

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**AVALIAÇÃO DA BIOMASSA DA *Terminalia catappa* Linn  
(amendoeira) COMO ADSORVENTE: ESTUDO CINÉTICO E  
TERMODINÂMICO**

**LIZETH VANESSA AMADO JURADO**

**2020**



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**AVALIAÇÃO DA BIOMASSA DA *Terminalia catappa* Linn  
(amendoeira) COMO ADSORVENTE: ESTUDO CINÉTICO E  
TERMODINÂMICO**

**LIZETH VANESSA AMADO JURADO**

*Sob a Orientação da Professora Dr<sup>a</sup>.*

**Marisa Fernandes Mendes**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**, no curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de concentração em Tecnologia Química.

Seropédica, RJ  
Fevereiro de 2020

J91a Jurado, Lizeth Vanessa Amado, 1994-  
Avaliação da biomassa da Terminalia catappa Linn  
(amendoeira) como adsorvente: estudo cinético e  
termodinâmico / Lizeth Vanessa Amado Jurado. -  
Seropédica, 2020.  
122 f.: il.

Orientadora: Marisa Fernandes Mendes.  
Dissertação(Mestrado). -- Universidade Federal Rural do  
Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Química, 2020.

1. amendoeira. 2. isoterma de equilíbrio. 3. corante.  
4. FTIR. I. Mendes, Marisa Fernandes, 1972-, orient. II  
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO**  
**INSTITUTO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**LIZETH VANESSA AMADO JURADO**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de Concentração em Tecnologia Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 12/02/2020.

**Conforme deliberação número 001/2020 da PROPPG, de 30/06/2020**, tendo em vista a implementação de trabalho remoto e durante a vigência do período de suspensão das atividades acadêmicas presenciais, em virtude das medidas adotadas para reduzir a propagação da pandemia de Covid-19, nas versões finais das teses e dissertações as assinaturas originais dos membros da banca examinadora poderão ser substituídas por documento(s) com assinaturas eletrônicas. Estas devem ser feitas na própria folha de assinaturas, através do SIPAC, ou do Sistema Eletrônico de Informações (SEI) e neste caso a folha com a assinatura deve constar como anexo ao final da tese / dissertação.

Membros da banca:

Marisa Fernandes Mendes. Dra. UFRRJ. (Orientadora/Presidente da banca)

Karen Signori Pereira. Dra. UFRJ.

Maurício Cordeiro Mancini. Dr. UFRRJ.



*Emitido em 2020*

**TERMO N° 523/2020 - PPGEQ (12.28.01.00.00.00.42)**

**(N° do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)**

*(Assinado digitalmente em 14/12/2020 11:15 )*

MARISA FERNANDES MENDES  
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR  
PPGEQ (12.28.01.00.00.00.42)  
Matrícula: 1522432

*(Assinado digitalmente em 16/12/2020 14:37 )*

MAURICIO CORDEIRO MANCINI  
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR  
DEQ (12.28.01.00.00.00.45)  
Matrícula: 387671

*(Assinado digitalmente em 16/12/2020 20:36 )*

KAREN SIGNORI PEREIRA  
ASSINANTE EXTERNO  
CPF: 218.258.598-25

Para verificar a autenticidade deste documento entre em <https://sipac.ufrj.br/documentos/> informando seu número:  
**523**, ano: **2020**, tipo: **TERMO**, data de emissão: **14/12/2020** e o código de verificação: **ffcec3afa0**

*Dedico este trabalho a Deus e meus pais,  
que foram meu suporte durante toda esta etapa .*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ser meu farol a cada momento e por me ajudar a superar cada obstáculo, pela força e bênçãos a mim concedidas.

Aos meus pais, Nelson Amado e Rosário Jurado, por todo o suporte tanto emocional como financeiro durante todo o processo, sempre me incentivando a atingir meus objetivos. Aos meus irmãos, Nelson Amado, Sergio Amado e principalmente a Juliet Amado, por cada carona que me foi dada compartilhada de momentos de desabafo e risadas.

Aos meus amigos do mestrado, pelo incentivo de sempre, por compartilhar os “perrengues”, risadas e incentivos.

À minha orientadora, Marisa Mendes, pela valiosa orientação que vem desde a graduação, por cada incentivo, puxão de orelha, ensinamento, e por acreditar em mim.

Agradeço à toda equipe do Laboratório de Termodinâmica Aplicada e Biocombustíveis (LTAB), em especial para a Luana Ferreira e Ana Silva, que fizeram parte de toda minha caminhada. Por cada momento de risadas, reclamações, desabafos, mensagens e textos combinadas, docinhos compartilhados, comemorações de boas notícias e acima de tudo pelo apoio e pela amizade. Também um agradecimento em especial para Gabriela Chemp, que foi mais do que uma aluna de IC, foi minha parceira de laboratório e tornou esta pesquisa nossa. Obrigada por pular em árvore para pegar frutos comigo, procurar pelo campus inteiro amendoeiradas e por tornar os nossos dias cheios de risadas.

Ao Laboratório de Catálise da UFRRJ do professor Lindoval Domiciano, em especial a minha amiga Izadora Santos, por cada análise realizada, por cada incentivo, palavra amiga, risadas e por ser essa pessoa especial que sempre está disposta a ajudar os outros.

À UERJ, principalmente ao professor Dr. Marcos Costa, pela contribuição na caracterização do material.

Aos professores do Departamento de Engenharia Química, pelos ensinamentos.

À Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, pela oportunidade.

Aos demais amigos que sempre estiveram presentes, com apoio e palavras de incentivo.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001.

## RESUMO

JURADO, Lizeth Vanessa Amado. **Avaliação da biomassa da *Terminalia catappa* Linn (amendoeira) como adsorvente: estudo cinético e termodinâmico.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Tecnologia Química) Instituto de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2020.

As indústrias têxteis são responsáveis pelo descarte de grandes volumes de efluentes, prejudicando a vida aquática e a saúde humana. O descarte de efluentes líquidos sem tratamento pode modificar a coloração natural dos recursos hídricos, causando alguns problemas como a formação de espumas na superfície e o aumento da concentração de substâncias tóxicas, como os corantes. A adsorção tem se apresentado como uma técnica atrativa para a remoção de corantes, devido às suas vantagens como reutilização de biomateriais, baixo custo operacional, entre outros. A aplicação de adsorventes alternativos oriundos de resíduos tem sido cada vez mais estudada. A *Terminalia catappa* Linn, por exemplo, gera alguns resíduos orgânicos como seus frutos, que caem no chão e tendem a causar o entupimento dos bueiros. Portanto, este trabalho avaliou a eficiência do endocarpo do fruto da amendoeira, no processo de adsorção de um corante orgânico, o alaranjado de metila. Os estudos de adsorção foram realizados analisando-se o equilíbrio e a cinética do processo. Foi avaliado o endocarpo na sua forma *in natura*, calcinado a 400 °C e ativado com ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Foi observado que o material tratado com ácido apresentou os melhores resultados atingindo 100% de remoção do corante. Frente ao melhor desempenho, foi avaliada a variação da concentração inicial (200 – 800 mg.L<sup>-1</sup>), da temperatura (25, 35 e 45 °C), do tempo de contato (0 – 150 min), do pH (1 – 11) e da adição de cloreto de sódio (0,5, 0,7, 1,0 e 1,2 g.100 mL<sup>-1</sup>) na eficiência do processo de adsorção. A maior capacidade adsorptiva, 197,87 mg.g<sup>-1</sup>, foi atingida no pH 3, a 25 °C, 800 mg.L<sup>-1</sup> e tempo de contato de 150 min, conseguindo remover 99,67% do corante. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi, em geral, o que melhor descreveu o processo de adsorção, indicando adsorção química. A isoterma de Freundlich ajustou melhor os dados experimentais, indicando adsorção em multicamadas e superfície heterogênea. O estudo termodinâmico indicou que o processo é endotérmico, espontâneo e apresentou afinidade entre o adsorvente e o adsorbato. Como conclusão, o carvão ativado do endocarpo da amendoeira mostrou-se ser um bom adsorvente para a remoção do alaranjado de metila.

**Palavras-Chave:** amendoeira, isoterma de equilíbrio, corante, FTIR.



## ABSTRACT

JURADO, Lizeth Vanessa Amado. **Study of adsorption of dyes by endocarp of *Terminalia catappa* Linn biomass: kinetics and thermodynamic studies.** Dissertation (Master in Chemical Engineering, Chemical Technology). Technology Institute, Chemical Engineering Department, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2019.

The textile industries are responsible for the disposal of large volumes of effluents, damaging aquatic life and human health. The disposal of wastewater without treatment can modify the natural color of water resources, causing some problems, such as the formation of foams on the surface and an increase in the concentration of toxic substances as dyes. There are different technologies that have been studied to solve this problem, but the adsorption has been an attractive and promising for dye removal due to its advantages such as the possibility to reuse biomaterials, low operating cost, among others. Moreover, the application of alternative adsorbents of residues from biomasses has been increasingly studied. *Terminalia catappa* Linn (TCL), for example, generates an organic waste such as their fruits, which fall to the ground, and cause manhole clogging in the cities of Rio de Janeiro. Therefore, in this work, it was evaluated the efficiency of the endocarp of the almond fruit as adsorbent in the adsorption process of an organic dye, methyl orange. The adsorption studies were carried out by analyzing the equilibrium and kinetics. The endocarp were evaluated in its natural form, calcinated at 400 °C, and chemical activated with phosphoric acid (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). It was observed that the material treated with acid showed the best results with 100% removal of the dye. So, the experiments were done using the activated carbon with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> varying the initial concentration (200 – 800 mg.L<sup>-1</sup>), temperature (25, 35 and 45 °C), contact time (0 - 150 min), pH (1 - 11) and addition of sodium chloride (0.5, 0.7, 1.0 and 1.2 g.100 mL<sup>-1</sup>). The highest adsorptive capacity, 197.87 mg.g<sup>-1</sup>, was reached at pH 3, at 25 °C, 800 mg.L<sup>-1</sup> and a contact time of 150 min, removing 99.67% of the dye. The pseudo-second order model was, in general, the best that described the adsorption process, wich indicates that adsorption is limited by chemisorption process. The Freundlich isotherm best describes the adsorption of dye, which implies that the adsorption is heterogeneous with multi-layers. The thermodynamic study indicated that the process is endothermic, spontaneous, and the results indicated an affinity between the adsorbent and the adsorbate. Therefore, the activated carbon of the almond endocarp had a good performance, making it a promising adsorbent for the removal of methyl orange.

**Keywords:** almond tree, equilibrium isotherm, dye, FTIR.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Classificação de corantes de acordo com sua forma de obtenção (Adaptado de GAMARRA, 2006) .....	5
Figura 2. Grupos cromóforos constituintes dos corantes sintéticos (Adaptado de GAMARRA, 2006 e ALI, 2010) .....	6
Figura 3. Relação entre os três componentes de um sistema de adsorção (Adaptado de CRINI <i>et al</i> , 2019).....	13
Figura 4. Classificação das isotermas de adsorção (Adaptado de CUSSLER, 1997) .....	16
Figura 5. Classificação das isotermas de adsorção do equilíbrio gás/sólido de acordo com a IUPAC (SCHEER, 2002) .....	17
Figura 6. Árvore <i>Terminalia catappa</i> Linn, conhecida popularmente como Amendoeira, localizada dentro do campus da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), situada entre as coordenadas geográficas 22°46'38" de latitude Sul e 43°41'7" longitude Oeste, logo após ao Instituto de Tecnologia (PRÓPRIO AUTOR).....	29
Figura 7. Folhas e frutas em processo de maturação da amendoeira (PRÓPRIO AUTOR) ....	29
Figura 8. Fórmula estrutural do alaranjado de metila (MERCK, 2019).....	36
Figura 9. Fluxograma das etapas experimentais adotadas neste estudo .....	37
Figura 10. Partes do fruto da amendoeira: Pericarpo e semente (PRÓPRIO AUTOR) .....	38
Figura 11. Frutos coletados para síntese do adsorvente (PRÓPRIO AUTOR).....	38
Figura 12. Partes dos frutos da amendoeira, o endocarpo (a) e a semente (b) (PRÓPRIO AUTOR) .....	38
Figura 13. Ilustração dos adsorventes utilizados; adsorvente <i>in natura</i> (a) e adsorvente após o processo de ativação (b) (PRÓPRIO AUTOR) .....	39
Figura 14. Aparato experimental usado nos experimentos em batelada, sendo: (1) erlenmeyers com solução de corante e adsorvente; (2) mesa agitadora e (3) banho termostático (PRÓPRIO AUTOR).....	41
Figura 15. Curva de calibração obtida para o corante alaranjado de metila no pH 5,5.....	47
Figura 16. Comparação entre os três adsorventes testados .....	48
Figura 17. Efeito do tempo de contato para as diferentes concentrações iniciais (200, 400, 600 e 800 mg.L <sup>-1</sup> ) à 25 °C (a), 35 °C (b) e 45 °C (c) .....	49
Figura 18. Alíquotas retiradas em intervalo de tempo para uma solução de 200 ppm a 45 °C	50
Figura 19. Efeito da concentração inicial e temperatura no processo de adsorção do alaranjado de metila .....	52
Figura 20. Efeito do pH inicial na capacidade de adsorção de AAT. Condições experimentais: dosagem de adsorvente, 0,1 g; temperatura, 25 °C; concentração inicial de laranja de metila, 800 mg.L <sup>-1</sup> . .....	54
Figura 21. Efeito da adição de cloreto de sódio (NaCl) a 25 °C, na adsorção de solução de alaranjado de metila (1000 mg.L <sup>-1</sup> ) com 0,1 g de adsorvente; pH, 5,5; tempo de contato, 180 min e velocidade de agitação de 180 rpm.....	56
Figura 22. Isoterma de adsorção do alaranjado de metila no adsorvente AAT, para os modelos de Langmuir (a), Freundlich (b) e Redlich-Peterson (c). .....	58
Figura 23. Dados de cinética para o AAT com o ajuste dos modelos de pseudo-primeira ordem (a), pseudo-segunda ordem (b) e difusão intrapartícula (c).....	62

Figura 24. Gráfico semilogarítmico do coeficiente de distribuição ( $K_e$ ) versus ( $1/T$ ) da adsorção do AAT em alaranjado de metila.....	65
Figura 25. MEV do adsorvente <i>in natura</i> .....	67
Figura 26. MEV do adsorvente após tratamento térmico.....	67
Figura 27. MEV do adsorvente após tratamento ácido e térmico .....	68
Figura 28. MEV do adsorvente com tratamento ácido e térmico, após adsorção de uma solução com corante alaranjado de metila. Condições experimentais: dosagem de adsorvente, 0,1 g; temperatura, 45 °C; concentração inicial de laranja de metila, 800 mg.L <sup>-1</sup> , pH 5,5. ....	68
Figura 29. Análise termogravimétrica das amostras do endocarpo da amendoeira <i>in natura</i> (IN), ativada com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (AAT) e após o processo de adsorção (Após ads - dosagem de adsorvente, 0,1 g; temperatura, 45 °C; concentração inicial de laranja de metila, 800 mg.L <sup>-1</sup> , pH 5,5).....	69
Figura 30. Isotherma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> à 77 K obtida para o carvão ativado, após o tratamento com ácido.....	72
Figura 31. Difratoograma dos adsorventes, <i>in natura</i> (a), ativado termicamente (b) e ativado química e termicamente.....	73
Figura 32. Espectro FTIR dos adsorventes <i>in natura</i> (a), ativado termicamente (b), ativação ácida e térmica (c) e após o processo de adsorção (d - dosagem de adsorvente, 0,1 g; temperatura, 45 °C; concentração inicial de laranja de metila, 800 mg.L <sup>-1</sup> , pH 5,5). ....	74
Figura 33. Curva para obtenção do pH <sub>PCZ</sub> em NaCl 0,05 mol.L <sup>-1</sup> do adsorvente gerado do endocarpo do fruto da amendoeira. ....	76
Figura 34. Curva de calibração obtida para o corante alaranjado de metila no pH 1.....	96
Figura 35. Curva de calibração obtida para o corante alaranjado de metila no pH 2.....	96
Figura 36. Curva de calibração obtida para o corante alaranjado de metila no pH 3.....	97
Figura 37. Curvas cinéticas experimental e predita, para AAT a 35 °C, pelo modelo de pseudo-primeira ordem. ....	98
Figura 38. Curvas cinéticas experimental e predita, para AAT a 35 °C, pelo modelo de pseudo-segunda ordem. ....	98
Figura 39. Curvas cinéticas experimental e predita, para AAT a 35 °C, pelo modelo de difusão intrapartícula.....	99
Figura 40. Curvas cinéticas experimental e predita, para AAT a 45 °C, pelo modelo de pseudo-primeira ordem. ....	99
Figura 41. Curvas cinéticas experimental e predita, para AAT a 45 °C, pelo modelo de pseudo-segunda ordem.....	100
Figura 42. Curvas cinéticas experimental e predita, para AAT a 45 °C, pelo modelo de difusão intrapartícula.....	100

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Desvio padrão e incerteza dos dados obtidos experimentalmente no processo de adsorção do alaranjado de metila pelo endocarpo da amendoeira, em diferentes concentrações e temperaturas.....	51
Tabela 2. Porcentual de remoção do alaranjado de metila pelo endocarpo do fruto da amendoeira, em diferentes concentrações e temperaturas.....	52
Tabela 3. Percentuais de remoção e respectivos desvios padrão obtidos em diferentes pH's do meio.....	54
Tabela 4. Percentual de remoção obtido para a estudo da influência da adição de sais.....	56
Tabela 5. Valores dos parâmetros dos modelos de isoterma de adsorção.....	57
Tabela 6. Valores do parâmetro RL do modelo de Langmuir para todas as concentrações estudadas na adsorção do alaranjado de metila.....	59
Tabela 7. Significância dos parâmetros estimados para as isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson.....	60
Tabela 8. Parâmetros estimados com os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, para a concentração de 200 mg.g <sup>-1</sup> nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C.....	63
Tabela 9. Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção do AAT para o alaranjado de metila.....	64
Tabela 10. Propriedades texturais dos adsorventes sintetizados.....	71
Tabela 11. Parâmetros estimados com os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, para a concentração de 400 mg.g <sup>-1</sup> nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C.....	101
Tabela 12. Parâmetros estimados com os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, para a concentração de 600 mg.g <sup>-1</sup> nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C.....	102
Tabela 13. Parâmetros estimados com os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, para a concentração de 800 mg.g <sup>-1</sup> nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C.....	103
Tabela 14. Significância dos parâmetros estimados para os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, para as concentrações de 200, 400, 600 e 800 mg.g <sup>-1</sup> nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C.....	104

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Etapas comumente observadas no processo produtivo de uma lavanderia têxtil e os resíduos produzidos (Adaptação de APPEL, 2019; DOS SANTOS, 2005).....	3
Quadro 2. Classificação dos corantes com base na natureza química (Adaptado de RANGABHASHIYAM, ANU e SELVARAJU, 2013; IMMICH, 2006).....	7
Quadro 3: Efeitos negativos dos corantes à saúde (Adaptado de KAUSAR <i>et al.</i> , 2018).....	8
Quadro 4. Vantagens e desvantagens das técnicas de separação de corantes (Adaptado de KAUSAR <i>et al.</i> , 2018) .....	12
Quadro 5. Principais características dos fenômenos de adsorção (Adaptado de RUTHVEN, 1984).....	14
Quadro 6. Modelos isotermas de adsorção.....	18
Quadro 7. Modelos cinéticos de adsorção.....	21
Quadro 8. Biomassas residuais aplicadas no processo de adsorção de corantes.....	27
Quadro 9. Equações dos modelos de isotermas avaliados neste estudado. ....	43
Quadro 10. Equações dos modelos cinéticos aplicados neste estudo.....	43

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	1
OBJETIVOS.....	3
Objetivo geral.....	3
Objetivos Específicos.....	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	1
2.1 Efluentes industriais .....	1
2.2 Indústrias Têxteis .....	2
2.3 Corantes.....	5
2.4 Tratamentos de remoção de corantes em efluentes têxteis .....	8
2.4.1 Métodos Biológicos.....	9
2.4.2 Métodos Químicos.....	10
2.4.3 Métodos Físico-químicos .....	11
2.5 Adsorção.....	13
2.5.1 Isotermas de Equilíbrio.....	15
2.5.1.1 Isoterma de Langmuir .....	19
2.5.1.2 Isoterma de Freundlich .....	19
2.5.1.3 Isoterma de Redlich-Peterson .....	20
2.5.2 Modelos Cinéticos de adsorção .....	20
2.5.2.1 Pseudo-primeira ordem.....	22
2.5.2.2 Pseudo-segunda ordem .....	22
2.5.2.3 Difusão intrapartícula .....	23
2.5.3 Estudo Termodinâmico do Processo .....	24
2.6 Materiais Adsorventes.....	25
2.6.1 <i>Terminalia catappa</i> Linn .....	27
2.7 Estudo de Caso.....	29
2.8 Considerações finais da revisão bibliográfica.....	35
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	36
3.1 Materiais.....	36
3.2 Metodologia experimental.....	37
3.3 Síntese do adsorvente .....	37
3.4 Construção da curva de calibração do corante .....	40
3.5 Procedimento experimental.....	40
3.5.1 Estudo do efeito da concentração inicial e temperatura .....	41
3.5.2 Estudo do efeito da influência do pH .....	41

3.5.3	Estudo do efeito de sais .....	41
3.6	Cálculo da quantidade adsorvida e porcentagem de remoção (%R).....	42
3.7	Estudo das isotermas de equilíbrio.....	42
3.8	Estudo da cinética de adsorção.....	43
3.9	Validação dos modelos.....	43
3.10	Estudo termodinâmico.....	44
3.11	Caracterização do adsorvente.....	44
3.11.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	44
3.11.2	Análise termogravimétrica (TGA/DTG) .....	45
3.11.3	Determinação da área superficial específica (BET) .....	45
3.11.4	Difração de raios X (DRX).....	45
3.11.5	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	46
3.11.6	Determinação de ponto de carga zero (pH <sub>PCZ</sub> ) .....	46
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	47
4.1	Curva de calibração do corante .....	47
4.2	Comparação da eficiência dos adsorventes .....	48
4.3	Efeito do tempo de contato.....	48
4.4	Efeito da concentração inicial e da temperatura.....	51
4.5	Efeito da influência do pH .....	53
4.6	Efeito da adição de sais ao sistema .....	55
4.7	Estudo das isotermas de adsorção .....	57
4.8	Estudo cinético do processo de adsorção .....	61
4.9	Estudo termodinâmico do processo de adsorção.....	64
4.10	Caracterização do adsorvente.....	66
4.10.1	Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	66
4.10.2	Análise de TGA/DTG.....	69
4.10.3	Análise de BET.....	70
4.10.4	Análise de Difração de raios X (DRX).....	72
4.10.5	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	74
4.10.6	Ponto de carga zero (pH <sub>PCZ</sub> ) .....	76
5.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....	78
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	80
	ANEXO I.....	96
	ANEXO II .....	98
	ANEXO III .....	101
	ANEXO IV .....	104

## 1. INTRODUÇÃO

A água é um dos principais recursos naturais responsáveis por manter o equilíbrio dos ecossistemas, sendo a sua poluição, atualmente, um dos principais problemas que enfrenta a sociedade. Quando alterado pelo menos um dos padrões de qualidade desse recurso, como a cor, cheiro ou gosto acaba gerando uma crise de água.

Um dos responsáveis pela poluição são as indústrias químicas, que acabam descartando diferentes contaminantes, orgânicos e/ou inorgânicos, nos recursos hídricos, resultando na alteração das suas propriedades e tornando-os impróprios para o consumo.

A indústria têxtil, por exemplo, gera grandes volumes de efluentes que contém diversos contaminantes, como os corantes, que são substâncias nocivas, devido à sua alta toxicidade e baixa degradabilidade no meio ambiente. Além disso, causam efeitos negativos à saúde como alergia, dermatite, irritação da pele e são tóxicos, mutagênicos e cancerígenos.

Para o tratamento da água contaminada, existem vários métodos disponíveis para a remoção de corantes, como a separação por membranas, a degradação aeróbica e anaeróbica usando vários microrganismos, oxidação química, coagulação, floculação e osmose reversa. Algumas dessas técnicas mostram-se eficazes, mas apresentam limitações, como excesso de uso de produtos químicos ou produção de lodo que apresenta sérios problemas de descarte.

Um método de remoção que vem ganhando destaque é a adsorção, devido ao baixo custo quando comparado com outras técnicas, reutilização de biomateriais, facilidade de operação, possibilidade de reutilização da água e do adsorvente no processo, melhor seletividade para materiais específicos de interesse, tempo de operação curto, e nenhuma produção de compostos secundários que possam ser tóxicos. Porém, ainda existem algumas questões a serem resolvidas referente a esta técnica, como baixa área superficial que alguns adsorventes apresentam e a necessidade de descarte no final do processo.

Apesar de existir uma grande variedade de adsorventes que são utilizados para a remoção de corantes, como o carvão ativado, sílica em gel, nanocompósitos e argilas, tem aumentado os estudos com os adsorventes naturais oriundos de biomassas vegetais. Eles fazem parte de uma alternativa bastante atraente devido a sua abundância, baixo custo e potencial de adsorção.

Dentre as possibilidades de resíduos, encontrou-se a *Terminalia cappata* Linn, árvore comumente encontrada em todo o país. O fruto dessa árvore, comumente chamado de “amêndoa indiana”, é composto por caroço (10,32%), cobertura fibrosa (8,97%), casca (34,08%) e



endocarpo duro (46,63%). Um ponto desfavorável a respeito dos seus frutos, é que contribuem para o entupimento de bueiros nas cidades, já que, com exceção dos morcegos, não há fauna adaptada para utilizá-lo como alimento. Por essa razão, o presente trabalho fez uso do endocarpo do fruto da árvore, como matéria prima para a preparação de carvão ativado, usando-o como adsorvente no processo de adsorção de corante em soluções aquosas, avaliando o equilíbrio e a cinética do processo.

Diante disso, este trabalho apresenta cinco capítulos. O segundo apresenta a revisão da literatura sobre a importância do tratamento de efluentes, aborda os corantes como contaminantes, suas propriedades, principais efeitos negativos à saúde e ao meio ambiente, e o processo de adsorção como tratamento de remediação, abordando os modelos cinéticos e isotermas aplicadas nesse processo. Um estudo de caso também é abordado acerca da biomassa de interesse e outras similares e, por fim, uma breve consideração referente à revisão. O terceiro capítulo aborda os materiais e métodos utilizados ao longo deste trabalho e no quarto, são apresentados os resultados dos dados experimentais e de modelagem do processo de adsorção, caracterização da biomassa e discussões frente aos dados encontrados. O quinto capítulo encerra o estudo realizado, apresentando as conclusões e sugestões para trabalhos futuros, seguindo a mesma linha de pesquisa.

## OBJETIVOS

### Objetivo geral

- Estudar a viabilidade técnica do processo de adsorção, utilizando como adsorvente o endocarpo do fruto da amendoeira (*Terminalia catappa Linn*), no processo de remediação de efluentes contaminados com corante, utilizando o corante alaranjado de metila.

### Objetivos Específicos

- Avaliar a capacidade de adsorção do endocarpo do fruto sem tratamento, o endocarpo do fruto após ativação térmica e o endocarpo do fruto com ativação ácida e térmica;
- Avaliar a influência da temperatura, concentração inicial da solução, tempo de contato, variação de pH e influência de sais no processo de adsorção;
- Realizar estudo cinético, termodinâmico e das isotermas de adsorção, caracterizando o processo;
- Caracterizar o adsorvente utilizado em relação a cristalinidade, porosidade, morfologia e presença de grupos funcionais na superfície.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será abordado de forma geral a preocupação relacionada aos efluentes industriais e aos contaminantes presentes dando ênfase aos corantes, nos problemas que eles causam ao ambiente, às formas de tratamento, aprofundando no processo de adsorção. Serão apresentados, também, os tipos de adsorventes convencionais e aqueles provenientes de biomassas, e especificamente na biomassa de estudo deste trabalho, oriunda da amendoeira e um estudo de caso abordando os trabalhos presentes na literatura envolvendo a mesma ou exemplos similares.

### 2.1 Efluentes industriais

Os recursos hídricos representam, para a sociedade e o ambiente, um papel de suma importância, sendo assim a principal fonte para o desenvolvimento econômico e social (GOMEZ, DA SILVA FILHO e PASSUELLO, 2017). A contaminação desses recursos vem sendo um problema persistente e preocupante no nosso país, sendo uma das suas causas o crescimento intenso e descontrolado de diferentes poluentes orgânicos e inorgânicos, que resultam na alteração das suas propriedades e acabam tornando-a imprópria tanto para o meio ambiente como para o homem (ALVEZ *et al.*, 2015). A presença desses poluentes ocasiona diversas doenças como alergias na pele, quadros de diarreia, dermatite alérgica, irritação da pele, entre outros (TURNELL e CRISPIM, 2014).

Os efluentes oriundos de diversos processos industriais que, dependendo da área de atuação, podem apresentar altas cargas de matéria orgânica, nitrato, amônia, elevado teor de sólidos, óleos e graxas, metais, corantes, causando um aumento da concentração desses poluentes nos recursos hídricos (MORAIS, 2014).

Por causa disso, realizar o tratamento adequado de qualquer efluente industrial é fundamental para diminuir os impactos ambientais causados pelo homem. E, mesmo estando as indústrias obrigadas a tratar seus efluentes antes de despejá-los nos corpos hídricos, algumas vezes a etapa de tratamento não é executada de forma eficiente (GOMEZ, DA SILVA FILHO e PASSUELLO, 2017). Existem diversas causas para que isso ocorra, e uma delas é a falta de conhecimento dos efeitos que esses resíduos podem ocasionar no ambiente, tornando assim seu tratamento uma não prioridade; a outra razão é devido ao custo elevado que requer investir em uma estação de tratamento de efluentes, considerando não somente a sua construção, mas também a manutenção (GOMEZ, DA SILVA FILHO e PASSUELLO, 2017).

Por outro lado, devido à ausência de indícios visualmente identificáveis nem sempre é facilmente detectável o contaminante presente no efluente. Com isso a cor é o parâmetro que mais chama a atenção devido ao impacto visual que esse poluente ocasiona, facilitando a identificação do poluente no efluente (DE COSTA, FURMANSKI e DOMINGUINI, 2015).

Os corantes são comumente usados em uma variedade de indústrias, como têxteis, alimentos, cosméticos, couro, plástico, vidro, remédios, cerâmica, produtos farmacêuticos, tinta para impressão, papel, celulose, entre outros. Porém, a indústria têxtil é um dos maiores setores do mundo que apresenta elevado consumo desses componentes nos seus processos, além do grande volume de água empregado em seus processos de fabricação, que acabam por liberar grandes quantidades de efluentes carregados de corantes nos sistemas de água doce (SHAKOOR e NASAR, 2018). Diante dessa importância será feita uma revisão do mercado, produção das indústrias têxteis e principais resíduos presentes no seu efluente.

## **2.2 Indústrias Têxteis**

Somente no Brasil, segundo dados da Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT), no ano de 2017, o setor têxtil apareceu como o segundo maior empregador, perdendo apenas para a indústria de alimentos e bebidas, gerando cerca de 1,5 milhões de postos de trabalho diretos, e 8 milhões contabilizando os indiretos, dos quais 75% são compostos de mão de obra feminina. Além disso, o setor também abarcou mais de 27,5 mil empresas que produzem 8,9 bilhões de peças, incluindo moda casa (ABIT, 2017)

Sendo assim, o setor têxtil brasileiro tem tido um grande destaque no cenário mundial, devido à sua infraestrutura, sendo uma das últimas cadeias têxteis completas do ocidente, produzindo desde as fibras, (através da plantação de algodão sendo um país autossuficiente), até os desfiles de moda, passando por fiações, tecelagens, beneficiadoras, confecções e forte varejo (SOBREIRA, 2019).

Frente ao consumo de água, aproximadamente 70% é utilizado na agricultura, 8% para uso doméstico e 22% se consome na atividade industrial (SANTOS, BARCELLOS e PICCOLI, 2017). O setor têxtil consome cerca de 15% de água, sendo considerado um potencial contaminante dos recursos hídricos, devido ao volume alto de gasto de água com as operações de lavagem, tingimento e acabamento dos tecidos, bem como de lavagem de pisos e equipamentos. (BORTOLUZZI, 2015). São necessários aproximadamente 80 L de água para produzir 1 kg de tecido, sendo 80% deste volume descartado como efluente, das quais suas

características dependem da tecnologia dos processos industriais empregados, das classes de fibras e produtos químicos utilizados (DE SOUZA *et al.*, 2017).

O estudo do processo produtivo e das operações industriais constitui um fator de grande importância para se prever a origem, quantidade e características dos poluentes industriais, de forma a minimizar o descarte. Através do Quadro 1 pode-se observar as etapas do processo produtivo têxtil, destacando-se os possíveis resíduos que são gerados ao final de cada uma. Também é possível analisar a diversidade de resíduos presentes durante todo o processo, podendo conter corantes, surfactantes, fixadores, aditivos de lavagem, gomas e outros produtos químicos.

Quadro 1: Etapas comumente observadas no processo produtivo de uma lavanderia têxtil e os resíduos produzidos (Adaptação de APPEL, 2019; DOS SANTOS, 2005)

<b>Etapa</b>	<b>Função</b>	<b>Resíduos</b>
Engomagem	Minimizar a quebra das fibras pelo aumento da sua resistência através da adição de agente de engomagem	Amido e carboximetilcelulose
Desengomagem	Remoção do excesso de agentes químicos utilizados durante a engomagem	Enzimas, compostos químicos de amônia e ceras
Desemulsificação	Remover impurezas das fibras pela hidrólise de óleos naturais, gorduras, graxas e surfactantes	Resíduos de desinfetantes, hidróxido de sódio, sabões, pectina, agentes de engomagem e solventes
Branqueamento	Remover cores indesejadas das fibras ou criar efeitos nas peças pelo uso de agentes oxidantes	Hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio
Mercerização	Preparar a peça para a etapa de tingimento, com aplicação de solução alcalina e lavagem da peça em meio fortemente ácido	Hidróxido de sódio e sais
Tingimento	Tingimentos das fibras através do uso de corantes de diferentes classes, juntamente com alguns fixadores	Corantes, metais, sais (sulfato de sódio, cloreto de sódio, diatomito de sódio, sulfeto de sódio), surfactantes e formaldeído
Estonagem	Promover o desgaste nas peças por ação do contato entre as peças, materiais abrasivos e as paredes das máquinas	Materiais abrasivos como argila expandida ou polímeros
Amaciamento	Aliviar a rigidez dos tecidos no produto final com a adição de amaciante nas peças	Tensoativos catiônicos e espessantes

Em decorrência do uso de diferentes processos químicos para confecção, acabamento e tingimento das peças, geralmente produz-se um efluente final de composição química bastante variada e de cor acentuada (LUCENA, 2018). Uma das principais etapas das indústrias têxteis, é o tingimento, sendo uma das etapas responsáveis pela grande geração de efluentes líquidos, devendo-se isso ao tratamento final que implica em uma etapa de lavagem em banhos correntes, com o intuito de remover o excesso de corante (APPEL, 2019).

Essa etapa é primordial, pois um dos fatores para o sucesso comercial dos produtos que o consumidor exige, além da padronagem e beleza da cor, é que a coloração da peça possua um elevado grau de fixação em relação à luz, lavagem e transpiração, desde o primeiro uso do produto e por um uso prolongado (CAMPOS, 2018; GUARATINI e ZANONI, 2000). Portanto, para garantir essas características, as substâncias que proporcionam coloração à fibra devem mostrar resistência aos agentes causadores do desbotamento, uniformidade na coloração, alta afinidade e ainda devem apresentar-se viáveis economicamente (SALEM, 2010).

Devido a isso, com o decorrer do tempo, a indústria têxtil precisou fazer uso de uma grande quantidade de corantes sintéticos. Anualmente, cerca de 100.000 estruturas são sintetizadas e mais de 0,7 milhões de tons diferentes (AHMAD *et al.*, 2015). Para conseguir uma maior estabilidade dos corantes e adquirir uma alta resistência a luz, às altas temperaturas, degradação enzimática resultante da lavagem com detergentes e ao desbotamento por produtos químicos, as estruturas moleculares dessas substâncias foram se tornando cada vez mais complexas e de difícil degradação (AKSU, 2005). Aproximadamente, cerca de 280.000 toneladas de corante excedente são liberadas na forma de efluente nos corpos hídricos (BRILLAS e MARTÍNEZ-HUTTLE, 2015).

Além da poluição visual, os corantes apresentam em sua molécula compostos orgânicos tóxicos (GONG *et al.*, 2011) que, junto com a carga orgânica liberada no efluente, geram modificações no ecossistema, devido ao incremento da turbidez na água, o que leva a diminuição da penetração do espectro de luz (THINAKARAN *et al.*, 2009). Dessa forma, essas moléculas levam à modificação da atividade fotossintética do ecossistema, ao regime de solubilidade dos gases e diminui a taxa de oxigênio disponível, causando prováveis danificações em toda a biota aquática em diferentes níveis tróficos (CARVALHO, 2019).

Por causa disso, os corantes quando presentes nos efluentes, acabam por encarecer ou dificultar o tratamento, visto que são substâncias recalcitrantes, ou seja, compostos orgânicos estáveis aos agentes químicos e resistentes à degradação biológica, tendo uma propensão a persistir e se acumular no ambiente mais facilmente (DOTTO *et al.*, 2011). Portanto, é de

extrema importância conhecer mais sobre essas substâncias e os danos que elas causam não só à biótica aquática, mas também ao ser humano.

### 2.3 Corantes

Segundo a Associação Ecológica e Toxicológica de Fabricantes de Corantes e Pigmentos Orgânicos (2019), “os corantes são apenas substâncias orgânicas intensamente coloridas ou fluorescentes que conferem cor a um substrato por absorção seletiva de luz. São solúveis e/ou passam por um processo de aplicação que, pelo menos temporariamente, destroem qualquer estrutura cristalina por absorção, solução e retenção mecânica, ou por ligações químicas iônicas ou covalentes”.

