

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

DISSERTAÇÃO

**AVALIAÇÃO DA CASCA DA SEMENTE DA SERINGUEIRA COMO
ADSORVENTE NO TRATAMENTO DE EFLUENTES AQUOSOS:
ESTUDO CINÉTICO E TERMODINÂMICO**

ELIANA ZARONI MEGALE

2019



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

**AVALIAÇÃO DA CASCA DA SEMENTE DA SERINGUEIRA COMO
ADSORVENTE NO TRATAMENTO DE EFLUENTES AQUOSOS:
ESTUDO CINÉTICO E TERMODINÂMICO**

ELIANA ZARONI MEGALE

Sob a Orientação da Professora Dr^a.

Marisa Fernandes Mendes

e Coorientação do Professor Dr.

Francisco Eduardo Aragão Catunda Júnior

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
Agosto 2019

M496a Megale, Eliana Zaroni, 1994-
Avaliação da Casca da Semente da Seringueira como Adsorvente no Tratamento de Efluentes Aquosos: Estudo Cinético e Termodinâmico / Eliana Zaroni Megale. – Seropédica, 2019.
85 f.: il.

Orientadora: Marisa Fernandes Mendes.
Coorientador: Francisco Eduardo Aragão Catunda Júnior.
Dissertação (Mestrado). -- Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2019.

1. bioadsorvente. 2. isoterma de equilíbrio. 3. cinética. 4. MEV. I. Fernandes Mendes, Marisa, 1972-, orient. II. Aragão Catunda Júnior, Francisco Eduardo, 1978-, coorient. III Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

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

ELIANA ZARONI MEGALE

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: 22/08/2019.

Prof^a. Dr^a. Marisa Fernandes Mendes
(Departamento de Engenharia Química/IT/UFRRJ) (Orientadora)

Prof^a. Dr^a. Fabíola Oliveira da Cunha
(Departamento de Engenharia Química/IT/UFRRJ)

Prof^a. Dr^a. Cristiane de Souza Siqueira Pereira
(Universidade de Vassouras)

*Dedico este trabalho aos meus pais,
por me incentivarem e sempre e me apoiarem.*

AGRADECIMENTOS

À Deus, por me manter firme frente aos obstáculos e pela paz nos momentos de dificuldades e alegrias.

À minha família, meus pais Daisy e José e meus irmãos Elizabeth e André, pelo incentivo e apoio em todos os momentos.

Aos meus amigos de mestrado, Camila, Juliana, Pedro, Talita, Vanessa e Vinícius por estarem sempre comigo durante toda a trajetória do mestrado.

Aos meus amigos, Handerson e Gabriel, que acompanharam a minha trajetória e me deram suporte e apoio.

Ao meu namorado, Yuri, por estar sempre ao meu lado.

Ao Matheus, aluno de IC, que me acompanhou durante a realização de toda a etapa experimental, me ajudando e dando suporte no dia a dia.

À toda equipe do Laboratório de Termodinâmica Aplicada, pelo apoio, incentivo diário e pelos momentos de descontração no laboratório, vocês tornaram o meu dia a dia mais divertido.

À minha orientadora, Dra. Marisa Fernandes Mendes, pela orientação, incentivo e ensinamentos.

À UERJ, principalmente ao professor Dr. Marcos Costa, pela enorme contribuição na realização da caracterização dos adsorventes.

Ao professor Dr. Francisco Eduardo Aragão Catunda Júnior, pelo envio das sementes da seringueira.

Aos técnicos, Eduardo e Fernanda, por estarem sempre disponíveis para me auxiliar.

Aos professores do Departamento de Engenharia Química pela contribuição e ensinamentos.

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

O presente trabalho foi realizado com 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

MEGALE, Eliana Zaroni. **Avaliação da casca da semente da seringueira como adsorvente no tratamento de efluentes aquosos: 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, 2019.

