

Estudo da eficiência do uso de bambu como bioadsorvente na remoção de azul de metileno

Study of the efficiency of the use of bamboo as a bioadsorbent in the removal of methylene blue

Nadine Maressa Goetz¹, Sandra Raquel Kunst² , Fernando Dal Pont Morisso¹,
Cláudia Trindade Oliveira¹, Tiele Caprioli Machado¹

¹Universidade Feevale, Instituto de Ciências Criativas e Tecnológicas. Rod. RS239, 2755, Bairro Vila Nova, 93525-075, Novo Hamburgo, RS, Brasil.

²Projeto de Fixação de Recursos Humanos do CNPq – Nível A (RHAE). Heal Tech, Rua Campos Salles, 138, 93214-040, Sapucaia do Sul, RS, Brasil.

e-mail: nadine.mgoetz@hotmail.com, tessaro.sandra@gmail.com, morisso@feevale.br, cto@feevale.br, tiele@feevale.br

RESUMO

O corante azul de metileno, amplamente utilizado na indústria têxtil, é capaz de causar sérios danos, caso despejado nos corpos hídricos sem o devido tratamento. O objetivo deste trabalho foi estudar a eficiência do uso de bambu, in natura e carvão vegetal, como bioadsorvente na remoção do corante azul de metileno. Para isso, o bambu in natura e o bambu ativado termicamente foram produzidos e caracterizados por meio de análises de área superficial específica, termogravimétricas, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia no infravermelho. Ensaios de adsorção, em batelada, foram realizados com os bioadsorventes produzidos, utilizando planejamento experimental, do tipo fatorial 2³ e repetição do ponto central. Foram obtidas as condições do processo de adsorção para o bambu in natura, com 16 g/L de concentração de adsorvente, 50 mg/L de concentração de corante e pH=10, alcançando uma eficiência de remoção de 98,1%. As mesmas condições foram usadas com o bambu carvão, obtendo-se uma eficiência de remoção do corante de 92,2%. A diferença observada na porcentagem de remoção do corante deve-se às características de cada bioadsorvente. Os resultados demonstraram que o uso do bambu como bioadsorvente pode ser uma alternativa eficiente e sustentável para o tratamento de efluente com corantes pelo processo de adsorção.

Palavras-chave: Azul de Metileno; Bambu; Bioadsorvente.

ABSTRACT

The methylene blue dye, widely used in the textile industry, is capable of causing serious damage if dumped into water bodies without proper treatment. The objective of this work was to study the efficiency of using bamboo, in natura and charcoal, as bioadsorbents in the removal of methylene blue dye. For this, fresh bamboo and thermally activated bamboo were produced and characterized by specific surface area, thermogravimetric, scanning electron microscopy and infrared spectroscopy. Batch adsorption tests were carried out with the bioadsorbents produced, using an experimental design, of the 2³ factorial type and repetition of the central point. The conditions of the adsorption process for bamboo in natura were obtained, with 16 g/L of adsorbent concentration, 50 mg/L of dye concentration and pH =10, achieving a removal efficiency of 98.1%. The same conditions were used with charcoal bamboo, obtaining a dye removal efficiency of 92.2%. The difference in dye removal percentage is due to the characteristics of each bioadsorbent. The results demonstrate that the use of bamboo as a bioadsorbent can be an efficient and sustainable alternative for the treatment of effluent with dyes through the adsorption process.

Keywords: Methylene Blue; Bamboo; Bioadsorbent.

1. INTRODUÇÃO

A água é o recurso natural essencial para a manutenção da vida de qualquer organismo, sendo muito importante, também para o desenvolvimento da indústria e da tecnologia [1]. Entretanto, a atividade industrial provoca efeitos no meio ambiente, felizmente, atualmente o ser humano possui consciência de que os efluentes advindos das indústrias poluem o meio e conseqüentemente prejudicam a população [2].

A indústria é considerada a maior fonte de poluição da água, pois além de consumir grandes volumes de água durante o processo produtivo, ao final desse processo devolvem, muitas vezes sem o tratamento adequado, a água contaminada aos corpos hídricos [3,4]. Um grande exemplo de contaminante é o corante azul de metileno, presente fortemente nos efluentes de indústrias têxteis [5]. Este corante é um composto aromático de cadeia carbônica longa e estável, não sendo biodegradável [6]. Se descartado diretamente nos corpos hídricos, sem o tratamento adequado, o corante azul de metileno causa alterações na coloração da água, prejudicando a fotossíntese [3], além de provocar danos à saúde da população, uma vez que possui alta toxicidade, apresentando um potencial mutagênico e carcinogênico [7].

A maioria dos processos de tratamento de efluentes para a separação de corantes são economicamente inviáveis, pois possuem um alto custo, ficando evidente a necessidade do desenvolvimento de métodos alternativos para o tratamento destes efluentes. Diante desse cenário, o processo de adsorção vem tonando-se uma alternativa viável, visto que tem como vantagens ser relativamente simples, versátil e acessível, além de apresentar boa eficiência de remoção de contaminantes, entretanto, o material adsorvente pode encarecer o processo [8–12]. No sentido de reduzir gastos e ampliar a utilização destes processos pela indústria, fontes alternativas têm sido investigadas, como os denominados bioadsorventes, os quais são adsorventes eficientes e de baixo custo [13,14].

O bambu, uma planta encontrada em todo o território nacional, vem sendo considerado um material adsorvente alternativo, pois é de fácil cultivo e manejo, apresentando baixo custo. Além disso, o bambu possui alta capacidade adsorvativa tornando-se atrativo para uso no processo de adsorção para o tratamento de efluentes, e aumentando o interesse de pesquisadores [15].

Neste contexto, o presente trabalho apresenta como objetivo estudar a eficiência do uso de bambu, in natura e carvão vegetal, como bioadsorventes na remoção do corante azul de metileno. Os bioadsorventes obtidos foram caracterizados por meio de análises de área superficial específica (BET), termogravimétricas (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia no infravermelho (FTIR).

2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

2.1. Materiais

Para o desenvolvimento das análises foram utilizados como adsorvato o corante azul de metileno (marca Neon), que foi preparado em solução com água destilada em diferentes concentrações. Soluções aquosas de hidróxido de sódio e ácido clorídrico foram preparadas e usadas para o ajuste do pH.

Como bioadsorventes foram utilizados bambu da espécie *Guadua Paniculata*, onde uma parte das amostras de bambu foi moída e seca e a outra foi ativada termicamente em mufla.

A coleta do bambu foi realizada pela autora, no dia 07 de agosto de 2021, no município de Nova Hartz/RS às 09:00 horas. No dia da coleta a temperatura registrada foi 17 °C. As amostras de bambu foram lavadas em água corrente, cortadas com machado, de forma a ajustar-se ao tamanho do moinho, e secas de forma natural, ao sol.

2.2. Preparação dos bioadsorventes

As amostras de bambu, limpas e cortadas com machado, foram secas em estufa (marca DeLeo) a 80 °C por 24 horas, na sequência o material foi fragmentado em moinho de facas e após peneirado para garantir granulometria uniforme das partículas (<0,5 mm). Para produzir o carvão vegetal de bambu, foi realizada a carbonização do material particulado, por meio de tratamento térmico em mufla (marca Marconi) a 550 °C por 5 horas. Assim, foram produzidos dois bioadsorventes a partir do bambu, o adsorvente denominado bambu seco (bambu in natura) e o bambu carvão (ativado termicamente).

2.3. Caracterização dos bioadsorventes

Para as análises de área superficial específica por isotermas de Brunnauer, Emmett e Teller, método BET, que caracterizam o volume de poros e distribuição de mesoporos e microporos, das amostras de bambu in natura e carvão vegetal de bambu, foi utilizado um equipamento da marca Quantachrome, modelo NOVA 2200e. A

metodologia de análise consistiu em aquecimento de uma quantidade conhecida da amostra contida em um tubo a vácuo, até 150 °C mantida por 3 horas, sendo posteriormente resfriada a temperatura criogênica e exposta ao gás nitrogênio em diferentes pressões controladas.