Essas substâncias podem ser obtidas através da extração de recursos naturais (folhas, flores, frutos, raízes, cascas), tendo como qualidade a ausência de toxicidade; ou podem ser sintetizados (RICHHARIYA e KUMAR, 2018). A Figura 1 mostra alguns corantes sintéticos e naturais, e a classificação dependendo da sua origem.

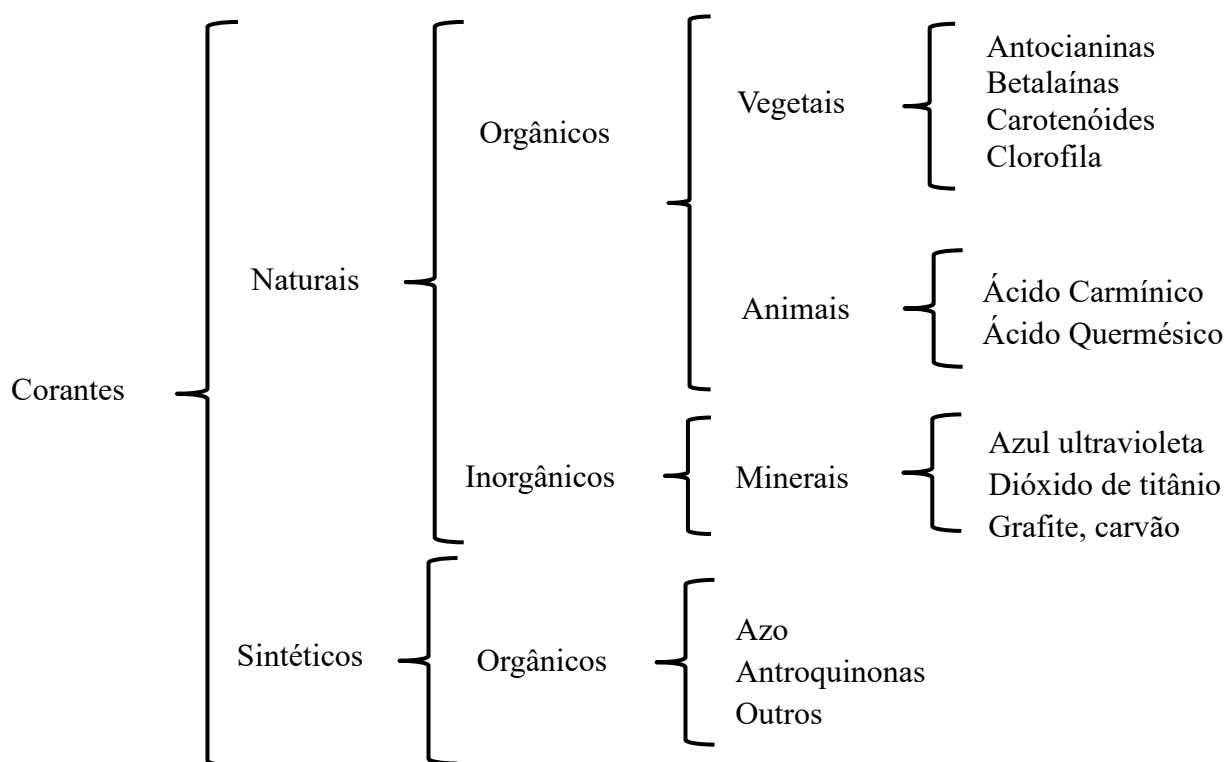


Figura 1. Classificação de corantes de acordo com sua forma de obtenção (Adaptado de GAMARRA, 2006)

Além da classificação pela forma de obtenção, de acordo com o Color Index online (2019), que é publicado pela Sociedade de Tintureiros e Coloristas (STC) e pela Associação Americana de Químicos Têxteis e Coloristas (AAQTC), os corantes podem ser classificados segundo sua estrutura química ou grupos cromóforos e do ponto de vista da aplicação ou grupo funcional. Através da Figura 2, podem ser observadas algumas classificações segundo sua estrutura química, como os azo, nitroso, índigo, trifenilmetano, antraquinona e ftaleína.

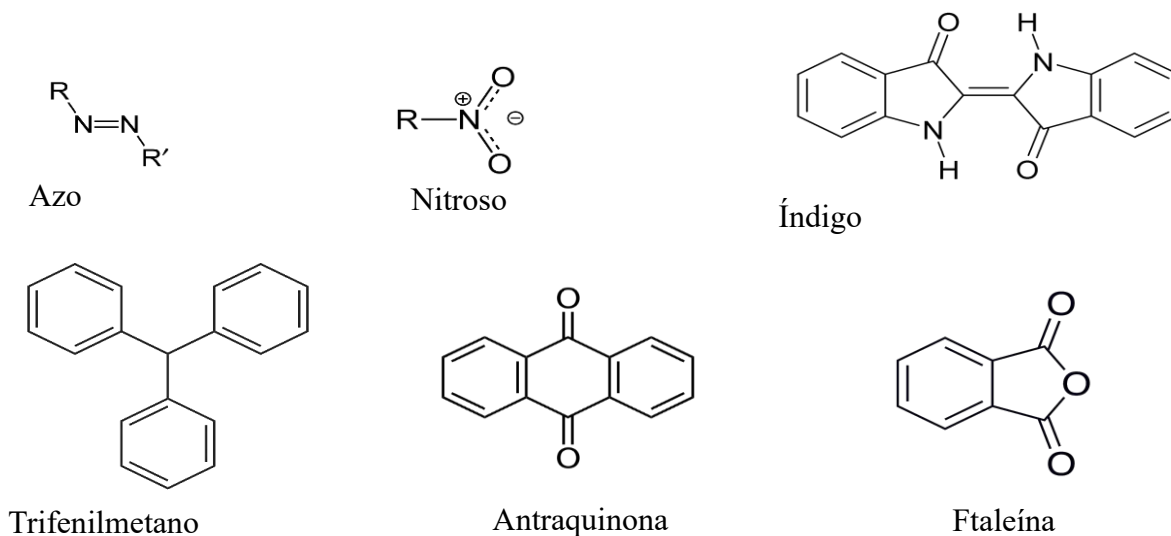


Figura 2. Grupos cromóforos constituintes dos corantes sintéticos (Adaptado de GAMARRA, 2006 e ALI, 2010)

Os corantes também podem ser classificados de acordo com o seu método de aplicação, podendo ser corantes ácidos, básicos, diretos, dispersos, reativos, de enxofre, e vários outros. No Quadro 2 são apresentadas algumas classes de corantes, assim como o substrato em que eles são aplicados e as características de cada um deles. Pode-se observar que existem diversas variedades de corantes, podendo ser solúveis em água ou não, possuindo as características de produzirem cores brilhantes, apresentando uma cartela de cores limitadas, como os corantes básicos. Por outro lado, os corantes diretos produzem cores escuras e brilhantes, porém possuem baixa fixação nos tecidos e para sua aplicação é preciso a adição de fixadores químicos, o que encarece o uso e leva ao incremento dos resíduos tóxicos gerados (RANGABHASHIYAM, ANU e SELVARAJU, 2013)

Como foi analisado, existe uma grande variedade de corantes, porém além do efeito visual que eles causam, alguns corantes sintéticos causam alergia, dermatite, irritação da pele e são tóxicos, mutagênicos e cancerígenos em humanos (WESENBERG, KYRIAKIDES e AGATHOS, 2003; FAZIL *et al.*, 2010; OFOMAJA, 2009). Existem estudos que associam



alguns corantes a tumores na bexiga e no fígado em humanos e a anomalias nucleares e aberrações cromossômicas em animais (SPONZA, 2006). Através do Quadro 3, são apresentados e os efeitos negativos que eles causam à saúde.

Quadro 2. Classificação dos corantes com base na natureza química (Adaptado de RANGABHASHIYAM, ANU e SELVARAJU, 2013; IMMICH, 2006)

<b>Classe</b>	<b>Substrato</b>	<b>Descrição</b>
Ácido	Lã, <i>nylon</i> , seda, tintas, couro e papel	Compostos aniônicos solúveis em água com um ou mais grupos sulfônicos ou carboxílicos na estrutura molecular; as cores são, geralmente, brilhantes e o material tingido apresenta resistência de boa a excelente.
Básico	Tintas, papel, nylon tratado e poliéster	Possuem baixa solubilidade em água. São fortemente ligados e não migram facilmente. Produzem cores brilhantes e boa resistência (exceto em fibras naturais), e apresentam uma cartela de cores ilimitada.
Direto	Nylon, rayon, papel, couro e algodão	Compostos aniônicos solúveis em água; produzem cores escuras e brilhantes, que variam enormemente quanto à solidez à luz. A resistência à lavagem é limitada e o uso de fixadores químicos pode aumentar sua resistência à umidade.
Disperso	Poliamida, poliéster acrílico, acetato e plásticos	São compostos aniônicos, com solubilidade em água extremamente baixa. Apresentam boa solidez à luz e resistência a transpiração e lavagens a úmido e a seco.
Reativo	Lã, algodão, seda e <i>nylon</i>	São corantes contendo um grupo eletrofilico (reativo) capaz de formar ligações covalentes com grupos hidroxila das fibras celulósicas; maior classe de corantes
De Enxofre	<i>Rayon</i> e algodão	São altamente insolúveis em água, têm sido utilizados principalmente no tingimento de fibras celulósicas, conferindo cores como preto, verde oliva, azul marinho, marrom, apresentando boa fixação.

Como pode ser observado, dependendo do tipo de classe do corante, as características podem variar desde efeitos menos graves como irritação na pele até efeitos cancerígenos. Os principais riscos toxicológicos dos corantes sintéticos na saúde humana estão correlacionados com o modo e tempo de exposição nos lugares de produção e manipulação; além disso, a ingestão oral pode estar vinculada à contaminação das águas para o consumo humano, pela liberação deste tipo de contaminantes pela descarga dos efluentes sem tratamento (KAUSAR *et al.*, 2018; GUARATINI e ZANONI, 2000).

Quadro 3: Efeitos negativos dos corantes à saúde (Adaptado de KAUSAR *et al.*, 2018)

Corante	Efeitos na saúde
Ácidos	Irritação da pele e da mucosa, queimaduras
Básicos	Cancerígenos, reações alérgicas na pele, dermatite alérgica, irritação da pele
Diretos	Cancerígenos (Câncer de bexiga)
Dispersos	Danos no DNA, indução de câncer de bexiga em humanos, sarcomas
Reativos	Problemas respiratórios alérgicos

Por causa disso, existem órgãos ambientais responsáveis por fiscalizar esses contaminantes nos efluentes. No Brasil existe o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) sendo o responsável por estabelecer normas, critérios e padrões relativos ao controle e à manutenção da qualidade do meio ambiente, com vistas ao uso racional dos recursos ambientais, principalmente os hídricos. A Resolução do CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005, estabelece que não é permitida a presença de corantes oriundos de fontes antrópicas, que não sejam removíveis pela etapa de tratamento como coagulação, sedimentação e filtração convencionais.

Diante de tudo o que foi exposto em relação aos danos que podem ser causados pelos corantes, e à alta dificuldade de degradação dos mesmos, os efluentes têxteis são submetidos aos mais variados tipos de tratamentos (KAUSAR *et al.*, 2018). Esses tratamentos serão avaliados a diante.

#### 2.4 Tratamentos de remoção de corantes em efluentes têxteis

Devido às preocupações ambientais e de saúde associadas aos efluentes das águas residuais, diferentes métodos de separação têm sido usados na remoção de corantes de soluções aquosas (AHAMD *et al.*, 2017 e BILAL *et al.*, 2016). Os métodos de separação podem ser divididos em métodos físico-químicos, químicos e biológicos, sendo que cada método de separação tem sua própria limitação em termos de *design*, eficiência de separação de corante e custo total (DAWOOD e SEM, 2014). O tratamento químico inclui fotólise e processos fotocatalíticos, enquanto os métodos biológicos incluem degradação anaeróbica e aeróbica e os métodos físico-químicos, incluem coagulação eletro-cinética, troca iônica, adsorção e filtração por membrana (TOOR *et al.*, 2015; ANIRUDHAN e RAMACHANDRAN, 2015). Os processos e suas respectivas vantagens e desvantagens serão discutidos nos próximos tópicos.

### 2.4.1 Métodos Biológicos

O processo de tratamento biológico oferece um método econômico e sustentável, porém a presença de compostos refratários, capazes de manter sua resistência a altas temperaturas, caso presentes em altas concentrações no efluente, acabam por dificultar a atividade biológica (BOOPATHY, 2000).

Alguns métodos de biodegradação, tais como descoloração por bactérias, algas e fungos, adsorção por biomassa microbiológica, sistemas de biorremediação e degradação microbiológica, são frequentemente aplicados para o tratamento de efluentes industriais, pois muitos microrganismos são capazes de acumular e degradar diferentes poluentes (KATHERESAN, KANSEDO e LAU, 2018). Entretanto, suas aplicações são geralmente restritas, já que requer uma grande extensão de área e são limitados pela sensibilidade das variações diurnas, bem como pela toxicidade de alguns produtos químicos e também são menos flexíveis em projetos e operações (SILVEIRA, 2013).

Em relação aos processos biológicos, os sistemas anaeróbios e aeróbios podem alcançar bons níveis de eficiência quando utilizados em conjunto, mas, separadamente, não apresentam percentuais de remoção satisfatórios (RODRIGUES, 2011). Portanto, ainda é observado que o uso deste tratamento possui certas limitações de processo e a aplicação do método biológico como um processo autônomo para o tratamento em larga escala do efluente do banho de corante continua sendo um desafio (SHANMUGAM *et al.*, 2019).

O processo aeróbico, faz uso de bactérias devido à capacidade de cultivo e crescimento fácil quando comparada com os fungos e além disso, são capazes de metabolizar clorados e outros contaminantes orgânicos e usá-los como fonte de carbono ou energia (BALAMURUGAN, THIRUMARIMURUGAN e KANNADASAN, 2011). Por outro lado, os fungos têm alta capacidade de biodegradação de corantes, pois são capazes de metabolizar compostos orgânicos complexos, produzindo enzimas ligninolíticas extracelulares, incluindo lacase, manganês peroxidase e lignina peroxidase (QU *et al.*, 2010; GOMI *et al.*, 2011; TAN *et al.*, 2013). O uso de bactérias e fungos na descoloração completa e degradação de corantes presentes em efluentes têxteis tem a vantagem de ser um processo de baixo custo em comparação com outros métodos, além de que os microrganismos possuem a capacidade de completar a mineralização de corantes com subprodutos não tóxicos (DAWKAR, 2010). No entanto, esse processo não é aplicável ao tratamento real de águas residuais têxteis, porque é um processo muito lento e, dependendo da temperatura do efluente, não favorece a remoção já que torna um ambiente não favorável aos microrganismos (DAWOOD e SEM, 2014).

Por outro lado, tem-se o processo de degradação anaeróbica, sendo capaz de decompor compostos orgânicos complexos para que posteriormente sejam tratados aerobicamente ou por outros métodos de remoção de corantes (BALAMURUGAN, THIRUMARIMURUGAN e KANNADASAN, 2011). A vantagem deste processo é a produção de subprodutos que apresentam poder energético, no entanto, este método precisa de tratamento adicional sob condições aeróbicas, também produzindo subprodutos tóxicos, como metano e sulfeto de hidrogênio (KAUSAR *et al.*, 2018). Assim, recomenda-se uma combinação de processo anaeróbico e aeróbico para a biodegradação de corantes têxteis e, devido a isso, outros processos também são estudados, como os químicos que serão apresentados a seguir.

#### 2.4.2 Métodos Químicos

Os métodos químicos de remoção de corantes são aqueles em que o mecanismo de atuação é através de reações químicas no processo de remoção de corantes, sendo eles os processos avançados de oxidação, destruição eletroquímica, remoção de corantes por reação de Fenton, oxidação, ozonização, irradiação fotoquímica e ultravioleta. Porém, a maioria desses métodos são caros em comparação aos métodos de remoção biológicos e físicos, com exceção do método de remoção de corantes de degradação eletroquímica (KATHERESAN, KANSEDO e LAU, 2018).

Estes métodos também não são “atraentes” comercialmente, já que a maioria requer equipamentos específicos e um alto consumo de energia elétrica (JAMAL *et al.*, 2015). Além disso, o consumo de produtos e de reagentes químicos em larga escala é um problema comumente relatado, além da geração de poluição secundária tóxica, resultante ao final do processo, através da geração de lodo, apresentando um problema adicional de descarte (WANG *et al.*, 2018).

Um dos métodos tradicionais mais empregados no tratamento químico de efluentes é o processo de oxidação que, normalmente, envolve o uso de um agente oxidante como ozônio (O<sub>3</sub>), peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e permanganato (MnO<sub>4</sub>), com a finalidade de alterar a composição química de um composto ou grupo de compostos (KAUSAR *et al.*, 2018). A eficácia das tecnologias avançadas de oxidação (AOTs) baseia-se na geração de radicais oxidantes que, à medida que atacam os cromóforos, levam à produção de radicais orgânicos de peróxido e, finalmente, convertem-se em dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), água (H<sub>2</sub>O) e sais inorgânicos (ANTONIADIS *et al.*, 2010). O processo de oxidação química possui uma eficiência fortemente influenciada pelo tipo de oxidante utilizado (JIANG *et al.*, 2013). Uma

das suas vantagens é a não geração de lodo no final do processo, porém, o custo operacional associado à implementação e à operação deste método é elevado, além de ser dependente da variação de pH (DAWOOD e SEM, 2014).

O outro processo é a fotocatalise, baseada na formação de radicais livres usando irradiação UV em combinação com partículas de ZnO como semicondutor (WAGHMODE *et al.*, 2019). A seleção de fotocatalisadores depende das propriedades químicas do corante, pois alguns corantes são resistentes ao processo de fotodegradação (KABRA, CHAUDHARY, e SAWHNEY, 2004). O fotocatalisador possui aplicações viáveis no tratamento de águas residuais, pois pode operar sob temperatura e pressão ambiente com mineralização completa, reduzindo assim o custo operacional total, além de não ter produção de odores desagradáveis e nem produção de lodo (CHONG *et al.*, 2010). Por outro lado, como desvantagem, alguns fotocatalisadores são degradados ao longo do processo e geram subprodutos tóxicos (KATHERESAN, KANSEDO e LAU, 2018).

### **2.4.3 Métodos Físico-químicos**

Os métodos físico-químicos de remoção de corante geralmente são métodos simples, frequentemente realizados pelo mecanismo de transferência de massa (KATHERESAN, KANSEDO e LAU, 2018). Sendo amplamente usados para a remoção de cor, tais como processos de filtração com membrana (nano filtração, osmose reversa, eletrodialise), coagulação eletrocinética, troca iônica e técnicas de adsorção por carvão ativado, por exemplo (SILVEIRA, 2013).

O tratamento de coagulação eletrocinética é baseado no uso de uma fonte de corrente direta entre eletrodos de metal, como alumínio e ferro, imerso em um efluente, para causar a dissolução de placas de metal nas águas residuais (AOUDJ *et al.*, 2010). As principais vantagens são baseadas no fato de que é um método simples, confiável, de baixo custo, quando comparado com outras técnicas convencionais, como a coagulação química, precisa de um equipamento compacto e há nenhuma geração de poluição secundária (PHALAKORNKULE *et al.*, 2010). Por outro lado, as desvantagens associadas a este processo são a necessidade de tratamento adicional por floculação e filtração, além da geração de uma alta quantidade de lodo no final do processo (DAWOOD e SEM, 2014).

Outro método altamente eficiente é a separação por membrana, incluindo microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa (SHAMRAIZ *et al.*, 2016). A aplicação desta tecnologia no tratamento de efluentes não é comum, já que a vida útil da

membrana é curta (SHAMRAIZ *et al.*, 2016). Por outro lado, dentre os citados, a adsorção é o método mais utilizado para o tratamento de águas residuais de tingimento, por ser de simples operação, ser eficiente para uma grande variedade de corantes e, ao final do processo, dependendo do material, ser possível reutilizar o adsorvente e não produzir nenhuma substância tóxica (MU e WANG, 2016).

Frente a tudo o que foi discutido, no Quadro 4 são apresentados, de forma simplificada, algumas vantagens e desvantagens de métodos biológicos, químicos e físico-químicos, com fins comparativos entre cada um deles.

Quadro 4. Vantagens e desvantagens das técnicas de separação de corantes (Adaptado de KAUSAR *et al.*, 2018)

<b>Técnica de separação</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
Degradação anaeróbica	Subprodutos podem ser usados como recursos energéticos	Sob condições aeróbicas requerem mais tratamento e rendimento de metano e sulfeto de hidrogênio
Degradação aeróbica	Custo operacional é baixo e é efeito na remoção de corantes azo	Proporcionar ambiente adequado para o crescimento de microrganismos e processo muito lento
Ozonização	Nenhuma geração de lodo	Custo operacional é muito alto
Fotocatálise	Altamente eficiente na degradação de corantes	Alguns catalisadores se degradam em subprodutos tóxicos
Filtração Membrana	Eficaz para todos os corantes	Adequado para o tratamento de baixo volume e produção de lodo
Adsorção	Alta capacidade de adsorção para todos os corantes	Baixa área superficial para alguns adsorventes, alto custo e necessidade de descarte

Dentre as diversas técnicas de separação, encontram-se desvantagens como geração de lodo ou subprodutos tóxicos, o que acaba adicionando uma etapa subsequente no processo de tratamento do efluente, sendo mais uma desvantagem do ponto de vista ambiental e econômico do processo. O fato de ser um processo muito lento não é atrativo para as indústrias, já que a geração de efluente ocorre de forma contínua, portanto, pode não atender à demanda do volume de tratamento. Embora ainda existam questões a serem resolvidas, como o fato de alguns adsorventes terem baixa área superficial e um alto custo (KATHERESAN, KANSEDO e LAU, 2018), além da necessidade de descarte no final do processo, a proposta deste trabalho é avaliar

o processo de adsorção na remoção de corantes. Portanto, a seguir será abordado mais profundamente a teoria do processo da adsorção.

## 2.5 Adsorção

A adsorção é definida como uma operação unitária de transferência de massa, em que soluções líquidas ou gasosas se aglutinam na superfície de alguns sólidos, nomeados de adsorventes, e devido à afinidade entre as moléculas acontece o processo de separação (GOMIDE, 1988). Este fenômeno superficial é um indicio de interações entre os três componentes envolvidos, adsorvente, adsorbato e solvente (FURUYA *et al.*, 1996), como observado na Figura 3.



Figura 3. Relação entre os três componentes de um sistema de adsorção (Adaptado de CRINI *et al.*, 2019)

De acordo com Crini *et al.* (2019), o processo de adsorção sofre influência de três principais fatores: natureza do adsorvente (tipo de matéria prima utilizada, grupos funcionais, área superficial, porosidade e processo de ativação), natureza do adsorbato (grupos funcionais, polaridade e peso molecular) e condições da solução e do processo (temperatura, pH, agitação, concentração do adsorbato e tempo de contato).

A principal força de interação que controla a adsorção é a afinidade entre o adsorvente e o adsorbato e, como o adsorbato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, mais favorável será a adsorção. No entanto, a afinidade entre o adsorbato e o solvente (solubilidade) pode ter influência no processo de adsorção (MASEL, 1996).

A ligação entre o adsorvente e o adsorbato pode ter alto grau de intensidade e a adsorção apresenta as características de uma reação química; este tipo de processo é denominado quimissorção; já em outros casos, esta ligação é fraca e o processo é chamado de fisissorção ou

adsorção física. Em certas circunstâncias, estes dois tipos de ligações podem ocorrer simultaneamente (RUTHVEN, 1984).

Pode-se definir a adsorção física como aquela em que as forças envolvidas são fracas, do tipo forças de van der Waals (repulsão e dispersão) e interações eletrostáticas abrangendo as interações de polarização e dipolo (YOUSSEF, EL-NABARAWT e SAMRA, 2004). As interações de van der Waals estão continuamente presentes enquanto as interações eletrostáticas são significativas unicamente no caso de adsorventes como as zeólitas, que possuem estrutura iônica. Por causa disso, a adsorção física é um fenômeno reversível, de forma a tornar viável a recuperação do adsorvente e, por conseguinte, liberar a substância adsorvida (RUTHVEN, 1984).

Já a adsorção química, quimissorção ou adsorção ativa acontece devido à interação química entre a molécula do meio e a do sólido. Assim sendo, as forças de ligação são de natureza covalente ou até iônica, modificando a estrutura eletrônica da molécula quimissorvida, tornando-a bastante reativa (FOGLER, 2002). De maneira oposta à adsorção física, este processo pode ser irreversível e as temperaturas deste processo são elevadas (RUTHVEN, 1984). As principais características destes dois fenômenos são descritas no Quadro 5.

Quadro 5. Principais características dos fenômenos de adsorção (Adaptado de RUTHVEN, 1984)

<b>Características</b>	<b>Adsorção Física</b>	<b>Adsorção Química</b>
Forças de adsorção	Sem transferência de elétrons, embora possa ocorrer a polarização do adsorbato Forças de van der Waals	Com transferência de elétrons Forças comparáveis a ligações químicas
Especificidade	Não específico	Altamente específico
Reversibilidade	Rápido, não ativada, reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível
Calor de adsorção	Baixo, menor que 1-5 vezes o calor latente de vaporização	Alto, maior que 1-5 vezes o calor latente de vaporização
Faixa de temperatura	Significante somente a temperaturas relativamente baixas	Possível em uma gama extensa de temperatura
Natureza da fase adsorvida	Monocamada ou multicamada; sem dissociação das espécies adsorvidas	Somente monocamada; pode ocorrer dissociação das espécies

Para um processo adsorptivo ser eficiente, ele depende de vários parâmetros, tais como: pH, temperatura, pressão, polaridade dos compostos envolvidos e a natureza do adsorvente



(GOMIDE, 1988). Dentre desses fatores, o principal que afeta a capacidade de adsorção e a cinética, é a área superficial livre para a adsorção, sendo proporcional à quantidade adsorvida, ou seja, quanto menor o tamanho das partículas, maior é a área disponível de contato para a adsorção; outro fator é a velocidade de adsorção que é proporcional à concentração inicial, uma vez que esta altera o coeficiente de difusão (MANIQUE *et al.*, 2012; BRANDÃO, 2006).

Sendo assim, a adsorção é considerada uma alternativa promissora industrialmente devido ao elevado potencial de remoção de determinados componentes e a seletividade de alguns adsorventes (KUMAR *et al.*, 2010). A seletividade é definida como a razão entre a capacidade de adsorção de um adsorvente a um componente e a capacidade em relação a outro componente, para uma dada concentração de fluido (RUTHVEN, 1984).

Para que a seletividade seja alta, o ideal é que o componente em maior quantidade em uma mistura binária não seja facilmente adsorvido (MASEL, 1996). Como vantagens sobre outras tecnologias de separação, a técnica de adsorção apresenta um baixo consumo de energia, possibilidade de separação de misturas azeotrópicas, simplicidade de projeto e operação, entre outros (KUMAR *et al.*, 2010).

Os adsorventes, normalmente empregados, são sólidos amorfos, apresentando uma baixa cristalinidade e com poros de diâmetro variáveis; dentre eles podem ser citados os adsorventes microporosos tradicionais como carbono ativado, alumino silicatos cristalinos (zeólitas), sílica gel e alumina ativada (RUTHVEN, 1984). Outros adsorventes de baixo custo, como as biomassas residuais da agroindústria, têm sido usados e se mostrado cada vez mais promissores, visto que o número de aplicações para a remoção de corantes, metais pesados, fósforo, nitratos, dentre outros contaminantes de águas e efluentes têm aumentando e apresentado, resultados relevantes. Esse número aumenta ainda mais com o uso da biomassa “*in natura*” e o uso de biomassas com modificações superficiais e funcionalização (HAFSHEJANI *et al.*, 2016; CARVALHO *et al.*, 2011).

Frente à variedade de adsorventes que existem e suas diferentes características é fundamental conseguir avaliar e compreender os mecanismos de adsorção. O comportamento e os mecanismos cinéticos da adsorção são avaliados com a aplicação de modelos cinéticos, isotermas de adsorção e as propriedades termodinâmicas.

### **2.5.1 Isotermas de Equilíbrio**

Para o estudo do processo de adsorção são utilizadas as isotermas de adsorção, com as quais é possível avaliar a capacidade dos materiais como adsorventes para diferentes tipos de

soluto. As isotermas de adsorção são equações matemáticas que expressam a relação de equilíbrio entre a quantidade de soluto adsorvido ( $q_e$ ) e a concentração de adsorbato que permanece na solução ( $C_{eq}$ ), a uma dada temperatura (CUSSLER, 1997).

As formas típicas das isotermas são apresentadas como gráficos aritméticos conforme a Figura 4, em que a concentração de equilíbrio ( $C_{eq}$ ) é dada em  $\text{mg.L}^{-1}$  e a quantidade de material retido ( $q_e$ ) em  $\text{mg.g}^{-1}$ .

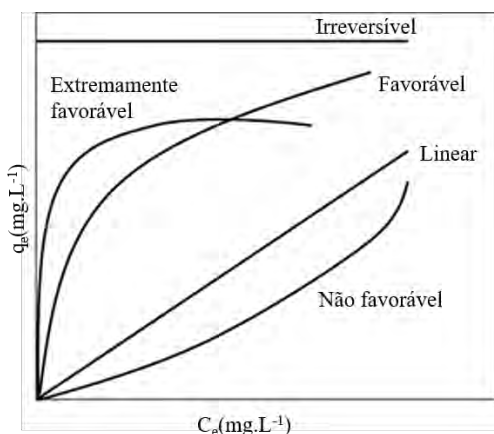


Figura 4. Classificação das isotermas de adsorção (Adaptado de CUSSLER, 1997)

A isoterma linear considera que a quantidade de soluto adsorvida é proporcional à concentração no fluido; já as isotermas convexas são favoráveis, uma vez que grandes quantidades de soluto podem ser obtidas a baixas concentrações no fluido, por outro lado é irreversível quando a afinidade entre o adsorbato e o adsorvente é muito elevada e, por isso, há um aumento inicial rápido. Por último, as isotermas côncavas são desfavoráveis, pois necessitam de altas concentrações de soluto para baixas concentrações de adsorbato no sólido (KEANE, 1998).

Na literatura são encontradas diversas isotermas de adsorção determinadas para uma grande variedade de sólidos, sendo as cinco primeiras originalmente propostas por Brunauer, Deming, Deming e Teller como a classificação BDDT (1940) que, por vezes, é chamada de classificação Brunauer (1945). Entretanto, as isotermas podem ser agrupadas em seis classes como mostrado na Figura 5. Em 1985, foi incluída dentre as isotermas de fisissorção, a tipo VI, que foi mais recentemente observada por Rouquerol, Rouquerol e Sing (1999).

A tipo I é a de Langmuir, característica de adsorventes com poros muito pequenos (0,8 a 1,8 nm); com tais adsorventes, há uma saturação limite definitiva correspondente ao preenchimento completo dos microporos, ou seja, há uma formação de uma única monocamada

de moléculas adsorvidas sobre a superfície do adsorvente, sendo encontrada quando acontece a quimissorção (RUTHVEN, 1984).

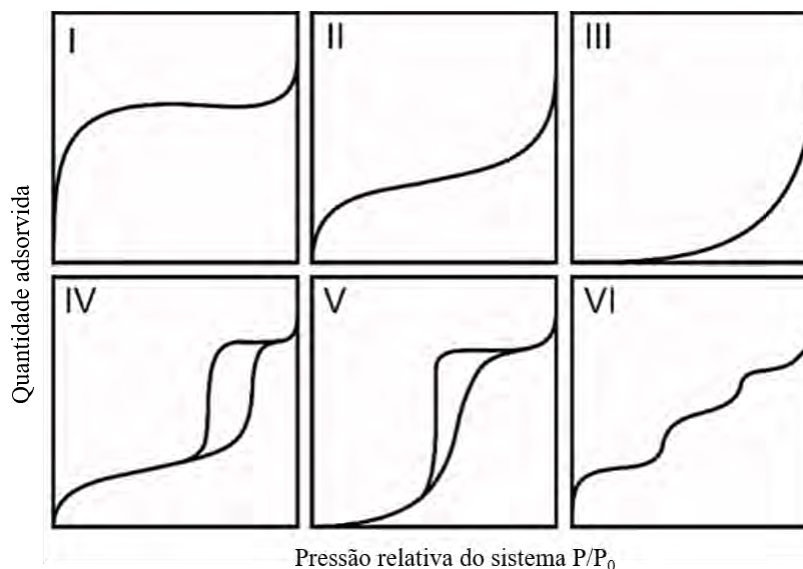


Figura 5. Classificação das isotermas de adsorção do equilíbrio gás/sólido de acordo com a IUPAC (SCHEER, 2002)

A isoterma do tipo II é a de Freundlich, representando um adsorvente não poroso ou apresentando macroporos, diâmetro acima de 50 nm. A isoterma do tipo III é rara, sendo a adsorção inicial lenta em virtude de forças de adsorção pouco intensas. As inflexões observadas nestas isotermas de adsorção caracterizam a progressão da adsorção de monocamada para multicamada (DONOHUE e ARANOVICH, 1998). Quanto às isotermas do tipo IV e V, estas refletem o fenômeno da condensação capilar, característicos de materiais mesoporosos ( $2 < \text{diâmetro} < 50 \text{ nm}$ ) (DONOHUE e ARANOVICH, 1998). E por fim, a isoterma do tipo VI é indicativa de um sólido não poroso com uma superfície quase completamente uniforme e é bastante rara, onde a adsorção ocorre em etapas (ROUQUEROL, ROUQUEROL e SING, 1999).

Diversos modelos que descrevem os dados experimentais das isotermas de adsorção podem ser encontrados na literatura; no Quadro 6 estão apresentados alguns desses modelos de isotermas aplicados no processo de adsorção.

Os modelos mais utilizados em trabalhos de adsorção de corantes são de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson e, por isso, foram escolhidos para avaliação neste trabalho.

Quadro 6. Modelos isotermas de adsorção

Modelo	Equação	Parâmetros	Aplicação
Langmuir, 1918	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max}}$	$q_{max}$ , capacidade máxima de adsorção para formação da monocamada; $K_L$ , a constante de capacidade de adsorção de Langmuir ( $L \cdot mg^{-1}$ )	Monocamada, superfícies homogêneas
Freundlich, 1906	$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F$	$K_F$ ( $mg \cdot g^{-1}$ ) ( $L \cdot g^{-1}$ ) <sup>n</sup> , capacidade relativa; n intensidade de adsorção	Multicamadas, superfícies heterogêneas
Redlich e Peterson, 1959	$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta}$	$K_R$ e $a_R$ , constantes isotérmicas em $L \cdot g^{-1}$ e $L \cdot mg^{-1}$ , respectivamente; $\beta$ é o expoente que se encontra entre 0 e 1	Superfícies heterogêneas
Temkin e Pyzhev, 1940	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e$	$K_T$ ( $L \cdot mg^{-1}$ ) constante de ligação de equilíbrio relacionada à energia máxima da ligação; $b_T$ , constante de Temkin ( $J \cdot mol^{-1}$ ); $R$ ( $8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ) constante dos gases; $T$ (K) temperatura	Monocamadas, quimissorção
Sips, 1950	$q_e = \left[ \frac{K_s C_e^{\beta_s}}{1 + a_s C_e^{\beta_s}} \right]$	$K_s$ , constante da isoterma de Sips ( $L \cdot g^{-1}$ ); $\beta_s$ expoente de Sips; $a_s$ , constante da isoterma de Sips ( $L \cdot g^{-1}$ )	Combinação das isotermas de Langmuir e Freundlich, superfícies heterogêneas
Toth, 1971	$q_e = \frac{q_{max} C_e}{(K_T + C_e^{n_T})^{n_T}}$	$K_T$ constante da isoterma de Toth ( $mg \cdot g^{-1}$ ); $n_T$ expoente da isoterma de Toth ( $mg \cdot g^{-1}$ );	Multicamadas, superfícies heterogêneas
Dubinin-Radushkevich, 1947	$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2$	$q_m$ capacidade de adsorção ( $mmol \cdot g^{-1}$ ); $\beta$ constante associada à energia livre de adsorção (E) ( $mol^2 \cdot J^{-2}$ ); $\varepsilon$ potencial de Polanyi ( $J \cdot mol^{-1}$ )	Não considera a homogeneidade do processo e que o potencial de adsorção é constante

### 2.5.1.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é considerada um dos modelos mais simples para a representação das isotermas de adsorção. Os princípios deste modelo residem no fato de que a superfície de um sólido é constituída por um número finito de sítios nos quais as moléculas se adsorvem. Cada sítio tem a capacidade de adsorver apenas uma única molécula, além de que cada sítio possui a mesma energia adsortiva e, por último, não existem interações entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos (LANGMUIR, 1918).

Este modelo é representado por uma isoterma com base teórica e aplicável em adsorção em superfícies homogêneas, com pouca interação entre as moléculas de adsorbato no plano de superfície (WEBB e ORR JR., 1997). Através da Equação 2.1, na forma linear, obtém-se a capacidade máxima de adsorção ( $q_m$ ) da isoterma. Pela Equação 2.2 se obtém a quantidade teórica ( $q_e$ ). Além disso, uma constante adimensional foi desenvolvida por Weber e Chakravorti (1974) conhecida como fator de separação ( $R_L$ ) e está apresentada na Equação 2.3.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max}} \quad (2.1)$$

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.2)$$

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_{ref})} \quad (2.3)$$

sendo  $q_{max}$  ( $mg.g^{-1}$ ) a capacidade máxima de adsorção para formação da monocamada;  $C_e$ , a concentração na solução de equilíbrio;  $K_L$ , a constante de capacidade de adsorção de Langmuir;  $q_e$  ( $mg.g^{-1}$ ) é a quantidade de adsorvida do adsorbato no equilíbrio;  $C_{ref}$  é qualquer concentração de equilíbrio da fase líquida.

Para uma adsorção favorável, os valores de  $R_L$  devem estar entre 0 e 1 ( $0 < R_L < 1$ ); quando  $R_L > 1$ , o processo de adsorção é considerado desfavorável, para  $R_L = 1$ , tem-se uma adsorção linear e para  $R_L = 0$ , o processo de adsorção é considerado irreversível.

