG, T.; CHANG, Y. Structural analysis and characterization of a mucopolysaccharide isolated from roots of cassava (*manihot esculenta crantz l.*). **Food hydrocolloids**, Elsevier, v. 22, n. 1, p. 184–191, 2008.

CHEUNG, W.H. SZETO, Y.S. MCKAY, G. Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan. **Bioresource Technology**, v. 98, P. 2897-2904, Issue 15, 2007.

CHEN, L. et al. Adsorption of methylene blue in water by reduced graphene oxide: Effect of functional groups. **Materials Express**, v. 3, 12 2013.

COSTA, R. L. T. **Adsorção de Ibuprofeno e Naxoprofeno sódico em carvões ativados produzidos a partir do endocarpo de Murumuru (*Astrocaryum murumuru* Mart.)**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Pará, 2021.

COSTA, W. J. P. **Adsorção de Diclofenaco de sódio em carvão ativado de caroço de Tucumã: Sistema batelada e coluna de leito fixo**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Pará, 2020.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variables. **Journal of Quality Technology**, Milwaukee, v. 12, p. 214-219, 1980.

DUARTE, E. D. V. **Adsorção mono e multicomposto de Auramina-O, Rodamina 6G e verde brilhante por hidroxiapatita sintetizada de escamas de pirarucu (*Arapaima gigas*)**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Pará, 2021.

EYJOLFSSON, R. Design and manufacture of pharmaceutical tablets. [S.l.]: **Academic Press**, 2014.

FAUST, Samuel D.; ALY, Osman M. **Adsorption processes for water treatment**. Elsevier, 2013.

FENIMAN, C. M. **Caracterização de raízes de mandioca (*Manihotesculenta* Crantz) do cultivar IAC 576-70 quanto à cocção, composição química e propriedades do amido em duas épocas de colheita**. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, Piracicaba, Estado de São Paulo, Brasil, 2004.

FIGUEIREDO, P. G. **Morfo-anatomia de raízes tuberosas de mandioca (*manihot esculenta crantz*) cultivar iac 576-70 em diferentes preparos do solo**. Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2012.

FIORDA, F. A. et al. Farinha de bagaço de mandioca: aproveitamento de subproduto e comparação com fécula de mandioca. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, SciELO Brasil, v. 43, p. 408–416, 2013.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p.385 – 470, 1906.

GLÓRIA, B. A.; GUERREIRO, C. **Anatomia vegetal**. [S.l.]: Universidade de São Paulo. ESALQ, 1992.

GUERREIRO, L. H. H. **Investigação do processo de adsorção do carvão do caroço de açaí obtido via craqueamento térmico**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Pará, 2022.

HAMI, A. E.; POUGET, P. **Embedded Mechatronic Systems 2: Analysis of Failures, Modeling, Simulation and Optimization**. [S.l.]: Elsevier, 2020. v. 2.

HO, Yuh-Shan; MCKAY, Gordon. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999.

HU, M. et al. Preparation of binder-less activated char briquettes from pyrolysis of sewage sludge for liquid-phase adsorption of methylene blue. **Journal of Environmental Management**, v. 299, p. 113601, 2021. ISSN 0301-4797.

WEBER. J. W.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of the sanitary engineering division**, American Society of Civil Engineers, v. 89, n. 2, p. 31–59, 1963.

MODESTO JUNIOR. DE S. E ALVES, R. N. B. M. **Cultura da mandioca: aspectos socioeconômicos, melhoramento genético, sistemas de cultivo, manejo de pragas e doenças e agroindústria**. [S.l.: s.n.], 2016.

KARAGÖZ, S. et al. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. **Bioresource technology**, Elsevier, v. 99, n. 14, p. 6214–6222, 2008.

KHAN, I. et al. Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. **Water**. 2022; 14(2):242.

KHURI, A.; CORNELL, J. **Response Surfaces: Designs and Analyses: Second Edition**. [S.l.: s.n.], 2018. ISBN 9780203740774.

KIM, D.-Y. et al. High-yield carbonization of cellulose by sulfuric acid impregnation. **Cellulose**, Springer, v. 8, n. 1, p. 29–33, 2001.

LEBRON, Y.; MOREIRA, V.; SANTOS, L. Studies on dye biosorption enhancement by chemically modified fucus vesiculosus, spirulina maxima and chlorella pyrenoidosa algae. **Journal of Cleaner Production**, v. 240, p. 118197, 2019. ISSN 0959-6526.