A estabilidade térmica do bambu in natura e do carvão termicamente ativado de bambu foi avaliada por análises termogravimétricas, a fim de determinar as propriedades que os bioadsorventes possuem em determinada faixa de temperatura. Essa análise mostra informações importantes, como mudança estrutural, oxidação, desidratação ou combustão. O equipamento utilizado para as análises foi o do modelo TGA-51 da marca Shimadzu. A condições de análise foram em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min, rampa de aquecimento de 10 °C/min e faixa de temperatura de 25 a 1000 °C.

Para obter informações sobre a morfologia e microestrutura dos bioadsorventes produzidos, foi realizada a análise de microscopia eletrônica de varredura, em equipamento da marca Jeol e modelo JSM-6510LV. As amostras foram previamente metalizadas em equipamento da marca Denton Vacuum. Para obtenção das micrografias, a tensão utilizada para o bambu carvão foi 10 kV, com ampliações de 350, 450 e 2500 vezes. Já para o bambu seco, a fim de evitar a degradação da amostra, a tensão utilizada nas análises foi 5 kV, e as ampliações observadas foram 100, 500 e 800 vezes.

2.4. Experimentos de adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada, adicionando o bioadsorvente produzido (massa conhecida) em uma solução de 50 mL do corante (concentração e pH conhecidos) e mantendo sob agitação por 30 minutos a temperatura ambiente. Após esse período foi realizada a separação dos bioadsorventes por centrifugação, durante 15 min com velocidade 3000 rpm, em uma centrífuga da marca Novatecnica. Por fim, a concentração final do corante em solução foi determinada utilizando o espectrofotômetro UV-VIS da marca PerkinElmer, no comprimento de onda de 665 nm, máxima absorção do corante azul de metileno.

A curva de calibração do equipamento foi obtida para relacionar a concentração de azul de metileno com a absorbância no comprimento de onda de máxima absorção, ou seja, 665 nm, e para atingir tal objetivo foram utilizadas soluções aquosas de azul de metileno nas concentrações de 2, 4, 6, 8, 10, 12 e 14 mg/L.

2.5. Planejamento experimental

O processo de adsorção sofre influência de diversos fatores, tais como concentração de adsorvato, pH da solução e massa de adsorvente [16]. Assim, a determinação das condições experimentais ótimas é importante para avaliar a eficiência dos bioadsorventes produzidos no processo de adsorção para remoção do corante azul de metileno.

Para isso, um planejamento de experimentos foi realizado, usando o bioadsorvente bambu in natura, a fim de obter uma maior confiabilidade nos resultados obtidos, bem como a otimização dos ensaios com a redução do número de experimentos. Na sequência, foi repetido o ensaio de adsorção, na melhor condição experimental do planejamento, com o bioadsorvente bambu carvão.

O planejamento experimental realizado foi fatorial 2³, ou seja, 3 fatores variados em 2 níveis, com repetição no ponto central, o qual está apresentado na Tabela 1. Os fatores estudados foram a concentração de adsorvente (AD) de 8, 12 e 16 g/L (ou massa de adsorvente), a concentração de corante azul de metileno (AM) de 50, 75 e 100 mg/L e o pH da solução de corante de 4, 7 e 10.

O fator de resposta, para cada experimento, foi definido como a porcentagem de remoção do corante (%RC), conforme Equação 1, para o tempo de 30 minutos de agitação a temperatura ambiente.

$$\%RC = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \times 100 \quad (1)$$

Onde C_i é a concentração inicial do corante (mg/L) e C_f é a concentração final do corante (mg/L).

De posse dos dados, usou-se o *software* Statistica para obter o polinômio associado ao processo de adsorção, bem como as superfícies de resposta. O modelo matemático obtido foi validado estatisticamente com o mesmo *software* usando ANOVA, com 95% de nível de confiança. A Tabela 1 mostra o planejamento experimental que foi realizado neste estudo.

No total, foram realizados 11 ensaios de adsorção para remoção do corante azul de metileno utilizando como bioadsorvente o bambu in natura (planejamento experimental), mais um ensaio de adsorção com o bioadsorvente bambu carvão, nas melhores condições experimentais.

Tabela 1: Planejamento experimental que foi realizado neste estudo.

ENSAIO	VARIÁVEIS				NÍVEIS		
	AD (g/L)	AD (g)	AM (mg/L)	pH –	AD (g/L)	AM (mg/L)	PH –
1	8	0,4	50	4	-1	-1	-1
2	16	0,8	50	4	1	-1	-1
3	8	0,4	100	4	-1	1	-1
4	16	0,8	100	4	1	1	-1
5	8	0,4	50	10	-1	-1	1
6	16	0,8	50	10	1	-1	1
7	8	0,4	100	10	-1	1	1
8	16	0,8	100	10	1	1	1
9	12	0,6	75	7	0	0	0
10	12	0,6	75	7	0	0	0
11	12	0,6	75	7	0	0	0

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Área Superficial Específica

A forma das isotermas de BET para a caracterização dos poros fornece informações prévias sobre o mecanismo de adsorção e da estrutura porosa do adsorvente [17]. A área superficial específica é um dos parâmetros mais importantes na determinação da capacidade adsorvativa do material, na maioria dos casos, quanto maior o valor da área, mais alta a capacidade de adsorção [18]. Os resultados obtidos da análise da área superficial específica, pelo método BET, e do volume de poros, para os bioadsorventes bambu in natura e bambu carvão são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Área superficial específica e volume de poros dos bioadsorventes produzidos.

BIOADSORVENTES	ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (m ² /g)	VOLUME DE POROS (cc/g)
Bambu in natura	86,994	0,073
Bambu carvão	19,940	0,014

Os resultados da área superficial específica e volume de poros obtidos para os bioadsorventes produzidos são próximos aos encontrados por MULLER *et al.* [19], que obteve uma área superficial específica, para o carvão de bambu da espécie *Drepanstachyum falcatum*, de 15,141 m²/g e um volume de poros de 0,005 cc/g. MORAIS *et al.* [20], em seu estudo, também obteve valores semelhantes de área superficial específica, 52,833 m²/g, e volume de poros, 0,036 cc/g, para o carvão ativado fisicamente a partir de *Bambusa vulgaris*.

Além disso, os resultados obtidos demonstram uma maior área superficial específica para o bambu in natura quando comparado ao bambu carvão, bem como uma diferença no volume de poros, que também é maior no bambu in natura, o que, segundo MULLER *et al.* [19], contribui para o maior potencial de promover a adsorção, uma vez que este processo ocorre na superfície dos adsorventes.

3.2. Análises termogravimétricas

As análises térmicas foram realizadas com o intuito de avaliar a estabilidade térmica dos bioadsorventes produzidos, por meio da variação de massa da amostra em função da temperatura. Nas Figuras 1 e 2 são apresentadas as curvas de TGA/DTG para os bioadsorventes bambu in natura (seco) e bambu carvão, respectivamente.

A perda de massa em análises termogravimétricas ocorre em três etapas principais. A primeira na faixa de temperatura entre 100 °C e 150 °C, onde ocorre a vaporização da umidade, bem como a liberação de extrativos. A segunda etapa ocorre na faixa entre 200 °C e 390 °C, chamada de zona ativa de pirólise, onde ocorre a perda de massa mais expressiva, característica da degradação da celulose, hemicelulose e parte da lignina [21]. A partir de 400 °C ocorre a terceira etapa, chamada de zona passiva de pirólise, gerando uma perda de massa menor devido à degradação da lignina ocorrer de forma lenta [22].