### 2.5.1.2 Isoterma de Freundlich

O modelo é fundamentado em sítios heterogêneos, formando multicamadas e também por não estimar a saturação do adsorvente, ou seja, quando a concentração do contaminante na solução de equilíbrio tende ao infinito, a quantidade adsorvida do poluente também tende ao

infinito (FREUNDLICH, 1906). A Equação 2.4 representa a forma não linear e a Equação 2.5 representa a forma linearizada.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.4)$$

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad (2.5)$$

sendo  $K_F$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ )( $\text{L.g}^{-1}$ )<sup>n</sup> e  $n$  as constantes de Freundlich, que indicam a capacidade relativa e a intensidade de adsorção, respectivamente. A capacidade de adsorção do sistema adsorvente/adsorbato pode ser indicada pela grandeza do expoente  $n$ . Quando  $n$  está na faixa de 1 a 10, tem-se adsorção favorável (HELBY, 1952).

### 2.5.1.3 Isoterma de Redlich-Peterson

A isoterma de Redlich-Peterson foi proposta em 1959 para obter um melhor ajuste, combinando os modelos de Lagmuir e Freundlich. Este modelo foi obtido empiricamente apresentando bons resultados em adsorção sobre superfícies heterogêneas, e é dado pela Equação 2.6

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta} \quad (2.6)$$

sendo  $K_R$  e  $a_R$ , as constantes isotérmicas de Rendlich-Peterson em  $\text{L.g}^{-1}$  e  $\text{L.mg}^{-1}$ , respectivamente.  $\beta$  é o expoente que se encontra entre 0 e 1 e pode caracterizar a isoterma como: se  $\beta = 1$ , a isoterma de Langmuir é mais favorável, enquanto se  $\beta = 0$ , a equação se reduz à forma de Freundlich.

### 2.5.2 Modelos Cinéticos de adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade na qual as moléculas de uma fase fluida são adsorvidas em um adsorvente e, junto com os dados de equilíbrio, são as variáveis essenciais para estimar o tempo de operação, projetar e aplicar as condições operacionais ideais do processo em escala industrial (RUSSO *et al.*, 2016). Vários modelos cinéticos são utilizados para avaliar o mecanismo controlador do processo de adsorção, entre eles a reação química,

controle de difusão e transferência de massa. No Quadro 7 são apresentados modelos de cinéticas aplicados no processo de adsorção.

Quadro 7. Modelos cinéticos de adsorção

Modelo	Equação	Parâmetros	Aplicação
Pseudo-primeira ordem (Lagergren, 1898)	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	$k_1$ constante da taxa de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ )	Processo controlado por ligações fracas (van der Waals)
Pseudo-segunda ordem (Ho <i>et al.</i> , 1996)	$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$	$k_2$ constante da taxa de pseudo-segunda ordem ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )	Processo é controlado pela adsorção química
Difusão intrapartícula (Weber e Morris, 1963)	$q_t = k_{id} t^{1/2} + c$	$k_{id}$ constante de difusão intrapartícula ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$ ); C espessura do efeito da camada limite ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	Processo em que a etapa mais lenta é a difusão dentro da partícula dos adsorventes
Evolich (Aharoni e Tompkins, 1970)	$q_t = \frac{1}{B} \ln(BA) + \frac{1}{B} \ln(t)$	A a velocidade inicial da quimissorção ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ); B número de locais adequados para adsorção ( $\text{g.mg}^{-1}$ )	Processos de adsorção química, adequada para sistemas com superfícies de adsorção heterogêneas
Ordem mista 1,2 e multi-exponencial (Marczewski, 2010)	$q_t = q_e \left[ 1 - \sum_{i=1}^j f_i e^{-k_i t} \right]$	$\sum_{i=1}^j f_i = 1$ ; os coeficientes $f_i$ ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) determinam uma fração adsorvida pelo adsorvente com uma taxa caracterizada pelo coeficiente de taxa $k_i$	Sistemas que mostram um comportamento intermediário entre os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem

Através dos parâmetros cinéticos, é também possível avaliar diferentes adsorventes com base nas taxas de adsorção, além de fornecer informações sobre os mecanismos e as possíveis etapas controladoras do processo (KAUSAR *et al.*, 2018). Esses parâmetros são afetados pelas propriedades físico-químicas do adsorbato e adsorvente, e das condições de operação. As variáveis normalmente avaliadas são o pH, temperatura, concentração do adsorbato, tamanho dos poros do adsorvente, tipo do adsorbato e suas influências na etapa limitante da velocidade de adsorção (GOPINATH e ARAVAMUDAN, 2019).

Os modelos mais utilizados em trabalhos de adsorção de corantes são de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e o de difusão intrapartícula e, por isso, foram escolhidos para avaliação neste trabalho.

### 2.5.2.1 Pseudo-primeira ordem

A primeira equação de velocidade a ser desenvolvida foi a equação de pseudo-primeira ordem, ou de Langergren (1898), em que analisa a adsorção de sistemas líquido/sólido com base na capacidade do sólido. Este modelo é aplicado quando a resistência à transferência de massa ocorre predominantemente no sólido e é de natureza física. Também considera que a velocidade de remoção é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos do sólido (LANGERGREN, 1898):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.7)$$

sendo  $q_t$  e  $q_e$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) a quantidade de adsorbato adsorvida por unidade de massa de adsorvente no instante  $t$  (min) e no equilíbrio, respectivamente e  $k_1$  a constante da taxa de pseudo-primeira ordem ou de Langergren ( $\text{min}^{-1}$ ). Integrando a Equação 2.7 para as condições limite  $t=0$  a  $t=t$  e  $q_t=0$  a  $q_t=q_t$ , obtém-se as Equações 2.8 e 2.9 na forma linearizada:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.8)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.9)$$

### 2.5.2.2 Pseudo-segunda ordem

Este modelo também é baseado na capacidade de adsorção do adsorvente, indicando que o processo é de natureza química. Quando a cinética segue este modelo, indica que o sistema apresenta desempenho de forças impulsionadoras não lineares (HO e MCKAY, 1998). O modelo é apresentado na Equação 2.10.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.10)$$

sendo  $q_t$  e  $q_e$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) a quantidade de adsorbato adsorvida por unidade de massa de adsorvente no instante  $t$  (min) e no equilíbrio, respectivamente e  $k_2$  a constante da taxa de pseudo-segunda ordem ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ). Integrando a Equação 2.10 para as condições limite  $t=0$  a  $t=t$  e  $q_t=0$  a  $q_t=q_t$ , obtém-se a Equação 2.11 e a forma linearizada através da Equação 2.12:



$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (2.11)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.12)$$

quando  $t$  se aproxima de zero se obtém a taxa inicial de adsorção,  $h_0$  ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ), descrita na Equação 2.13.

$$h_0 = k_2 q_e^2 \quad (2.13)$$

### 2.5.2.3 Difusão intrapartícula

O processo de adsorção do adsorbato em solução até o interior do adsorvente, em geral, ocorre através das seguintes etapas: difusão externa, difusão na superfície e difusão nos poros. No caso em que a etapa mais lenta do processo, é a difusão dentro da partícula externa e na superfície é instantânea, pode se dizer que a difusão intrapartícula é a etapa limitante do processo de adsorção. Este modelo foi apresentado por Weber e Morris (1963) e, o coeficiente de difusão intrapartícula pode ser determinado pela Equação 2.14.

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + c \quad (2.14)$$

sendo  $q_t$  a quantidade de adsorvente adsorvida ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $t$  (min) o tempo de agitação e  $C$  é a constante relacionada com a resistência à difusão ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

Através da Equação 2.14, observa-se que ao plotar um gráfico de  $q_t$  versus  $t^{1/2}$ , obtém-se uma reta com inclinação igual a  $k_{id}$ . É possível também que a plotagem apresente uma multilinearidade, o que indica a presença de duas ou mais etapas limitantes do processo. Primeiramente, ocorre a adsorção no interior da partícula, sendo esta a etapa limitante. Quando isso ocorre, tem-se um desvio da reta encontrada pelo gráfico de  $q_t$  versus  $t^{1/2}$ , sendo o valor de  $C$  que fornece uma ideia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de  $C$ , maior será o efeito da camada limite. Ainda é possível ter outra etapa no processo, sendo este o estágio de equilíbrio final, onde ocorre uma diminuição da difusão dentro da partícula (ALLEN, MCKAY e KHADER, 1989).

### 2.5.3 Estudo Termodinâmico do Processo

Outra análise importante para compreender o processo de adsorção é o estudo termodinâmico do processo, já que se consegue analisar as interações de energia nas quais as variações de temperaturas são importante. Esse estudo consiste na determinação das grandezas termodinâmicas como variação de energia livre Gibbs ( $\Delta G$ ), variação de Entalpia ( $\Delta H$ ) e variação de Entropia ( $\Delta S$ ), visto que essas grandezas se modificarão com a temperatura de equilíbrio. As estimativas desses parâmetros termodinâmicos permitem avaliar se o processo é espontâneo, exotérmico ou endotérmico e se o adsorvente tem afinidade pelo adsorbato (RUTHVEN, 1984). A variação da energia livre de Gibbs é relacionada com a constante de equilíbrio pela Equação 2.15 abaixo.

$$\Delta G = -RT \ln K_e \quad (2.15)$$

sendo R a constante universal dos gases ideais e T a temperatura em Kelvin. A constante de equilíbrio termodinâmica ( $K_e$ ) da relação anterior é dada pela Equação 2.16:

$$K_e = \frac{q_e}{C_e} \quad (2.16)$$

sendo  $q_e$  e  $C_e$  a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) e a concentração de equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) da solução de corante, respectivamente. Para cada temperatura em que é realizado o processo de adsorção, haverá uma constante de equilíbrio e, conseqüentemente, um valor para  $\Delta G$ . Pela relação fundamental da termodinâmica, a energia livre de Gibbs também é relacionada com  $\Delta H$  e a  $\Delta S$ , como apresentado pela Equação 2.17:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.17)$$

Assim, a combinação das Equações 3.15 e 3.17, resulta na Equação 2.18, que é a equação de equilíbrio de Van't Hoff (SALISBURY e ROSS, 1992), utilizada para o cálculo de  $\Delta H$  e  $\Delta S$ .

$$\ln K_e = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (2.18)$$

Portanto, ao relacionar  $\ln(K_e)$  em função de  $1/T$ , é possível o cálculo do  $\Delta H$  e do  $\Delta S$ . A variação de  $\Delta S$  está relacionada às variações de ordem/desordem de um sistema. Quanto mais

randômico for o sistema, maior sua entropia. O valor de  $\Delta G$  indica a espontaneidade do processo de adsorção e seu valor negativo implica que a adsorção é espontânea, favorável e que o adsorvente tem afinidade pelo adsorbato. A entalpia descreve a natureza da adsorção como sendo endotérmica ou exotérmica. Valores positivos de  $\Delta H$  implicam a natureza endotérmica e valores negativos de  $\Delta H$ , indicam adsorção de natureza exotérmica. Em um processo exotérmico, a adsorção do componente diminui com o aumento da temperatura, enquanto no processo endotérmico ocorre o contrário (MCCABE, SMITH e HARRIOT, 1993).

Como foi observado frente aos capítulos anteriores, existe uma variedade de características que o processo de adsorção pode apresentar, desde o seu comportamento cinético, isoterma de equilíbrios até as propriedades termodinâmicas e isso se deve justamente à grande variação dos materiais adsorventes que podem ser utilizados. A seguir serão apresentados alguns materiais adsorventes já utilizados especificamente na adsorção de corantes, soluto de interesse neste trabalho.

## 2.6 Materiais Adsorventes

O grande desafio, no contexto do processo de adsorção, é selecionar os tipos mais promissores de adsorvente, principalmente possuindo características de baixo custo, alta capacidade (geralmente expressa pelo valor de  $q_{max}$ ), alta taxa de adsorção, alta seletividade e cinética rápida (VEGLIO e BEOLCHINI, 1997; CRINI, 2005).

Dessa forma, materiais sólidos usados como adsorventes podem assumir uma ampla gama de formas químicas e diferentes estruturas geométricas de superfície. Geralmente, podem ser classificados em cinco categorias, sendo a primeira materiais naturais como serragem, madeira, argila em pó ou bauxita; a segunda são materiais naturais tratados para desenvolver suas estruturas e propriedades, como carvão ativado, alumina ativada ou sílica gel, a terceira categoria são materiais fabricados, tais como resinas poliméricas, zeólitas ou alumino silicatos, a quarta categoria são resíduos sólidos agrícolas e subprodutos industriais, como resíduos de tâmaras, cinzas de combustível pulverizadas ou lama vermelha, proveniente do processamento da bauxita, e a última categoria são os biossorventes, como quitosana, fungos ou biomassa bacteriana (CRINI *et al.*, 2019).

Um dos adsorventes mais antigos e amplamente utilizado na indústria é o carvão ativado comercial, devido à sua grande capacidade de adsorver contaminantes. São os adsorventes mais eficazes devido principalmente às suas características estruturais e à sua textura porosa, o que lhes confere uma grande área de superfície, e devido a sua natureza química, que pode ser

facilmente modificada por tratamento químico a fim de melhorar suas propriedades (CRINI *et al.*, 2019). Alguns autores já comprovaram a eficiência deste material na remoção de corantes como Mokhtari *et al.* (2016), que carregaram nanopartículas com carvão ativado comercial para a remoção do corante alaranjado de metila, conseguindo mostrar a eficiência de remoção do corante pelo adsorvente. Giannakoudakis *et al.* (2016) também avaliaram adsortivamente a capacidade de alguns carvões ativados comerciais na remoção de um corante reativo de águas residuais sintéticas, conseguindo avaliar os melhores parâmetros para o processo.

Porém, mesmo o carvão ativado comercial sendo um bom adsorvente, a sua utilização, apresenta várias desvantagens, como seu custo elevado, além de não ser seletivo, outra problemática é que existem diferentes qualidades de carbono que variam não apenas em função da matéria-prima utilizada, mas também das condições de carbonização e da maneira como a ativação é realizada (física ou química). Por outro lado, não existe apenas o problema de descarte de carvão ativado usado, mas também a desvantagem de sua rápida saturação, sendo necessária a etapa de regeneração que também apresenta custo elevado, não direta, e resulta na perda do adsorvente. Por esses motivos, seu uso generalizado é restrito e, em particular, as pequenas e médias empresas não podem empregar esse tratamento devido ao alto custo (CRINI, 2005; CRINI *et al.*, 2019)

Portanto, alguns materiais foram sendo considerados como candidatos para a substituição dos carvões ativados comerciais na adsorção de corantes. Os adotados em escala industrial são as zeólitas (PIRI, MOLLAHOSSEINI, e HOSSEINI, 2019; BADRI *et al.*, 2019), a alumina ativada comercial (WASTI e AWAN, 2016; YAHYAEI e AZIZIAN, 2012) e a sílica em gel (ZHANG *et al.*, 2019; BENVENUTI *et al.*, 2019).

No entanto, como os carvões ativados comerciais, esses materiais ainda apresentam custo elevado, o que favorece o uso de adsorventes alternativos, principalmente produtos e subprodutos de origem biológica (denominada bioadsorvente, incluindo biomassa), industrial e agrícola e de indústrias florestais (adsorventes verdes), visto que estão disponíveis, apresentam baixo custo e são eficientes (BENVENUTI *et al.*, 2019; CRINI *et al.*, 2019).

Considerando o perfil da indústria brasileira, de base agropecuária, a geração de consideráveis volumes de biomassa residuais se configura como um universo a ser pesquisado, no desenvolvimento de biomateriais para remediação e recuperação de impactos ambientais (CARPIO e SOUZA, 2017).

Por isso, processos de adsorção usando adsorventes de baixo custo, como as biomassa residuais, cada vez mais têm se mostrado como uma linha de pesquisa promissora, já que a

quantidade de pesquisas nessa área tem apresentado resultados promissores (HAFSHEJANI *et al.*, 2016; CARVALHO *et al.*, 2011). No Quadro 8 são apresentadas algumas biomassas que foram utilizadas na remoção de corantes.

Quadro 8. Biomassas residuais aplicadas no processo de adsorção de corantes

<b>Biomassa</b>	<b>Corante</b>	<b>Referência</b>
Casca de camarão	Alaranjado de metila	He <i>et al.</i> , 2020
Casca de café	Cristal Violeta	Cheruiyot <i>et al.</i> , 2019
Casca de feijão	Azul de metileno e alaranjado de metila	Gupta, Gupta e Khatri, 2019
Serragem de pino ( <i>Pinus strobus</i> )	Alaranjado de metila	Yakout <i>et al.</i> , 2019
Semente de chia	Amarelo reativo B2R	da Silva e Pietrobelli, 2019
Casca da semente da seringueira	Alaranjado de metila	Megale, 2019
Serragem de <i>Terminalia arjuna</i>	Cristal violeta	Shakoor e Nasar, 2018
Sementes de abobora	Alaranjado de metila	Subbaiah e Kim, 2016
Endocarpo da amendoeira	Azul de metileno	Alves <i>et al.</i> , 2015
Casca de coco	Amarelo direto 12 e azul maxilon	Aljeboree, Alshirifi e Alkaim 2014
Casulo de seda	Alaranjado de metila	Chen <i>et al.</i> , 2011
Flor de <i>Borassus aethiopum</i>	Verde malequita	Nethaji <i>et al.</i> 2010

Todos estes estudos apresentaram esses materiais como bons adsorventes indicando seu potencial no tratamento de efluentes têxteis. Frente a isso, o presente trabalho propõe como estudo a utilização da biomassa residual gerada a partir do fruto da árvore *Terminalia catappa* Linn, presente no território brasileiro e que já foi utilizado por Alves *et al.* (2015), para adsorção do azul de metileno. As características da árvore e as motivações e o potencial como adsorvente são discutidos a seguir.

### 2.6.1 *Terminalia catappa* Linn

A *Terminalia catappa* Linn é membro da família Combretaceae, que compreende aproximadamente 600 espécies. Contudo, os dois gêneros mais comuns são Combretum e Terminalia, cada uma consistindo em cerca de 250 espécies e ampla aplicabilidade na medicina tradicional africana, asiática e indiana (FYHRQUIST *et al.*, 2002). É conhecida popularmente

como amendoeira, castanheira, castanhola, castanholeira, chapéu-de-sol e sete copas, sendo uma árvore nativa da Índia, que cresce bem em climas subtropicais e tropicais e, é cultivada para fins ornamentais (ANAND, DIVYA e KOTTI, 2015).

Supõem-se duas trajetórias para a chegada desta espécie no continente americano; uma delas supõe que as sementes tenham se misturado à areia tomada da Ásia e utilizada como lastro dos navios dos portugueses e, a segunda posição é de que as árvores eram cortadas e utilizadas nos lastros dos navios, por ser uma espécie típica de praias, suas sementes serem resistentes a longos períodos de imersão nas águas dos mares onde permaneciam boiando até serem jogadas pela maré a beira da praia e, também, devido à sua fácil germinação, que foi se espalhando por toda costa brasileira sendo, antigamente, bastante utilizada para fazer sombra em áreas urbanas (SANCHES *et al.*, 2007).

Esta árvore pode chegar a uma altura de cerca de 30 a 45 m e 50 a 150 cm de diâmetro, com tronco de retilíneo a tortuoso; possui grandes folhas, como é possível observar na Figura 6 (CAVALCANTE *et al.*, 1986; IVANI *et al.*, 2008).

O fruto dessa árvore, comumente chamado de “amêndoa indiana”, é composto por caroço (10,32%), cobertura fibrosa (8,97%), casca (34,08%) e endocarpo duro (46,63%). Durante a maturação, o mesmo muda da cor verde para vermelho-púrpura escuro e, através da Figura 7, pode-se observar o fruto em processo de maturação e as folhas da amendoeira (INBARAJ *et al.*, 2006).

Existem vários desafios associados ao plantio desta árvore, visto, que ao atingirem uma idade mais avançada, suas raízes provocam a destruição, da pavimentação das calçadas e, em muitos casos, do próprio asfalto, dificultando a passagem de pedestres e carros. Mais ainda devido as suas folhas, já que é uma espécie caducifólia (que realiza troca de folhas em determinada época do ano), acaba por gerar um grande volume de resíduos nas ruas. Um outro ponto desfavorável diz respeito aos seus frutos, que contribuem para entupimento de bueiros na cidade e, à exceção dos morcegos, não há fauna adaptada para utilizá-lo como alimento (BIOVERT, 2017).

Devido a isso, o presente trabalho escolheu o fruto como motivação para a produção de um adsorvente verde, especificamente o endocarpo do fruto que não é consumido pelos morcegos, ficando depositado no chão próximo das árvores e, dessa forma, gerando um resíduo sem qualquer utilização posterior. A seguir serão apresentados os trabalhos encontrados na literatura que fizeram uso da amendoeira ou de algum biossorvente similar ao endocarpo deste fruto.



Figura 6. Árvore *Terminalia catappa* Linn, conhecida popularmente como Amendoeira, localizada dentro do campus da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), situada entre as coordenadas geográficas 22°46'38" de latitude Sul e 43°41'7" longitude Oeste, logo após ao Instituto de Tecnologia (PRÓPRIO AUTOR)



Figura 7. Folhas e frutas em processo de maturação da amendoeira (PRÓPRIO AUTOR)

## 2.7 Estudo de Caso

O objetivo do estudo de caso é apresentar alguns trabalhos que utilizaram os resíduos gerados pela árvore *Terminalia catappa* Linn em processos de adsorção. Só foi encontrado um único autor que fez uso do endocarpo para adsorção de corantes.

Alves *et al.* (2015a, b) realizaram um estudo do potencial de adsorção do corante azul de metileno em carvões ativados preparados a partir do endocarpo do fruto da amendoeira. No primeiro trabalho, foi realizada uma ativação com carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) em razões de impregnação de 1:1 e 1:2, junto com aquecimento a 85 °C durante 2 h. Após a impregnação, o

material ficou em estufa a 110 °C durante 12 h, para proceder à etapa de ativação térmica em uma mufla a 600 °C, durante 2 h; então, o material foi lavado para a retirada das cinzas e seco em estufa. Após a ativação foi realizado um estudo da influência da massa de adsorvente no processo, variando de 0,005 até 0,03 g, em que foi adotado o valor de 0,03 g para os estudos de cinética, conseguindo-se atingir o potencial de remoção de 99,04% em 240 min. Já no segundo estudo, foi realizada uma ativação com ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) numa razão de impregnação de 1:1, e a metodologia foi similar à ativação com Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Neste estudo, foi realizada também uma análise da influência de massa, variando de 0,01 até 0,05 g, adotando-se 0,05g para a sequência dos experimentos. Também foi realizado o estudo da influência do pH do meio, encontrando o melhor resultado em pH 4. O estudo da cinética mostrou que o tempo necessário para atingir o equilíbrio foi de 240 min para a obtenção de um potencial de remoção de 99,98%. Nos dois estudos, o material foi caracterizado quanto ao teor de umidade, cinzas, pH, foram determinados os grupos ácidos e básicos da superfície do adsorvente, através do método de Boehm. Porém, nenhum dos dois trabalhos realizou a modelagem cinética, as isotermas de equilíbrio e nem o estudo da termodinâmica do processo, visando esclarecer o comportamento do processo, assim como investigar as melhores condições operacionais para o futuro *scale up* do processo.

Outro trabalho que fez uso do endocarpo da amendoira foi realizado por Magnago *et al.* (2018) na preparação de um *biochar*, com o objetivo de remoção do cromo hexavalente, em meio aquoso. Os autores fizeram uso tanto do mesocarpo como do endocarpo na preparação do adsorvente realizando uma ativação térmica, através do processo de pirólise em um forno tubular, sob atmosfera inerte, injetando-se N<sub>2</sub> a um fluxo de 1 L.min<sup>-1</sup>. A temperatura de carbonização foi elevada a uma taxa de 25 °C.min<sup>-1</sup>, até atingir 600 °C e permaneceu constante durante 1 h. O material foi caracterizado através do método de Brunauer Emmett-Teller (BET), microscopia de varredura eletrônica (MEV) e ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>). O material apresentou majoritariamente microporos e seu pH<sub>PCZ</sub> foi igual a 2, e esse foi o pH fixado para estudo de cinética. Já no estudo de cinética, foi usada uma massa de 0,05 g numa solução contendo 50 mg.L<sup>-1</sup>, obtendo um tempo de equilíbrio de 240 min, atingindo uma capacidade máxima de remoção próxima de 14,5 mg.g<sup>-1</sup>. Os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram testados, sendo o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor correlacionou os dados experimentais, mostrando que o processo acontece por quimissorção.

Além desses trabalhos apresentandos, não foi encontrado nenhum outro que fizesse uso do endocarpo da amendoeira, porém foram avaliados outros trabalhos que fizeram uso de outra



parte da fruta ou da árvore. Um exemplo é o caso de Inbaraj e Sulochana (2006), que avaliaram a remoção de mercúrio (Hg (II)) através de um adsorvente derivado da casca da fruta da amendoeira. A casca foi ativada através da impregnação com ácido sulfúrico concentrado na razão 1:0,92 e o produto preto resultante foi mantido em um forno a 160 °C por 10 h, seguido de lavagem com água destilada até neutralização do ácido. O carbono foi caracterizado por propriedades físico-químicas como pH, umidade, densidade, teor de cinzas, poder de descoloração, capacidade de troca iônica, matéria solúvel em água, matéria solúvel em ácido, método de BET e por espectroscopia com transformada de Fourier (FTIR). Foi realizado o estudo da influência de pH (1 até 11), da influência do tempo de agitação (0 até 720 min), da cinética de adsorção (pseudo- primeira ordem, pseudo-segunda ordem e segunda ordem modificado), influência da concentração inicial (5 até 60 mg.L<sup>-1</sup>), isothermas de equilíbrio (Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson), influência da temperatura (32, 40, 50 e 60 °C), termodinâmica do processo ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$  e  $\Delta S$ ) e estudo de dessorção. Os resultados encontrados pelos autores apontaram que a cinética de adsorção ajustou-se bem ao modelo de segunda ordem modificado e para as isothermas de equilíbrio a de Langmuir e Redlich-Peterson definiram os dados de equilíbrio com precisão. A capacidade de adsorção aumentou com o aumento da temperatura e os parâmetros termodinâmicos ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$  e  $\Delta S$ ) indicaram que a adsorção de Hg (II) foi endotérmica e espontânea com maior aleatoriedade na interface sólido-solução. Também foi observado que a dose ótima de carbono foi de 4 g.L<sup>-1</sup>, sendo o necessário para a captação máxima de 30 mg.L<sup>-1</sup> de Hg (II). Além disso, cerca de 60% do Hg (II) adsorvido foi recuperado do carbono gasto em pH 1,0, enquanto 94% dele foi dessorvido usando 1,0% de solução de KI.

Outro resíduo da árvore que já foi estudado no processo de adsorção de metais são suas folhas. Ramakul *et al.* (2012) avaliaram o potencial de remoção dos metais Paládio (Pd (II)) e Platina (Pt (IV)), realizando a ativação desse material através do contato com ácido sulfúrico concentrado a 100 °C, durante 24 h. Em seguida, realizaram a etapa de neutralização com bicarbonato de sódio, seguido de lavagem com água destilada e seco em estufa a 70 °C. As condições ótimas do processo foram determinadas em função do pH (1 a 5), dosagem da biomassa (0,25 a 10 g.L<sup>-1</sup>), tempo de contato (5 a 300 min), temperatura (20 a 50 °C) e concentração inicial de metal (20 a 300 mg.L<sup>-1</sup>). Ao final do estudo, conseguiram obter a porcentagem de remoção de 41% e 75% de remoção do Pd (II) e Pt (IV), respectivamente. Os dados de cinética mostraram que o modelo de pseudo-segunda ordem correlacionou melhor os dados experimentais, apontando que o processo acontece por quimiossorção, já a melhor isoterma que se ajustou ao processo foi a de Langmuir, e os valores médios de energia livre

avaliados indicaram que a adsorção de Pd (II) e Pt (IV) na biomassa ocorreu por troca iônica. Os parâmetros termodinâmicos calculados indicaram que o processo é espontâneo e exotérmico.

Rao, Anand e Venkateswarlu (2010) também fizeram uso da folha para a remoção de metais, especificamente o cádmio (Cd) para avaliar o potencial do adsorvente. A folha foi lavada com água destilada e seca por meio de luz solar, durante 2 semanas. Após esse tempo, o material foi triturado e peneirado para uso da granulometria de 50  $\mu\text{m}$  e, não foi realizada nenhuma ativação química ou térmica. O material foi caracterizado antes e após a adsorção do metal, através das técnicas de FTIR e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os parâmetros experimentais escolhidos para análise foram: pH (2 a 6), tempo de contato (5 a 120 min), concentração da solução (50 a 500  $\text{mg.L}^{-1}$ ), concentração de adsorvente (0,25 a 5,0 g por 50 mL de solução), ânions (cloreto de sódio e sulfato de sódio) e influência da adição de chumbo (Pb (II)). Os autores também realizaram a análise cinética (pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem) e isotermas de equilíbrio (Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson). Como resultado, eles observaram que, com o aumento do pH de 2,0 para 4,0, a adsorção de Cd (II) aumentou, porém com o aumento adicional do pH para 5,5, não foi observado uma grande variação. Com a adição de cloreto, sulfato ou Pb (II), observou-se que houve um efeito negativo na adsorção de Cd (II) pela folha. A cinética da adsorção foi melhor descrita pela equação de pseudo-segunda ordem e os três modelos de equilíbrio, Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson, ajustaram-se bem aos dados experimentais isotérmicos e a capacidade máxima de adsorção foi estimada em 35,83  $\text{mg.g}^{-1}$ .

Os trabalhos acima foram os únicos encontrados fazendo uso dos resíduos provenientes da amendoeira. Devido a isso, foi realizada uma nova revisão envolvendo o uso de endocarpo de outras biomassas. Gonçalves *et al.* (2016) avaliariam a adsorção dos metais cobre (Cu II) e zinco (Zn II) usando o endocarpo do açaí (*Euterpe oleracea M.*). O adsorvente foi seco por 48 horas, triturado e peneirado (20 a 48 mesh), sem passar por modificação química. As características químicas, estruturais e morfológicas foram analisadas através do FTIR, MEV e  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ . Alguns testes foram realizados para garantir as condições ótimas de adsorção, variando a massa de adsorvente (0 a 1200 mg), o tempo de contato (0 a 180 min), a concentração de metais (5 a 200  $\text{mg.L}^{-1}$ ), três níveis de pH (4, 5 e 6) e a temperatura (15, 25, 35, 45 e 55  $^{\circ}\text{C}$ ). Foi avaliada também a cinética do processo através dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula. As isotermas também foram avaliadas pelos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubnin-Radushkevich. A aplicação de

modelos cinéticos sugeriu que a quimior sorção pode ser a etapa limitante, e o modelo de Langmuir apresentou o melhor ajuste, indicando a adsorção em monocamadas e os parâmetros termodinâmicos mostraram que o processo de adsorção foi espontâneo e endotérmico. Portanto, os autores concluíram que, através dos resultados, o uso do endocarpo de açaí como bio sorvente é uma alternativa para a remediação de águas contaminadas com  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , por ser um material natural, de baixo custo e altamente disponível, obtendo um potencial de remoção para os metais de, aproximadamente, 80%.

Gonçalves *et al.* (2018) também avaliaram a eficiência do bio sorvente na remoção de cádmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ), chumbo ( $\text{Pb}^{2+}$ ) e cromo ( $\text{Cr}^{3+}$ ). Neste caso, o endocarpo também foi usado sem ativação química e a biomassa foi caracterizada por MEV, FTIR e  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ . Alguns testes foram realizados para garantir as condições ótimas de adsorção, variando a massa de adsorvente (0 a 1200 mg), o tempo de contato (0 a 180 min), a concentração de metais (5 a 200  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), três níveis de pH (4, 5 e 6) e a temperatura (15, 25, 35, 45 e 55 °C). As condições ideais para o processo de adsorção foram obtidas nas soluções de pH 6 para a remoção de Cd (II), pH 5 para a remoção de Pb (II) e pH 4 para Cr (III). Além disso, a eficiência ótima média do bio sorvente nas condições ótimas foi de 8, 20 e 12 g de bio sorvente por litro de solução contaminante, respectivamente, para Cd (II), Pb (II) e Cr (III). O tempo de equilíbrio foi alcançado aos 60 minutos e o modelo de Langmuir teve o melhor ajuste para a bio sorção de Cd (II) e Cr (III), indicando uma adsorção em monocamada; já o modelo de Freundlich exibiu o melhor ajuste para o íon Pb (II). Os parâmetros termodinâmicos mostraram um processo espontâneo e endotérmico no caso dos íons Cd (II) e Pb (II), mas para o Cr (III), indicou ser um processo exotérmico.

Outro trabalho sobre o uso de endocarpo para remoção de metais foi realizado por Silgado, Marrugo e Puello (2014), em que estudaram a remoção de Cr (VI) através do endocarpo do dendê. O material adsorvente foi caracterizado frente a umidade, densidade aparente, cinzas, pH e índice de azul de metileno para três tipos de granulometrias, sendo ela grãos, formas granulares e em pó. A cinética de adsorção foi avaliada para as três granulometrias por um tempo de 2 h, pH menor que 2 e temperatura ambiente. Também foi analisada a cinética do processo, com os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula. Foi observado que para os grãos e em pó o modelo que melhor descreveu os dados experimentais, foi o de pseudo primeira ordem, já para as formas granulares a velocidade de adsorção foi controlada pela difusão intrapartícula. No final do processo, os

autores verificaram que as três granulometrias podem ser usadas para remover metais pesados, sendo considerado um adsorvente alternativo para aplicações ambientais.

Junior *et al.* (2014) realizaram a síntese de carvão ativado por cloreto de zinco ( $ZnCl_2$ ) a partir do endocarpo de macadâmia (*Macadamia integrifolia*) por pirólise assistida por microondas, para a remoção do corante azul de metilo. Foi avaliada a cinética do processo, através dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, e as isotermas de adsorção, através dos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson. A cinética de adsorção foi realizada com 0,025 g de adsorvente e com 25 mL de solução de corante com concentração inicial variando de 50 a 500  $mg.L^{-1}$  e o tempo de contato variou de 2,5 a 240 min. O modelo cinético que melhor descreveu os dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem, indicando que o mecanismo de adsorção é controlado por quimisorção, enquanto o modelo isotérmico que melhor ajustou aos dados experimentais foi o Redlich-Peterson. Portanto, os autores concluíram que o uso deste adsorvente mostrou capacidade de adsorção em monocamada de 194,7  $mg.g^{-1}$ , indicando seu uso como um promissor material adsorvente para remoção de vários inorgânicos e orgânicos poluentes.

Costa-Junior (2014) também sintetizou um carvão ativado, a partir do endocarpo de coco da baía (*Coccus nucifera*), ativado quimicamente com  $Al_2(SO_4)_3$  e fisicamente com vapor d'água. Foi analisado o efeito da proporção ativante/precursor, temperatura de carbonização, tempo de retenção e tipo de ativação. O carvão foi caracterizado pelo MEV, Boehm, FTIR, TG, DTA,  $pH_{PCZ}$  e densidade aparente. O autor realizou um estudo de adsorção para um efluente têxtil pré-tratado e para um efluente sintético, o pH não foi ajustado durante o processo e a temperatura foi mantida constante a 26 °C. Os autores observaram que, no processo de adsorção, para o efluente industrial pré-tratado, os parâmetros analisados sofreram reduções superiores a 98%, utilizando 1,5 g do carvão/100 mL de efluente, para um tempo de contato de 6 h, e o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor descreveu a cinética do processo. Já para o efluente sintético, os parâmetros analisados sofreram reduções superiores a 97,3% utilizando 3 g do carvão/100 mL de efluente e o modelo que melhor descreveu a cinética do processo foi o de pseudo-primeira ordem, para os dois efluentes e o modelo de Freundlich foi o que melhor correlacionou os dados do processo de adsorção.

## 2.8 Considerações finais da revisão bibliográfica

Com base na revisão bibliográfica apresentada foi possível constatar que somente dois trabalhos utilizaram o endocarpo da amendoeira como adsorvente de corante e que nos estudos analisados nenhum realizou a modelagem cinética, analisou o comportamento das isotermas de adsorção e o estudo termodinâmico do processo. Com base nos outros trabalhos é observado que existe uma quantidade superior de estudos que tratam da remoção de metais comparados com os estudos para remoção de corantes.

Também pode-se observar que existe uma quantidade considerável de trabalhos de adsorção envolvendo materiais lignocelulósicos, como no caso de vários endocarpos, que apresentaram bons resultados na remoção tanto de corantes como de metais pesados. Os trabalhos apresentaram diferentes ativações dos adsorventes e, alguns utilizados na sua forma *in natura* como no caso do endocarpo de açaí. Devido a isso, pode se ressaltar a importância de realizar pesquisas envolvendo biomassas, como o endocarpo da amendoeira para remoção de corantes, já que é um resíduo que se encontra em grande abundância sem custo.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os reagentes utilizados e será descrita a metodologia experimental adotada nos experimentos. Também serão apresentadas as análises realizadas para a caracterização do adsorvente e as unidades experimentais em modo batelada. O estudo para avaliar o processo de adsorção do corante foi desenvolvido no Laboratório de Termodinâmica Aplicada e Biocombustíveis da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (LTAB/UFRRJ)

#### 3.1 Materiais

Os reagentes utilizados nos experimentos de adsorção foram o ácido fosfórico P.A. ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  85% m/m), ácido clorídrico P.A (HCl) e hidróxido de sódio P.A (NaOH). Todos os reagentes foram fornecidos pela empresa VETEC QUÍMICA FINA Ltda (Rio de Janeiro, RJ).

A solução utilizada como adsorvato, foi preparada a partir da preparação das soluções aquosas com corante escolhido para estudo, alaranjado de metila (*methyl orange*; CI: 13025; CAS: 547-58-0; CE: 208-925-3), sendo classificado como um corante ácido aniônico mono-azo. A exposição a esse corante pode causar irritação da pele e da mucosa, além de queimaduras, como foi observado na Tabela 3, onde são apresentados os problemas de saúde que estão associados aos corantes ácidos. Este corante é principalmente utilizado em indústrias têxteis, testes laboratoriais como indicador ácido-base e em outros produtos comerciais (CHAUKURA *et al.*, 2016). A sua fórmula estrutural é apresentada na Figura 8, a fórmula molecular é  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$ , com massa molar  $327,33 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , massa específica de  $1,28 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  e possui solubilidade em água de  $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Este reagente foi fornecido pela Vetec Química Fina (Rio de Janeiro, RJ, Brasil). De posse desses reagentes, foi possível definir a metodologia experimental, que será apresentada a seguir.