A remoção de corantes presentes em efluentes industriais tem recebido grande atenção nos últimos anos, devido aos danos ambientais que são causados pelo descarte indevido em corpos hídricos. Dentre os vários processos que podem ser aplicados, a técnica da adsorção, aliada à aplicação de adsorventes derivados de biomassa, tem se mostrado bastante interessante neste tratamento. Por isso, decidiu-se estudar neste trabalho o potencial adsorvente da casca da semente da seringueira (*Hevea brasiliensis*) em quatro formas (*in natura*, calcinado, carvão ativado com ácido e carvão ativado com base) na remoção do corante alaranjado de metila. Os quatro adsorventes foram avaliados e foi possível observar que o material *in natura* não foi capaz de promover a remoção do corante. Já os processos de calcinação e a ativação ácida e básica conseguiram proporcionar ao material uma maior capacidade de adsorção, sendo o carvão ativado com ácido o mais eficiente visto que o pré-tratamento empregado aumentou a porosidade do material, favorecendo o processo de adsorção. Devido a este melhor desempenho, o carvão foi utilizado para avaliar o efeito da concentração inicial da solução (25-150 mg/L), temperatura (25, 35 e 45 °C) e tempo de contato (0-360 min), e para estudar a cinética (pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula), as isotermas de equilíbrio (Freundlich, Langmuir, Temkin e Dubinin-Radushkevich) e as grandezas termodinâmicas (ΔH , ΔS e ΔG) do processo de adsorção. Foram observados aumentos na quantidade adsorvida com o aumento da concentração inicial, assim como com o aumento da temperatura, este sendo também um indicativo da natureza endotérmica do processo. Os modelos cinéticos e de isoterma que melhor se ajustaram aos dados experimentais foram, respectivamente, o modelo de pseudo-segunda ordem e o modelo de Freundlich. O estudo termodinâmico indicou que o processo de adsorção é espontâneo apenas para concentração inicial de 25 mg/L, endotérmico e que existe uma boa afinidade entre o adsorvente e o adsorvato.

Palavras-Chave: bioadsorvente, isoterma de equilíbrio, cinética, MEV.

ABSTRACT

MEGALE, Eliana Zaroni. **Evaluation of rubber seed shell in the treatment of aqueous effluents: kinetic and thermodynamic study.** Dissertation (Master in Chemical Engineering, Chemical Technology). Technology Institute, Chemical Engineering Department, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2019.

The removal of dye present in industrial effluents has been a subject of great interest in recent years, due to the irreversible environmental damage caused by its improper disposal in aqueous streams. Among the diversity of processes that can be applied to treat these streams, the adsorption technique has been studied because of the high efficiency and low cost. Moreover, the motivation is the possibility to use as adsorbents many biochars. Therefore, in this work, it was decided to study the adsorption potential of the rubber seed shell (*Hevea brasiliensis*), in four forms (in nature, calcinated, acid activated carbon and basic activated carbon) for the removal of the methyl orange dye. All the four adsorbents were evaluated, and it was observed that the *in nature* material did not have adsorption potential. On the other hand, the application of calcination, acid activation and basic activation provided higher adsorption capacities, but the acid activated carbon was more efficient due to the increase of the porosity employed by the pre-treatment, favoring the adsorption process. As a result, the activated carbon was used to evaluate the effects of the solution initial concentration (25-150 mg/L), temperature (25, 35 and 45 °C), and the contact time (0-360 min), as well as to study the kinetics (pseudo-first order, pseudo-second order and intraparticle diffusion), the equilibrium isotherms (Freundlich, Langmuir, Temkin and Dubinin-Radushkevich) and the thermodynamic variables (ΔH , ΔS e ΔG) of the adsorption process. The increase of the initial concentration and temperature resulted in improvements in the adsorbed amount, indicating the endothermic nature of the process. The kinetic and isotherm models that best fitted to the experimental data were the pseudo-second order and Freundlich models, respectively. The thermodynamic study indicated that the adsorption process is endothermic, only spontaneous for the initial solution concentration of 25 mg/L, and indicated a good affinity between adsorbent and adsorbate.