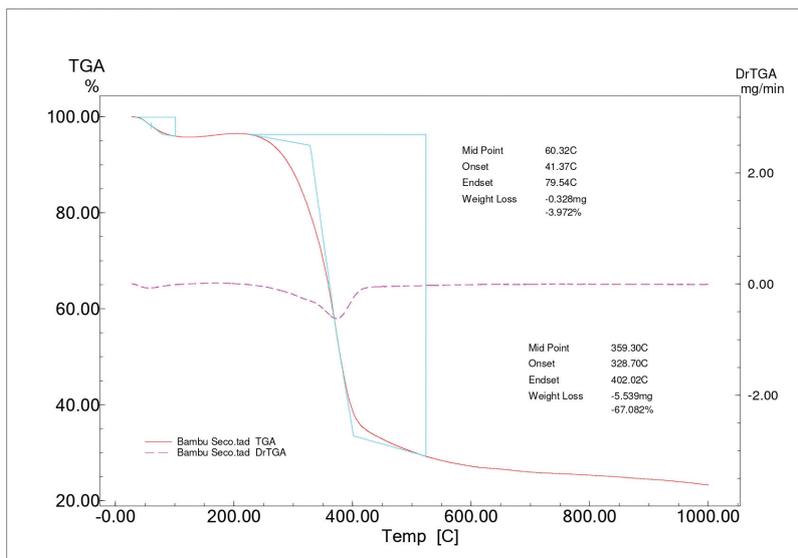


Figura 1: Curvas TGA/DTG do bambu in natura.

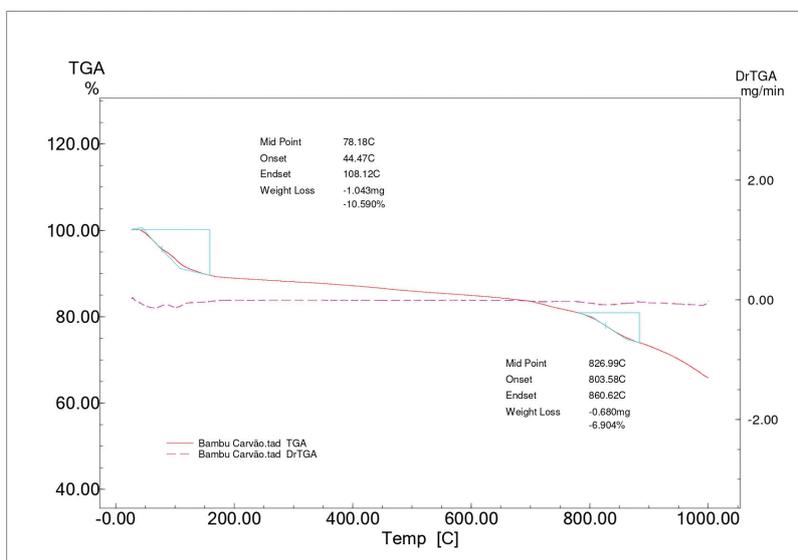


Figura 2: Curvas TGA/DTG do bambu carvão.

Como pode ser observado em ambas as figuras, a perda de massa apresentada até 150 °C é baixa, visto que o bambu in natura foi previamente submetido a um processo de secagem em estufa, enquanto o bambu carvão foi queimado, sendo ambos mantidos em dessecador até a realização dos ensaios de adsorção, para evitar contato com a umidade. Os processos de secagem e queima foram realizados com o intuito de evitar a interferência da umidade nos ensaios.

A degradação do bambu in natura ocorre em duas partes, cerca de 3,97% na temperatura compreendida até 150 °C, o que se deve a umidade ainda presente na amostra [3]. Já na faixa de temperatura compreendida entre 250 °C e 400 °C, a degradação ocorre quase que totalmente (67%). Segundo LIU *et al.* [23] essa perda de massa se deve, provavelmente, pela perda de celulose, hemicelulose e parte da lignina, corroborando com o estudo de COSTA [24], que observou uma perda de massa de aproximadamente 65% da amostra de bambu, da espécie *Bambusa vulgaris*, na mesma faixa de temperatura, e de CAMPOS *et al.* [25], que observou perda de massa de 62,52% para o bambu da espécie *Phyllostachys aurea*, na mesma faixa de temperatura.

A lignina possui uma estrutura complexa e compostos aromáticos, por isso a decomposição térmica só ocorre em temperaturas superiores [23]. Pode-se observar que na fronteira da região acima de 400 °C ainda continua acontecendo a degradação do material, porém sem nenhum pico característico, é nessa faixa que ocorre a degradação completa da lignina, associada a cisão das ligações C-C nos anéis aromáticos [26].

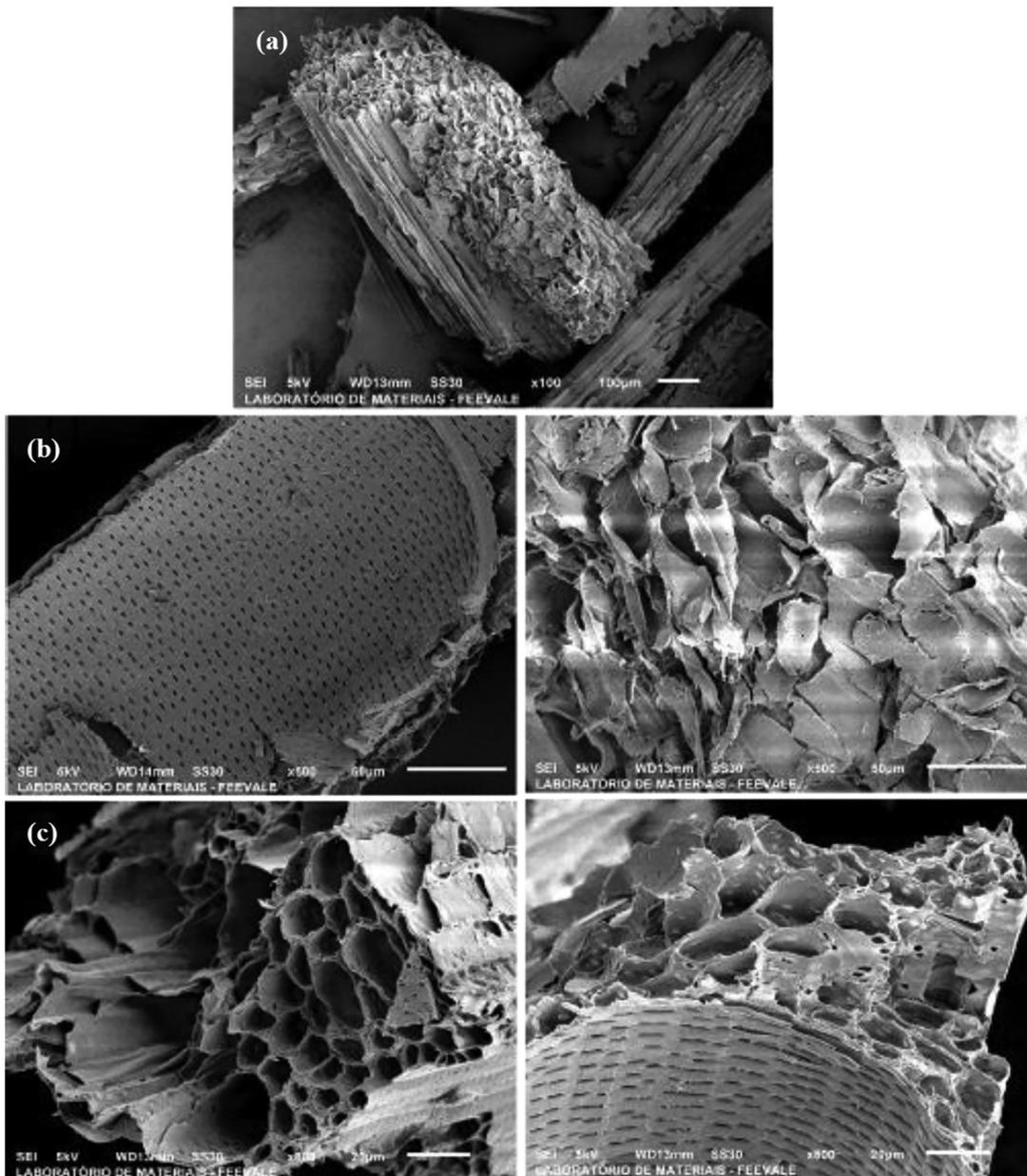


Figura 3: Micrografias do bambu in natura, com ampliações: (a) 100×, (b) 500× e (c) 800×.