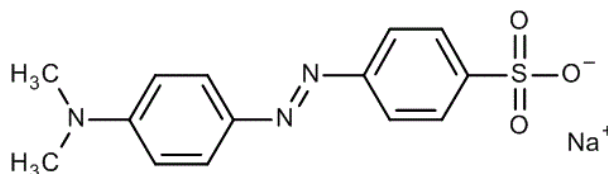


Figura 8. Fórmula estrutural do alaranjado de metila (MERCK, 2019)

### 3.2 Metodologia experimental

O fluxograma representativo das etapas experimentais é apresentado na Figura 9. Esse estudo foi desenvolvido em etapas, sendo elas a síntese dos adsorventes, caracterização dos adsorventes e estudos do processo de adsorção em batelada para remoção do corante. A descrição de cada etapa será detalhada a seguir

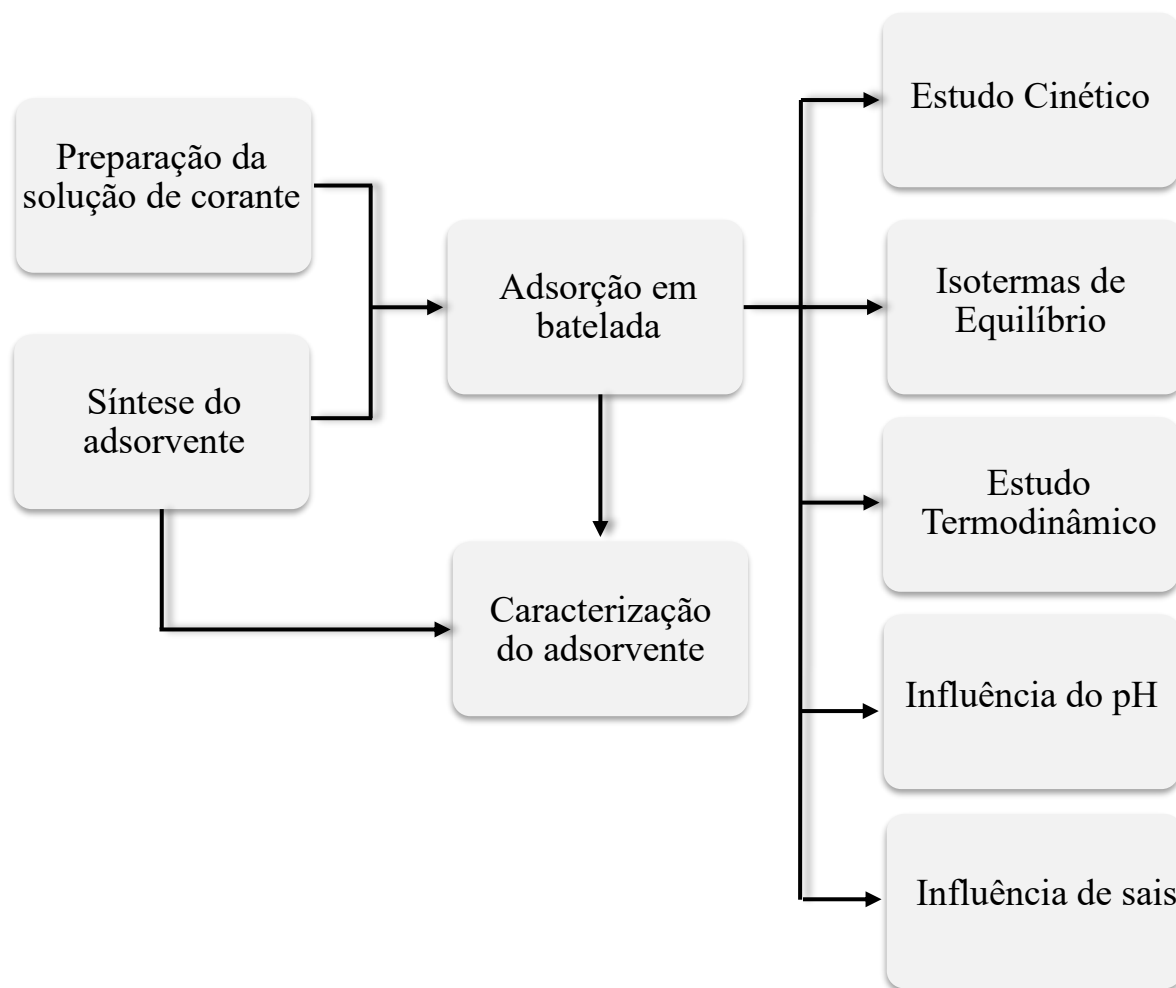


Figura 9. Fluxograma das etapas experimentais adotadas neste estudo

### 3.3 Síntese do adsorvente

Neste estudo, a biomassa escolhida para a síntese do adsorvente foi o fruto da *Terminalia catappa Linn*, obtidos de uma árvore localizada dentro do campus da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), situada entre as coordenadas geográficas 22°46'38" de latitude Sul e 43°41'7" e longitude Oeste, em frente ao prédio do almoxarifado, logo após ao Instituto de Tecnologia. Antes do uso da biomassa, a árvore foi identificada pelo Herbário do Departamento de Botânica da UFRRJ, com código de registro RBR 44962. Na Figura 10 é

apresentado de forma esquemática o fruto com cada uma das suas partes, sendo a escolhida para este trabalho o endocarpo.

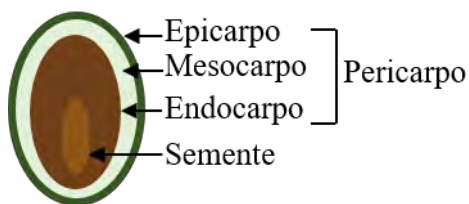


Figura 10. Partes do fruto da amendoeira: Pericarpo e semente (PRÓPRIO AUTOR)

Para a obtenção do endocarpo, foram coletados frutos pouco maduros e frutos que já se encontravam depositados no chão, em estado de decomposição, como pode ser observado na Figura 11.

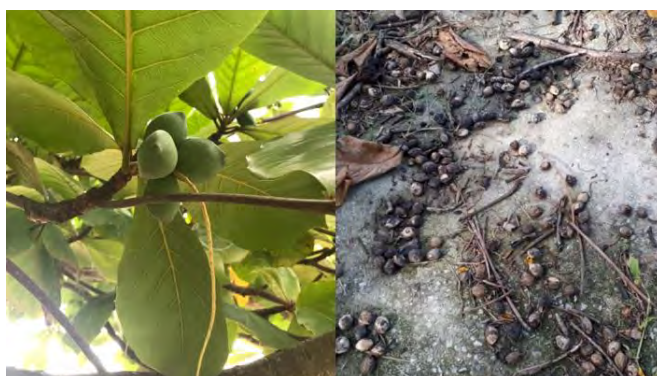


Figura 11. Frutos coletados para síntese do adsorvente (PRÓPRIO AUTOR)

Após a coleta, os frutos foram descascados até atingir o endocarpo e depois lavados com água destilada para remoção das impurezas. Após a lavagem, os endocarpos foram secos em estufa (DeLeo, A35E) à 100 °C, durante 15 h. Depois de secos, os endocarpos foram quebrados com o auxílio de um martelo para a remoção das sementes, como pode ser observado na Figura 12.

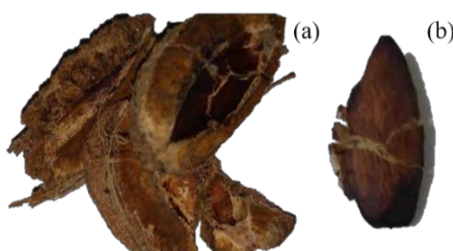


Figura 12. Partes dos frutos da amendoeira, o endocarpo (a) e a semente (b) (PRÓPRIO AUTOR)



Para a obtenção do adsorvente, o material foi moído, utilizando um moinho de facas (Tecnal, Te048), e foi realizada a separação das frações com diferentes granulometrias utilizando uma mesa vibratória (Bertel) e peneiras, usando a escala Tyler, com mesh de 80, 150, 270 e o fundo. A granulometria escolhida para estudo foram as amostras com variação de tamanho entre 80 até 150 mesh.

Uma parte do material *in natura* foi reservado para a análise da eficiência de remoção do material sem ativação; outra parte do material passou pelo processo de ativação térmica, com o objetivo de eliminar a matéria orgânica presente em sua estrutura, bem como buscar a ativação da superfície do material. Esta etapa de ativação foi realizada usando uma mufla (Vulcan modelo 3-550), a 400 °C por 2 h, com taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>. Após a calcinação, o material foi lavado com água destilada, para remoção das cinzas, e seco em estufa a 100 °C, durante 24 h.

Também foi realizada uma ativação química, pois um agente ativador impregnado na partícula de adsorvente inibe a concentração do material com o aumento da temperatura, o que proporciona uma melhor distribuição do volume dos poros (BEHLING, 2017). O material *in natura* foi impregnado com ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) na razão de 1:1 (massa de ativante/ massa de biomassa), com adição de água destilada (20 mL para cada 10 g de material), e então o material foi aquecido a 85 °C, sob agitação por 4 h. Em seguida, o material foi lavado com água destilada e seco a 100 °C em estufa por 36 h. Novamente foi levado para ativação térmica a 400 °C em uma mufla, por 2 h, com taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>. Posteriormente, lavou-se o carvão com água destilada até pH neutro, para garantir que não ficasse resíduo do ácido fosfórico e então foi seco a 100 °C, durante 24 h.

Dessa forma, foram obtidas três amostras de adsorventes: o material *in natura*, material com tratamento térmico e o último, com tratamento ácido e térmico. Na Figura 13 é possível observar o adsorvente *in natura* e o adsorvente após o processo de ativação.

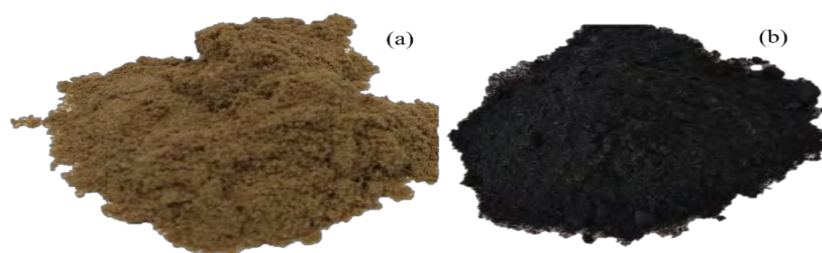


Figura 13. Ilustração dos adsorventes utilizados; adsorvente *in natura* (a) e adsorvente após o processo de ativação (b) (PRÓPRIO AUTOR)

### **3.4 Construção da curva de calibração do corante**

A concentração das soluções foi determinada através de uma curva de calibração que correlacionou absorvância em função da concentração. A metodologia para a obtenção dessa curva iniciou-se com a preparação de uma solução de corante com concentração conhecida de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ . A partir dessa solução, foram preparadas diferentes soluções de corante através de diluições, variando a concentração de 1 até  $30 \text{ mg.L}^{-1}$ . Dessa forma, foi possível obter a absorvância a partir da análise no espectrofotômetro de UV-visível (Bel, UV-51-UV-Visível), sendo o comprimento de onda, utilizado para a realização da leitura da absorvância de 465 nm. Os dados foram ajustados por uma reta que correlacionou a concentração de corante com a absorvância e, dessa forma, foi possível calcular as concentrações obtidas ao final dos experimentos.

Foi necessário construir curvas de calibração para pH 1, 2, 3 e 5, já que o alaranjado de metila é utilizado como indicador ácido-base; portanto, sua coloração é alterada dependendo do pH do meio. Não foi necessário construir curvas de calibração para o pH 4 nem para o pH de 6 a 11, já que não houve variação de cor, se ajustando à curva de pH 5.

### **3.5 Procedimento experimental**

A capacidade adsorvida dos materiais foi avaliada através de ensaios de adsorção em batelada com efluente têxtil sintetizado em laboratório. Experimentos preliminares foram realizados para testar os três adsorventes obtidos, sendo avaliados em relação ao potencial de remoção num efluente com concentração  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  do corante. Dessa forma, 0,15 g de adsorvente foram colocados em erlenmeyers de 125 mL, junto com 25 mL de solução do efluente. Posteriormente, foram colocadas sob agitação numa mesa shaker (Lab 1000 SK-0180-Pro), a 180 rpm, sendo acoplada a um banho termostático com circulação externa (Novatecnica, NT-249), com o intuito de manter o sistema sob temperatura constante. Através da Figura 14, é possível observar a ilustração do aparato experimental utilizada para os experimentos.

Os três adsorventes foram deixados sob agitação, durante os experimentos, até atingir o máximo potencial de remoção de corante. Após avaliar qual dos três apresentou a maior eficiência, esse único adsorvente foi utilizado para os estudos posteriores que serão apresentados a seguir. Todos os experimentos foram realizados em triplicata e a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



Figura 14. Aparato experimental usado nos experimentos em batelada, sendo: (1) erlenmeyers com solução de corante e adsorvente; (2) mesa agitadora e (3) banho termostático (PRÓPRIO AUTOR)

### 3.5.1 Estudo do efeito da concentração inicial e temperatura

O estudo do efeito da concentração inicial e temperatura foi realizado em triplicata, com massa de adsorvente de 0,1 g, sendo o procedimento experimental idêntico ao apresentado na seção 3.5. As concentrações iniciais estudadas foram de 200, 400, 600 e 800 mg.L<sup>-1</sup> e a temperatura variou de 25, 35 a 45 °C. Amostras foram recolhidas em diferentes tempos de contato, para avaliar a cinética do processo.

### 3.5.2 Estudo do efeito da influência do pH

Os ensaios foram realizados em batelada, triplicata e usando massa de adsorvente igual a 0,1 g. Neste estudo, a concentração de corante utilizada foi 800 mg.L<sup>-1</sup>, com o intuito de reproduzir um efluente com elevada carga de concentração de corante. Sendo inicialmente corrigido o pH do efluente, através da adição de soluções de HCl e NaOH, 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. O intervalo de pH estudado foi de 1 até 11 e o tempo de contato foi de 150 min, para garantir equilíbrio do sistema, conforme metodologia apresentada no item 3.5. A temperatura permaneceu constante e igual a 25 °C.

### 3.5.3 Estudo do efeito de sais

Durante o processo de produção das industriais têxteis, na etapa de tingimento são adicionados alguns sais, como o sulfato de sódio, cloreto de sódio, ditionito de sódio, sulfeto de sódio, que foi apresentado na Quadro 1. A adição desses sais acaba por interferir no processo

de adsorção, podendo prejudicar a eficiência do adsorvente. Devido a isso, foi estudada a influência da adição de NaCl no efluente sintetizado.

Foram realizados ensaios em batelada, utilizando concentração de corante de  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$ , e massa de adsorvente igual a 0,1 g. Para um volume de solução de 100 mL de efluente foram adicionadas massas de NaCl variando de 0,5, 0,7, 1,0 e 1,2 g. O tempo de contato foi fixado em 180 min, para garantir o equilíbrio do sistema, em temperatura ambiente, conforme metodologia apresentada no item 3.5.

### 3.6 Cálculo da quantidade adsorvida e porcentagem de remoção (%R)

Após a obtenção dos dados de equilíbrio e de cinética, foi calculada a quantidade adsorvida de alaranjado de metila por massa de adsorvente utilizado as Equações 3.1 e 3.2 que indicam a quantidade adsorvida no tempo ( $q_t$ ) e no equilíbrio ( $q_e$ ):

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (3.1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (3.2)$$

sendo  $C_0$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) e  $C_e$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) as concentrações da solução inicial, no tempo (t) e no equilíbrio, respectivamente, V o volume da solução em L e m a massa de adsorvente em g. A quantidade adsorvida permite a avaliação da capacidade de adsorção do adsorvente.

Além disso, também foi calculado o potencial de remoção (%R) do corante, que indica a eficiência do adsorvente em remover o contaminante da solução, calculado através da Equação 3.3:

$$\%R = \left( \frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) 100 \quad (3.3)$$

### 3.7 Estudo das isotermas de equilíbrio

O equilíbrio do processo de adsorção foi analisado nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C, através do ajuste linear de três modelos, sendo eles Freundlich, Langmuir e Redlich-Peterson. As equações linearizadas dos modelos, que foram estudados neste trabalho, estão apresentadas na Quadro 9.

Quadro 9. Equações dos modelos de isotermas avaliados neste estudado.

Modelos	Equação	Referências
Freundlich	$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F$	Freundlich (1906)
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max}}$	Langmuir (1918)
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta}$	Redlich e Peterson (1959)

### 3.8 Estudo da cinética de adsorção

O mecanismo controlador do processo de adsorção foi avaliado pelo ajuste de três modelos cinéticos, sendo eles o pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula. As equações linearizadas dos modelos e seus parâmetros de ajuste estão apresentadas no Quadro 10.

Quadro 10. Equações dos modelos cinéticos aplicados neste estudo.

Modelos	Parâmetros	Equação	Referências
Pseudo-primeira ordem	$q_e, k_1$	$\ln(q_t - q_e) = \ln q_e - k_1 t$	Lagergren (1898)
Pseudo-segunda ordem	$q_e, k_2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	Ho e Mckay (1998)
Difusão intrapartícula	$C, k_{di}$	$q_t = k_{di} t^{0,5} + C$	Weber e Morris (1963)

### 3.9 Validação dos modelos

Para avaliar os resultados obtidos dos ajustes dos modelos cinéticos e das isotermas de equilíbrio aos dados experimentais, foram utilizados alguns parâmetros estatísticos como o qui-quadrado ( $\chi^2$ ) e o desvio padrão normalizado ( $\Delta q_{eq}$ ) dados pelas Equações 3.4 e 3.5. Através deles, foi possível indicar qual modelo melhor se ajustou aos dados experimentais, visto que quanto menor o valor dos parâmetros estatísticos apresentados, melhor é o ajuste dos modelos aos dados experimentais, pois indica que os valores calculados pelos modelos estão mais próximos dos experimentais.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(q_{expi} - q_{cali})^2}{q_{cali}} \quad (3.4)$$

$$\Delta q_{eq}(\%) = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{[(q_{expi} - q_{cali})^2]}{q_{expi}} \frac{1}{N-1}} \quad (3.5)$$

sendo N o número de pontos experimentais, enquanto  $q_{exp}$  e  $q_{cal}$  representam a quantidade adsorvida ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) obtidas experimentalmente e pelo modelo, respectivamente.

### 3.10 Estudo termodinâmico

Por fim, realizou-se um estudo termodinâmico desse processo de adsorção avaliando a espontaneidade, a afinidade do carvão com o corante, e determinando se o processo é endotérmico ou exotérmico. Para isso, foram calculadas as grandezas termodinâmicas como  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  e  $\Delta G$ , através das Equações apresentadas na seção 2.5.3. Para esse estudo, foram usados os dados de equilíbrio obtidos nas concentrações iniciais de 200, 400, 600 e 800  $\text{mg.L}^{-1}$ , variando a temperatura de 25, 35 e 45 °C.

### 3.11 Caracterização do adsorvente

Após os experimentos de adsorção, os adsorventes preparados, foram caracterizadas quanto à área superficial, volume de poros, ponto de carga zero, grupos funcionais e análises físico-químicas. Os subitens seguintes apresentam as metodologias empregadas em cada ensaio.

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

A caracterização morfológica das amostras foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), situado no Departamento de Processos Químicos no Instituto de Química da Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ), utilizando o equipamento JEOL JSM-6510/LV, com a faixa entre 0 a 10 keV (elétrons- volt). No intuito de avaliar as alterações das estruturas devido aos diferentes parâmetros empregados, foram geradas microfotografias do material. O material em pó previamente seco foi aderido a um suporte metálico, com fita de carbono e recoberto com ouro, utilizando o Denton Vacuum Desk V, não sendo necessárias preparações especiais das amostras, devido às características dos adsorventes. As ampliações

foram de 300 a 3.300 vezes, não sendo possível maior ampliação por perda de foco do equipamento.

### **3.11.2 Análise termogravimétrica (TGA/DTG)**

A análise térmica da amostra ativada foi realizada no Departamento de Engenharia Química, Instituto de Tecnologia da UFRRJ, realizadas em equipamento Shimadzu (TGA-50). Foi utilizado, aproximadamente, 10 mg de cada amostra, colocadas em cadinhos de platina, que então foram aquecidas até 900 °C, com taxa de 10 °C.min<sup>-1</sup>, sob atmosfera de 20 mL.min<sup>-1</sup> de ar sintético. Nesta análise é medida a perda de massa em função do aumento da temperatura, sendo quantificada qualquer perda ou ganho de massa e decomposição durante o processo.

### **3.11.3 Determinação da área superficial específica (BET)**

A análise de adsorção física de nitrogênio puro foi realizada no Laboratório de Catálise, situado no Departamento de Engenharia Química, Instituto de Tecnologia da UFRRJ, sendo uma técnica importante para determinar e caracterizar propriedades específicas de vários sólidos porosos. A mesma é importante para a determinação da área superficial, área de microporos e volume de poros (ANJOS, 2015).

A análise por adsorção/dessorção de nitrogênio a 77,3 K foi realizada em um analisador de adsorção física de nitrogênio ASAP 2020 da Micromeritics, para a determinação da área superficial e volume dos poros das amostras. Para cada análise, foram utilizados aproximadamente, 0,50 g de amostra que passou por um pré-tratamento sob vácuo a 300 °C por 12 h. A área superficial das amostras foi determinada pelo método BET, enquanto o volume e a distribuição de tamanho de poros foram determinados pelo método Barrett, Joyner e Halenda (BJH).

### **3.11.4 Difração de raios X (DRX)**

A técnica de difração de raios-X é empregada na determinação de compostos cristalinos e no desenvolvimento de novos materiais (ANJOS, 2015). Com o intuito de verificar a cristalinidade e a estrutura das amostras, a análise foi realizada no equipamento Rigaku Miniflex, operando a 30 kV e 15 A. A varredura foi feita com intervalo de 0,5° e tempo de aquisição de 2 s. A varredura foi realizada de 5 a 70° (2 $\Theta$ ). A análise foi realizada no Laboratório de Catálise, situado no Departamento de Engenharia Química, Instituto de Tecnologia da UFRRJ.

### **3.11.5 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

Na identificação dos grupos funcionais presentes na estrutura dos adsorventes, tomou-se por base os espectros de absorção de radiação na faixa infravermelho, utilizando um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier, na região de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 64 varreduras. As análises foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da UFRRJ, utilizando o equipamento FTIR Vertex 70 – Brucker.

### **3.11.6 Determinação de ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ )**

Esta análise foi realizada para avaliar o comportamento do carvão ativado em diferentes faixas de pH, sendo definido como o pH em que a superfície do carvão possui carga neutra. A metodologia empregada para a determinação baseou-se no método de equilíbrio em sistema de batelada. Em erlenmeyers foram pesados 40 mg de adsorvente e a cada um deles foi adicionado 50 mL de solução de NaCl 0,05  $\text{mol.L}^{-1}$ . Os valores iniciais de pH's das soluções de NaCl foram ajustados de 1 até 11, com soluções de 0,1  $\text{mol.L}^{-1}$  de NaOH e HCl, sob agitação magnética. Os erlenmeyers foram tampados e mantidos por agitação constante de 180 rpm a 25 °C por 14 h, em incubadora shaker (Lab 1000 SK-0180-Pro). Após agitação, foi deixado em repouso por mais 48 h para o devido estabelecimento do equilíbrio. Posteriormente, as amostras foram filtradas em papel de filtro qualitativo e os valores de pH finais foram medidos com auxílio de pHmetro (MS TECNOPON, modelo mPA210). Através do gráfico da variação do pH, o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  foi determinado observando em que ponto o pH se manteve constante.



## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados de adsorção, apontando as eficiências de remoção do corante, encontradas para os três adsorventes testados, com fins comparativos; posteriormente será discutida a influência dos efeitos de concentração inicial, temperatura, pH e adição de sais ao sistema. Em seguida, os resultados encontrados para a modelagem cinética, isotermas do processo e os parâmetros termodinâmicos serão apresentados e discutidos. Após a análise do processo de adsorção serão então expostas as caracterizações realizadas nos adsorventes, com o intuito de comparação do material antes e após o processo de adsorção.

### 4.1 Curva de calibração do corante

A determinação da concentração de corante da solução foi determinada a partir da curva de calibração, previamente construída para os pH estudados. Na Figura 15 é apresentada a curva de calibração para o pH 5,5, correspondente ao pH da água. As curvas de pH 1, 2 e 3 estão apresentadas no Anexo I.

A concentração foi determinada a partir da equação da reta obtida e os coeficientes de correlação obtidos indicaram que houve um bom ajuste; portanto, a equação da reta pode ser usada na determinação da concentração da solução.

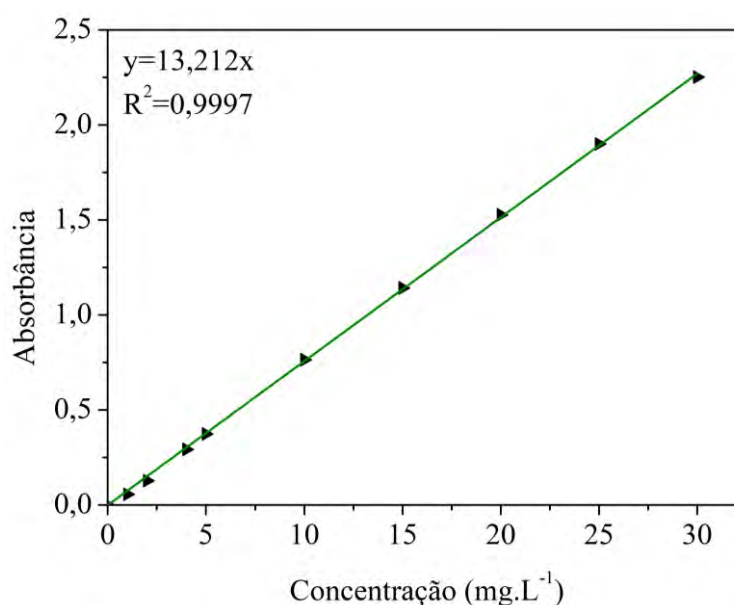


Figura 15. Curva de calibração obtida para o corante alaranjado de metila no pH 5,5.

## 4.2 Comparação da eficiência dos adsorventes

Como foi descrito na seção 3.6, foram realizados experimentos preliminares com o intuito de avaliar qual ativação apresentou a melhor eficiência de remoção do corante. Foram testados três adsorventes, sendo o primeiro o adsorvente *in natura* (AIN), o adsorvente com tratamento térmico (AT) e o adsorvente com tratamento ácido ( $H_3PO_4$ ) e térmico (AAT). Os experimentos foram realizados com uma solução contendo concentração de  $100\text{ mg.L}^{-1}$  de corante, à temperatura de  $25\text{ }^\circ\text{C}$  e o tempo de contato variou para cada adsorvente. Para o AIN foi atingido o equilíbrio no tempo de 40 min, para o AT foi de 360 min e para o AAT foi de 3 min. Através da Figura 16, é possível observar o potencial de remoção de cada um dos adsorventes testados.

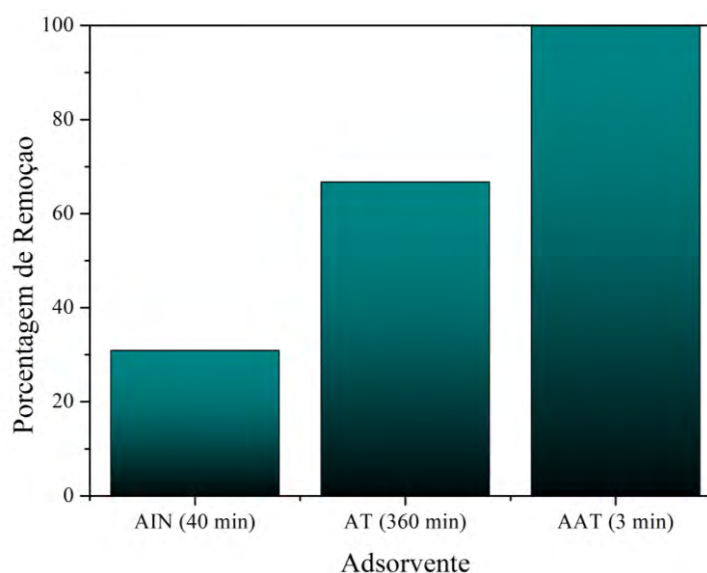


Figura 16. Comparação entre os três adsorventes testados

Devido aos resultados preliminares obtidos, foi escolhido o adsorvente AAT para as próximas etapas do estudo. Através dele foi avaliada a influência do tempo de contato, concentração inicial, temperatura, pH e sais no processo de adsorção.

## 4.3 Efeito do tempo de contato

Foi realizado o estudo do efeito do tempo de contato variando a concentração inicial entre 200, 400, 600 e  $800\text{ mg.L}^{-1}$ , e a temperatura de 25, 35 e  $45\text{ }^\circ\text{C}$ . Tempos pré-definidos foram fixados para cada concentração, sendo diferentes para cada uma delas. Isso aconteceu porque o adsorvente conseguiu remover mais rápido a baixas concentrações de corante. A partir

da Figura 17, são apresentados os resultados obtidos para cada uma das temperaturas, sendo a média dos resultados, já que todos os experimentos foram realizados em triplicata.

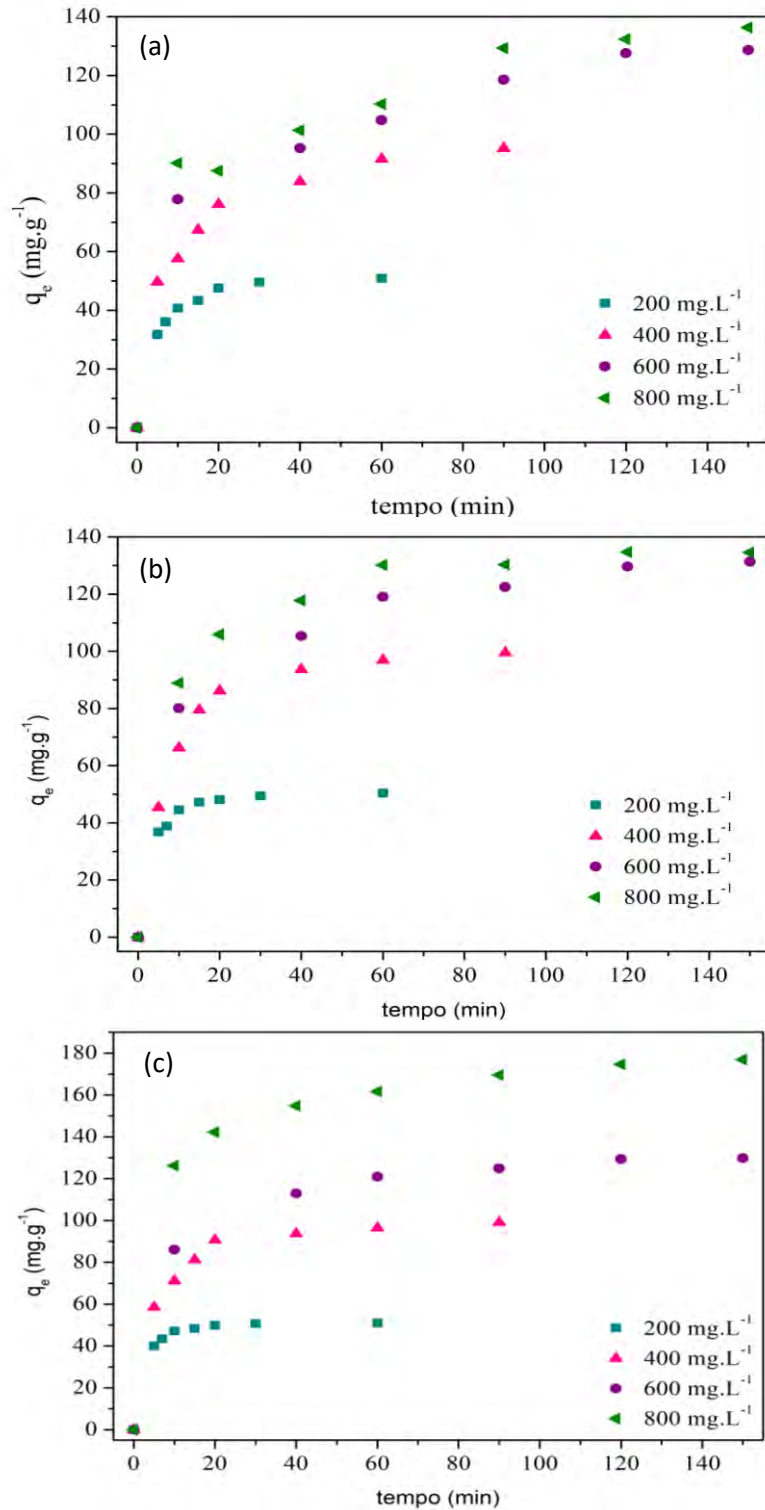


Figura 17. Efeito do tempo de contato para as diferentes concentrações iniciais (200, 400, 600 e 800  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) à 25 °C (a), 35 °C (b) e 45 °C (c)

Como pode ser observado, com o aumento do tempo de contato, houve a maior remoção do corante. Na Figura 18 são apresentadas as alíquotas retiradas para a concentração de  $200 \text{ mg.L}^{-1}$ , em que é visualmente observada a remoção do corante em função do tempo de contato. Para essa concentração foi atingido um potencial de remoção de, aproximadamente, 99%.



Figura 18. Alíquotas retiradas em intervalo de tempo para uma solução de 200 ppm a  $45 \text{ }^\circ\text{C}$

Também foram observados tempos de equilíbrio diferentes para cada temperatura. Para  $200 \text{ mg.L}^{-1}$ , o tempo de equilíbrio foi de, aproximadamente, 30 min, para  $400 \text{ mg.L}^{-1}$  foi de 60 min, para 600 e  $800 \text{ mg.L}^{-1}$ , o tempo de equilíbrio foi de 120 min.

Processos de adsorção mais rápidos em menores concentrações de corante foram observados também por Li *et al.* (2018), que utilizaram de um bioadsorvente reciclável sintetizado, a partir da cationização de tanino de caqui usando polietilenoimina. Foi removido o alaranjado de metila na menor concentração,  $5 \text{ mg.L}^{-1}$ , no tempo de 10 min e na de maior concentração,  $30 \text{ mg.L}^{-1}$ , próximo aos 120 min. Reck *et al.* (2018) observaram o mesmo comportamento na remoção do corante amarelo tartrazina com sementes de *Moringa oleífera*.

Na Tabela 1 é apresentado o desvio padrão (DP) e a incerteza (u) obtidos para os dados experimentais da concentração.

Tabela 1. Desvio padrão e incerteza dos dados obtidos experimentalmente no processo de adsorção do alaranjado de metila pelo endocarpo da amendoeira, em diferentes concentrações e temperaturas.

Desvio Padrão/Incerteza	Temperatura		
	25 °C	35 °C	45 °C
200 mg.L <sup>-1</sup>			
DP	4,50	3,56	2,18
u	8,97E <sup>-03</sup>	5,22E <sup>-03</sup>	6,80E <sup>-03</sup>
400 mg.L <sup>-1</sup>			
DP	6,58	9,91	7,14
u	3,90E <sup>-03</sup>	4,40E <sup>-03</sup>	5,47E <sup>-03</sup>
600 mg.L <sup>-1</sup>			
DP	7,59	9,31	7,46
u	3,55E <sup>-03</sup>	3,83E <sup>-03</sup>	4,19E <sup>-03</sup>
800 mg.L <sup>-1</sup>			
DP	11,61	8,27	6,10
u	3,80E <sup>-03</sup>	3,09E <sup>-03</sup>	2,90E <sup>-03</sup>

#### 4.4 Efeito da concentração inicial e da temperatura

Os dados de quantidade adsorvida também foram avaliados frente a influência do efeito da concentração inicial e da temperatura. Na Figura 19 foram plotados a média dos dados experimentais (medidos em triplicata), para as temperaturas de 25, 35 e 45 °C sob variação de concentração entre 200 a 800 mg.L<sup>-1</sup>.

É possível observar que, com o aumento da concentração inicial, houve um aumento na capacidade adsorptiva do material. Essa tendência observada deve-se ao aumento da força propulsora oferecida pelo gradiente de concentração, que favoreceu o processo de adsorção (INBARAJ E SULOCHANA, 2006). Esse mesmo comportamento foi observado por Subbaiah e Kim (2016), na adsorção do alaranjado de metila através de sementes de abóbora.

Outro parâmetro analisado foi a temperatura, já que é um dos fatores mais importantes no processo de adsorção, pois o aumento na temperatura pode resultar em um aumento na taxa

de difusão do adsorbato e uma diminuição na viscosidade da solução, o que pode alterar a capacidade de adsorção (HUANG *et al.*, 2017).