Keywords: bioadsorbent, isotherm, kinetics, SEM.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Distribuição percentual das indústrias responsáveis pelo descarte de efluentes contendo corantes.	7
Figura 2: Lista de alguns dos poluentes gerados em cada nível do processamento úmido da indústria têxtil. Fonte: Adaptado de Holkar <i>et al.</i> (2016).....	9
Figura 3: Ilustração do processo de adsorção. Fonte: Adaptado de Worch (2012).....	13
Figura 4: <i>Hevea brasiliensis</i> . Fonte: Adaptado de EMBRAPA (2019).	16
Figura 5: Extração do látex da Seringueira. Fonte: Adaptado de EMBRAPA (2019).....	17
Figura 6: Sementes de seringueira. Fonte: Adaptado de EMBRAPA (2019).	18
Figura 7: Classificação das isotermas de adsorção. Fonte: Adaptado de McCabe, Smith e Harriott (1985).....	21
Figura 8: Classificação das isotermas de adsorção do equilíbrio gás/sólido de acordo com a IUPAC. Fonte: Adaptado de Donohue e Aranovich (1998).....	22
Figura 9: Ilustração das diferentes formas de histerese.	23
Figura 10: Fórmula estrutural do alaranjado de metila. Fonte: Adaptado de MERCK, 2019..	32
Figura 11: Fluxograma das etapas experimentais.....	33
Figura 12: Ilustração da matéria-prima utilizada. a) casca da semente da seringueira in natura; b) casca da semente da seringueira moída; c) casca da semente da seringueira após o processo de calcinação.....	34
Figura 13: Aparato experimental utilizado para a realização dos experimentos em batelada..	36
Figura 14: Curva de calibração da solução contendo o corante alaranjado de metila.	37
Figura 15: Micrografia do adsorvente in natura.	42
Figura 16: Micrografia do adsorvente calcinado.	42
Figura 17: Micrografia do carvão ativado, após o tratamento ácido.	42
Figura 18: Micrografia do carvão ativado após o processo de adsorção.	43
Figura 19: Análise termogravimétrica dos adsorventes <i>in natura</i> (Nat), calcinado (Cal), carvão ativado antes (AA) e após (DA) o processo de adsorção.	44
Figura 20: Análise termogravimétrica do adsorvente <i>in natura</i>	45
Figura 21: Análise termogravimétrica do adsorvente calcinado.	46
Figura 22: Análise termogravimétrica do carvão ativado.	46
Figura 23: Análise termogravimétrica do carvão ativado após o processo de adsorção.	47