Para o bambu carvão a perda de massa observada é relativamente pequena, visto que o material foi queimado em mufla, e em duas faixas de temperatura, até 150°C, onde a perda de massa se deve a umidade, cerca de 10,59%, e um segundo pico ocorre na faixa entre 750 °C e 850 °C, com cerca de 6,90% de perda de massa, a qual, segundo VASATA [27], é característico da queima residual da hemicelulose e celulose. Em seu estudo, BRITO [28] encontrou valores aproximados de perda de massa, de 7,13%, para o carvão vegetal de bambu da espécie *Bambusa tuldoide*, na mesma faixa de temperatura.

3.3. Microscopia eletrônica de varredura

Com a análise por microscopia eletrônica de varredura pode-se verificar as diferenças na estrutura morfológica das amostras [29]. As Figuras 3 e 4 mostram as micrografias das amostras de bambu in natura e bambu carvão, respectivamente.

Estudos correlatos, como o de MORAIS [30], encontraram resultados semelhantes nas micrografias de bambu in natura, o autor salienta que o bambu é uma boa escolha como bioadsorvente, pois na sua condição natural já apresenta boa quantidade de poros, devido à sua estrutura atômica ser formada por feixes fibrovasculares. Assim como para SANTANA [31], as análises revelaram que os adsorventes possuem uma estrutura com

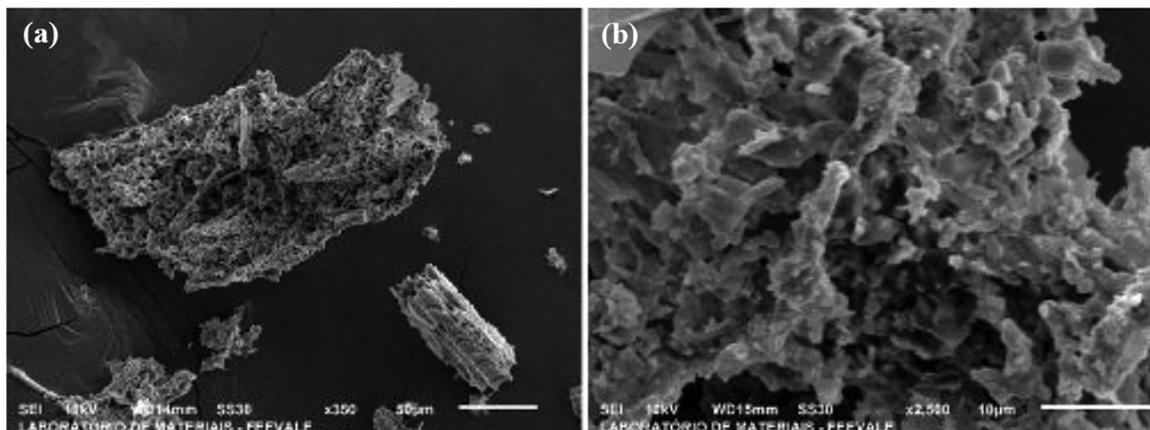


Figura 4: Micrografias do bambu carvão, com ampliações: (a) 350× e (b) 2500×.

formações que se assemelham com uma colmeia, ou seja, um sistema de cavidades similares a uma rede bem organizada de poros.

Já para o bambu carvão, pode-se observar uma estrutura irregular, heterogênea e bastante complexa, similar aos resultados encontrados por BONETTO *et al.* [3] nas micrografias do bagaço de maçã, que, apesar da análise do autor consistir em um material diferente, o resultado vai ao encontro das afirmações de AGUSTÍ *et al.* [32] e FERNANDEZ *et al.* [33], de que esse comportamento é consistente com os tecidos vegetais desidratados por processos de secagem ou carbonização.

A caracterização morfológica das amostras, obtidas por meio da microscopia eletrônica de varredura, comprova a afirmação de COSTA *et al.* [34], que diz que os sólidos porosos são os materiais com maior eficiência no processo de adsorção, devido à elevada área superficial que possuem, comportamento que pode ser comparado com os resultados de área superficial específica e volume de poros obtidos neste trabalho.

Logo, espera-se que o bioadsorvente bambu in natura apresente maior eficiência nos ensaios de adsorção para remoção do corante azul de metileno do que o bambu carvão, uma vez que possui uma morfologia bastante porosa e maiores valores de área superficial específica e volume de poros.

3.4. Espectroscopia no infravermelho

Os espectros obtidos da análise química por espectroscopia no infravermelho dos bioadsorventes produzidos, bambu in natura e bambu carvão, estão apresentados nas Figuras 5 e 6, respectivamente.

A análise do espectro obtido para o bioadsorvente bambu in natura, Figura 5, pode ser realizada com base em trabalhos similares. SILVERSTEIN e WEBSTER [35] atribuiu a banda em 3340 cm^{-1} a deformação axial da ligação O-H e de ligações N-H. PAVIA *et al.* [36] observou a banda em 1241 cm^{-1} , correspondente a deformação axial da ligação C-O pertencente a grupos fenólicos. Conforme SOLOMONS e FRYHLE [37] a banda em 559 cm^{-1} , deve-se a deformação angular fora do plano da ligação C-H de anéis aromáticos substituídos.

A banda em 1600 cm^{-1} correspondente aos componentes fenólicos da lignina foi observada por AO *et al.* [38]. O que confirma as previsões de COSTA [24] e PEREIRA e BERBALDO [39], que afirmaram que os principais constituintes químicos do bambu são a celulose (banda em 1110 cm^{-1}), holocelulose (banda em 1603 cm^{-1}) e lignina (banda em 1600 cm^{-1}), tendo em menor escala as resinas, tanino, ceras e sais orgânicos. Estes resultados corroboram com as faixas de temperatura correspondentes a perda de massa pela degradação da celulose, holocelulose e lignina, obtidas nas análises térmicas.

As bandas observadas no espectro obtido para o bioadsorvente bambu carvão, Figura 6, foram encontradas também em estudos semelhantes. YADAV *et al.* [40] atribuiu a banda com ocorrência no comprimento de onda 3100–3000 cm^{-1} ao estiramento de C-H aromático. BARBOSA *et al.* [41] associou a banda em 1750 cm^{-1} aos grupos acetil e éster da holocelulose. PAVIA *et al.* [36] encontrou a banda no comprimento de onda 1365 cm^{-1} , atribuindo o resultado a deformação angular de ligação C-H de grupos CH_3 , SOLOMONS e FRYHLE [37] encontraram a banda no comprimento de onda 812–400 cm^{-1} , que se deve a deformação angular fora do plano de ligação C-H de anéis aromáticos substituídos.

De forma a organizar e complementar as análises dos espectros obtidos para os bioadsorventes produzidos, as bandas observadas estão discriminadas com suas possíveis atribuições bem como as respectivas referências estão ilustradas na Tabela 3.

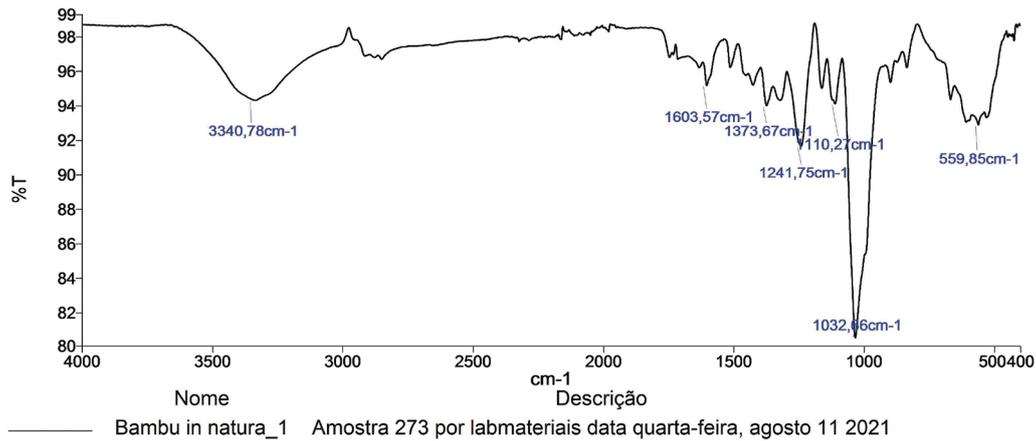


Figura 5: Espectro de infravermelho do bambu in natura.