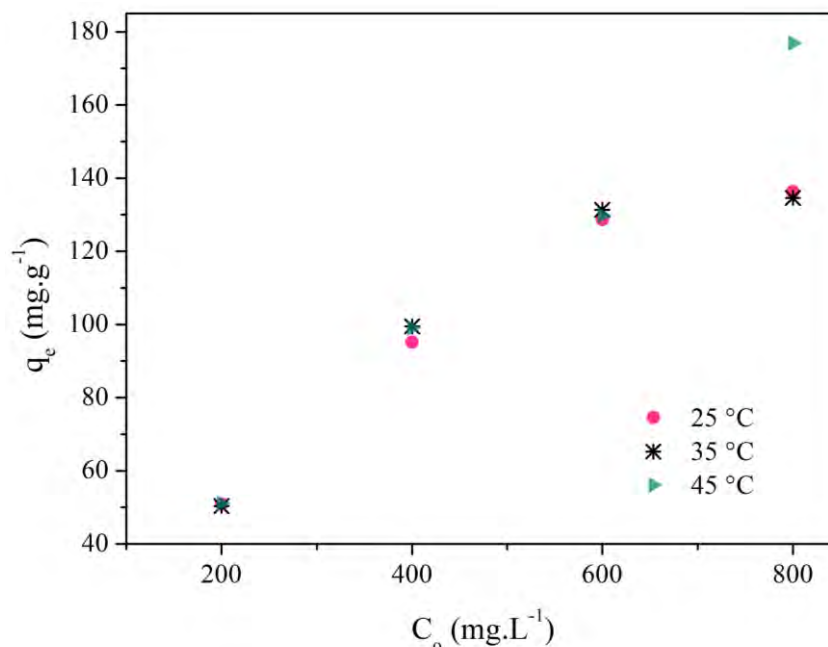


Figura 19. Efeito da concentração inicial e temperatura no processo de adsorção do alaranjado de metila

Na Tabela 2 são apresentados os valores de porcentual de remoção do corante, alaranjado de metila. Pode-se observar que o maior potencial foi atingido na concentração de 200 mg.L<sup>-1</sup>, sendo aproximadamente em torno de 99% para todas as temperaturas. Já o menor potencial de remoção foi atingido na maior concentração, 800 mg.L<sup>-1</sup>, e na menor temperatura, 25 °C, sendo de 68,07%.

Tabela 2. Porcentual de remoção do alaranjado de metila pelo endocarpo do fruto da amendoeira, em diferentes concentrações e temperaturas

Temperatura	Concentração inicial (mg.L <sup>-1</sup> )			
	200	400	600	800
25 °C	99,38	93,05	83,33	68,07
35 °C	98,96	95,77	84,43	64,89
45 °C	99,46	96,87	86,35	85,11

Para as concentrações de 200 e 400 mg.L<sup>-1</sup> pode-se observar que praticamente não houve efeito da temperatura no sistema, isso ocorreu devido ao fato do adsorvente já ter removido praticamente todo o corante, atingindo percentuais de remoção acima de 93%.

A maior influência da temperatura foi observada a 45 °C, na concentração de 800 mg.L<sup>-1</sup>. Já que com o aumento da temperatura houve uma tendência no aumento da remoção do corante, atingindo a maior capacidade adsorptiva 176,90 mg.g<sup>-1</sup>, caracterizando um sistema endotérmico, que será discutido mais à frente no estudo termodinâmico. Esse mesmo comportamento foi observado por Jawad *et al.* (2019) no processo de adsorção do alaranjado de metila e do vermelho reativo 120, através do biofilme do éter quitosano-etileno glicol diglicidílico reticulado (Chi-EGDE) em que o processo se caracterizou por ser endotérmico.

Dessa forma, pode se indicar que o AAT possui um bom potencial de adsorção do corante, sendo agora conveniente analisar se outros parâmetros irão influenciar de forma negativa ou positiva o processo.

#### **4.5 Efeito da influência do pH**

O pH de uma solução aquosa é um dos fatores mais importantes na adsorção de corantes catiônicos e aniônicos, devido ao seu impacto nos sítios de ligação da superfície do adsorvente e no processo de ionização da molécula do corante (DJILANI *et al.*, 2015). O efeito do pH inicial foi investigado para valores na faixa de 1 até 11, sendo todos os outros parâmetros do processo mantidos constantes. Os experimentos foram realizados em triplicata.

Como mostrado na Figura 20, pode-se observar que o meio ácido favoreceu a remoção do corante, sendo a maior quantidade removida em pH 3,0, 197,93 mg.g<sup>-1</sup>, e diminuindo à medida que o meio foi se tornando básico. No entanto, diferentes tendências foram observadas, como uma rápida diminuição da capacidade de adsorção na faixa de pH 3,0 a 4,0 e de 8 a 11. Além disso, foi observado um lento declínio na remoção do corante na faixa de 4,0 a 8 e a menor capacidade de adsorção foi apresentada no pH 11, 83,99 mg.g<sup>-1</sup>.

Na Tabela 3 estão apresentados o desvio relativo dos dados experimentais e percentual de remoção atingido pelo processo no final do tempo de contato pré-definido, podendo ser observado que o percentual de remoção diminui com o aumento do pH.

As capacidades de adsorção mais altas sob valores mais baixos de pH podem ser explicadas pelo estado de protonação do adsorvente (YAO *et al.*, 2011), já que o aumento do valor do pH reduziu o número de sítios com cargas positivas e aumentou o número de sítios

com cargas negativas, criando repulsão eletrostática entre a superfície carregada negativamente do adsorvente e as moléculas aniônicas do alaranjado de metila (JALIL *et al.*, 2010).

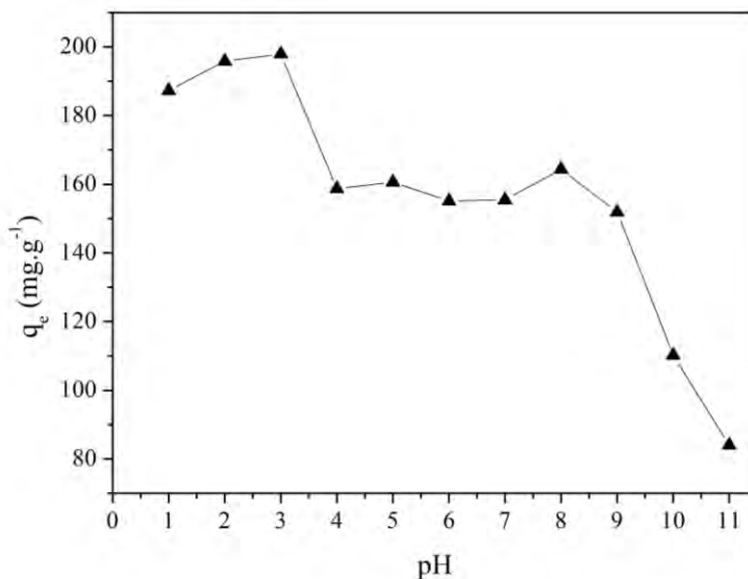


Figura 20. Efeito do pH inicial na capacidade de adsorção de AAT. Condições experimentais: dosagem de adsorvente, 0,1 g; temperatura, 25 °C; concentração inicial de laranja de metila, 800 mg.L<sup>-1</sup>.

Tabela 3. Percentuais de remoção e respectivos desvios padrão obtidos em diferentes pH's do meio

pH	% Remoção	Desvio Padrão
1	94,42	0,020
2	98,14	0,060
3	99,67	0,026
4	78,93	0,047
5	78,17	0,018
6	75,54	0,009
7	77,44	0,006
8	80,46	0,010
9	74,29	0,048
10	53,28	0,037
11	41,78	0,025

$u(C) = 0,0079$



Comportamento semelhante também foi relatado para diversos adsorventes na remoção do alaranjado de metila, como para o carvão ativado produzido de grãos de café (RATTANAPAN, SRIKRAM e KONGSUNE, 2017), também para carvão ativado produzido de cascas de camarão (HE *et al.*, 2020) e de cascas e grãos do damasco (DJILANI *et al.*, 2015). Em todos eles, também foram observadas diferentes tendências na curva de adsorção.

Esse comportamento não foi observado somente para biomassas, mas também para outros adsorventes. Wu *et al.* (2019) estudaram ao produzir microesferas a partir de dissulfeto de molibdênio, que a maior quantidade de remoção do alaranjado de metila foi registrada em pH de 3,0 e também foi observado o comportamento ao longo da curva, apresentando variações do potencial de remoção.

#### **4.6 Efeito da adição de sais ao sistema**

Vários eletrólitos são adicionados no processo de produção da indústria têxtil durante o banho de tingimento, com o objetivo de melhorar a solidez da cor (RIGA *et al.*, 2007). A adição de sais pode contribuir ou prejudicar a capacidade de adsorção dependendo da dimerização dos corantes em solução, sendo as forças intermoleculares para explicar essa agregação, as forças de van der Waals, íon-dipolo e dipolo-dipolo, as quais ocorrem entre as moléculas de corante em solução (VASQUES *et al.*, 2011). Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

Através da Figura 21, é possível observar que a adição de NaCl ao sistema favoreceu o processo de remoção do corante, atingindo a quantidade adsorvida máxima de 181,31 mg.g<sup>-1</sup>, comparado com o sistema sem adição de sal que atingiu quantidade adsorvida de 71,01 mg.g<sup>-1</sup>.

Esse comportamento também foi observado por Magdalena (2010) que estudou a adsorção do corante reativo remazol vermelho RB de solução aquosa usando zeólita de cinzas de carvão, em que o autor observou que a adição de NaCl aumentou a remoção do corante, também levando a uma diminuição do tempo de equilíbrio que passou de 360 min para 120 min. Esse aumento pode ser explicado devido à agregação de moléculas induzidas pela adição de íons, isto é, a força dos íons para agregar as moléculas de corante, aumenta a extensão da adsorção pela superfície do adsorvente, favorecendo o processo de adsorção do AAT (VASQUES *et al.*, 2011).

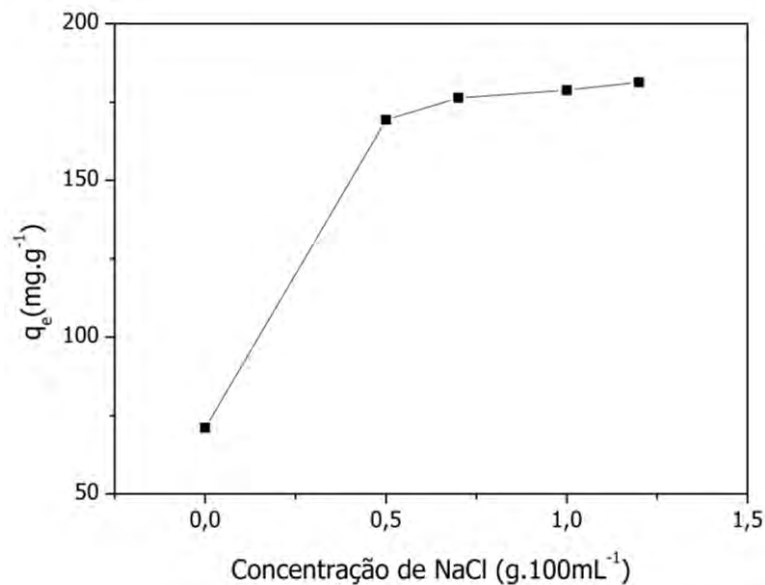


Figura 21. Efeito da adição de cloreto de sódio (NaCl) a 25 °C, na adsorção de solução de alaranjado de metila (1000 mg.L<sup>-1</sup>) com 0,1 g de adsorvente; pH, 5,5; tempo de contato, 180 min e velocidade de agitação de 180 rpm

Na Tabela 4 estão apresentados os dados de desvio padrão e o percentual de remoção atingido pelo processo no final do tempo de contato pré-definido, podendo ser observado que o percentual de remoção aumentou com a adição de sais, praticamente se mantendo constante após a adição de 0,7 g.100mL<sup>-1</sup> de NaCl, indicando que a adição de íons mesmo que em altas concentrações não afeta o processo. Foi calculado o valor de  $p$  para os dados obtidos com adição de sal, obtendo o valor de 0,5 ( $p > 0,05$ , ou seja, probabilidade maior que 5%) indicando que há uma grande probabilidade de que a diferença observada entre os dados obtidos seja ao acaso, então, pode ser considerado que não há diferença significativa. Portanto, mesmo na adição de altas ou baixas concentrações de NaCl é obtida uma percentagem de remoção próximo a 95%.

Tabela 4. Percentual de remoção obtido para a estudo da influência da adição de sais

NaCl (g.100mL <sup>-1</sup> )	% Remoção	Desvio padrão
0	73,18	0,008
0,5	93,38	0,008
0,7	94,90	0,018
1,0	95,51	0,053
1,2	95,55	0,005

$$u(C) = 0,0502$$

#### 4.7 Estudo das isotermas de adsorção

Uma forma de avaliar quantitativamente o processo de adsorção pode ser através de suas isotermas. Os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson foram utilizados para ajustar os dados experimentais de equilíbrio nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C. Na Tabela 5 são apresentados os parâmetros estimados pelos modelos e na Figura 22 são apresentados os ajustes dos modelos.

Tabela 5. Valores dos parâmetros dos modelos de isoterma de adsorção

25 °C					
Langmuir		Freundlich		Redlich-Peterson	
$q_{\text{máx}}$ (g.mg <sup>-1</sup> )	140,845	$K_F$ (mg.g <sup>-1</sup> ). (L.mg <sup>-1</sup> )	49,270	$K_R$ (L.g <sup>-1</sup> )	196,430
$K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	0,126	n	5,160	$A_R$ (g.mg)	3,213
$R^2$	0,998	$R^2$	0,988	$\beta$	0,850
$\chi^2$	2,080	$\chi^2$	0,002	$R^2$	0,991
$\Delta q$ (%)	11,214	$\Delta q$ (%)	1,021	$\chi^2$	0,656
				$\Delta q$ (%)	4,249
35 °C					
Langmuir		Freundlich		Redlich-Peterson	
$q_{\text{máx}}$ (g.mg <sup>-1</sup> )	136,986	$K_F$ (mg.g <sup>-1</sup> ). (L.mg <sup>-1</sup> )	53,335	$K_R$ (L.g <sup>-1</sup> )	112,335
$K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	0,248	n	5,497	$A_R$ (g.mg)	1,322
$R^2$	0,999	$R^2$	0,950	$\beta$	0,914
$\chi^2$	1,279	$\chi^2$	0,009	$R^2$	0,992
$\Delta q$ (%)	8,480	$\Delta q$ (%)	2,438	$\chi^2$	0,572
				$\Delta q$ (%)	3,965
45 °C					
Langmuir		Freundlich		Redlich-Peterson	
$q_{\text{máx}}$ (g.mg <sup>-1</sup> )	172,413	$K_F$ (mg.g <sup>-1</sup> ). (L.mg <sup>-1</sup> )	50,006	$K_R$ (L.g <sup>-1</sup> )	123,643
$K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	18,868	n	4,122	$A_R$ (g.mg)	1,937
$R^2$	0,952	$R^2$	0,969	$\beta$	0,805
$\chi^2$	5,832	$\chi^2$	0,037	$R^2$	0,962
$\Delta q$ (%)	8,189	$\Delta q$ (%)	4,816	$\chi^2$	4,862
				$\Delta q$ (%)	12,379

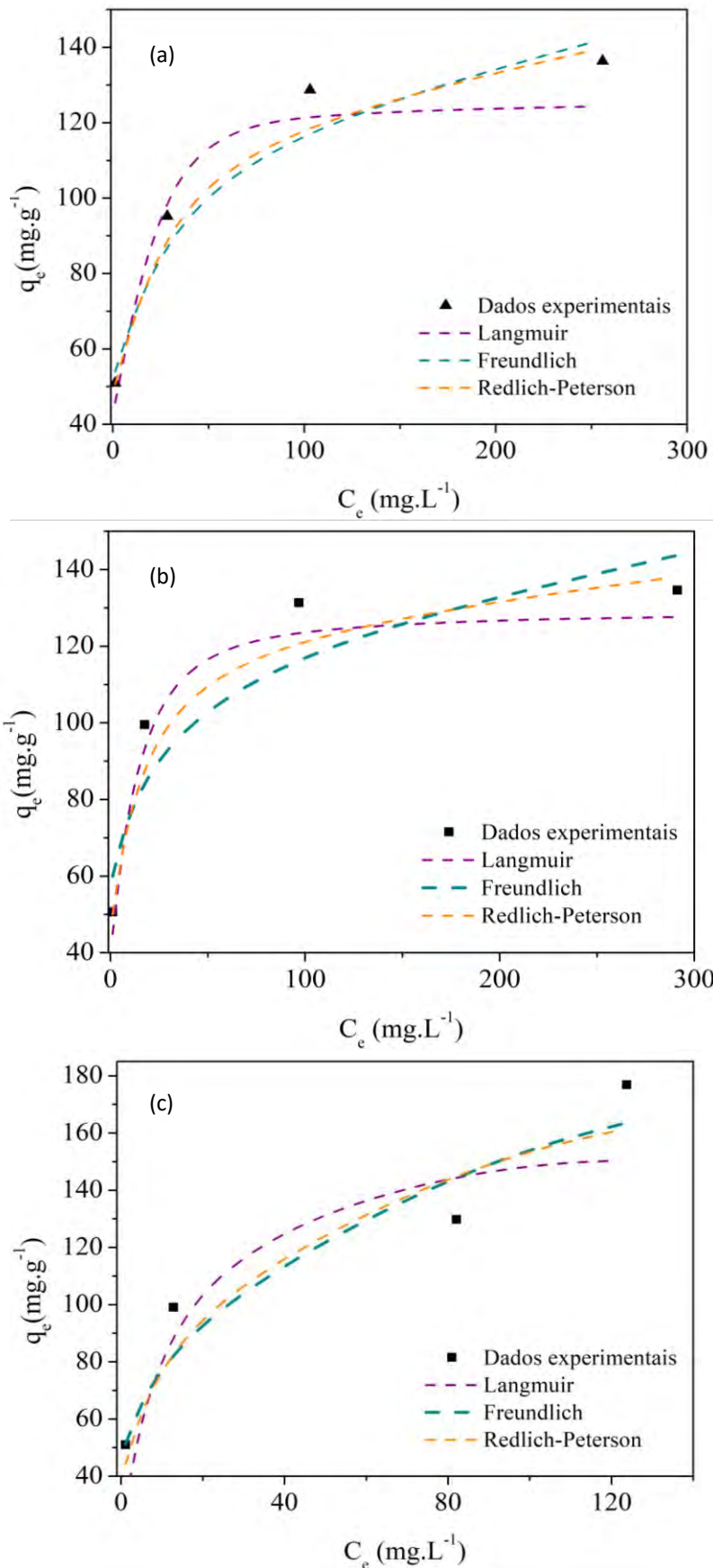


Figura 22. Isotherma de adsorção do alaranjado de metila no adsorvente AAT, para os modelos de Langmuir (a), Freundlich (b) e Redlich-Peterson (c).

Pode-se observar, através dos dados apresentados, que os modelos apresentaram coeficientes de determinação superior a 0,95, indicando um bom ajuste dos dados experimentais pelos modelos. As constantes de Langmuir,  $q_{m\acute{a}x}$ , apresentaram valores positivos, e aumentaram com o incremento da temperatura, indicando que o processo de adsorção é endotérmico, o que já tinha sido indicado pelos dados apresentados na Tabela 2. A constante  $R_L$  apresentada na Tabela 6 para todas as concentrações, obtiveram valor entre 0 e 1, indicando que o processo de adsorção é favorável (KHANDAKER *et al.*, 2017).

Tabela 6. Valores do parâmetro  $R_L$  do modelo de Langmuir para todas as concentrações estudadas na adsorção do alaranjado de metila

Temperatura (°C)	Concentração (mg.L <sup>-1</sup> )			
	200	400	600	800
25	0,0380	0,0197	0,0002	0,0380
35	0,0194	0,0099	0,0001	0,0194
45	0,0130	0,0066	0,0001	0,0130

Para o modelo de Freundlich, o valor da constante  $n$  maior do que 1, indicou que o processo de adsorção foi linear, para todas as temperaturas e concentrações estudadas, indicando que a adsorção é um processo físico favorável. O mesmo comportamento foi observado por Nethaji *et al.* (2010) na adsorção do corante verde malaquita no carvão ativado derivado da biomassa de flores de *Borassus aethiopum*.

A isoterma de Redlich-Peterson, um modelo que considera a adsorção em sólidos heterogêneos, apresentou um bom ajuste para os dados de adsorção do corante, alaranjado de metila, apresentando valores dos parâmetros estatísticos melhores do que Langmuir, o que também foi observado por Silva *et al.* (2019), na adsorção do corante azul de metilo por meio de resíduo de laranja. Os valores obtidos para o parâmetro  $\beta$  tendem a um, indicando a influência da isoterma de Langmuir neste modelo.

Foi avaliada a significância dos parâmetros estimados para os modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson, sendo apresentados na Tabela 7. Os valores obtidos para o p-valor dos parâmetros de Freundlich ficaram abaixo de 0,05, ou seja, probabilidade menor ou igual a 5%, indicando que todos os parâmetros foram significativos, não podendo ser descartados. Já para os modelos de Langmuir e Redlich-Peterson alguns parâmetros apresentaram p-valor acima de 0,5, indicando que não foram significativos estatisticamente,

dessa forma, pode-se inferir o modelo de Freundlich foi o modelo que ajustou os dados experimentais.

Tabela 7. Significância dos parâmetros estimados para as isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson

25 °C					
Langmuir		Freundlich		Redlich-Peterson	
$q_{\text{máx}}$ (g.mg <sup>-1</sup> )	1,87E <sup>-01</sup>	$K_F$ (mg.g <sup>-1</sup> ). (L.mg <sup>-1</sup> )	6,02E <sup>-03</sup>	$K_R$ (L.g <sup>-1</sup> )	0,619
$K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	0,187	n	2,38E <sup>-04</sup>	$A_R$ (g.mg)	0,663
				$\beta$	0,042
35 °C					
Langmuir		Freundlich		Redlich-Peterson	
$q_{\text{máx}}$ (g.mg <sup>-1</sup> )	1,05E <sup>-04</sup>	$K_F$ (mg.g <sup>-1</sup> ). (L.mg <sup>-1</sup> )	2,51E <sup>-02</sup>	$K_R$ (L.g <sup>-1</sup> )	0,320
$K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	1,25E <sup>-01</sup>	n	8,35E <sup>-04</sup>	$A_R$ (g.mg)	0,395
				$\beta$	0,030
45 °C					
Langmuir		Freundlich		Redlich-Peterson	
$q_{\text{máx}}$ (g.mg <sup>-1</sup> )	0,024	$K_F$ (mg.g <sup>-1</sup> ). (L.mg <sup>-1</sup> )	1,57E <sup>-02</sup>	$K_R$ (L.g <sup>-1</sup> )	0,742
$K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	0,520	n	7,54E <sup>-04</sup>	$A_R$ (g.mg)	0,959
				$\beta$	0,916

Devido a isso, pode se sugerir que o processo de adsorção é controlado por múltiplos mecanismos envolvendo a adsorção em multicamadas (QUE *et al.*, 2018). Portanto, os sítios de ligação mais fortes presentes na superfície do adsorvente são os primeiros a serem ocupados e, após um aumento na capacidade de adsorção, o processo de adsorção diminui devido à saturação de sítios ativos do material (LONAPPAN *et al.*, 2018).

Esse mesmo comportamento foi observado por Mamaní *et al.* (2019) na remoção de azul de metileno por adsorventes altamente microporosos oriundos de resíduos de biomassa lignocelulósica, em que os dados experimentais do processo de adsorção foram melhor ajustados pelo modelo de Freundlich, o que também foi observado por Degermenci *et al.* (2019) na adsorção de corantes reativos em resíduos de milho.

Frente aos dados analisados é possível inferir que o modelo que melhor ajustou os dados experimentais foi o de Freundlich. Com isso, pode-se concluir que diversas forças atuam no processo de adsorção do alaranjado de metila em carvão ativado derivado do endocarpo da amendoeira, devido à heterogeneidade da superfície do material adsorvente, que é um produto natural, pertencente a várias árvores da mesma espécie.

#### **4.8 Estudo cinético do processo de adsorção**

Com o intuito de compreender melhor como aconteceu a interação adsorvente/corante, foi então analisada a cinética do processo. Para este estudo, foram utilizados os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de difusão intrapartícula para ajustar os dados experimentais obtidos através da variação da concentração de corante, 200 a 800 mg.L<sup>-1</sup>, em temperatura variando de 25 a 45 °C. A modelagem dos dados foi realizada para cada concentração e temperatura estudada. Na Figura 23 estão apresentados os modelos gerados para todas as concentrações a 25 °C e na Tabela 8 são apresentados os parâmetros para a concentração inicial de 200 mg.g<sup>-1</sup>. Os gráficos para as temperaturas de 35 e 45 °C, na faixa de concentração estudada estão apresentados no Anexo II e os parâmetros estimados para todas as concentrações estão apresentados no Anexo III.

Foi avaliada a significância dos parâmetros estimados para os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, para as concentrações de 200, 400, 600 e 800 mg.g<sup>-1</sup> nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C, sendo apresentados no Anexo IV. Os valores obtidos para o p-valor de todos os parâmetros ficou abaixo de 0,05, ou seja, probabilidade menor ou igual a 5%, indicando que todos os parâmetros foram significativos, não podendo ser descartados.

Os coeficientes de determinação dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram da ordem 0,99, mostrando uma boa correlação dos dados experimentais, com exceção do modelo de difusão intrapartícula, que apresentou o menor valor de coeficiente de determinação, variando entre 0,670 e 0,797, indicando um baixo ajuste aos dados experimentais. O melhor ajuste ao mecanismo tanto de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foi também confirmado pela proximidade obtida entre os valores de  $q_e$  determinados experimentalmente, com os valores de  $q_e$  calculados pelos modelos, apresentados na Tabela 8.

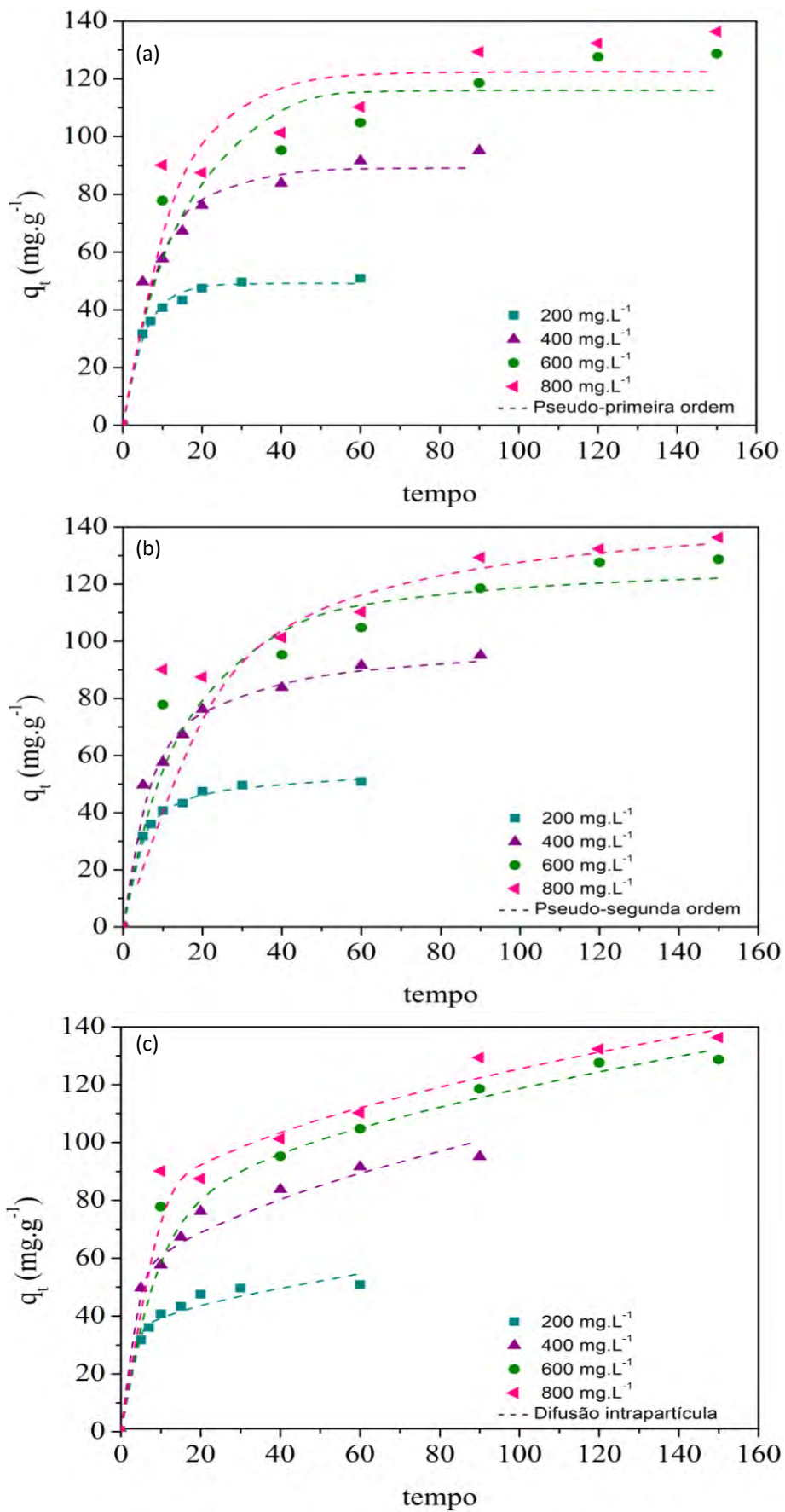


Figura 23. Dados de cinética para o AAT com o ajuste dos modelos de pseudo-primeira ordem (a), pseudo-segunda ordem (b) e difusão intrapartícula (c).



Tabela 8. Parâmetros estimados com os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, para a concentração de 200 mg.g<sup>-1</sup> nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C

Parâmetro	Temperatura		
	25 °C	35 °C	45 °C
$q_e, \text{ exp (mg.g}^{-1}\text{)}$	50,923	50,384	50,992
Pseudo-primeira ordem			
$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,247	0,247	0,305
$q_e, \text{ cal (mg.g}^{-1}\text{)}$	49,162	49,162	50,057
$R^2$	0,997	0,998	0,999
$\chi^2$	1,718	0,244	0,095
$\Delta q \text{ (\%)}$	8,387	2,913	1,711
Pseudo-segunda ordem			
$k_2 \text{ (g.mg}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$	5,00E <sup>-03</sup>	8,30E <sup>-03</sup>	1,22E <sup>-02</sup>
$q_e, \text{ cal (mg.g}^{-1}\text{)}$	54,860	53,311	53,219
$R^2$	0,999	0,999	0,999
$\chi^2$	0,070	0,109	0,052
$\Delta q \text{ (\%)}$	1,469	1,932	1,263
Difusão intrapartícula			
$k_{di} \text{ (g.mg}^{-1}\text{.min}^{-1/2}\text{)}$	3,360	2,391	1,757
C	28,641	34,977	39,805
$R^2$	0,797	0,723	0,670
$\chi^2$	1,468	1,077	0,710
$\Delta q \text{ (\%)}$	8,037	6,557	5,235

Além disso, o modelo de difusão intrapartícula foi utilizado para analisar se a constante C (taxa de difusão intrapartícula) é uma variável limitante. No entanto, o valor de C encontrado foi diferente de zero para todas as concentrações, indicando que a reta do gráfico  $q_t$  em função de  $t^{0,5}$  não passou pela origem. Isso indicou que o mecanismo de difusão intrapartícula não foi a etapa determinante da velocidade e no processo de transferência de massa, devendo atuar outros mecanismos de forma simultânea no controle do processo de adsorção.

O mesmo comportamento apresentado pelo coeficiente de correlação também foi observado quando analisados os parâmetros estatísticos de validação dos modelos,  $\chi^2$  e  $\Delta q$  (%). Pode-se observar que eles apresentaram o menor valor para o modelo de pseudo-segunda ordem, seguido do modelo de pseudo-primeira ordem e por último, obtendo os maiores valores, o modelo de difusão intrapartícula.

Quanto menor o valor dos parâmetros estatísticos apresentados, melhor é o ajuste dos modelos aos dados experimentais, inferindo que o modelo que melhor ajustou os dados foi o modelo de pseudo-segunda ordem. Essa mesma avaliação dos parâmetros estatísticos é apresentada nas concentrações de 400, 600 e 800 mg.g<sup>-1</sup> nas temperaturas de 35 e 45 °C. Esses resultados encontram-se no Anexo III, em que pode ser observado que o modelo de pseudo-

segunda ordem apresentou os menores valores dos parâmetros estatísticos, quando comparado com os outros modelos.

Sendo o melhor ajuste o do modelo de pseudo-segunda ordem, a etapa limitante no processo de adsorção foi causada por uma interação química, envolvendo mudança das forças de valência pela troca ou compartilhamentos de elétrons entre adsorbato e adsorvente (MARTINI *et al.*, 2018), além de apresentar a característica de que o adsorbato ocupa um único sítio ativo do adsorvente (YENNER *et al.*, 2006).

Resultados semelhantes foram observados por Magnano *et al.* (2018) na adsorção de cromo hexavalente utilizando um *biochar* obtido do mesocarpo e endocarpo do fruto da amendoieira, e por Gonçalves *et al.* (2018) na adsorção de metais pesados usando endocarpo de açaí. Potenciano *et al.* (2017) relataram o mesmo comportamento na adsorção de quinolina em carvão ativado de casca de dendê e por Wu *et al.* (2019) quando estudaram a adsorção de alaranja de metila em microesferas, e Hasan *et al.* (2019) quando avaliaram o processo de adsorção do alaranjado de metila em compósito de polianilina/carvão ativado.

#### 4.9 Estudo termodinâmico do processo de adsorção

Para avaliação dos parâmetros termodinâmicos do processo, foi necessário o ajuste linear de  $1/T$  versus o coeficiente de distribuição ( $K_e$ ), com a finalidade de obter os coeficientes angulares e lineares da reta visando o cálculo das grandezas termodinâmicas ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$  e  $\Delta S$ ). Na Tabela 9 encontram-se os parâmetros calculados e na Figura 24 são apresentados os ajustes lineares.

Tabela 9. Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção do AAT para o alaranjado de metila

Concentração inicial (mg.L <sup>-1</sup> )	Parâmetros termodinâmicos				
	$\Delta H$ (J.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (J.mol <sup>-1</sup> )		
			Temperatura (K)		
			298,150	308,15	318,15
200	5568,55	49,58	-9136,12	-9870,93	-10117,07
400	33073,09	121,23	-2993,20	-4443,52	-5407,46
600	9246,83	32,76	-552,07	-780,05	-1211,65
800	38365,78	121,70	1560,28	1978,22	-945,93

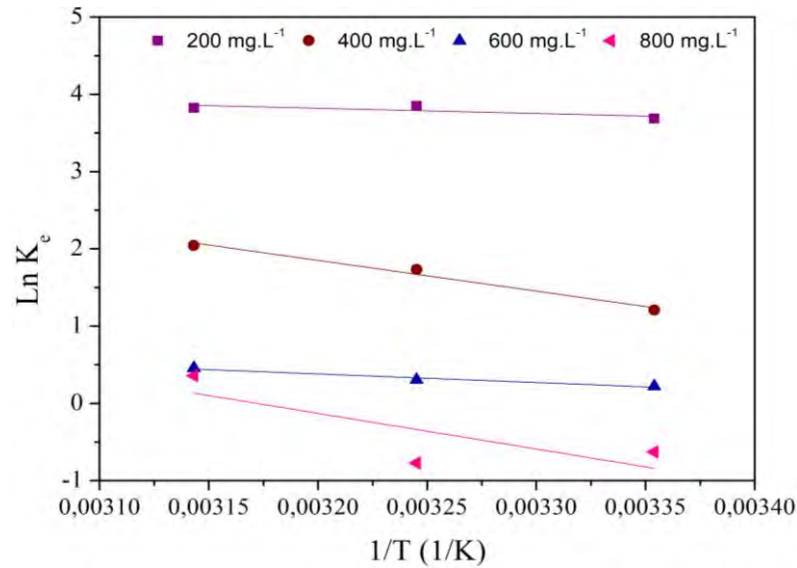


Figura 24. Gráfico semilogarítmico do coeficiente de distribuição ( $K_e$ ) versus ( $1/T$ ) da adsorção do AAT em alaranjado de metila

Pode-se observar que os valores positivos calculados para  $\Delta H$ , indicam um processo endotérmico, ou seja, a adsorção é favorecida com o aumento da temperatura, o que já tinha sido observado através dos dados experimentais apresentados na Tabela 12. Deve-se ressaltar que, quando a entalpia é inferior a  $40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , indica-se a ocorrência da adsorção física no processo (DOS SANTOS *et al.*, 2010). Esse mesmo comportamento foi observado por Martini *et al.* (2018) na adsorção do alaranjado de metila por carvão ativado preparado a partir de resíduo de caldeira e por Gonçalves-Junior *et al.* (2016) na adsorção de Cu (II) e Zn (II) com o endocarpo do açai (*Euterpe oleracea M.*).

A variação do  $\Delta S$  está relacionada a variações de ordem e desordem de um sistema, quanto mais randômico for o sistema, maior a sua entropia. Além disso, valores positivos de  $\Delta S$  indicam que existe afinidade entre o adsorbato e o adsorvente. Resultados similares foram observados por Shakoor e Nasar (2018) na adsorção do corante violeta cristal usando resíduos de serragem da *Terminalia arjuna*, e por Martini *et al.* (2018), na adsorção do alaranjado de metila por carvão ativado preparado a partir de resíduo de caldeira.

Para o  $\Delta G$  foi observado um incremento do seu valor com o aumento da concentração, encontrado valores superiores para a concentração de  $800 \text{ mg.L}^{-1}$ , quando comparados com as outras concentrações, indicando que quanto maior a concentração inicial menos favorável se torna o processo de adsorção, o que corrobora com os maiores percentuais de remoção apresentados na concentração de  $200 \text{ mg.L}^{-1}$ , 99%. O valor negativo apresentado nas concentrações de 200, 400 e  $600 \text{ mg.L}^{-1}$ , indicam que o processo é espontâneo, já para a

concentração de 800 mg.L<sup>-1</sup>, na temperatura de 25 e 35 °C, o valor positivo indica que o processo não é espontâneo. Esse valor foi corroborado quando calculado o valor de  $\Delta G$  para a concentração de 1000 mg.L<sup>-1</sup> a 25 °C e pH 5, dado obtido para o estudo do efeito da influência do pH. O valor encontrado foi 273,63 J.mol<sup>-1</sup>, indicando que o processo não é espontâneo a altas concentrações e na temperatura de 25°C.

Já em relação a temperatura, pode-se observar que o valor de  $\Delta G$  diminui com o aumento da temperatura, indicando que o processo é mais favorável a altas temperaturas, o que aconteceu na concentração de 800 mg.L<sup>-1</sup> a 45 °C, indicando que o processo é espontâneo.