LI, S. et al. Adsorption mechanism of methylene blue on oxygen-containing functional groups modified graphitic carbon spheres: Experiment and dft study. **Applied Surface Science**, v. 540, p. 148386, 2021. ISSN 0169-4332.

LIU, Y. et al. Characterization of bio-char from pyrolysis of wheat straw and its evaluation on methylene blue adsorption. **Desalination and Water Treatment**, Taylor Francis, v. 46, n. 1-3, p. 115–123, 2012.

LUTZ, I. A.; LUTZ, I. A. Métodos químicos e físicos para análise de alimentos. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz**, Autor São Paulo, v. 1, 1985.

MAIEVES, H. A. et al. Microscopy and texture of raw and cooked cassava (manihot esculenta crantz) roots. **Journal of Texture Studies**, Wiley Online Library, v. 43, n. 2, p. 164–173, 2012.

MAKRIGIANNI, V. et al. Adsorption of phenol and methylene blue from aqueous solutions by pyrolytic tire char: Equilibrium and kinetic studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 1, p. 574–582, 2015. ISSN 2213-3437.

MARTINEZ, D. Potencial do resíduo do processamento da mandioca para produção de etanol de segunda geração. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 6, 06 2017.

MEDHAT, A. et al. Efficiently activated carbons from corn cob for methylene blue adsorption. **Applied Surface Science Advances**, v. 3, p. 100037, 2021. ISSN 2666-5239.

MEILI, L. et al. Cassava (manihot esculenta crantz) stump biochar: Physical/chemical characteristics and dye affinity. **Chemical Engineering Communications**, Taylor & Francis, v. 206, n. 7, p. 829–841, 2019.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. Arizona, John wiley & sons, 2017.

MURANAKA, C. T. **Combinação de Adsorção por Carvão Ativado com Processo Oxidativo Avançado (POA) para Tratamento de Efluentes contendo Fenol**. Tese (Doutorado) — Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Estado de São Paulo, Brasil, 2010.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza, Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), 2020.

National Center for Biotechnology Information (2023). PubChem Compound Summary for CID 4139, **Methylene Blue cation**. Retrieved June 22, 2023 from: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methylene-Blue-cation>>

NORRRAHIM, M. N. F. et al. Nanocellulose: A bioadsorbent for chemical contaminant remediation. **RSC advances**, Royal Society of Chemistry, v. 11, n. 13, p. 7347–7368, 2021.

RAO, J.; KUMAR, B. 3d blade root shape optimization. In: ELSEVIER. **10th International Conference on Vibrations in Rotating Machinery**. [S.l.], 2012. p. 173–188.

REDLICH, O.; PETERSON, D. A useful adsorption isotherm. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 63, 08 2007.

REGALBUTO, J.; ROBLES, J. The engineering of pt/carbon catalyst preparation. **University of Illinois, Chicago**, v. 1, p. 1–14, 2004.

REZA, M. T. et al. Engineered pellets from dry torrefied and htc biochar blends. **Biomass and Bioenergy**, v. 63, p. 229–238, 2014. ISSN 0961-9534.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1984.

SAMANTA, H. S.; RAY, S. K. Synthesis, characterization, swelling and drug release behavior of semi-interpenetrating network hydrogels of sodium alginate and polyacrylamide. **Carbohydrate polymers**, Elsevier, v. 99, p. 666–678, 2014.

SCHEUFELE, F. B. et al. Biosorption of direct black dye by cassava root husks: Kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism assessment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 2, p. 103533, 2020.

SCHWANNINGER, M. et al. Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of ft-ir spectra of wood and cellulose. **Vibrational Spectroscopy**, v. 36, n. 1, p. 23–40, 2004. ISSN 0924-2031.

SILVA, J. L. S. et al. Morphoanatomy and histochemistry analyses of cassava roots do not discriminate resistant from susceptible genotypes to soft root rot. **Acta Amazonica**, SciELO Brasil, v. 47, p. 1–6, 2017.

SILVA, T. et al. Estudo cinético e de equilíbrio de adsorção para remoção de fenol em soluções aquosas utilizando carvão ativado com CO<sub>2</sub>. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 6859–6866, 2015.