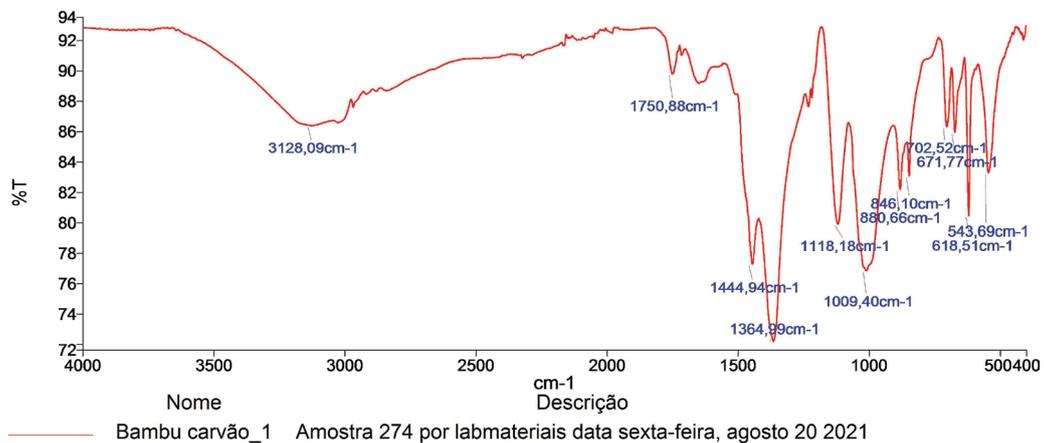


Figura 6: Espectro de infravermelho do bambu carvão.

Tabela 3: Bandas observadas nos espectros de infravermelho dos bioadsorventes.

COMPRIMENTO DE ONDA (cm ⁻¹)	POSSÍVEIS ATRIBUIÇÕES	REFERÊNCIA
559–543	Deformação angular fora do plano da ligação C-H	SOLOMONS e FRYHLE [37]
812–400	Deformação angular fora do plano da ligação C-H de anéis aromáticos substituídos.	SOLOMONS e FRYHLE [37]
1241	Deformação angular da ligação C-O pertencentes a grupos fenólicos	PAVIA <i>et al.</i> [36]
1365	Deformação angular de ligação C-H de grupos CH ₃	PAVIA <i>et al.</i> [36]
1160–1110	Alto teor de celulose	BARBOSA <i>et al.</i> [41]
1600	Componentes fenólicos da lignina	BARBOSA <i>et al.</i> [41]
1750	Grupo acetil e éster da holocelulose	BARBOSA <i>et al.</i> [41]
3100–3000	Estiramento de C-H aromático	LEITE, 2008 [42]
3340	Deformação axial da ligação O-H e ligação N-H	SILVERSTEIN e WEBSTER [35]

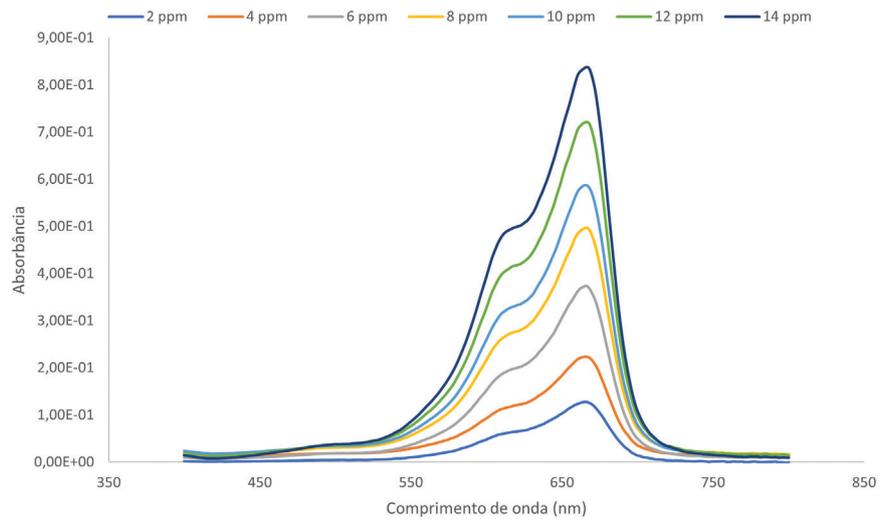


Figura 7: Espectros de adsorção das soluções de azul de metileno.

Tabela 4: Resultados do planejamento experimental realizado com bambu in natura.

ENSAIO	[AD] (g/L)	[AM] (mg/L)	pH	%RC
1	8	50	4	96,6
2	16	50	4	97,8
3	8	100	4	90,4
4	16	100	4	96,4
5	8	50	10	97,4
6	16	50	10	98,1
7	8	100	10	94,2
8	16	100	10	96,9
9	12	75	7	97,6
10	12	75	7	97,6
11	12	75	7	97,7

3.5. Quantificação do azul de metileno

O comprimento de onda de máxima absorvância do corante azul de metileno foi obtido por meio de medidas de absorvância molecular no espectrofotômetro UV-VIS, em diferentes concentrações de soluções aquosas do corante. Na Figura 7 pode-se observar uma banda entre os comprimentos de onda 630 e 700 nm, com um pico em 665 nm, confirmando o comprimento de onda de máxima absorvância do corante azul de metileno encontrado na literatura [16,43]. A fim de acompanhar a remoção do corante azul de metileno nos ensaios de adsorção, uma curva de calibração foi obtida, relacionando a concentração do corante com sua absorvância no comprimento de onda 665 nm.

3.6. Experimentos de adsorção

Para a otimização dos parâmetros que exercem influência no processo de adsorção, para remoção do corante azul de metileno, foi realizado um planejamento experimental do tipo fatorial 2³ com repetição do ponto central, totalizando 11 ensaios de adsorção utilizando como bioadsorvente o bambu in natura. A realização da repetição no ponto central possibilita a determinação de um erro geral, ou grau de incerteza, assumido para todos os pontos, o que dispensa a necessidade de repetição de todos os experimentos.

As informações do planejamento experimental realizado, dos parâmetros avaliados e dos resultados obtidos, estão dispostas na Tabela 4. O fator de resposta, para cada ensaio de 30 minutos de adsorção, foi definido como a porcentagem de remoção do corante (%RC).

Com a análise dos dados no *software Statistica*, obteve-se o diagrama de Pareto para os efeitos avaliados, o qual está apresentado na Figura 8.

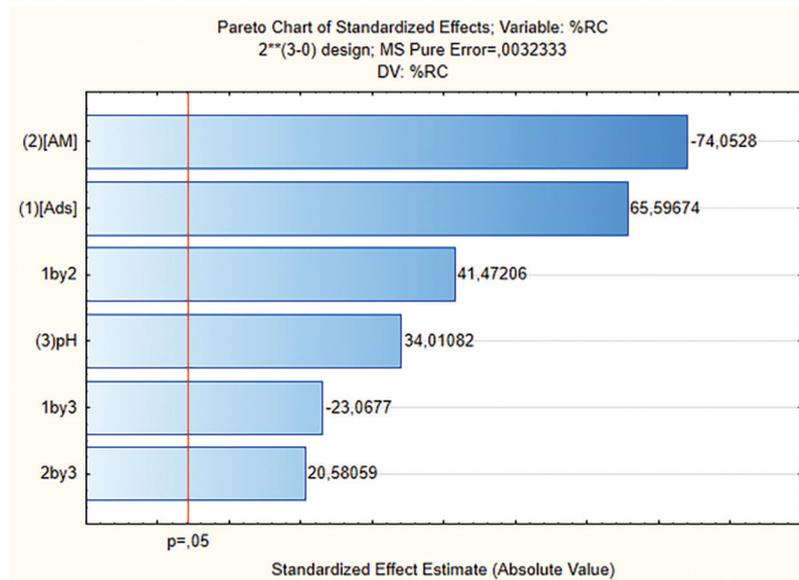


Figura 8: Diagrama de Pareto para significância dos efeitos sobre a porcentagem de remoção do corante (%RC).