Esse mesmo comportamento foi observado por Subbaiah e Kim (2018) na adsorção de alaranjado de metila por sementes de abóbora, também por He *et al.* (2020) na adsorção do alaranjado de metila com carvão ativado produzido de cascas de camarão e por Ramekul *et al.* (2012) na remoção de metais pesados através da folha da amendoeira. Todos os autores observaram que houve uma diminuição do valor de  $\Delta G$ , indicando que o processo de adsorção é favorecido a altas temperaturas.

#### **4.10 Caracterização do adsorvente**

Uma das etapas primordiais para compreender o mecanismo de adsorção do endocarpo do fruto da amendoeira é através das caracterizações do material. Por isso, os materiais foram caracterizados antes e após o processo de adsorção.

##### **4.10.1 Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

As análises de MEV foram realizadas para o adsorvente *in natura*, com tratamento térmico e com tratamento ácido (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), antes do processo de adsorção e após o processo de adsorção, unicamente para o adsorvente ativado com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

A Figura 25 apresenta a morfologia do adsorvente *in natura*, com ampliação de 300 e 4000 vezes, sendo possível observar uma superfície irregular, heterogênea, apresentando baixa porosidade e presença de rachaduras na superfície. Junior *et al.* (2014) observaram estruturas semelhantes na morfologia do endocarpo do macadâmia, e Gonçalves *et al.* (2018) na morfologia do endocarpo de açaí, que apresentou estruturas fibrosas com presença de rachaduras ao longo da superfície, o que indicou que o material possuía morfologia bastante favorável para a adsorção de contaminantes.

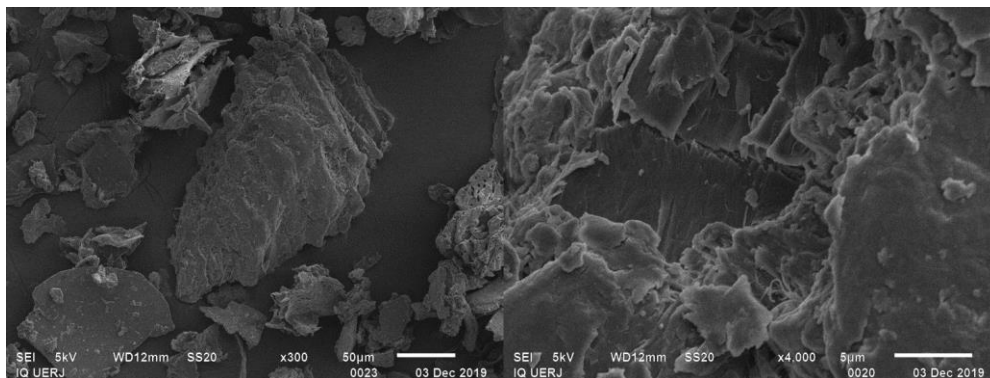


Figura 25. MEV do adsorvente *in natura*

Já na Figura 26 é possível observar a estrutura morfológica do adsorvente após a ativação térmica, com ampliação de 300 a 5000 vezes, sendo observado o surgimento de poros na forma de pequenas cavidades devido à evaporação de componentes voláteis que ocupavam as fissuras celulósicas do adsorvente *in natura*. Esse mesmo comportamento foi apresentado para materiais celulósicos como no carvão ativado produzido de casca de nozes, sintetizado por de Costa, Furmanski e Dominguni (2015).

Também é possível observar partículas de cristal na superfície do carvão podendo ser cinzas condensadas com baixo ponto de fusão liberadas durante a queima, o que foi observado por Lin *et al.* (2019) na produção de carvão ativado a partir de talos de milho e por Guo *et al.* (2017) em que nas superfícies dos carvões produzidos através da serragem de linhito e pinheiros mostraram partículas de cristais após o processo de pirólise. Isso foi explicado devido à liberação de metal das cinzas, já que o sal metálico nas cinzas do carvão se volatilizou sob alta temperatura, e alguns deles se condensaram na superfície dos carvões.

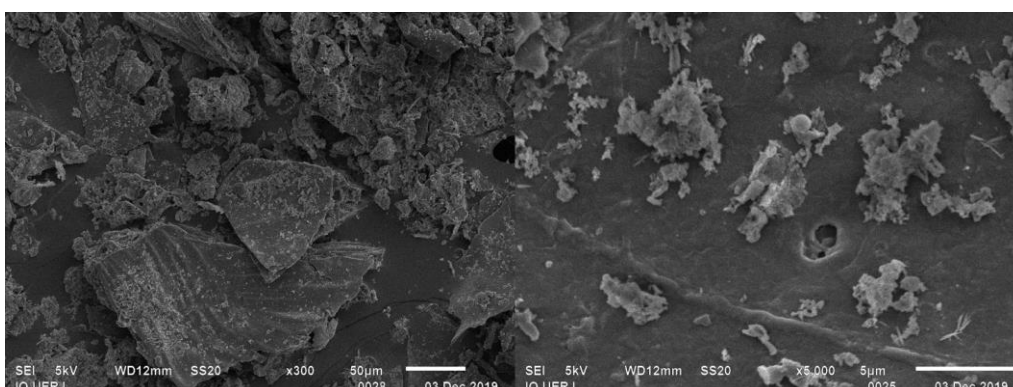


Figura 26. MEV do adsorvente após tratamento térmico

Na Figura 27 é apresentada a morfologia do adsorvente após a ativação química com  $H_3PO_4$ , com ampliação de 700 a 3000 vezes, sendo observado o surgimento de um maior

volume de poros quando comparado com o adsorvente ativado termicamente. Isso se deve ao fato de que o tratamento ácido favoreceu ainda mais a liberação dos poros. Esse mesmo comportamento foi observado por Guediri *et al.* (2019), quando produziram um carvão ativo com casca de laranja sintetizado com  $H_3PO_4$  e por Zhou *et al.* (2017), que analisaram a influência da impregnação de  $H_3PO_4$  em casca de banana para produção de carvão ativado, comprovando a formação de poros após a impregnação.

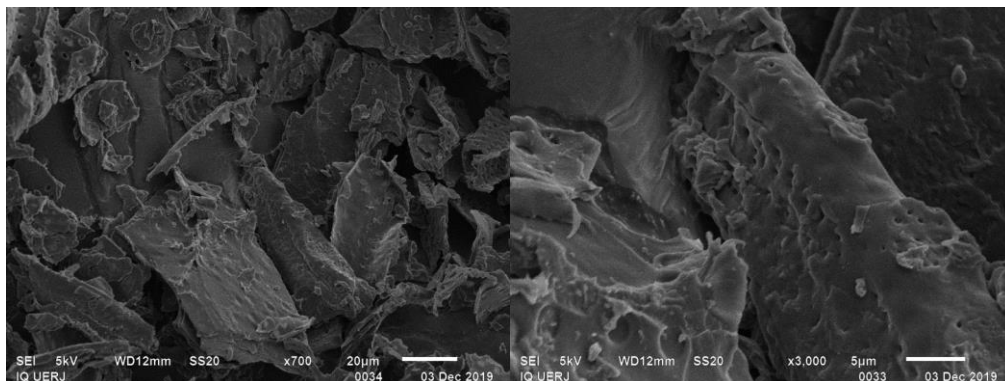


Figura 27. MEV do adsorvente após tratamento ácido e térmico

Por último, foi investigada a superfície do adsorvente após o processo de adsorção, apresentada na Figura 28, com ampliação de 1300 a 3300 vezes. A amostra escolhida para análise esteve em contato com a solução de corante de 800  $mg.L^{-1}$ , com o intuito de analisar o adsorvente em contato com um efluente de elevada carga concentração de corante. Pode-se observar que não houve alteração no formato da partícula.

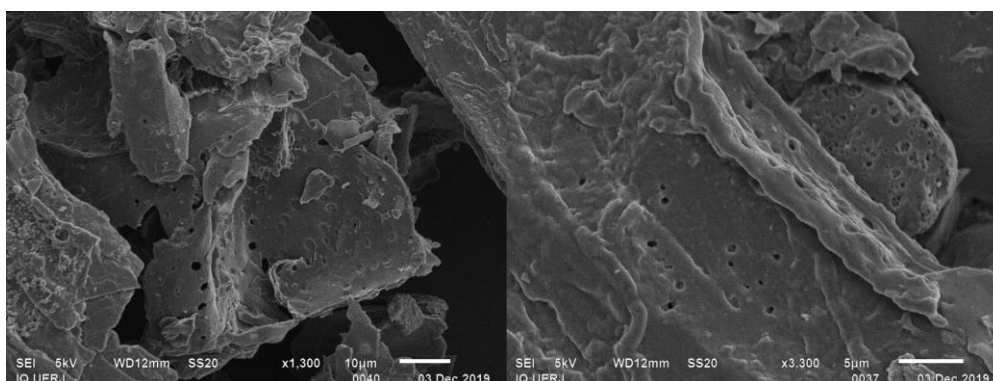


Figura 28. MEV do adsorvente com tratamento ácido e térmico, após adsorção de uma solução com corante alaranjado de metila. Condições experimentais: dosagem de adsorvente, 0,1 g; temperatura, 45 °C; concentração inicial de laranja de metila, 800  $mg.L^{-1}$ , pH 5,5.

#### 4.10.2 Análise de TGA/DTG

A análise termogravimétrica foi feita para monitorar a estabilidade térmica (degradação) do endocarpo do fruto da amendoeira *in natura*, ativado quimicamente e após o processo de adsorção. Na Figura 29 observam-se as curvas termogravimétricas TGA e DTA.

Pode-se observar que as curvas TGA da biomassa *in natura* e do carvão foram divididas em diferentes estágios de decomposição com comportamentos térmicos distintos. O comportamento da degradação de três componentes principais correspondentes à biomassa lignocelulósica possuem três faixas características, sendo de 200–320 °C para hemicelulose, 280–400 °C para celulose e 140–900 °C para lignina (STEFANIDIS *et al.*, 2014; YANG *et al.*, 2007). Para os três materiais tem-se a primeira etapa de degradação que varia em torno de 25 a 100 °C correspondente à perda de água (desidratação) presente nas amostras.

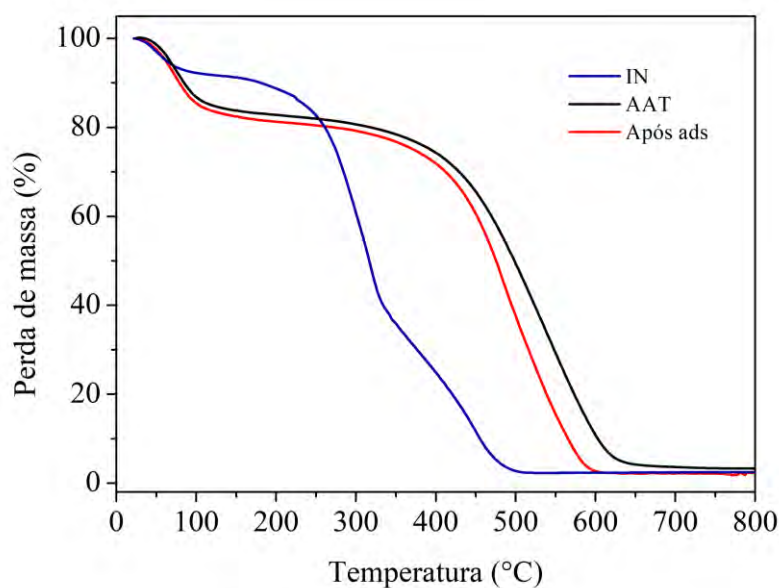


Figura 29. Análise termogravimétrica das amostras do endocarpo da amendoeira *in natura* (IN), ativada com  $H_3PO_4$  (AAT) e após o processo de adsorção (Após ads - dosagem de adsorvente, 0,1 g; temperatura, 45 °C; concentração inicial de laranja de metila, 800 mg.L<sup>-1</sup>, pH 5,5)

Para o material *in natura* tem-se uma diminuição drástica entre 200 e 332 °C, sendo característico dos voláteis primários que são formados a partir da despolimerização e decomposição da hemicelulose com as partes instáveis da celulose e da lignina (DI NOLA, DE JONG e SPLIETHOFF, 2010). Posteriormente, ocorreu acentuada perda de massa na temperatura de 340 °C, causado principalmente pela pirólise da celulose e, à medida que a

temperatura aumentou, as reações de pirólise da celulose chegaram ao fim, juntamente com a decomposição adicional de lignina e as reações de policondensação e agregação do carvão recém-formado (STEFANIDIS *et al.*, 2014).

Já para o carvão ativado antes do processo de adsorção e após o processo de adsorção, são observadas curvas similares. Após a etapa de perda de água, o gás adsorvido nos poros começou a liberar-se juntamente com a quebra de grupos funcionais instáveis, ambos possuem faixa de temperatura muito maior do estágio principal de pirólise sobre o material *in natura*, indicando que esse estágio dura mais tempo com menor taxa de perda de massa (COSTA-JUNIOR, 2014). O craqueamento térmico do carvão entre 400 - 600 °C foi causado principalmente por reações de despolimerização e pela quebra de grupos funcionais, como cadeias laterais alquil aromáticas, cadeias alifáticas, grupos metoxila e grupos carboxila. Posteriormente, no estágio final de policondensação, ocorreu o craqueamento secundário do alcatrão gerado no processo de pirólise, seguido de contínua decomposição e retração do carvão vegetal até a temperatura final (SONG *et al.*, 2017).

De acordo com Riege *et al.* (2008), entre 200 – 400 °C ocorre uma intensa cisão das cadeias poliméricas (despolimerização) da celulose, acompanhada da decomposição da lignina, sendo dominante nessa etapa a decomposição da celulose. Devido à temperatura de calcinação do carvão ativado sintetizado neste trabalho ser de 400 °C, pode não ter sido suficiente para degradar todos os componentes lignocelulósicos presentes na matriz do material, e ser observada a grande degradação do carvão vegetal.

Esse mesmo comportamento para a biomassa *in natura* e para o carvão ativado, foi observado por Lin *et al.* (2019) na caracterização de caule de milho e para dois tipos de carvões ativados (linhito e carvão betuminoso), devidos às características de evolução de gases durante a co-pirólise da biomassa lignocelulósica e do carvão. Outros autores também observaram o mesmo comportamento térmico do material lignocelulósico como de Aguiar, Marcílio e Melo (2016) na caracterização de resíduo de casca da acácia negra, e por Guo *et al.* (2017) com serragem de pinho.

#### **4.10.3 Análise de BET**

As propriedades texturais dos adsorventes foram determinadas a partir da técnica de adsorção física de nitrogênio, para a determinação de área, diâmetro e volume de poros. A partir de isotermas de adsorção física de nitrogênio determinou-se a área específica pelo método BET,



enquanto o volume e a distribuição de tamanho de poros foram determinados pelos métodos t-plot e BJH. Os resultados são apresentados na Tabela 10.

O diâmetro médio dos poros, para os três adsorventes, foi de 2,085, 12,502 e 2,168 nm, o que classifica o adsorvente, segundo a IUPAC, como um material mesoporoso, por apresentar poros em sua superfície com diâmetro médio entre 2 e 50 nm.

O material que apresentou menor valor de área superficial foi o adsorvente *in natura*, 0,022 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, seguido do material calcinado, 13,179 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e por último, o material ativado com ácido, apresentando a maior área superficial, 698,74 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Observa-se que as ativações do material levaram a um aumento da área superficial; visto que houve uma liberação dos poros presentes no material, devido à perda de material orgânico, levando ao consequente aumento na área superficial.

Tabela 10. Propriedades texturais dos adsorventes sintetizados

Amostra	Área (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )		Diâmetro do poro (nm)	Volume (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )		
	BET	Externa (t-plot)		Mesoporos (BJH)	Microporos (t-plot)	Total
<i>In natura</i>	0,022	0,00	2,085	0,001	0,0006	0,0001
Calcinado	13,179	7,933	12,502	0,017	0,002	0,030
Carvão ativado com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	698,746	248,351	2,168	0,111	0,204	0,3456

A maior área superficial de BET foi obtida para o carvão ativado com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, de 698,74 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> sendo satisfatório, se comparado com outros carvões ativados produzidos a partir de endocarpo, como o do coco sendo sintetizado por Lucena (2018), que obteve área superficial de 658,89 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Colpani (2012) sintetizou carvão ativado a partir de resíduo da avicultura realizando a síntese através da ativação química com razão de impregnação de 1:1 com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, obtendo uma área superficial similar a encontrada neste trabalho, 664 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Esse valor de área de superfície também foi comparado com o valor obtido por carvões ativados industriais, como o utilizado por Alves (2017), que foi adquirido pela empresa VETEC QUÍMICA FINA Ltda., encontrando o valor de área superficial de 648,43 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

Na Figura 30 é apresentada a curva de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> para o endocarpo do fruto da amendoeira ativado com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Pode-se observar a presença de isotermas do tipo I, sendo característica de adsorventes com microporos (0,8 nm a 1,8 nm) (RUTHVEN, 1984). Também é observada a isoterma do tipo IV que reflete o fenômeno da condensação capilar,

característicos de materiais mesoporosos ( $2 < \text{diâmetro} < 50 \text{ nm}$ ) (DONOHUE e ARANOVICH, 1998), o que corrobora o diâmetro de poros encontrados na análise, sendo de 2,168 nm. Pode-se concluir que o material analisado apresentou uma combinação de estruturas microporosas e mesoporosas, ao comparar os dados de diâmetros e volumes.

Ao analisar os dados obtidos, pode-se confirmar os resultados encontrados nos experimentos realizados para comparação da eficiência dos adsorventes, apontando o AAT como o adsorvente mais eficiente, já que apresentou uma maior área superficial quando comparado com outros adsorventes, ou seja, sua maior porosidade acabou influenciando numa melhor eficiência no processo de remoção do alaranjado de metila.

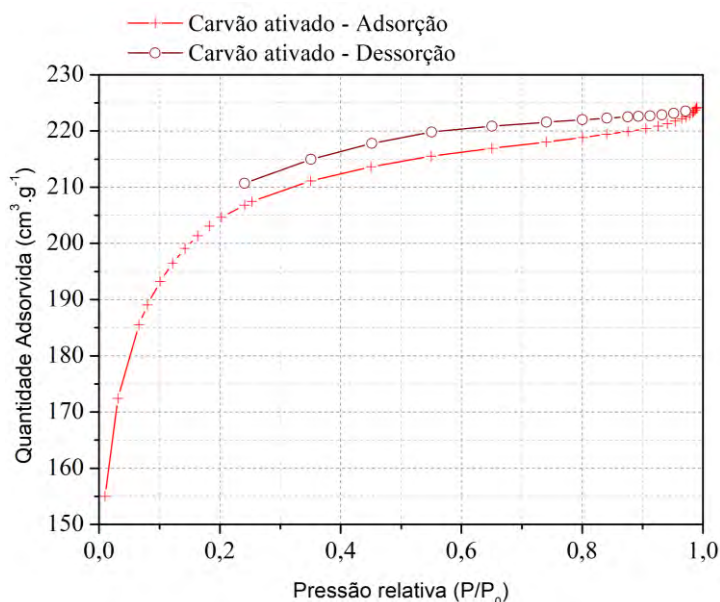


Figura 30. Isotherma de adsorção/dessorção de  $N_2$  à 77 K obtida para o carvão ativado, após o tratamento com ácido

#### 4.10.4 Análise de Difração de raios X (DRX)

Outra maneira de caracterizar esse material é analisar a cristalinidade, através da difratometria de raios X. Esses difratogramas são gerados pelo cruzamento de dados de intensidade e ângulo de fase, em que se pode determinar se o material em estudo apresenta estrutura cristalina ou amorfa. Segundo Jabit (2007), carvões ativados são sólidos predominantemente amorfos, com elevadas áreas superficiais. Na Figura 31 são apresentados os DRX referentes aos adsorventes *in natura* (a), ativado termicamente (b) e ativado com  $H_3PO_4$  (c), respectivamente.

Analisando as três imagens é possível observar que, tanto o endocarpo *in natura* quanto os carvões ativados, não apresentam linha de base horizontal. Segundo Bouchelta *et al.* (2008), isso indica que os adsorventes apresentaram estrutura predominantemente amorfa, com uma formação de pico próximo de  $21^\circ$  com pequenas interferências de fases inorgânicas, praticamente imperceptíveis, o que é consistente para amostras de carvão ativado. Esse mesmo resultado foi obtido por Moraes (2014), na caracterização do mesocarpo do coco-da-baía *in natura*, ativado termicamente e ativado com  $H_3PO_4$ . Também é possível observar um pico bem característico no difratograma do carvão ativado com  $H_3PO_4$ , em  $2\theta$  igual a  $21^\circ$ , podendo indicar resquício de ativante que não desobstruiu uma pequena parte do poro após a lavagem. Por outro lado, o difratograma apresentado pelo carvão ativado termicamente é o que apresenta menores variações de alguns picos, que podem ser características dos pequenos cristais presentes na sua superfície, que foi evidenciado também através do MEV do material.

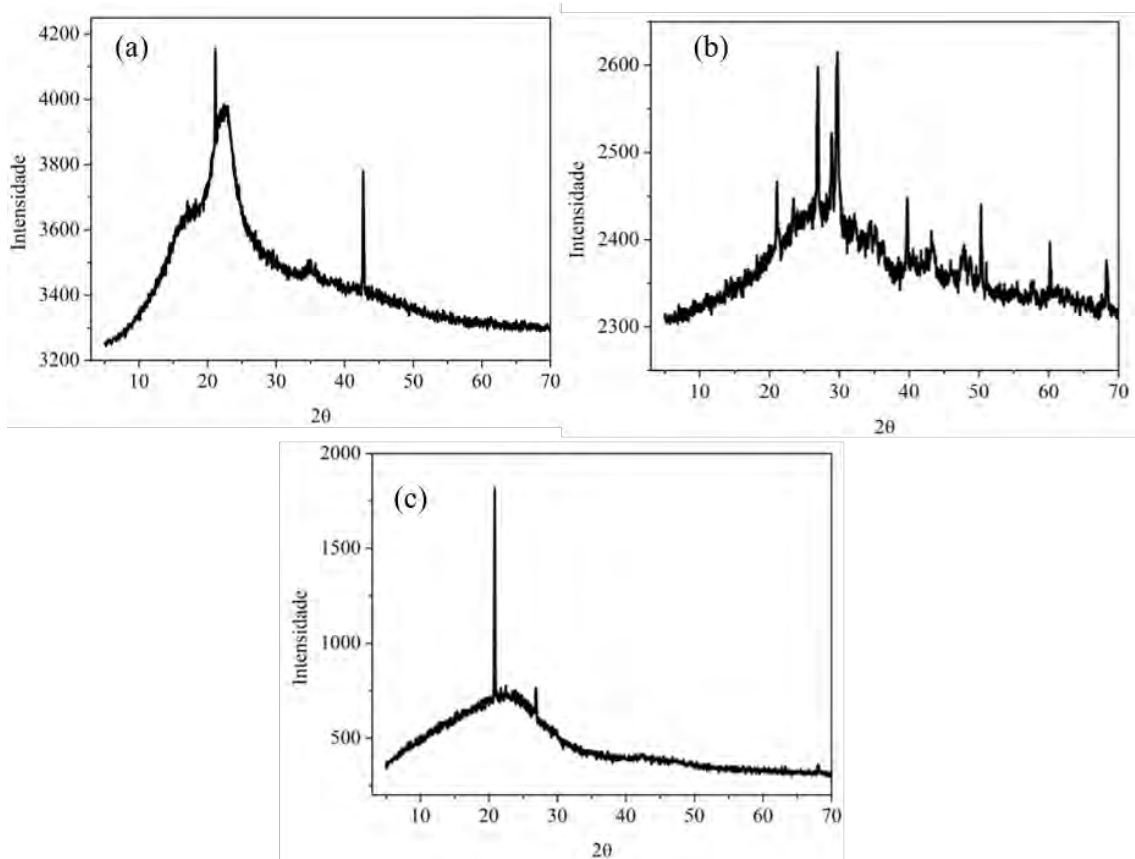


Figura 31. Difratograma dos adsorventes, *in natura* (a), ativado termicamente (b) e ativado química e termicamente

#### 4.10.5 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Para investigar a presença dos grupos funcionais no adsorvente responsáveis pela interação com as moléculas do alaranjado de metila em solução, assim como para elucidar o mecanismo de interação entre adsorvente/corante foi empregada a técnica de FTIR. Os espectros característicos do adsorvente *in natura*, com tratamento térmico, antes do processo de adsorção, e o adsorvente ativado com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> antes e após o processo de adsorção, estão apresentados na Figura 32.

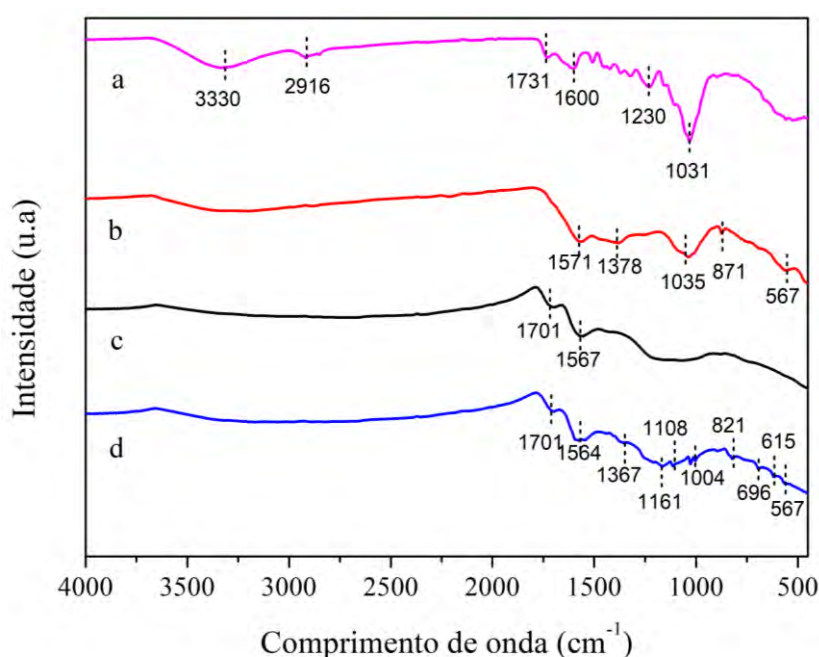


Figura 32. Espectro FTIR dos adsorventes *in natura* (a), ativado termicamente (b), ativação ácida e térmica (c) e após o processo de adsorção (d - dosagem de adsorvente, 0,1 g; temperatura, 45 °C; concentração inicial de laranja de metila, 800 mg.L<sup>-1</sup>, pH 5,5).

Inicialmente no adsorvente *in natura*, observa-se a banda característica 3330 cm<sup>-1</sup> que está associada à vibração de estiramento de O-H do grupo hidroxila presente na lignina, celulose e hemicelulose; já a banda 2916 cm<sup>-1</sup> corresponde ao alongamento simétrico e assimétrico de C-H de grupos metoxilo presentes na celulose, hemicelulose e lignina e, em geral, são ácidos alifáticos. Essas mesmas bandas foram observadas em biomassas como a casca de banana, pepino e batata (STAVRINO, AGGELOPOULOS e TSAKIROGLOU, 2018), palha de trigo (HAN *et al.*, 2010), casca de laranja (CHEN, CHEN e LV, 2011) e na casca de pinhão e casca de noz-pecã (VAGHETTI, 2009). Também foi observada a banda ao redor de 1700 cm<sup>-1</sup> que é atribuída à ligação C=O do ácido carboxílico, normalmente encontrada em materiais fibrosos

contendo pectina. Também foi observada no endocarpo do coco (LUIS-ZARATE *et al.*, 2018), no caqui (LI *et al.*, 2018) e em sementes de abobora (SUBBAIAH e KIM, 2016). A banda  $1600\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao alongamento das ligações de C=C presentes em anéis de benzeno (JAWAD *et al.*, 2019) e as bandas  $1230$  e  $1031\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas à presença de ácidos alifáticos e ao estiramento das ligações C=C-OH e C-O-C, presentes em ésteres e éteres, respectivamente, também observadas em biomassas, como no caqui (LI *et al.*, 2018).

Nos outros dois adsorventes pode-se observar que as bandas características da presença de celulose, hemicelulose e lignina não estão mais presentes. Isso se deve à degradação do material pelos processos de ativação. Pode-se observar que, para ambos, houve o surgimento da banda  $1571\text{-}1567\text{ cm}^{-1}$ ; essas bandas são atribuídas ao estiramento da ligação C=C, constituinte das moléculas de benzenos aromáticos ou anéis de lignina, típicas de material carbonáceo. Isso também foi retratado em adsorventes produzidos a partir do bagaço de cana de açúcar, sabugo de milho e torta de óleo de pinhão manso (GARG *et al.*, 2008). No adsorvente ativado termicamente são observadas a banda  $1378\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à vibração de flexão de C-H (CHEN *et al.*, 2011) e as bandas  $871$  e  $567\text{ cm}^{-1}$ , que podem ser atribuídas a modos de flexão de compostos aromáticos (GARG *et al.*, 2008).

Para o adsorvente ativado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  foram observadas só duas bandas características: uma delas já foi explicada, e a outra é a banda  $1701\text{ cm}^{-1}$  que sugere a presença de vibrações de C=C esticadas, decorrentes de grupos como lactona, quinona e ácidos carboxílicos. Inbaraj e Sulochana (2006) quando sintetizaram um adsorvente a partir da casca do fruto da amendoeira, também relataram a presença dessa banda.

Por último, encontra-se o espectro correspondente após o processo de adsorção. Foram encontradas bandas presentes em  $1367\text{ cm}^{-1}$ , podendo ser atribuída ao alongamento simétrico de  $\text{-COO}^-$  da pectina (CHEN, CHEN e LV, 2011) e  $1160\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas às vibrações de alongamento do grupo C-O (SUBBAIAH e KIM, 2016). Além disso, houve o surgimento de novos picos em  $1004$ ,  $821$ ,  $696$ ,  $615$  e  $567$ , que estão localizados na região de impressão digital, levando em consideração o fato de que esses novos picos mencionados também são os picos característicos das moléculas do corante alaranjado de metila. Esses picos podem ser interpretados como as alterações que foram provavelmente causadas pela introdução das próprias moléculas de corante no adsorvente. Esses mesmos picos foram observados após o processo de adsorção de alaranjado de metila com adsorvente de compósito de quitosana/ciclodextrina (JIANG *et al.*, 2018), óxido de grafeno (ALGHAMDI *et al.*, 2019), resíduos de barras de carbono de baterias de zinco-carbono (RAHMAWATI *et al.*, 2020), bicho

da seda (CHEN *et al.*, 2011) e por hidróxidos duplos em camada de Zn/Al contendo carbonato ( $\text{Zn-AlCO}_3$ ) e um surfactante aniônico, dodecilsulfato de sódio (Zn-AIDs) (MAHJOUBI *et al.*, 2019).

#### 4.10.6 Ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ )

O  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  corresponde a valores de pH constantes depois do sistema ter atingido o equilíbrio, significando que a superfície do carvão ativado adota o comportamento de uma solução tampão (SOTILES, 2017). A determinação do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  do material fornece uma significativa contribuição no estudo de adsorção, pois é uma informação útil sobre o comportamento das cargas na superfície do adsorvente em função do pH do meio, bem como o grau de ionização das espécies do adsorbato (COSTA-JUNIOR, 2014).

Quando o pH da solução é menor que o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , significa que a carga superficial total ou externa está carregada positivamente e quando o pH da solução for maior que o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  o adsorvente apresenta carga líquida negativa (FREITAS, 2015). A adsorção de corantes catiônicos é favorecida quando o  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$ , já se tratando de corantes aniônicos, o processo é mais favorecido quando o  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$ , como é o caso do corante alaranjado de metila, objeto de estudo neste trabalho (BORTOLUZZI, 2015).

As curvas obtidas no experimento de determinação do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , podem ser observadas na Figura 33. Esta análise foi realizada unicamente para o adsorvente *in natura* e para o carvão ativado com ácido, sendo possível observar através do gráfico que o valor de pH encontrado para o endocarpo *in natura* foi de 3,62 e para o carvão ativado foi de 2,01.

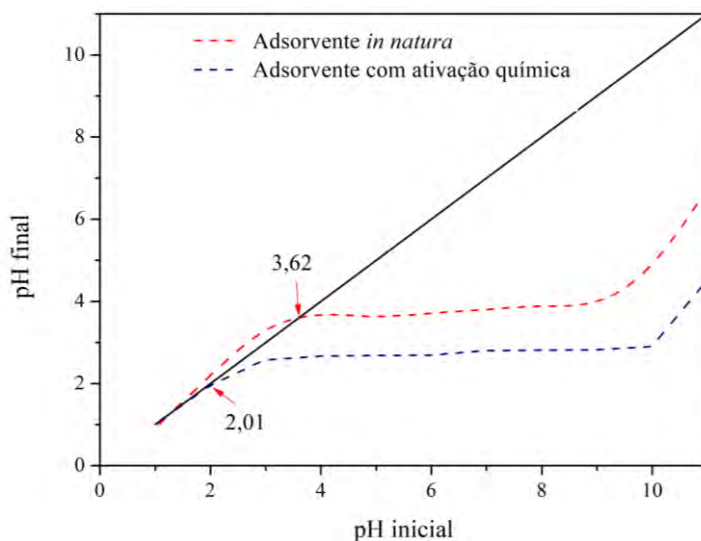


Figura 33. Curva para obtenção do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  em  $\text{NaCl } 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  do adsorvente gerado do endocarpo do fruto da amendoeira.

Esse mesmo valor de  $pH_{PCZ}$  para o endocarpo do fruto da amendoeira foi encontrado por Magnano *et al.* (2018), em que os autores sintetizaram um carvão ativado termicamente. Eles observaram que o pH em que houve a neutralização de cargas entre a superfície do adsorvente e solução, encontrou-se em 2,00.

Geralmente, atribui-se a acidez de um carvão à presença de grupos ácidos contendo oxigênio em sua superfície, principalmente carboxílicos (COSTA-JUNIOR, 2014). A diminuição no valor do  $pH_{PCZ}$  com o tratamento ácido pode estar relacionada à adsorção de íons hidrônios e nitratos que modificam a constituição química da biomassa. Os hidrônios agregados à superfície da biomassa devem dificultar as interações eletrostáticas, ou seja, o meio mais ácido terá seus hidrônios repelidos efetivamente, ocasionando uma variação insignificante no pH da solução. À medida que o meio torna-se mais básico, as interações eletrostáticas aumentam, evidenciando uma maior variação no pH da solução (NETO *et al.*, 2012), como é observado através da Figura 31, em que aproximadamente desde o valor de pH inicial 4 até o 9, não houve variação significativa do pH final, porém quando o meio tornou-se mais básico a variação foi superior. Assim, pode-se inferir que a adsorção do corante alaranjado de metila (substância aniônica) será favorecida em pH's inferiores aos do  $pH_{PCZ}$ .

Esse dado é corroborado pelo estudo da influência do pH no processo de adsorção. Em que no pH em que o meio era básico houve uma redução do potencial de remoção do corante. No  $pH_{PCZ}$  foi atingido um potencial de remoção, 98,1% quando comparado com o pH 3, sendo de 99,6%, o que pode ter acontecido devido a erros experimentais. Apesar do processo de adsorção para corantes aniônicos ser favorecido em  $pH < pH_{PCZ}$ , isso não aconteceu neste caso, o que pode ser explicado pelo fato em pH 1,0, não houve uma total dissolução do corante no meio aquoso, permanecendo pequenas granulometrias na solução, o que pode ter prejudicado o processo, e não foi encontrado nenhum estudo da influência do pH 1,0, portanto, não pode ser feita nenhuma comparação.

## 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste trabalho foi realizado um estudo da remoção do corante, alaranjado de metila, através do processo de adsorção utilizando o endocarpo do fruto da amendoeira. Foi observado que o endocarpo apresentou melhores resultados na remoção do corante quando ativado com  $H_3PO_4$ , apresentando um potencial de remoção de 100% em 3 minutos.

Através da avaliação do efeito da concentração inicial e tempo de contato, foi inferido que para cada concentração foi atingido um tempo de equilíbrio diferente, sendo menor para concentrações inferiores. Frente a variação de temperatura, foi observado que o processo de adsorção foi favorecido a altas temperaturas, o que foi corroborado no estudo termodinâmico.

Para a influência de pH, o processo se mostrou mais favorável em meio ácido, o que foi confirmado pelo valor encontrado para o  $pH_{PCZ}$  para o carvão ativado com ácido, sendo 2. Sabe-se que, para corantes aniônicos, o processo é mais favorecido quando o  $pH < pH_{pcz}$ , como é o caso do alaranjado de metila, objeto de estudo neste trabalho.

A maior capacidade de adsorção,  $197,87 \text{ mg.g}^{-1}$ , foi atingida no pH 3, a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , usando  $800 \text{ mg.L}^{-1}$  e tempo de contato de 150 min, conseguindo remover 99,67% do corante. Já a adição de NaCl favoreceu a adsorção do corante, tanto em baixas como em altas concentrações, conseguindo remover aproximadamente 94% de uma solução de  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$ .

O estudo cinético de adsorção foi avaliado com diferentes modelos (pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula), apontando que o processo de adsorção é influenciado por reações químicas.

O estudo das isotermas de equilíbrio indicaram que o melhor ajuste foi obtido por Freundlich, quando comparado com as isotermas de Langmuir e Redlich-Peterson, indicando que o processo ocorre em multicamadas e a superfície do adsorvente se apresenta heterogênea.

Os parâmetros termodinâmicos referentes ao processo de adsorção foram calculados e os resultados obtidos mostraram a natureza endotérmica do processo. Valores positivos de  $\Delta S$  indicaram que existe afinidade entre o adsorbato e o adsorvente. Para o  $\Delta G$  foi observado uma diminuição do seu valor com o aumento da concentração, indicando que, quanto maior a concentração, mais favorável se torna o processo de adsorção.

A caracterização indicou que os adsorventes são amorfos e apresentavam carga superficial carregada positivamente. O material ativado com ácido apresentou uma morfologia com uma alta presença de poros, o que foi confirmado pelo BET, já que apresentou o maior volume de poros e maior área superficial quando comparado com os outros dois adsorventes.