SINGH, Kamaljit; ARORA, Sucharita. Removal of synthetic textile dyes from wastewaters: a critical review on present treatment technologies. **Critical reviews in environmental science and technology**, v. 41, n. 9, p. 807-878, 2011.

SLAMA, Houda Ben et al. Diversity of synthetic dyes from textile industries, discharge impacts and treatment methods. **Applied Sciences**, v. 11, n. 14, p. 6255, 2021.

SOUZA, H. A. L. de. **Caracterização e Estudo da Viabilidade Tecnológica do Aproveitamento da Mandiocaba**. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Pará, Belém, Estado do Pará, Brasil, 2010.

TIBCO Software Inc., USA-Statistica 14.0, 2020.

SUDARYANTO, Y. et al. High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 5, p. 734–739, 2006. ISSN 0960-8524.

SUDARYANTO, Y. et al. High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation. **Bioresource technology**, Elsevier, v. 97, n. 5, p. 734–739, 2006.

TAULER, R.; WALCZAK, B. **Comprehensive chemometrics: chemical and biochemical data analysis**. [S.l.]: Elsevier, 2009.

TRAVALINI, A. P. et al. **Extração, modificação e aplicação da fibra do bagaço de mandioca (manihot esculenta crantz)**. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2015.

TSENG, R.-L.; WU, F.-C.; JUANG, R.-S. Characteristics and applications of the lagergren's first-order equation for adsorption kinetics. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 41, n. 6, p. 661–669, 2010. ISSN 1876-1070.

WANG, S.; ZHU, Z. Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption. **Dyes and Pigments**, Elsevier, v. 75, n. 2, p. 306–314, 2007.

YAĞMUR, H. K.; KAYA İsmet. Synthesis and characterization of magnetic ZnCl<sub>2</sub>-activated carbon produced from coconut shell for the adsorption of methylene blue. **Journal of Molecular Structure**, v. 1232, p. 130071, 2021.

YEOH, H.-H.; TRUONG, V.-D. Protein contents, amino acid compositions and nitrogen-to-protein conversion factors for cassava roots. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, Wiley Online Library, v. 70, n. 1, p. 51–54, 1996.

ZIARANI, Ghodsi; MORADI, Raziéh; LASHGARI, Negar; KRUGER, Gert. (2018). Metal Free Synthetic Organic Dyes. **Elsevier**, 2018.

## ANEXO A - Laudo da exsicata de uma amostra de Mandiocaba



LABORATÓRIO DE BOTÂNICA-HERBÁRIO  
LAUDO DE IDENTIFICAÇÃO BOTÂNICA

## 1) Dados do Solicitante

Pessoa Física ou Jurídica: <b>MARIO BARRETO</b>			
CPF ou CNPJ: 062.009.662-49		C.I. ou Inscrição Estadual:	
Endereço: Rua Barão de Igarapé-miri, 1444			
Bairro: Guamá	CEP: 66.075-048	Cidade: Belém	UF: PA
Tel: 981204196	FAX:	E-mail: mariobarreto@ufpa.br	

## 2) Dados do Material para Análise – N° do NID: 121/2019 (controle do Laboratório)

Local de Origem: Sto. Antônio do Tauá		Quantidade de Amostras: <b>01</b>	
Tipo de Amostra: ( ) Fértil ( x ) Estéril			
Nome do Coletor: Mário Barreto			
Data de Entrada no Laboratório: 18/11/2019		Analisado por: Manoel Cordeiro	
Destino e/ou Utilização do Laudo:		Supervisionado por: Silvane Tavares	

## 3) Processo utilizado para Identificação:

Comparação com exsicatas do acervo do herbário IAN.  
Classificação dos gêneros em família segundo APG III.  
Lista de espécies da Flora do Brasil 2020.

## RESULTADO DAS ANÁLISES

cod.	Nome Comum	Nome Científico	Família
	Mandiocaba	<i>Manihot esculenta</i> Crantz.	Euphorbiaceae

**Obs: Prazo de permanência do material no laboratório: 60 dias; a partir dessa data, o material ficará a critério do laboratório.**

Laudo digitado em: 18/02/2020

Supervisionado em:

Recebido em:

18/02/20  
Mário Barreto

Material devolvido ao solicitante.

S/ Silvane Tavares Rodrigues  
Pesquisadora da Embrapa Amazônia Oriental