No diagrama de Pareto é possível verificar que todos os efeitos avaliados foram significativos para porcentagem de remoção da cor do corante azul de metileno (%RC), apresentando um erro puro de 0,0032333. Além disso, no diagrama pode-se observar que a concentração do corante azul de metileno [AM] é o principal parâmetro que afeta o processo de adsorção. A partir da análise estatística pode-se obter também o modelo matemático que representa o comportamento dos efeitos significativos na remoção do corante, conforme apresentado na Equação 2.

$$\%RC = 96,4 + 1,3 * [AD] - 1,5 * [AM] + 0,7 * pH + 0,8 * [AD] * [AM] - 0,5 * [AD] * pH + 0,4 * [AM] * pH \quad (2)$$

- Em que: %RC = porcentagem de remoção do corante;
- [AD] = concentração de adsorvente (g/L);
- [AM] = concentração de azul de metileno (mg/L);
- pH = pH da solução de azul de metileno.

Analisando o diagrama de Pareto e a equação do modelo estatístico obtidos, pode-se verificar a influência positiva ou negativa dos parâmetros estudados. A concentração de azul de metileno apresentou efeito negativo sobre o processo, ou seja, quanto maior a concentração de corante na solução, menor será a porcentagem de remoção do mesmo. Por outro lado, a concentração de adsorvente e o pH da solução apresentaram efeitos positivos sobre o processo de adsorção, ou seja, quanto maior a concentração de bambu e o pH da solução, maior será a porcentagem de remoção do corante.

Resultados semelhantes foram encontrados nos estudos de SANTOS *et al.* [44] e MULLER *et al.* [19], ambos avaliaram a remoção do corante azul de metileno pelo processo de adsorção utilizando bambu como adsorvente. BONETTO [3], estudou a adsorção do corante azul de metileno por um resíduo da indústria de suco de maçã, e realizou um planejamento de experimentos, verificando o mesmo efeito negativo da concentração de corante e o efeito positivo da concentração de adsorvente e do pH da solução.

Os gráficos de contorno obtidos no software para os dados do planejamento experimental são apresentados na Figura 9, onde pode-se confirmar todas as conclusões observadas e discutidas sobre os efeitos dos parâmetros avaliados na remoção do corante azul de metileno pelo processo de adsorção usando bambu in natura como adsorvente.

Com os resultados obtidos do planejamento experimental, Tabela 5, pode-se verificar que a maior porcentagem de remoção de corante foi 98,1% para o ensaio 6, com concentração de azul de metileno de 50 mg/L, concentração de adsorvente de 16 g/L (ou massa de 0,8 g) e pH da solução 10. Assim, a melhor condição experimental obtida (ensaio 6) foi usada para realizar o ensaio de adsorção com o bioadsorvente bambu carvão.

Na Tabela 5 são apresentados os resultados obtidos para os ensaios de adsorção com os bioadsorventes bambu in natura e bambu carvão, na melhor condição experimental, para que possam ser comparados e discutidos.

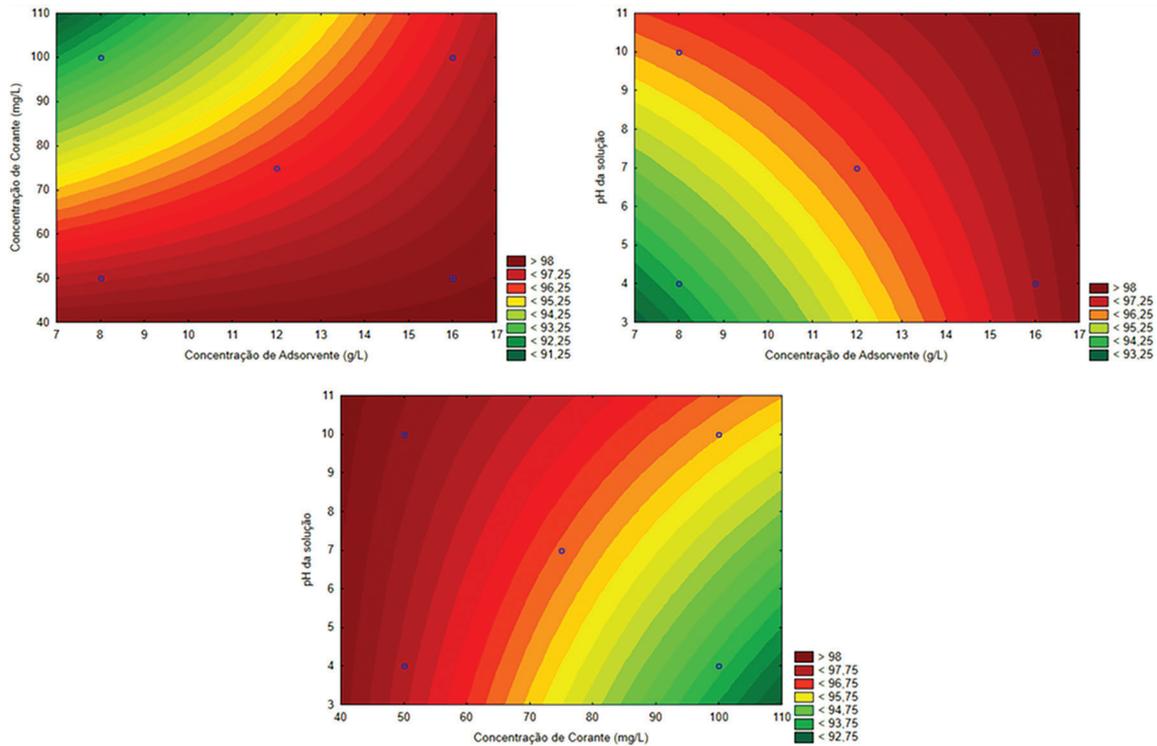


Figura 9: Gráficos de contorno mostrando o comportamento dos ensaios de adsorção para a porcentagem de remoção de corante (%RC).

Tabela 5: Resultados dos ensaios de adsorção com bambu in natura e bambu carvão.

BIOADSORVENTE	[AD] (g/L)	[AM] (mg/L)	pH	%RC
Bambu in natura	16	50	10	98,1
Bambu carvão	16	50	10	92,2

Ao comparar os resultados de porcentagem de remoção de corante, para os bioadsorventes produzidos, verifica-se que ambos apresentam elevada capacidade de remoção do azul de metileno pelo processo de adsorção, sendo o bambu in natura mais eficiente. Este resultado já era esperado, uma vez que as análises de caracterização dos bioadsorventes produzidos mostraram uma morfologia bastante porosa e maiores valores de área superficial específica e volume de poros para o bambu in natura.

MULLER *et al.* [19] e SCHIFINO [45] afirmam em seus trabalhos que uma maior área superficial específica favorece o processo de adsorção, corroborando com os resultados obtidos neste estudo.

Considerando os possíveis componentes presentes nos bioadsorventes produzidos, já mencionados na discussão das análises de caracterização, deve-se destacar a presença da lignina, polímero orgânico complexo, que, juntamente com a celulose, constitui a maior parte da madeira de árvores e arbustos. A celulose e a hemicelulose, assim como a lignina, apresentam grupos funcionais oxigenados, o que proporciona um poder de adsorção [3]. Conforme as análises termogravimétricas, esses componentes são degradados na faixa de temperatura entre 250 °C e 400 °C [19], temperaturas inferiores a que foi utilizada para queima do bambu em carvão (550 °C), o que pode justificar também a menor eficiência deste no processo de adsorção.