Com base nos resultados apresentados, pode-se afirmar que a utilização do endocarpo da amendoeira apresentou boa eficiência na remoção do alaranjado de metila. Dessa forma, o uso deste material como adsorvente poderia ser aplicado como uma das etapas no processo de tratamento de efluentes têxteis.

Para o desenvolvimento de trabalhos futuros, sugere-se:

- a) o estudo desse processo de adsorção em coluna de leito fixo, operando em regime contínuo, já que neste trabalho, todos os experimentos foram realizados em batelada;
- b) a variação do tipo de corante, fazendo uso preferencialmente de um corante industrial e o uso de um efluente industrial, para análise da porcentagem de remoção de cor;
- c) o estudo do processo de dessorção, visando obter as melhores condições de operação e avaliar a reutilização do material;
- d) uma análise econômica visando a comparação dos custos do processo com carvão ativado comercial.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHAMD, M. Z.; EHTISHAM-UL-HAQUE, S.; NISAR, N.; QURESHI, K.; GHAFAR, A.; ABBAS, M.; NISAR, J.; IQBAL, M. Detoxification of photo-catalytically treated 2-chlorophenol: optimization through response surface methodology, **Water Sci. Technol.** v. 76, n. 2, p. 323-336, 2017.

AHARONI, C.; TOMPKINS, F. C. Kinetics of adsorption and desorption and the Elovich equation, **Advances in Catalysis.** v. 21, p. 1-49, 1970.

AHMAD, A.; MOHD-SETAPAR, S. H.; CHUONG, C. S.; KHATOON, A.; WANI, W. A.; KUMAR, R.; RAFATULLAH, M. Recent advances in new generation dye removal technologies - novel search for approaches to reprocess wastewater. **RSC Advances**, p. 30801-30818, 2015.

AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. **Process Biochem**, v. 40, p. 997-1026, 2005.

ALGHAMDI, A. A.; AL-ODAYNI, A. B.; SAEED, W. S.; ALMUTAIRI, M. S.; ALHARTHI, F. A.; AOUAK, T.; AL-KAHTANI, A. Adsorption of Azo Dye Methyl Orange from Aqueous Solutions Using Alkali-Activated Polypyrrole-Based Graphene Oxide. **Molecules**, v. 24, n. 20, p. 3685, 2019.

ALJEBOREE, A. M.; ALSHIRIFI, A. N.; ALKAIM, A. F. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. **Arabian journal of chemistry**, v. 10, p. S3381-S3393, 2017

ALLEN, S. J.; MCKAY, G.; KHADER, K. Y. H. Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat. **Environmental Pollution**, v. 56, n.1, p. 39-50, 1989

ALVES, A. P. **Purificação de glicerol utilizando diferentes adsorventes: Análise técnica e termodinâmica.** Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Departamento de Engenharia Química, UFRRJ. Rio de Janeiro, 84p. 2017.

ALVES, M. F.; BORGES, M. V.; BRITO, M. J. P.; MONTEIRO, K. A.; DE JESUS, F. W. A.; NUNES, G. S. Avaliação da capacidade de remoção de corantes orgânicos em meio aquoso por carvões ativados obtidos a partir do endocarpo da amêndoa-da-praia (*terminalia catappa linn*). **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 2, n. 1, p. 1190-1197, 2015a.

ALVES, M. F.; BRITO, M. J. P.; BORGES, M. V.; BATISTA, A. S.; DE JESUS, F. W. A.; DE ALBUQUERQUE, F. S. A. Produção de carvão ativado obtido a partir do endocarpo da Amêndoa-da-Praia (*Terminalia catappa Linn*) para adsorção de corantes orgânicos em meio aquoso. **Caderno de Ciências Agrárias**, v. 7, p. 50-55, 2015b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO. Perfil do Setor. 2017. Disponível em: <<http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em: 07 junho 2019.

ANTONIADIS, A.; TAKAVAKOGLU, V.; ZALIDIS, G.; DARAKAS, E.; POULIOS, I. Municipal wastewater treatment by sequential combination of photocatalytic oxidation with constructed wetlands. **Catal Today**, v. 151, p. 114–118, 2010.

ANAND, A. V.; DIVYA, N.; KOTTI, P. P. An updated review of Terminalia catappa. **Pharmacognosy reviews**, v. 9, n. 18, p. 93, 2015.

ANIRUDHAN, T. S.; RAMACHANDRAN, M. Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): kinetic and competitive adsorption isotherm, **Process. Saf. Environ. Prot.** v. 95, p. 215–225, 2015.

ANJOS, W. L. D. **Síntese e caracterização de peneiras moleculares para conversão catalítica de etanol em olefinas leves**. Tese (Tese em Engenharia) – Departamento de Engenharia Química, Unicamp. Campinas, 150p. 2015.

AOUDJ, S.; KHELIFA, A.; DROUCHE, N.; HECINI, M.; HAMITOUCHE, H. Electrocoagulation process applied to wastewater containing dyes from textile industry. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 49, p. 1176–1182, 2010.

APPEL, M. **Avaliação do Ciclo de Vida da Produção de uma Malha Têxtil de Algodão**. Monografia (Monografia em Engenharia) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFSC. Santa Catarina, 2019.

BADRI, A.; JABLI, M.; LÓPEZ, M. L.; AMARA, M. B. Synthesis, electrical and dye adsorption properties of KZnFe (PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> zeolite type structure. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 110, Article 107609, 2019.

BALAMURUGAN, B.; THIRUMARIMURUGAN, M.; KANNADASAN, T.; Anaerobic degradation of textile dye bath effluent using Halomonas sp. **Bioresour Technol.** v. 102, p. 6365-6369, 2011.

BASSEY, U.; SULEIMAN, M. A. T.; OCHIGBO, S. S.; NDAMITSO, M. M.; DANIEL, E. D.; OTOLO, S. E.; CHUKWUDI, A. Adsorption isotherm, kinetics and thermodynamics study of Cr (vi) ions onto modified activated carbon from endocarp of *Canarium schweinfurthii*. **International Research Journal of Pure and Applied Chemistry**, v. 6, n. 1, p. 46-55, 2015.

BORTOLUZZI, B. M. A. **Remoção dos corantes azul de metileno e cristal violeta de Solução aquosa utilizando Epicarpo (casca) de uva Niágara rosada (*Vitis labrusca*) como adsorvente**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Departamento de Engenharia, UNIPAMPA. Bagé, 64p. 2015.

BOOPATHY, R. Factors limiting bioremediation technologies. **Bioresource technology**, v. 74, n. 1, p. 63-67, 2000.

BRANDÃO, P. C. **Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes**. Dissertação de Mestrado – Pós-Graduação em Engenharia Química, UFU, Uberlândia, 2006.

BENVENUTI, J.; FISCH, A.; DOS SANTOS, J. H. Z.; GUTTERRES, M. Silica-based adsorbent material with grape bagasse encapsulated by the sol-gel method for the adsorption of

Basic Blue 41 dye. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, Article 103342, 2019.

BENVENUTI, J.; ORTIZ-MONSALVE, S.; MELLA, B.; GUTTERRES, M. 7 Applications of Biosorption in Dyes Removal. **Bioremediation: A Sustainable Approach to Preserving Earth's Water**. CRC Press, 2019.

BIOVERT. **Biovert**, 2017. Disponível em: <<http://www.biovert.com.br/curiosidades-sobre-amendoeira-terminalia-catappa/>>. Acesso em: 10 de novembro de 2019.

BEHLING, S. M. **Produção de adsorvente carbonoso preparado a partir da ativação química e física de resíduos de casca de banana**. Dissertação (Dissertação em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, UFSC. Santa Catarina, 2017.

BOUCHELTA, C.; MEDJRAM, M. S.; BERTRAND, O.; BELLAT, J. P.; Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam. **Journal Anal. Pyrolysis**. v.77, p. 82-70, 2008.

BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUTTLE, C.A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 166-167, p. 603-613, 2015.

BILAL, M.; IQBAL, M.; HU, H.; ZHANG, X. Mutagenicity, cytotoxicity and phytotoxicity evaluation of biodegraded textile effluent by fungal ligninolytic enzymes, **Water Sci. Technol.** v. 73, p. 2332–2344, 2016.

CAMPOS, L. G. C. **Questões ambientais relacionadas ao processo de produção na Indústria Têxtil**. Dissertação (Bacharelado em Química), UFSJ, São João del-Rei, 2018.

CARPIO, L. G. T.; SOUZA, F. S. Optimal allocation of sugarcane bagasse for producing bioelectricity and second generation ethanol in Brazil: Scenarios of cost reductions. **Renewable Energy**, v. 111, p. 771-780, 2017.

CARVALHO, W. S.; MARTINS, D. F.; GOMES, F. R.; LEITE, I. R.; SILVA, L. G.; RUGGIERO, R.; RICHTER, E. M. Phosphate adsorption on chemically modified sugarcane bagasse fibres. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 9, p. 3913-3919, 2011.

CARVALHO, J. C. R. **Avaliação do tratamento de água contaminada com azul de metileno através do processo de oxidação química utilizando um reator contínuo com luz de LED integrada**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, UFRN, Natal, 59p. 2019.

CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 44, p. 2997–3027, 2010.

CHERUIYOT, G. K.; WANYONYI, W. C.; KIPLIMO, J. J.; MAINA, E. N. Adsorption of toxic crystal violet dye using coffee husks: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study. **Scientific African**, v. 5, Article e00116, 2019.

CHEN, H.; ZHAO, J.; WU, J.; DAI, G. Isotherm, thermodynamic, kinetics and adsorption mechanism studies of methyl orange by surfactant modified silkworm exuviae. **Journal of hazardous materials**, v. 192, n. 1, p. 246-254, 2011.

CHEN, B.; CHEN, Z.; LV, S. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate. **Bioresource technology**, v. 102, n 2, p. 716-723, 2011.

COLOUR INDEX. **Colour Index**, 2019. Disponível em: <<https://colour-index.com/about>>. Acesso em: 9 Jan 2019.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. RESOLUÇÃO nº. 357, de 17 de março de 2005. **CONAMA**, 2005. Disponível em: <[http://pnqa.ana.gov.br/Publicacao/RESOLUCAO\\_CONAMA\\_n\\_357.pdf](http://pnqa.ana.gov.br/Publicacao/RESOLUCAO_CONAMA_n_357.pdf)>. Acesso em: 9 Jan 2019.

COLPANI, G. L. **Preparação e caracterização de adsorventes para a remoção de surfactantes aniônicos em águas residuárias**. Dissertação (Dissertação em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, UFSC. Santa Catarina, 2015.

CRINI G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. **Prog Polym Sci**, v. 30, p. 38–70, 2005.

CRINI, G.; BADOT, P. M. **Sorption processes and pollution: Conventional and non-conventional sorbents for pollutant removal from wastewaters**. PUFC, Besançon, 489 p., 2010.

CRINI, G.; LICHTFOUSE, E.; WILSON, L. D.; MORIN-CRINI, N. Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, n. 1, p. 195-213, 2019.

CUSSLER, E. L. **Diffusion: mass transfer in fluid systems**. 2. Ed. New York: Cambridge University, 580 p., 1997.

DA SILVA, D. C. C.; PIETROBELLI, J. M. T. Residual biomass of chia seeds (*Salvia hispanica*) oil extraction as low cost and eco-friendly biosorbent for effective reactive yellow B2R textile dye removal: Characterization, kinetic, thermodynamic and isotherm studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 2, Article 103008, 2019.

DAWOOD, S.; SEN, T. Review on dye removal from its aqueous solution into alternative cost effective and non-conventional adsorbents. **Journal of Chemical and Process Engineering**, v. 1, n. 104, p. 1-11, 2014.

DAWKAR, V. V.; JADHAV, U. U.; TAMBOLI, D. P.; GOVINDWAR, S. P. Efficient industrial dye decolorization by *Bacillus* sp. VUS with its enzyme system. **Ecotoxicol Environ Saf**, v. 73, p. 1696-1703, 2010.

DE AGUIAR, L. F.; MARCÍLIO, N. R.; MELO, P. J. Estudo da produção de carvão ativado a partir do resíduo de casca da acácia negra com e sem ativação química. **Scientia cum Industria**, v. 4, n. 2, p. 74-79, 2016.

DE 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 de Química**, v. 7, n. 4, p. 1272-1285, 2015.

DE SOUZA, C. C.; DOS SANTOS, A. L. M.; DOS SANTOS, F. A.; MOREIRA, J. G. M.; DA SILVA FERREIRA, L.; DA SOLVA, M. C. Eletrofloculação para o reuso da água na indústria têxtil. **Blucher Engineering Proceedings**, v. 4, n. 2, p. 511-520, 2017.

DEGERMENCI, G. D.; DEGERMENCI, N.; AYVAOGLU, V.; DURMAZ, E.; ÇAKIR, D.; AKAN, E. Adsorption of reactive dyes on lignocellulosic waste; characterization, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Cleaner Production**, v. 225, p. 1220-1229, 2019.

DINOLA, G.; DE JONG, W.; SPLIETHOFF H. TG-FTIR characterization of coal and biomass single fuels and blends under slow heating rate conditions: partitioning of the fuel bound nitrogen. **Fuel Process. Technol.** v. 91, p. 103-115, 2010.

DJILANI, C., ZAGHDOUDI, R., DJAZI, F., BOUCHEKIMA, B., LALLAM, A., MODARRESSI, A., & ROGALSKI, M. Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot stones and commercial activated carbon. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 53, p. 112-121, 2015.

DONOHUE, M. D.; ARANOVICH, G. L. Classification of Gibbs adsorption isotherms. **Advances in colloid and interface science**, v. 76-77, n.1, p. 137-152, 1998.

DOS SANTOS, A. B. **Reductive decolourisation of dyes by thermophilic anaerobic granular sludge**. Sub-department of Environmental Technology, Wageningen University, Wageningen, 176 p., 2005.

DOS SANTOS, V. C. G.; TARLEY, C. R. T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D. C. Assessment of chemically modified sugarcane bagasse for lead adsorption from aqueous medium. **Water Science and Technology**, v. 62, n. 2, p. 457-465, 2010.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. A. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1193-1199, 2011.

DUBININ, M. M.; RADUSHKEVICH, L. V. The equation of the characteristic curve of the activated charcoal. **Proc. Acad. Sci. USSR Phys. Chem. Sect.**, v. 55, p. 331-337, 1947.

ETAD. **ETAD**, 2019. Disponível em: < <https://colour-index.com/definitions-of-a-dye-and-a-pigment> >. Acesso em: 1 Nov 2019.

FAZIL, M. M.; MESDAGHINIA, A.R.; NADDAFI, K.; NASSERI, S.; YUNESIAN, M.; ASSADI M.; REZAIIE, H.H.; Optimization of reactive blue 19 decolorization by ganoderma sp. using response surface methodology. **Journal of Environmental Health Science & Engineering**, v. 7, n. 1, p. 35-42, 2010.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**, 3 ed. Rio de Janeiro: LTC, p. 744-756, 2002.

FREITAS, F. B. A., DE FREITAS CÂMARA, M. Y., & FREIRE, M. D. F. Determinação do PCZ de adsorventes naturais utilizados na remoção de contaminantes em soluções aquosas. **Blucher Chemistry Proceedings**, v. 3, n. 1, p. 610-618, 2015.

FREUNDLICH, H. The theory of adsorption. **Zeitschrift fuer Chemie und Industrie der Kolloide**. v. 3, p. 212-220, 1906.

FURUYA, E.G.; CHANG. H.T.; MIURA, Y.; NOLL, K.E., A fundamental analysis of the isotherm for the adsorption of phenolic compounds on activated carbon. **Separation Purification Technology**, v. 11, p. 6978, 1996.

FYHRQUIST, P.; MWASUMBI, L.; HAEGGSTOM, C. A.; VUORELA, H. N.; HILTUNEN, R.; VUORELA, P. Ethnobotanical and antimicrobial investigation on some species of Terminalia and Combretum (Combretaceae) growing in Tanzania. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 79(2), p. 169-177, 2002.

GADD, G. M. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. **J Chem Technol Biotechnol**, v. 84, p. 13-28, 2009.

GAMARRA, F. M. **Extração de corantes naturais e oleos essenciais**. Tese (Tese em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, UNICAMP. Campinas, 2006.

GAMOUDI, S.; SRASRA, E. Adsorption of organic dyes by HDPy<sup>+</sup>-modified clay: Effect of molecular structure on the adsorption. **Journal of Molecular Structure**, v. 1193, p. 522-531, 2019.

GARG, U.; KAUR, M. P.; JAWA, G. K.; SUD, D.; GARG, V. K. Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by adsorption on agricultural waste biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, n. 1, p. 1149-1157, 2008.

GIANNAKOUDAKIS, D. A.; KYZAS, G. Z.; AVRANAS, A.; LAZARIDIS, N. K. Multi-parametric adsorption effects of the reactive dye removal with commercial activated carbons. **Journal of Molecular Liquids**, v. 213, p. 381-389, 2016.

GHOLAMI, M.; VARDINI, M. T.; MAHDAVINIA, G. R Investigation of the effect of magnetic particles on the crystal violet adsorption onto a novel nanocomposite based on κ-carrageenan-g-poly (methacrylic acid). **Carbohydrate polymers**, v. 136, p.772-781, 2016.

GOMEZ, S. T. R.; DA SILVA FILHO, L. C. P.; PASSUELLO, A. C. Estimativa das cargas de efluentes industriais na bacia hidrográfica Taquari-Antas. **Boletim Geográfico do Rio Grande do Sul**, n. 29, p. 94-117, 2017.

GOMI, N.; YOSHIDA, S.; MATSUMOTO, K.; OKUDOMI, M.; KONNO, H.; HISABORI, T.; SUGANO, Y. Degradation of the synthetic dye amaranth by the fungus *Bjerkandera adusta* Dec 1: inference of the degradation pathway from an analysis of decolorized products. **Biodegradation**, v. 22, n. 6, 1239-1245, 2011.

GOMIDE, R. **Operações unitárias: operações de transferência de massa**. São Paulo: Dag Gráfica e Editora Ltda, v. 4, p. 311-315, 1988.

GONG, R.; LI, C.; ZHU, S.; ZHANG, Y.; DU, Y. & JIANG, J., A novel pH-sensitive hydrogel based on dual crosslinked alginate/N- $\alpha$ -glutaric acid chitosan for oral delivery of protein. **Carbohydrate Polymers**, v. 85, p. 869-874, 2011.

GOPINATH, A.; ARAVAMUDAN, K. A novel, initial guess free optimization algorithm for estimating parameters of batch kinetics model used to simulate adsorption of pollutant molecules in aqueous streams. **Journal of Molecular Liquids**, v. 275, p. 510-522, 2019.

GONÇALVES, A. C.; SCHWANTES, D.; CAMPAGNOLO, M. A.; DRAGUNSKI, D. C.; TARLEY, C. R. T.; SILVA, A. K. D. S. Removal of toxic metals using endocarp of açai berry as biosorbent. **Water Science and Technology**, v. 77, n. 6, 1547-1557, 2018.

GUARATINI, C. C. I; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

GUEDIRI, A.; BOUGUETTOUCHA, A.; CHEBLI, D.; CHAFAI, N.; AMRANE, A. Molecular dynamic simulation and DFT computational studies on the adsorption performances of methylene blue in aqueous solutions by orange peel-modified phosphoric acid. **Journal of Molecular Structure**, 127290, 2019.

GUO, F.; LI, X.; WANG, Y.; LIU, Y.; LI, T.; GUO, C. Characterization of Zhundong lignite and biomass co-pyrolysis in a thermogravimetric analyzer and a fixed bed reactor. **Energy**, v. 141, p. 2154-2163, 2017.

GUPTA, K.; GUPTA, D.; KHATRI, O. P. Graphene-like porous carbon nanostructure from Bengal gram bean husk and its application for fast and efficient adsorption of organic dyes. **Applied Surface Science**, v. 476, p. 647-657, 2019.

HAFSHEJANI, L. D.; HOOSHMAND, A.; NASERI, A. A.; MOHAMMADI, A. S.; ABBASI, F.; BHATNAGAR, A. Removal of nitrate from aqueous solution by modified sugarcane bagasse biochar. **Ecological Engineering**, v. 95, p. 101-111, 2016.

HAGHSERESHT, F.; NOURI, S.; FINNERTY, J. J.; LU, G. Q. Effects of surfaces chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon. **Journal of Physical Chemistry**, v. 106, n. 42, p. 10935-10943, 2002.

HAN, R.; ZHANG, L.; SONG, C.; ZHANG, M.; ZHU, H.; ZHANG, L. Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue adsorption in batch mode. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 4, p. 1140-1149, 2010.

HASSAN, M.; RASHID, M. M.; HOSSAIN, M. M.; AL MESFER, M. K.; ARSHAD, M.; DANISH, M.; LEE, M.; JERY, A. E.; KUMAR, N. Fabrication of polyaniline/activated carbon composite and its testing for methyl orange removal: Optimization, equilibrium, isotherm and kinetic study. **Polymer Testing**, v. 77, p. 105-909, 2019.



HE, C.; LIN, H.; DAI, L.; QIU, R.; TANG, Y.; WANG, Y.; OK, Y. S. Waste shrimp shell-derived hydrochar as an emergent material for methyl orange removal in aqueous solutions. **Environment international**, v. 134, Article 105340, 2020.

HELBY, W.A. Adsorption isotherm studies. **Chemical Eng**, v. 59, p. 153-158, 1952.

HUANG, Q.; LIU, M.; CHEN, J.; WAN, Q.; TIAN, J.; HUANG, L.; WEI, Y. Facile preparation of MoS<sub>2</sub> based polymer composites via mussel inspired chemistry and their high efficiency for removal of organic dyes. **Applied Surface Science**, v. 419, p. 35-44, 2017.

IMMICH, A. P. S. **Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de Azadirachta indica como adsorvente**. Dissertação (Mestrado) – Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

INBARAJ B. S.; SULOCHANA, N. Mercury adsorption on a carbon sorbent derived from fruit shell of Terminalia catappa. **Journal of hazardous materials**, v. 133, n. 1-3, p. 283-290, 2006.

JABIT, N. B. The production and characterization of activated carbon using local agricultural waste through chemical activation process. **International journal of environment and bioenergy-research gate**, p. 1-24, 2007.

JALIL, A. A.; TRIWAHYONO, S.; ADAM, S. H.; RAHIM, N. D.; AZIZ, M. A. A.; HAIROM, N. H. H.; MOHAMADIAH, M. K. A. Adsorption of methyl orange from aqueous solution onto calcined Lapindo volcanic mud. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181 n. 1-3, p. 755-762, 2010.

JAMAL, M. A.; MUNEEER, M.; IQBAL, M. Photo-degradation of monoazo dye blue 13 using advanced oxidation process. **Chemistry International**, v. 1, p. 12-16, 2015.

JAWAD, A. H.; MAMAT, N. H.; HAMEED, B. H.; ISMAIL, K. Biofilm of cross-linked Chitosan-Ethylene Glycol Diglycidyl Ether for removal of Reactive Red 120 and Methyl Orange: Adsorption and mechanism studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 2, Article 102965, 2019.

JIANG, C.; GAO, Z.; QU, H.; LI, J.; WANG X.; LI, P.; LIU, H. A new insight into Fenton and Fenton-like processes for water treatment: Part II. Influence of organic compounds on Fe (III)/Fe (II) interconversion and the course of reactions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 250-251, p. 76-81, 2013.

JIANG, Y., LIU, B., XU, J., PAN, K., HOU, H., HU, J., & YANG, J. Cross-linked chitosan/ $\beta$ -cyclodextrin composite for selective removal of methyl orange: adsorption performance and mechanism. **Carbohydrate polymers**, v. 182, p. 106-114, 2018.

COSTA-JUNIOR, S. S. **Carvão ativado produzido a partir do endocarpo de coco da baía (*Coccus nucifera*) aplicado no tratamento de efluente têxtil**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana e Ambiental) – Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, UFPB, João Pessoa, 2014.

GONÇALVES-JUNIOR, A. C.; COELHO, G. F.; SCHWANTES, D.; RECH, A. L.; CAMPAGNOLO, M. A.; MIOLA, A. J. Biosorption of Cu (II) and Zn (II) with açai endocarp

Euterpe oleracea M. in contaminated aqueous solution. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 38, n. 3, p. 361-370, 2016.

KABRA, K.; CHAUDHARY, R.; SAWHNEY, R. L. Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: A review. **Ind Eng Chem Res**, v. 4, p. 7683-7696, 2004.

KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; LAU, S. Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 4676-4697, 2018.

KAUSAR, A. M.; IQBAL, A.; JAVED, K.; AFTAB, H. N.; BHATTI, S.; NOUREN. Dyes adsorption using clay and modified clay: a review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 256, p. 395-407, 2018.

KEANE, M. A. The removal of Copper and Nickel from Aqueous solution using Y zeolite Ion Exchangers. **Colloids and Surfaces A. Physicochemical and Eng. Aspects**, v. 138, p. 11-20, 1998.

KHANDAKER, S.; KUBA, T.; KAMIDA, S.; UCHIKAWA, Y. Adsorption of cesium from aqueous solution by raw and concentrated nitric acid–modified bamboo charcoal. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 5, n. 2, p. 1456-1464, 2017.

KNAEBEL K. S. For your next separation. **Chemical Engineering Progress**, p. 92-102, 1995

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURAN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p.78-82, 2002

KUMAR, P. S.; RAMALINGAM, S.; SENTHAMARAI, C.; NIRANJANAA, M.; VIJAYALAKSHMI, P.; SIVANESAN, S., Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nutshell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. **Desalination**, v. 261, p. 52-60. 2010.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **K. Sven. Vetenskapsakad. Handl**, v. 24, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, p. 1361-1402, 1918.

LASKAR, N.; KUMAR, U. Adsorption of crystal violet from wastewater by modified bambusa tulda. **KSCE Journal of Civil Engineering**, v. 22, n. 8, p. 2755-2763, 2018.

LI, X.; WANG, Z.; NING, J.; GAO, M.; JIANG, W.; ZHOU, Z.; LI, G. Preparation and characterization of a novel polyethyleneimine cation-modified persimmon tannin bioadsorbent for anionic dye adsorption. **Journal of environmental management**, v. 217, p. 305-314, 2018.

LIN, B.; ZHOU, J.; QIN, Q.; SONG, X.; LUO, Z. Thermal behavior and gas evolution characteristics during co-pyrolysis of lignocellulosic biomass and coal: A TG-FTIR investigation. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 144, Article 104718, 2019.

LONAPPAN, L.; ROUISSI, T.; BRAR, S. K.; VERMA, M.; SURAMPALLI, R. Y. An insight into the adsorption of diclofenac on different biochars: mechanisms, surface chemistry, and thermodynamics. **Bioresource technology**, v. 249, p. 386-394, 2018.

LUCENA, L. M. D. **Estudo do processo de adsorção com o carvão ativado proveniente do endocarpo de coco (*Coccus nucifera L.*) para remoção de cor, DQO e toxicidade de efluente têxtil**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, UFPE, Pernambuco, 2018.

LUIS-ZARATE, V. H., RODRIGUEZ-HERNANDEZ, M. C., ALATRISTE-MONDRAGON, F., CHAZARO-RUIZ, L. F., RANGEL-MENDEZ, J. R. Coconut endocarp and mesocarp as both biosorbents of dissolved hydrocarbons in fuel spills and as a power source when exhausted. **Journal of environmental management**, v. 211, p. 103-111, 2018.

MAGDALENA, C. P. **Adsorção de corante reativo Remazol Vermelho RB de solução aquosa usando zeólita de cinzas de carvão e avaliação da toxicidade aguda com *Daphnia similis***. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP. São Paulo, 151p. 2010.

MAGNAGO, T.; RAMOS, V. H. D. S.; SILVA, D. C.; MARQUES, J. J.; DE JESUS, E. D. I. L. **Remoção de cromo hexavalente de soluções aquosas utilizando biochar obtido do fruto da amendoeira (*Terminalia catappa Linn.*)**. Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia – CONTECC, Maceió, Alagoas, 2018.

MAHJOUBI, F. Z.; KHALIDI, A.; ELHALIL, A.; BARKA, N. Characteristics and mechanisms of methyl orange sorption onto Zn/Al layered double hydroxide intercalated by dodecyl sulfate anion. **Scientific African**, v. 6, Article e00216, 2019.

MALLAMPATI, R.; LI, X. J.; ADIN, A.; VALIYAVEETTIL, S. Fruit peels as efficient renewable adsorbents for removal of dissolved heavy metals and dyes from water. **ACS Sustainable Chemical Engineering**, v. 3, p. 1117-1124, 2015.

MAMANÍ, A.; RAMÍREZ, N.; DEIANA, C.; GIMÉNEZ, M.; SARDELLA, F. Highly microporous sorbents from lignocellulosic biomass: Different activation routes and their application to dyes adsorption. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Article 103148, 2019.

MANIQUE, M. C.; FACCINI, C. S.; ONOREVOLI, B.; BENVENUTTI, E. V.; CARAMÃO, E. B. Rice husk ash as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil. **Fuel**, v. 92, p. 56-61, 2012.

MARCZEWSKI, A. W. Application of mixed order rate equations to adsorption of methylene blue on mesoporous carbons. **Applied Surface Science**, v. 256, p. 5145–5152, 2010.

MARTINI, B. K.; DANIEL, T. G.; CORAZZA, M. Z.; CARVALHO, A. E. Methyl orange and tartrazine yellow adsorption on activated carbon prepared from boiler residue: Kinetics, isotherms, thermodynamics studies and material characterization. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 6660-6679, 2018.

MASEL, R. I., **Principles of Adsorption and Reaction on solid Surfaces**. New York: John Wiley & Sons, 804 p. 1996.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, T. P. **Unit Operations of Chemical Engineering**, 5<sup>th</sup> edition. McGraw-Hill International Editions, 1993.

MEGALE, E. Z. **Avaliação da casca da semente da seringueira como adsorvente no tratamento de efluentes aquosos: Estudo cinético e termodinâmico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Departamento de Engenharia Química, UFRRJ. Rio de Janeiro, p. 85. 2019.

MERCK. **MERCK**, 2019. Merckmilipore. Disponível em: <[http://www.merckmillipore.com/BR/pt/product/Methyl-orange-C.I-13025,MDA\\_CHEM-101322](http://www.merckmillipore.com/BR/pt/product/Methyl-orange-C.I-13025,MDA_CHEM-101322)>. Acesso em: 28 Dez 2019.

MOKHTARI, P.; GHAEDI, M.; DASHTIAN, K.; RAHIMI, M. R.; PURKAIT, M. K. Removal of methyl orange by copper sulfide nanoparticles loaded activated carbon: Kinetic and isotherm investigation. **Journal of Molecular Liquids**, v. 219, p. 299-305, 2016.

MORAIS, E. D. D. **Produção do carvão ativado a partir do mesocarpo do coco-da-baía (*Cocos nucifera Linn*) utilizando H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COONa e KOH como ativantes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Departamento de Engenharia Química, UFRN. Natal, 58p. 2014.

MU, B., WANG, A. Adsorption of dyes onto palygorskite and its composites: a review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 1274-1294, 2016.

NETHAJI, S.; SIVASAMY, A.; THENNARASU, G.; SARAVANAN, S. Adsorption of Malachite Green dye onto activated carbon derived from *Borassus aethiopum* flower biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, n. 1-3, p. 271-280, 2010.

NETO, J. C. O.; PEREIRA, W. S.; NUNES, M. R. P.; SOUZA, J. L.; HOLANDA, C. A.; BEZERRA, C. W. B. Biomassa do aguapé como adsorvente do corante têxtil turquesa remazol. **In: VII CONNEPI-Congresso Norte Nordeste de Pesquisa e Inovação**, 2012.

OFOMAJA, A. E. Equilibrium sorption of methylene blue using mansonia wood sawdust as biosorbent. **Desalination and Water Treatment**, v. 3, p. 1-10, 2009.

PHALAKORNKULE, C.; POLGUMHANG, S.; TONGDAUNG, W.; KARAKAT, B.; NUYUT, T. Electrocoagulation of blue reactive, red disperse and mixed dyes, and application in treating textile effluent. **Journal Environmental Management**, v. 91, p. 918-926, 2010.

PIRI, F.; MOLLAHOSSEINI, A.; HOSSEINI, M. M. Enhanced adsorption of dyes on microwave-assisted synthesized magnetic zeolite-hydroxyapatite nanocomposite. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, Article 103338, 2019

POTENCIANO, N. F.; FERREIRA, M. E.; ALONSO, C. G.; OSTROSKI, I. C. Estudo Cinético da Adsorção de Quinolina em Carvão Ativado de Casca de Dendê Funcionalizado Quimicamente. **Revista Processos Químicos**, v. 11, n. 22, p. 77-81, 2017.

QUE, W.; JIANG, L.; WANG, C.; LIU, Y.; ZENG, Z.; WANG, X.; LIU, S. Influence of sodium dodecyl sulfate coating on adsorption of methylene blue by biochar from aqueous solution. **Journal of Environmental Sciences**, v. 70, p. 166-174, 2018.

QU, Y.; SHI, S.; MA, F.; YAN, B. Decolorization of reactive dark blue KR by the synergism of fungus and bacterium using response surface methodology. **Bioresource Technology**, v. 101 n. 21, p. 8016-8023, 2010.

RAHMAWATI, F.; NATALIA, V.; WIJAYANTA, A. T.; RONDIYAH, S.; NAKABAYASHI, K.; MIYAWAKI, J. Carbon waste powder prepared from carbon rod waste of zinc-carbon batteries for methyl orange adsorption. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis**, v. 15, n. 1, p. 66-73, 2020.

RAMAKUL, P.; YANACHAWAKUL, Y.; LEEPIPATPIBOON, N.; SUNSANDEE, N. Biosorption of palladium (II) and platinum (IV) from aqueous solution using tannin from Indian almond (*Terminalia catappa Linn*) leaf biomass: Kinetic and equilibrium studies. **Chemical engineering journal**, v. 193, p. 102-111, 2012.

RANGABHASHIYAM, S.; ANU, N.; SELVARAJU, N. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 4, p. 629-641, dez 2013.

RAO, K. S.; ANAND, S.; VENKATESWARLU, P. Equilibrium and kinetic studies for Cd (II) adsorption from aqueous solution on *Terminalia catappa Linn* leaf powder biosorbent. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 17, p. 329-336, 2010.

RATTANAPAN, S.; SRIKRAM, J.; KONGSUNE, P. Adsorption of methyl orange on coffee grounds activated carbon. **Energy Procedia**, v. 138, p. 949-954, 2017

RECK, I. M.; PAIXÃO, R. M.; BERGAMASCO, R.; VIEIRA, M. F.; VIEIRA, A. M. S. Investigation of Moringa oleifera seeds as effective and low-cost adsorbent to remove yellow dye tartrazine in fixed-bed column. **Separation Science and Technology**, v. 55, n. 1, p. 13-25, 2018.

REDLICH, O. J., PETERSON, D. L. A useful adsorption isotherm. **Journal of Physical Chemistry**, v. 63, p. 1024-1024, 1959.

RICHHARIYA, G.; KUMAR, A. Fabrication and characterization of mixed dye: Natural and synthetic organic dye. **Optical Materials**, v. 79, p. 296-301, 2018.

RIGA, A.; SOUTSAS, K.; NTAMPEGLIOTIS, K.; KARAYANNIS, V.; PAPAPOLYMEROU, G. Effect of system parameters and of inorganic salts on the decolorization and degradation of Procion H-exl dyes. Comparison of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, Fenton, UV/Fenton, TiO<sub>2</sub>/UV and TiO<sub>2</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. **Desalination**, v. 211, n. 1-3, p. 72-86, 2007

RIEGEL, I.; MOURA, A. B.; MORISSO, F. D. P.; DE SOUZA MELLO, F. Análise termogravimétrica da pirólise da acácia-negra (*Acacia mearnsii de Wild*) cultivada no Rio Grande do Sul, Brasil. **Revista Árvore**, v. 32 n. 3, p. 533-543, 2008.

ROUQUEROL, J.; ROUQUEROL, F.; SING, K. S. W., Adsorption by powders & porous solids: Principle, methodology and applications. **Marseille: Academic Press**, 1999.

RODRIGUES, K.; SILVA, K. M. L.; SILVA, G. M. M.; LIMA, P. C. C.; WANDERLEY, C. R. P.; SILVA, G. M. Remoção de corante por uso de *Aspergillus niger* AN400 em reator em bateladas sequenciais. **Química nova**, v. 34, n. 7, p. 1119-1123, 2011.

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

RUSSO, V.; MASIELLO, D.; TRIFUOGGI, M.; SERIO, M. D.; TESSER, R. Design of an adsorption column for methylene blue abatement over silica: From batch to continuous modeling, **Chemical Engineering Journal**, v. 30, p. 287–295, 2016.

SALEM, V. **Tingimento têxtil: fibras, conceitos e tecnologias**. São Paulo: Blucher, 2010.

SALISBURY, F. B.; ROSS, C. W. **Plant Physiology**. California, Wadsworth Publishing Company, 682p., 1992.

SANCHES, J.H.; MAGRO, T. C.; SILVA D. F. Distribuição espacial da *Terminalia catappa* L. em área de restinga no Parque Estadual da Serra do Mar, Núcleo Picinguaba, Ubatuba/SP. **Anais XIII Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto**, Florianópolis, Brasil, p. 1831-1838, 2007.

SANTOS, V. L. V. F. D.; BARCELLOS, I. O.; PICCOLI, H. H. Pré-alvejamento de materiais têxteis com ozônio e avaliação de suas propriedades de superfície, físicas e tintoriais. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, n. 1, Artigo e11790, 2017.

SCHEER, A. P. **Desenvolvimento de um sistema para simulação e otimização do processo de adsorção para avaliação da separação de misturas líquidas**. Tese (Tese de doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, Campinas, 2002.

SHAKOOR, S.; NASAR, A. Adsorptive decontamination of synthetic wastewater containing crystal violet dye by employing *Terminalia arjuna* sawdust waste. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 7, p. 30-38, 2018.

SHAMRAIZ, U.; HUSSAIN, R. A.; BADSHAH, A.; RAZA, B.; SABA, S. Functional metal sulfides and selenides for the removal of hazardous dyes from Water. **Journal Photochemical Photobiologic**, v. 159, p. 33-41, 2016.