Outro fator que pode ser levado em consideração, dada a elevada eficiência de adsorção dos bioadsorventes, segundo MULLER *et al.* [19], é a possível ocorrência de adsorção química, devido à presença de extrativos nos tecidos celulares, como as substâncias orgânicas. Fato este que evidencia também a menor remoção de corante obtida para o bambu carvão, uma vez que, com a queima do bambu para a transformação em carvão, as substâncias orgânicas são eliminadas.

Estudos correlatos apresentaram resultados semelhantes de remoção do corante azul de metileno pelo processo de adsorção. MULLER *et al.* [19] obteve uma eficiência de remoção de 90,6%, com carvão de bambu da espécie *Drepanostachyum falcatum* em condições similares, e SANTOS *et al.* [44] obteve uma eficiência de remoção de 96% com bambu in natura.

4. CONCLUSÕES

O presente trabalho fez um estudo da eficiência do uso do bambu, in natura e carvão vegetal, como bioadsorventes na remoção do corante azul de metileno, permitindo a avaliação do comportamento do bambu no processo de adsorção, bem como a caracterização dos bioadsorventes produzidos.

O planejamento experimental realizado com o bioadsorvente bambu in natura permitiu determinar as condições ótimas dos ensaios de adsorção e replicá-las com o bioadsorvente bambu carvão. O ensaio do planejamento de experimentos que obteve a maior eficiência de remoção do corante, 98,1%, foi nas condições de 50 mg/L de concentração de corante, pH da solução 10 e 16 g/L de concentração de adsorvente. Ao replicar estas condições para o bioadsorvente bambu carvão, observou-se uma queda na eficiência, alcançando uma remoção do corante de 92,2%.

A menor eficiência do processo de adsorção com bambu carvão pode ser explicada por meio das análises de caracterização dos bioadsorventes, que foram realizadas, tais como área superficial específica (BET), termogravimétricas (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia no infravermelho (FTIR).

Nas análises de BET foi possível verificar que o bambu in natura apresentou maiores área superficial específica e volume de poros do que o bambu carvão. Esse fato contribuiu para que o bambu in natura fosse um melhor adsorvente do que o bambu carvão, pois quanto maior a área superficial e o volume de poros, mais sítios adsorvativos disponíveis para o processo de adsorção. As análises de MEV comprovam os resultados obtidos pelo método BET, sendo possível identificar as diferenças morfológicas dos bioadsorventes, uma vez que o bambu in natura apresentou grandes e diversos poros distribuídos por toda a sua extensão, característica bem menos marcante na amostra do bambu carvão. Com as análises de TGA foi possível identificar as diferenças na estabilidade térmica dos bioadsorventes, e quando comparado as análises de FTIR, foi possível comprovar a presença de determinadas substâncias, mostrando que as composições químicas dos dois bioadsorventes são diferentes.

Os resultados deste estudo foram muito satisfatórios, levando em conta a alta eficiência obtida nos ensaios de adsorção, e principalmente pelo fato do bioadsorvente bambu in natura apresentar maior eficiência, uma vez que o bambu carvão exige altas demandas energéticas para a sua produção (queima), podendo gerar custos elevados, o que pode tornar o processo de adsorção uma alternativa não viável.

Além disso, o uso do bambu in natura mostra-se uma alternativa muito promissora, ainda mais quando levado em consideração o plantio e manejo do bambu, que não depende de grandes áreas de cultivo, tampouco de maquinário robusto para o plantio e colheita, ou de qualquer forma de preparação do solo, pois cresce inclusive em áreas onde o solo não possui capacidade de receber outros tipos de plantas, adaptando-se a quase todos os tipos de climas e resistindo a intempéries.

5. AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com o apoio do CNPq, entidade do governo brasileiro focada na formação de recursos humanos bem como no incentivo a ciência, Tecnologia e Inovações. Os autores também agradecem ao apoio financeiro de agências brasileiras: FAPERGS e CAPES.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] YADAV, S.K., DHAKATE, S.R., SINGH, B.P., “Carbon nanotube incorporated eucalyptus derived activated carbon-based novel adsorbent for efficient removal of methylene blue and eosin yellow dyes”, *Bio-resource Technology*, v. 344, pp. 126231, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126231>
- [2] LINKE, P.P., “A relevância da interdisciplinaridade para a compreensão dos danos causados pela indústria de confecção de Maringá”, *Revista Monografias Ambientais*, v. 18, e5, 2019. <https://doi.org/10.5902/2236130835572>
- [3] BONETTO, L.R., CRESPO, J.S., GUÉGAN, R., *et al.*, “Removal of methylene blue from aqueous solutions using a solid residue of the apple juice industry: full factorial design, equilibrium, thermodynamics and kinetics aspects”, *Journal of Molecular Structure*, v. 1224, pp. 129296, 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129296>
- [4] ALVARENGA, A., PHILIPPI JUNIOR, A., SOMMERMAN, A., *et al.*, “Histórico, fundamentos filosóficos e teórico-metodológicos da interdisciplinaridade”. In: PHILIPPI JUNIOR, A., SILVA NETO, A.J. *Interdisciplinaridade em Ciência, Tecnologia e Inovação*, Manole, São Paulo, 2011.
- [5] ALAM, M.Z., BARI, M.N., KAWSARI, S., “Statistical optimization of methylene blue dye removal from a synthetic textile wastewater using indigenous adsorbents”, *Environmental and Sustainability Indicators*, v. 14, pp. 100176, 2022. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indic.2022.100176>
- [6] ABRAMIAN, L., EL-RASSY, H., “Adsorption kinetics and thermodynamics of azo-dye orange II onto highly porous titania aerogel”, *Chemical Engineering Journal*, v. 150, n. 2–3, pp. 403–410, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.019>