SHANMUGAM, B. K.; EASWARAN, S. N.; MOHANAKRISHNAN, A. S.; KALYANARAMAN, C.; MAHADEVAN, S. Biodegradation of tannery dye effluent using Fenton's reagent and bacterial consortium: A biocalorimetric investigation. **Journal of Environmental Management**, v. 242, p. 106-113, 2019.

SILVEIRA, M. B. **Aplicação de biomassa vegetal como material adsorvente de corantes sintéticos em meio aquoso**. Dissertação (Dissertação em Engenharia) – Faculdade de Engenharia. UNIPAMPA, Bagé, 90p., 2013.

SILVA, C. E.; DA GAMA, B. M. V.; DA SILVA GONÇALVES, A. H.; MEDEIROS, J. A.; DE SOUZA ABUD, A. K. Basic-dye adsorption in albedo residue: Effect of pH, contact time, temperature, dye concentration, biomass dosage, rotation and ionic strength. **Journal of King Saud University-Engineering Sciences**, 2019.

SIPS, R. On the surface of a catalyst surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, p. 490, 1950.

SOBREIRA, M. A. S. O estudo de têxteis no Brasil: uma pesquisa bibliométrica na base de dados Scielo. **Revista da Associação Brasileira de Estudos de Pesquisas em Moda**, v. 11, n. 25, p. 213-229, 2019.

SONG, H.; LIU, G.; ZHANG, J.; WU, J. Pyrolysis characteristics and kinetics of low rank coals by TG-FTIR method. **Fuel Processing Technology**, v. 156, p. 454–460, 2017.

SOTILES, A. R. **Estudo de diferentes tratamentos da caulinita para possível aplicação como adsorvente do corante têxtil CI Reactive Blue 203**. Dissertação (Dissertação em Engenharia) – Faculdade de Engenharia. UFPR, Paraná, 2017.

SPONZA, D. T. Toxicity studies in a chemical dye production industry in Turkey. **Journal of Hazardous Materials**. v. 138, n. 3, p. 438-447, 2006.

STAVRINOU, A.; AGGELOPOULOS, C. A.; TSAKIROGLOU, C. D. Exploring the adsorption mechanisms of cationic and anionic dyes onto agricultural waste peels of banana, cucumber and potato: Adsorption kinetics and equilibrium isotherms as a tool. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 6, n. 6, p. 6958-6970, 2018.

STEFANIDIS, S. D.; KALOGIANNIS, K. G.; ILIOPOULOU, E. F.; MICHAÏLOF, C. M.; PILAVACHI, P. A.; LAPPAS, A. A. A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 105, p. 143-150, 2014.

SUBBAIAH, M. V.; KIM, D. S. Adsorption of methyl orange from aqueous solution by aminated pumpkin seed powder: Kinetics, isotherms, and thermodynamic studies. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 128, p. 109-117, 2016.

TAN, L.; NING, S.; ZHANG, X.; SHI, S. Aerobic decolorization and degradation of azo dyes by growing cells of a newly isolated yeast *Candida tropicalis* TL-F1. **Bioresource Technology**, v. 138, p. 307-313, 2013.

TEMKIN, M. I; PYZHEV, V. Kinetics of the synthesis of ammonia on promoted iron catalysts. **Russian Journal of Physical Chemistry**, v. 13, p. 851-867, 1940.

THINAKARAN, N.; PANNEERSELVAM, P.; BASKARALINGAM, P.; ELANGO, D.; SIVANESAN, S. Equilibrium and kinetic studies on the removal of Acid Red 114 from aqueous solutions using activated carbons prepared from seed shells. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, n. 1, p. 142-150, 2009.

TOOR, M.; JIN, B.; DAI, S.; VIMONSES, V. Activating natural bentonite as a cost-effective adsorbent for removal of Congo-red in wastewater. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 653-661, 2015.

TOTH, J. State Equations of the Solid-gas Interface Layers. **Acta chimica Academiae Scientiarum Hungaricae**, v. 69, p. 311-328, 1971.

TURNELL, M. V.; CRISPIM, M. C. B. Análise dos impactos socioambientais provocados pelo lançamento de efluentes industriais no Rio Gramame-Paraíba, Brasil. **Revista Gaia Scientia**, p. 217-228, 2014.

VAGHETTI, J. C. P. **Utilização de biossorbentes para remediação de efluentes aquosos contaminados com íons metálicos**. Tese (Tese de doutorado em química), UFRGS, Porto Alegre, 79p., 2009.

VASQUES, A. R.; SOUZA, S. M. A.; WEISSENBERG, L.; SOUZA, A. D.; VALLE, J. A. B. Adsorção dos corantes RO16, RR2 e RR141 utilizando lodo residual da indústria têxtil. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 16, n. 3, p. 245-252, 2011.

VEGLIO, F.; BEOLCHINI, F. Removal of metals by biosorption: a review. **Hydrometallurgy**, v. 44, p. 301-316, 1997.

WAGHMODE, T. R.; KURADE, M. B.; SAPKAL, R. T.; BHOSALE, C. H.; JEON, B. H.; GOVINDWAR, S. P. Sequential photocatalysis and biological treatment for the enhanced degradation of the persistent azo dye methyl red. **Journal of hazardous materials**, v. 371, p. 115-122, 2019.

WANG, J.; WANG, X.; ZHAO, G.; SONG, G.; CHEN, D.; CHEN, H.; WANG, X. Polyvinylpyrrolidone and polyacrylamide intercalated molybdenum disulfide as adsorbents for enhanced removal of chromium (VI) from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p. 569-578, 2018.

WASTI, A.; ALI AWAN, M. Adsorption of textile dye onto modified immobilized activated alumina. **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, v. 20, n. 1, p. 26-31, 2016.

WEBB, P. A.; ORR JR, C. Analytical methods in fine particle technology. **Micromeritics instrument corporation**. Norcross; 1997.

WEBER, T. W.; CHAKRAVORTI, R. K. Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. **AIChE Journal**, v. 20, n. 2, p. 228-238, 1974.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of Sanitary Engineering**, v. 89, p. 31-60, 1963.

WESENBERG, D.; KYRIAKIDES, I.; AGATHOS, S. N. White-rot fungi and their enzymes for the treatment of industrial dye effluents. **Biotechnology advances**, v. 22, n. 1-2, p. 161-187, 2003.



WU, Y.; SU, M.; CHEN, J.; XU, Z.; TANG, J.; CHANG, X.; CHEN, D. Superior adsorption of methyl orange by h-MoS<sub>2</sub> microspheres: Isotherm, kinetics, and thermodynamic studies. **Dyes and Pigment**, v. 170, p. 107-591, 2019.

XIAO, W.; GARBA, Z. N.; SUN, S.; LAWAN, I.; WANG, L.; LIN, M.; YUAN, Z. Preparation and evaluation of an effective activated carbon from white sugar for the adsorption of rhodamine B dye. **Journal of Cleaner Production**, v. 253, Article 119989, 2019.

YAHYAEI, B.; AZIZIAN, S. Rapid adsorption of anionic dyes by ordered nanoporous alumina. **Chemical Engineering Journal**, v. 209, n. 15, p. 589-596, 2012.

YAKOUT, S. M.; HASSAN, M. R.; EL-ZAIDY, M. E.; SHAIR, O. H.; SALIH, A. M. Kinetic Study of Methyl Orange Adsorption on Activated Carbon Derived from Pine (*Pinus strobus*) Sawdust. **BioResources**, v. 14, n. 2, p. 4560-4574, 2019.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, **Fuel**, v. 86, p. 1781–1788, 2007.

YAO, Y.; BING, H.; FEIFEI, X.; XIAOFENG, C. Equilibrium and kinetic studies of methyl orange adsorption on multiwalled carbon nanotubes. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, n. 1, p. 82-89, 2011.

YENER, J.; KOPAC, T.; DOGU, G.; DOGU, T. Adsorption of Basic Yellow 28 from aqueous solutions with clinoptilolite and amberlite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 294, p. 255-264, 2006.

YOUSSEF, A. M.; EL-NABARAWT T.; SAMRA S. E. Sorption properties of chemically – activated carbons. Sorption of cadmium (II) ions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, v. 235, p. 153 - 163, 2004

ZHANG, J. Physical insights into kinetic models of adsorption. **Separation and Purification Technology**, v. 229, Article 115832, 2019.

ZHANG, Y.; XIA, K.; LIU, X.; CHEN, Z.; DU, H.; ZHANG, X. Synthesis of cationic-modified silica gel and its adsorption properties for anionic dyes. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 102, p. 1-8, 2019.

ZHOU, N.; CHEN, H.; FENG, Q.; YAO, D.; CHEN, H.; WANG, H.; LU, X. Effect of phosphoric acid on the surface properties and Pb (II) adsorption mechanisms of hydrochars prepared from fresh banana peels. **Journal of Cleaner Production**, v. 165, p. 221-230, 2017.

## ANEXO I

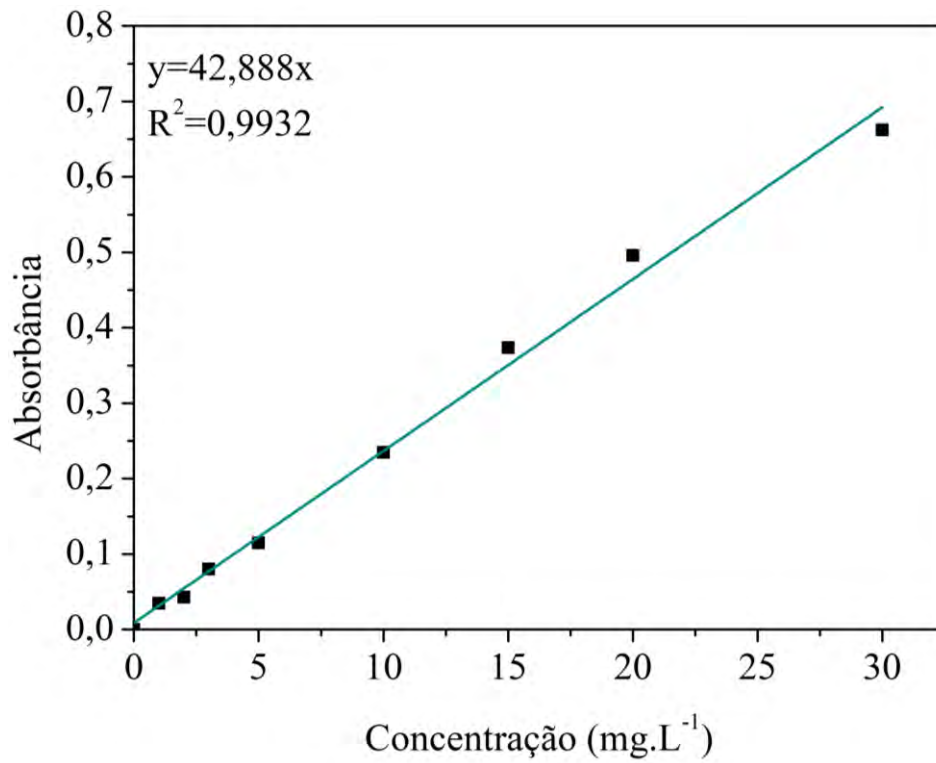


Figura 34. Curva de calibração obtida para o corante alaranjado de metila no pH 1.

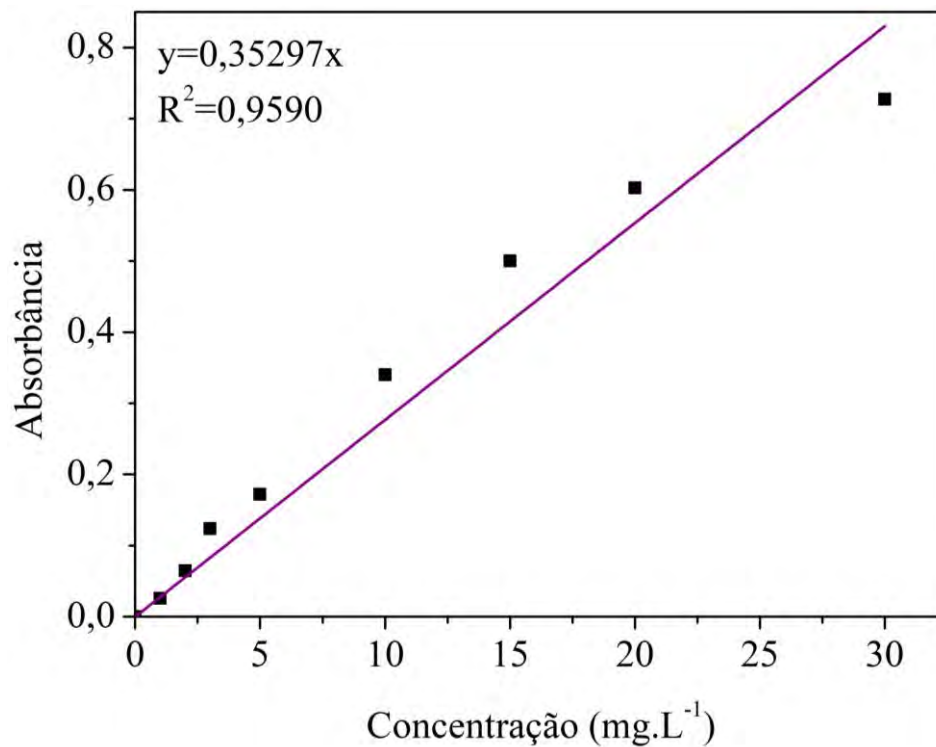


Figura 35. Curva de calibração obtida para o corante alaranjado de metila no pH 2.

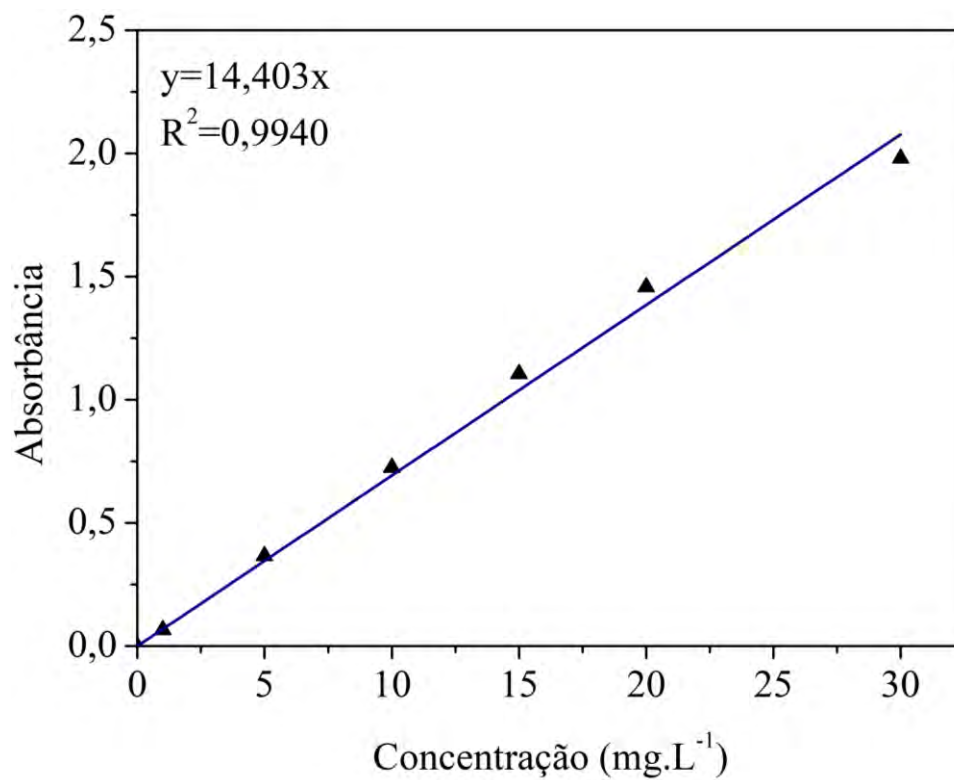


Figura 36. Curva de calibração obtida para o corante alaranjado de metila no pH 3.

## ANEXO II

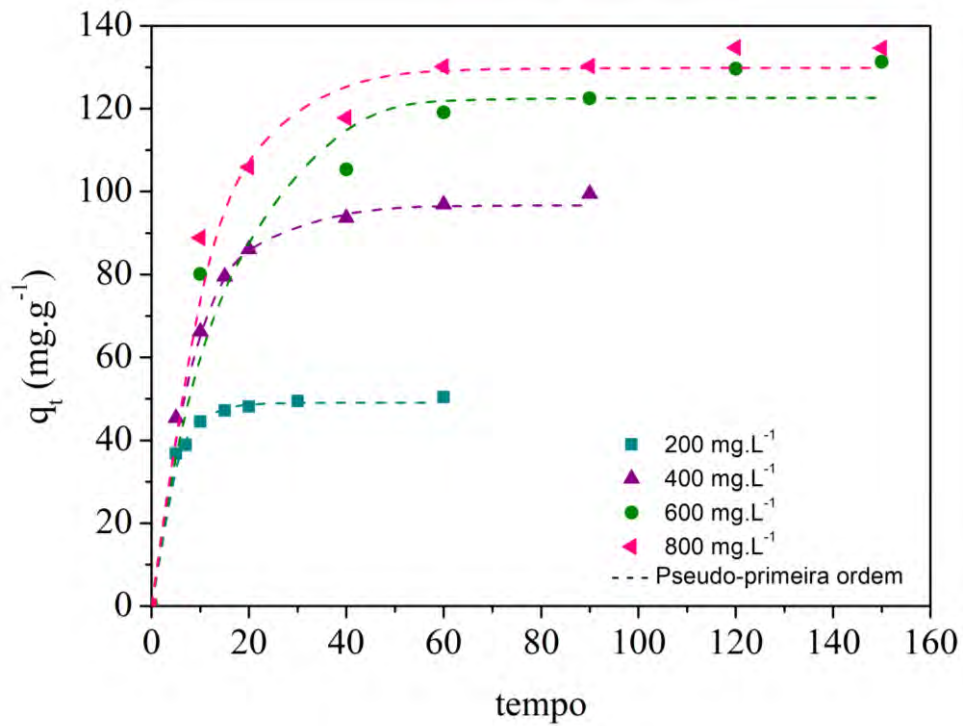


Figura 37. Curvas cinéticas experimental e predita, para AAT a 35 °C, pelo modelo de pseudo-primeira ordem.

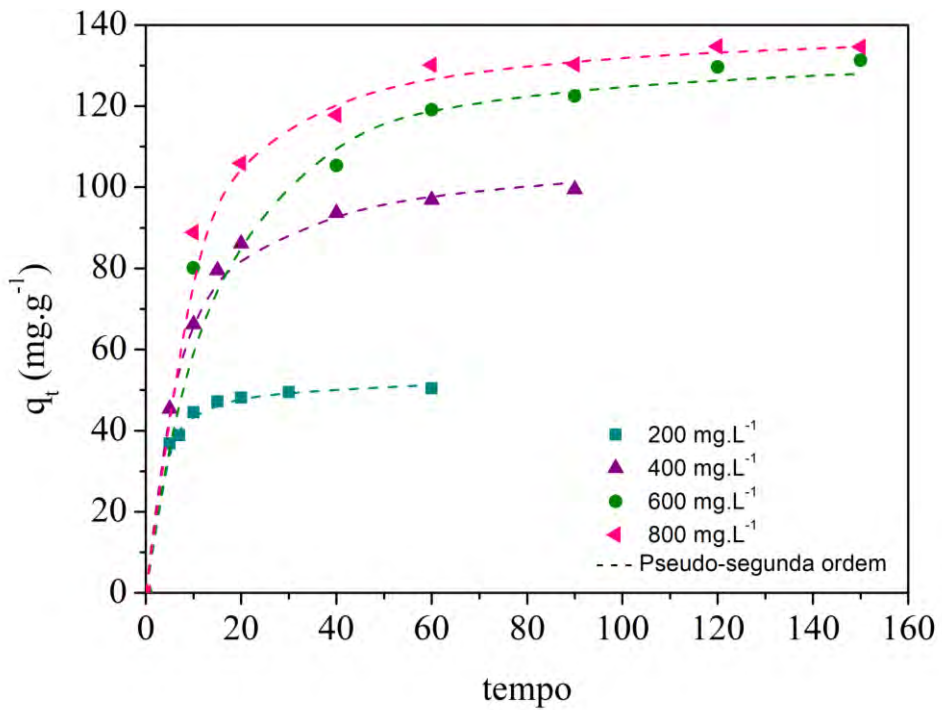


Figura 38. Curvas cinéticas experimental e predita, para AAT a 35 °C, pelo modelo de pseudo-segunda ordem.

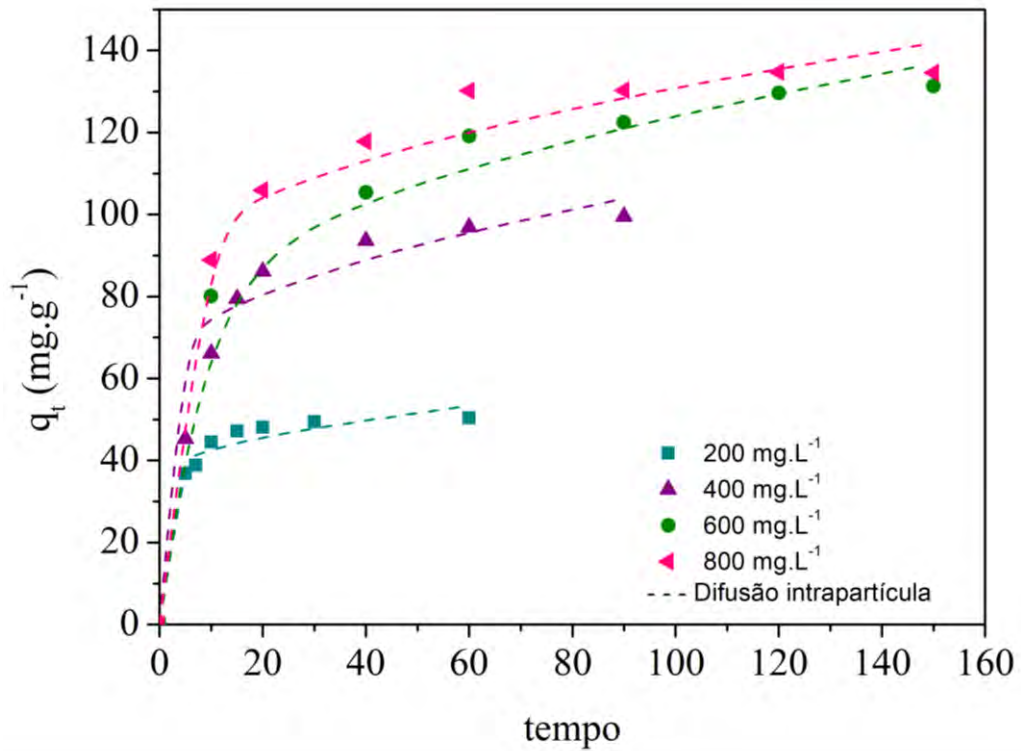


Figura 39. Curvas cinéticas experimental e predita, para AAT a 35 °C, pelo modelo de difusão intrapartícula

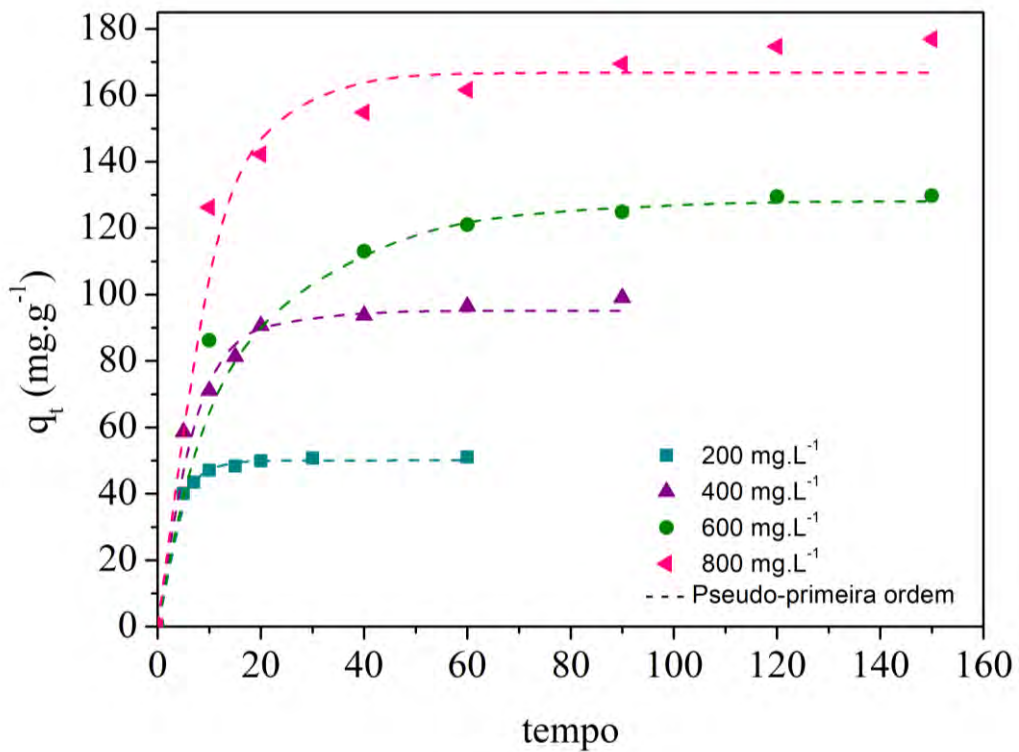


Figura 40. Curvas cinéticas experimental e predita, para AAT a 45 °C, pelo modelo de pseudo-primeira ordem.

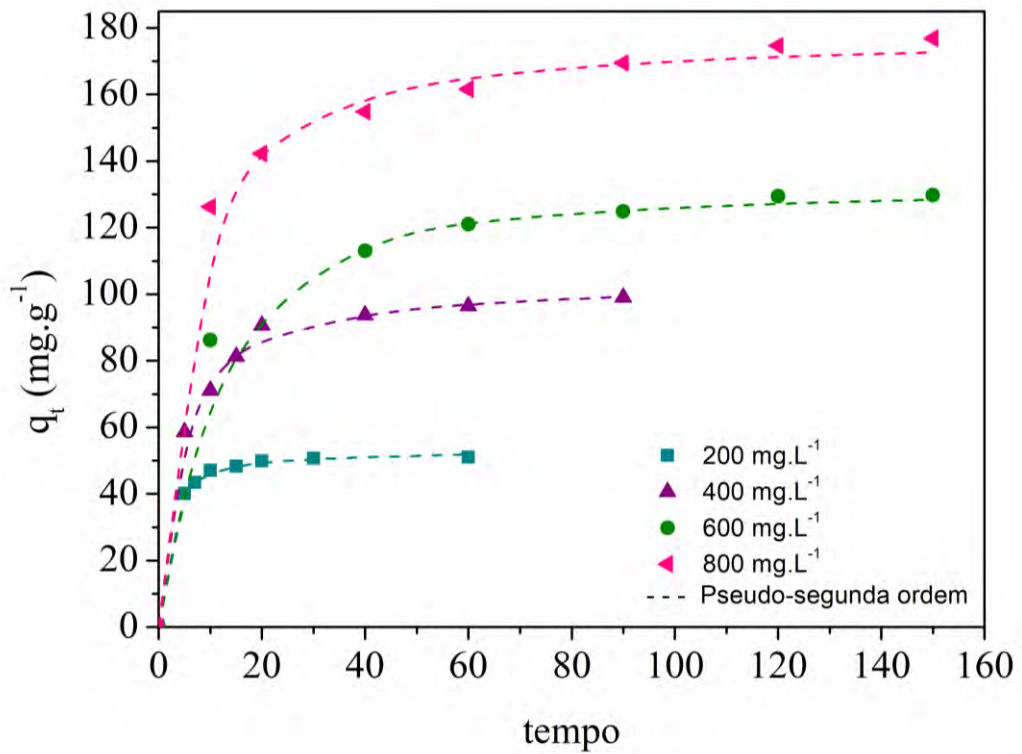


Figura 41. Curvas cinéticas experimental e predita, para AAT a 45 °C, pelo modelo de pseudo-segunda ordem.

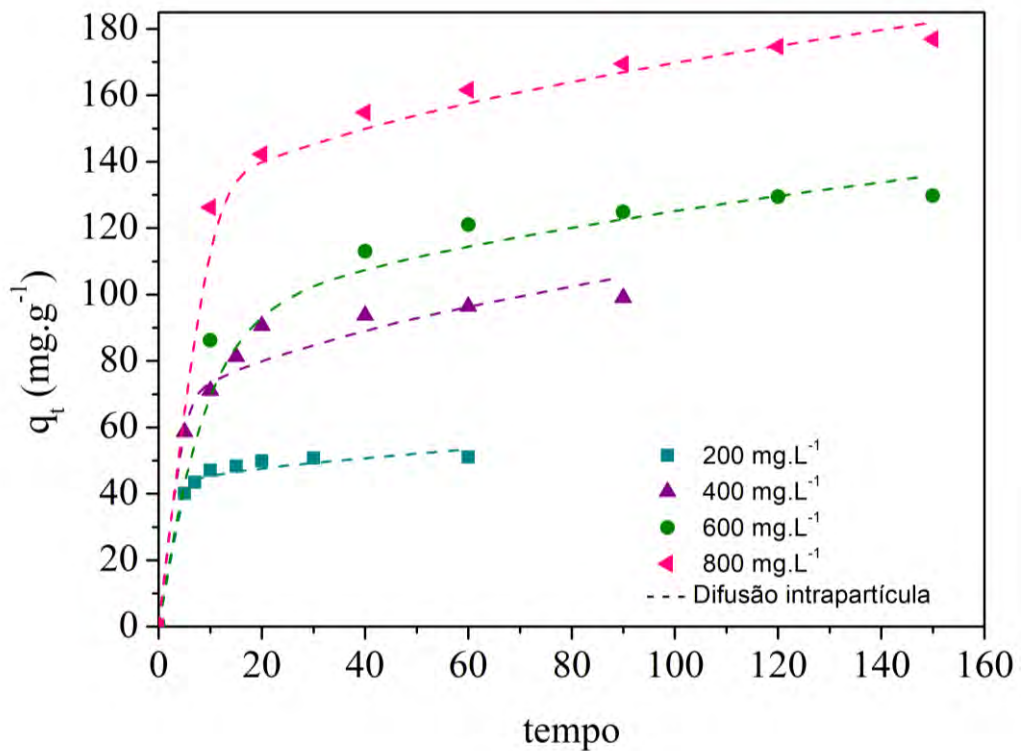


Figura 42. Curvas cinéticas experimental e predita, para AAT a 45 °C, pelo modelo de difusão intrapartícula

### ANEXO III

Tabela 11. Parâmetros estimados com os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, para a concentração de 400 mg.g<sup>-1</sup> nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C

Parâmetro	Temperatura		
	25 °C	35 °C	45 °C
$q_e, \text{ exp (mg.g}^{-1}\text{)}$	95,179	99,507	99,067
<b>Pseudo-primeira ordem</b>			
$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,113	0,118	0,157
$q_e, \text{ cal (mg.g}^{-1}\text{)}$	89,126	96,662	95,091
$R^2$	0,982	0,999	0,993
$\chi^2$	4,719	0,299	1,626
$\Delta q \text{ (\%)}$	10,009	2,558	5,712
<b>Pseudo-segunda ordem</b>			
$k_2 \text{ (g.mg}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$	1,60E <sup>-03</sup>	1,50E <sup>-03</sup>	2,40E <sup>-03</sup>
$q_e, \text{ cal (mg.g}^{-1}\text{)}$	99,510	108,049	103,650
$R^2$	0,995	0,998	0,998
$\chi^2$	1,152	0,502	0,357
$\Delta q \text{ (\%)}$	5,286	3,443	2,495
<b>Difusão intrapartícula</b>			
$k_{di} \text{ (g.mg}^{-1}\text{.min}^{-1/2}\text{)}$	5,632	4,633	5,022
C	45,704	59,901	57,648
$R^2$	0,923	0,819	0,778
$\chi^2$	2,499	10,590	3,799
$\Delta q \text{ (\%)}$	8,310	21,562	8,788

Tabela 12. Parâmetros estimados com os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, para a concentração de 600 mg.g<sup>-1</sup> nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C

Parâmetro	Temperatura		
	25 °C	35 °C	45 °C
$q_e$ , exp (mg.g <sup>-1</sup> )	128,670	131,322	129,799
Pseudo-primeira ordem			
$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,101	0,099	0,115
$q_e$ , cal (mg.g <sup>-1</sup> )	116,020	123,815	124,080
$R^2$	0,967	0,992	0,993
$\chi^2$	6,922	2,009	1,375
$\Delta q$ (%)	10,850	5,164	4,487
Pseudo-segunda ordem			
$k_2$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	9,45E <sup>-04</sup>	1,03E <sup>-03</sup>	1,30E <sup>-03</sup>
$q_e$ , cal (mg.g <sup>-1</sup> )	128,834	134,938	133,357
$R^2$	0,985	0,999	0,999
$\chi^2$	3,380	0,217	0,193
$\Delta q$ (%)	7,690	1,760	1,703
Difusão intrapartícula			
$k_{di}$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1/2</sup> )	6,001	5,381	4,700
C	58,861	71,070	78,267
$R^2$	0,984	0,8919	0,887
$\chi^2$	0,269	1,844	1,401
$\Delta q$ (%)	1,779	5,220	4,412



Tabela 13. Parâmetros estimados com os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, para a concentração de 800 mg.g<sup>-1</sup> nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C

Parâmetro	Temperatura		
	25 °C	35 °C	45 °C
$q_e, \text{exp (mg.g}^{-1}\text{)}$	136,331	134,597	176,903
Pseudo-primeira ordem			
$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,090	0,100	0,125
$q_e, \text{cal (mg.g}^{-1}\text{)}$	122,426	129,809	166,810
$R^2$	0,959	0,992	0,990
$\chi^2$	12,837	2,009	3,100
$\Delta q \text{ (\%)}$	13,442	5,164	5,418
Pseudo-segunda ordem			
$k_2 \text{ (g.mg}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$	9,52E <sup>-04</sup>	1,174E <sup>-03</sup>	1,230E <sup>-03</sup>
$q_e, \text{cal (mg.g}^{-1}\text{)}$	135,095	140,066	177,927
$R^2$	0,996	0,999	0,998
$\chi^2$	1,074	0,267	0,579
$\Delta q \text{ (\%)}$	3,894	1,822	2,332
Difusão intrapartícula			
$k_{di} \text{ (g.mg}^{-1}\text{.min}^{-1/2}\text{)}$	5,946	4,791	5,348
C	66,264	83,123	116,440
$R^2$	0,953	0,854	0,941
$\chi^2$	1,134	2,298	0,805
$\Delta q \text{ (\%)}$	3,962	5,552	2,868

## ANEXO IV

Tabela 14. Significância dos parâmetros estimados para os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, para as concentrações de 200, 400, 600 e 800 mg.g<sup>-1</sup> nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C

Modelos Cinéticos	200 mg.L <sup>-1</sup>			400 mg.L <sup>-1</sup>			600 mg.L <sup>-1</sup>			800 mg.L <sup>-1</sup>		
	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C
Pseudo-primeira ordem												
k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	4,73E <sup>-06</sup>	4,74E <sup>-06</sup>	8,76E <sup>-07</sup>	5,04E <sup>-04</sup>	3,06E <sup>-07</sup>	6,40E <sup>-05</sup>	2,33E <sup>-02</sup>	9,76E <sup>-04</sup>	7,40E <sup>-04</sup>	1,34E <sup>-02</sup>	1,43E <sup>-04</sup>	4,87E <sup>-04</sup>
q <sub>e</sub> , cal (mg.g <sup>-1</sup> )	5,01E <sup>-10</sup>	5,01E <sup>-10</sup>	2,83E <sup>-11</sup>	3,12E <sup>-07</sup>	1,27E <sup>-10</sup>	1,16E <sup>-08</sup>	5,89E <sup>-06</sup>	1,35E <sup>-07</sup>	8,57E <sup>-08</sup>	2,19E <sup>-06</sup>	7,43E <sup>-09</sup>	1,32E <sup>-08</sup>
Pseudo-segunda ordem												
k <sub>2</sub> (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	7,09E <sup>-06</sup>	5,39E <sup>-05</sup>	2,35E <sup>-05</sup>	4,91E <sup>-04</sup>	5,63E <sup>-05</sup>	6,10E <sup>-05</sup>	3,64E <sup>-02</sup>	1,20E <sup>-04</sup>	1,08E <sup>-04</sup>	3,57E <sup>-02</sup>	2,12E <sup>-05</sup>	1,83E <sup>-04</sup>
q <sub>e</sub> , cal (mg.g <sup>-1</sup> )	2,60E <sup>-10</sup>	4,78E <sup>-10</sup>	4,65E <sup>-11</sup>	3,42E <sup>-08</sup>	3,18E <sup>-09</sup>	1,17E <sup>-09</sup>	4,97E <sup>-06</sup>	4,79E <sup>-09</sup>	2,63E <sup>-09</sup>	1,79E <sup>-06</sup>	1,25E <sup>-10</sup>	4,83E <sup>-10</sup>
Difusão intrapartícula												
C	4,30E <sup>-04</sup>	8,60E <sup>-05</sup>	1,88E <sup>-05</sup>	1,08E <sup>-03</sup>	9,30E <sup>-04</sup>	4,39E <sup>-04</sup>	6,83E <sup>-05</sup>	1,02E <sup>-03</sup>	4,58E <sup>-04</sup>	4,17E <sup>-05</sup>	9,77E <sup>-05</sup>	2,70E <sup>-06</sup>
k <sub>di</sub> (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1/2</sup> )	6,85E <sup>-03</sup>	1,53E <sup>-02</sup>	2,44E <sup>-02</sup>	2,86E <sup>-03</sup>	1,32E <sup>-02</sup>	8,63E <sup>-03</sup>	1,02E <sup>-04</sup>	4,54E <sup>-03</sup>	4,99E <sup>-03</sup>	1,67E <sup>-04</sup>	2,90E <sup>-03</sup>	2,89E <sup>-04</sup>