- [7] CATELAN, T.C., MENDES, A.N.F., “Produção de carvão ativado a partir da palha de milho e posterior utilização para remoção do corante azul de metileno de efluentes aquosos”, *Brazilian Journal of Production Engineering*, v. 5, n. 3, pp. 139–154, 2019. https://doi.org/10.0001/V05N03_11.
- [8] SALDARRIAGA, J.F., MONTOYA, N.A., ESTIATI, I., *et al.*, “Unburned material from biomass combustion as low-cost adsorbent for amoxicillin removal from wastewater”, *Journal of Cleaner Production*, v. 284, pp. 124732, 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124732>
- [9] COSTA, D.M.A., MELO, J.J.S., “Estudo da capacidade de remoção de azul de metileno pela biomassa da casca do limão taiti (*Citrus Latifolia*)”, *Holos Environment*, v. 18, n. 2, p. 271–282, 2018. <https://doi.org/10.14295/holos.v18i2.12285>
- [10] ALMAGUER, M.A., CARPIO, R.R., ALVES, T.L.M., *et al.*, “Experimental study and kinetic modelling of the enzymatic degradation of the azo dye crystal ponceau 6R by turnip (*Brassica rapa*) peroxidase”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, n. 1, pp. 610–615, 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.039>
- [11] LEANDRO-SILVA, E., PIPI, A.R.F., MAGDALENA, A.G., *et al.*, “Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich no estudo da casca de banana como bioadsorvente de cobre (II) em meio aquoso”, *Revista Matéria*, v. 25, n. 2, e-12656, 2020. <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620200002.1056>
- [12] XAVIER, C.S.F., CRISPINIANO, F.F., NASCIMENTO, K.K.R., *et al.*, “Secagem e avaliação do bagaço de cana de açúcar como adsorvente de corantes têxteis presentes em soluções aquosas”, *Revista Matéria*, v. 26, n. 1, e12937, 2021. <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620210001.1237>
- [13] CORREIA, L.F., BARROS, J.M.H.F., MARINHO, A.F., *et al.*, “Aproveitamento do bagaço de malte como adsorvente para a remoção do corante azul de metileno”, *Research, Society and Development*, v. 9, n. 9, e730997781, 2020. <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v9i9.7781>
- [14] RUTHVEN, D.M., *Principles of adsorption and adsorption processes*, New York, Wiley, 1984.
- [15] PENG, X., HU, F., ZHANG, T., *et al.*, “Amine-functionalized magnetic bamboo-based activated carbon adsorptive removal of ciprofloxacin and norfloxacin: a batch and fixed-bed column study”, *Bioresource Technology*, v. 249, pp. 924–934, 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.10.095>. PMID:29145119
- [16] SILVA, T.C.S., “Adsorção de azul de metileno utilizando um sistema em batelada e diferentes adsorventes”, Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química), Universidade Feevale, Novo Hamburgo, 2020.
- [17] BRUM, S.S., BIANCHI, M.L., SILVA, V.L., *et al.*, “Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café”, *Química Nova*, v. 31, n. 5, pp. 1048–1052, 2008. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422008000500019>
- [18] COSTA JUNIOR, S.S., “Carvão ativado produzido a partir do endocarpo de coco da baía (*Coccus nucifera*) aplicado no tratamento de efluente têxtil”. Tese (Mestrado em Engenharia), Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.
- [19] MÜLLER, L.C., ALVES, A.A.A., MONDARDO, R.I., *et al.*, “Adsorção do azul de metileno em serragem de *Pinus elliottii* (pinus) e *Drepanostachyum falcatum* (bambu)”, *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 24, n. 4, pp. 1, 2019. <http://dx.doi.org/10.1590/s1413-41522019160344>
- [20] MORAIS, R.D.M., SANTANA, G.M., COSTA LELIS, R.C., *et al.*, “Produção e desempenho de carvão ativado fisicamente a partir de *Bambusa vulgaris*”. *Brazilian Journal of Forest Research, Pesquisa Florestal Brasileira*, v. 39, n. 1, pp. 1–7, 2019. <http://dx.doi.org/10.4336/2019.pfb.39e201801668>
- [21] CARRIER, M., LOPPINET-SERANI, A., DENUX, D., *et al.*, “Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass”, *Biomass and Bioenergy*, v. 35, n. 1, pp. 298–307, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.08.067>
- [22] LIANG, Y., CHENG, B., SI, Y., *et al.*, “Thermal decomposition kinetics and characteristics of *spartina alterniflora* via thermogravimetric analysis”, *Renewable Energy*, v. 68, pp. 111–117, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2014.01.041>
- [23] LIU, J., LIU, Q., YANG, H., “Assessing water scarcity by simultaneously considering environmental flow requirements, water quantity, and water quality”, *Ecological Indicators*, v. 60, pp. 434–441, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecolind.2015.07.019>
- [24] COSTA, T.M., “Estudo da viabilidade técnica do emprego do bambu da espécie *Bambusa vulgaris* Schard como carvão vegetal”. Tese (Mestrado em Engenharia), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, SP, Brasil, 2004.
- [25] CAMPOS, R.F., WEIRICH NETO, P.H., ANTUNES, S.R.M., *et al.*, “Avaliação da decomposição térmica de espécies de bambu por termogravimetria”, *Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental*, v. 9, n. esp., pp. 259–268, 2020. <https://doi.org/10.19177/rgsa.v9e02020259-268>

- [26] GUERRERO, M.R.B., MARQUES DA SILVA PAULA, M., ZARAGOZA, M.M., *et al.*, “Thermogravimetric study on the pyrolysis kinetics of apple pomace as waste biomass”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, n. 29, pp. 16619–16627, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.06.012>
- [27] VASATA, A.C.D.P., “Análise das propriedades estáticas e dinâmicas das espécies de Bambu bambusa tuldoides e *Phyllostachys aurea*”. Tese (Mestrado em Engenharia), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2020.
- [28] BRITO, J.M.A.L., “Carbonização sustentável para valorização do bambu bambusa tuldoide: produção de carvão ativado e caracterização do bio-óleo recuperado”. Tese (Mestrado em Engenharia), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2020.
- [29] PEREIRA, E.I., “Produção de carvões ativados a partir de diferentes precursores utilizando FeCl_3 como agente ativante”. Tese (Mestrado em Engenharia), Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.
- [30] MORAIS, R.M., “Produção de carvões ativados preparados a partir de diferentes materiais precursores”. Tese (Mestrado em Engenharia), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2017.
- [31] SANTANA, G.M., “Resíduos de bambu (*Bambusa vulgaris Schard*) para produção de carvão ativado”. Tese (Mestrado em Engenharia), Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.
- [32] AGUSTÍ, M., ALMELA, V., JUAN, M., *et al.*, “Histological and physiological characterization of rind breakdown of ‘Navelate’ sweet orange”, *Annals of Botany*, v. 88, n. 3, pp. 415–422, 2001. <http://dx.doi.org/10.1006/anbo.2001.1482>
- [33] FERNANDEZ, M.E., NUNELL, G.V., BONELLI, P.R., *et al.*, “Activated carbon developed from orange peels: Batch and dynamic competitive adsorption of basic dyes”. *Industrial Crops and Products*, v. 62, pp. 437–445, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.09.015>
- [34] COSTA, P.D., FURMANSKI, L.M., DOMINGUINI, L., “Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de casca de nozes para adsorção de azul de metileno”, *Revista Virtual Química*, v. 7, n. 4, pp. 1272–1285, 2015. <http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20150070>
- [35] SILVERSTEIN, R.M., WEBSTER, F.X., *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*, 6 ed., Rio de Janeiro, LTC, 2000.
- [36] PAVIA, D.L., LAMPMAN, G.M., KRIZ, G.S., *et al.*, *Introduction to Spectroscopy*, 4th ed., Belmont, USA, Cengage Learning, 2009.
- [37] SOLOMONS, T.W.G., FRYHLE, C.B., *Química orgânica*, v. 2, 9 ed., Rio de Janeiro, LTC, 2009.
- [38] AO, C., ZHAO, J., LI, Q., *et al.*, “Biodegradable all-cellulose composite membranes for simultaneous oil/water separation and dye removal from water”, *Carbohydrate Polymers*, v. 250, pp. 116872, 2020. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116872>. PMID:33049820
- [39] PEREIRA, M.A.R., BERALDO, A.L., *Bambu de corpo de alma*, v. 6, Bauru, SP, Editora Canal, 2007, 239 p.
- [40] YADAV, M., THAKORE, S., JADEJA, R., “Removal of organic dyes using *Fucus vesiculosus* seaweed bioadsorbent an ecofriendly approach: equilibrium, kinetics and thermodynamic studies”, *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, v. 4, pp. 67–77, 2022. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enceco.2021.12.003>
- [41] BARBOSA, R.F.S., OLIVEIRA, S.A., SOUZA, A.G., ROSA, D.S. “Desenvolvimento de membranas biodegradáveis com incorporação de nanoestrutura de celulose para tratamento de água”, In: *15º Congresso Brasileiro de Polímeros*, Bento Gonçalves, 2019.
- [42] LEITE, J.G. *Aplicação das técnicas de espectroscopia FTIR e de Micro Espectroscopia Confocal Raman à preservação do patrimônio*. Tese (Mestrado em Engenharia), Universidade do Porto, Porto, 2008.
- [43] WU, K., SHI, M., PAN, X., *et al.*, “Decolorization and biodegradation of methylene blue dye by a ligninolytic enzyme-producing *Bacillus thuringiensis*: degradation products and pathway”, *Enzyme and Microbial Technology*, v. 156, pp. 109999, 2022. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enzmictec.2022.109999>
- [44] SANTOS, G.H.F., MÓDENES, A.N., OLIVEIRA, A.P., *et al.* “Aplicação da fibra de bambu in natura e carvão ativado ósseo como adsorvente na remoção de corante azul de metileno”. In: *XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, pp. 1–7, v. 1, n. 2, Florianópolis, 2015. <http://dx.doi.org/10.5151/chemeng-cobeq2014-0514-25157-152930>
- [45] SCHIFINO, J. *Tópicos de físico-química*, Porto Alegre, Editora da UFRGS, 2013.