Figura 24: Distribuição do tamanho de poros presente no carvão ativado obtido a partir do pré-tratamento com ácido nítrico da casca da semente de seringueira calcinada.	48
Figura 25: Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ à 77 K obtida para o carvão ativado, após tratamendo com ácido.....	49
Figura 26: Espectro FTIR dos adsorventes <i>in natura</i> (Nat), calcinado (Cal), carvão ativado antes (AA) e após (DA) o processo de adsorção.	50
Figura 27: Comparação entre os adsorventes à 25 (a), 35 (b) e 45 °C (c).....	52
Figura 28: Efeito do tempo de contato variando a concentração inicial de 25-150 mg/L à 25 (a), 35 (b) e 45 °C (c).	54
Figura 29: Efeito da concentração inicial e da temperatura na quantidade adsorvida.	55
Figura 30: Análise dos modelos cinéticos para os experimentos conduzidos à 25 °C envolvendo todas as concentrações (b), pseudo-segunda ordem (b) e difusão intrapartícula (c).	57
Figura 31: Ajuste linear dos modelos de isotermas: Freundlich (a), Langmuir (b), Temkin (c) e Dubinin-Radushkevich (d).	60
Figura 32: Ajuste linear dos dados experimentais de 1/T versus ln k.	63
Figura A.1: Micrografia com ampliação de 3700 vezes com a medição de poros do adsorvente calcinado.	79
Figura A.2: Micrografia com ampliação de 3700 vezes com a medição de poros do adsorvente carvão ativado.....	79
Figura A.3: Ajuste aos dados experimentais pelo modelo de pseudo-primeira ordem à 35 °C.	80
Figura A.4: Ajuste aos dados experimentais pelo modelo de pseudo-primeira ordem à 45 °C.	80
Figura A.5: Ajuste aos dados experimentais pelo modelo de pseudo-segunda ordem à 35 °C.	81
Figura A.6: Ajuste aos dados experimentais pelo modelo de pseudo-segunda ordem à 45 °C.	81
Figura A.7: Ajuste aos dados experimentais pelo modelo de difusão intrapartícula à 35 °C. ..	82
Figura A.8: Ajuste aos dados experimentais pelo modelo de difusão intrapartícula à 45 °C. .	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação dos corantes de acordo com o cromóforo.....	5
Tabela 2: Classificação dos corantes com base na natureza química.....	6
Tabela 3: Principais características dos fenômenos de adsorção física e química.	13
Tabela 4: Diferentes origens de adsorventes estudados para remoção de corantes.....	15
Tabela 5: Composição da casca da semente da seringueira.	18
Tabela 6: Equações dos modelos cinéticos.....	38
Tabela 7: Equações dos modelos de isotermas.....	39
Tabela 8: Análise BET dos adsorventes.	47
Tabela 9: Tabela de porcentual de remoção (%R).	56
Tabela 10: Parâmetros calculados dos modelos cinéticos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula para concentração inicial de 75 mg/L à 25, 35 e 45 °C.	58
Tabela 11: Parâmetros calculados das isotermas.....	61
Tabela 12: Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção.	63
Tabela A.1: Parâmetros calculados dos modelos cinéticos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula para concentrações iniciais de 25-150 mg/L à 25 °C.	83
Tabela A.2: Parâmetros calculados dos modelos cinéticos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula para concentrações iniciais de 25-150 mg/L à 35 °C.	84
Tabela A.3: Parâmetros calculados dos modelos cinéticos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula para concentrações iniciais de 25-150 mg/L à 45 °C.	85

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1 Objetivo geral.....	3
2.2 Objetivos específicos.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 Corantes.....	4
3.2 Tratamento de Efluentes.....	10
3.2.1 Método Biológico.....	10
3.2.2 Métodos Químicos.....	11
3.2.3 Métodos Físicos.....	11
3.3 Adsorção.....	12
3.4 Adsorventes.....	14
3.5 Seringueira.....	16
3.6 Estudo cinético.....	19
3.6.1 Pseudo-primeira ordem.....	19
3.6.2 Pseudo-segunda ordem.....	20
3.6.3 Difusão intrapartícula.....	20
3.7 Isotermas de Equilíbrio.....	21
3.7.1 Isoterma de Langmuir.....	23
3.7.2. Modelo de Freundlich.....	24
3.7.3 Modelo de Temkin.....	25
3.7.4 Modelo de Dubinin-Radushkevich.....	25
3.8 Estudo termodinâmico de adsorção.....	26
3.9 Estudos utilizando casca da semente da seringueira como adsorvente.....	27
3.10 Considerações finais da revisão bibliográfica.....	31

4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
4.1	Material.....	32
4.2	Metodologia experimental.....	33
4.3	Pré-tratamento do Adsorvente.....	33
4.4	Caracterização do Adsorvente.....	34
4.4.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	35
4.4.2	Análise termogravimétrica (TGA/DTG).....	35
4.4.3	Determinação da área superficial específica (BET).....	35
4.4.4	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	36
4.5	Procedimento Experimental.....	36
4.6	Análise da Solução.....	37
4.7	Cálculo da quantidade adsorvida.....	37
4.8	Porcentagem de remoção (%R).....	38
4.9	Modelagem cinética do processo de adsorção.....	38
4.10	Estudo das isotermas de equilíbrio.....	39
4.11	Validação do modelo.....	39
4.12	Estudo termodinâmico.....	40
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	41
5.1	Caracterização do adsorvente.....	41
5.1.1	Microscopia eletrônica de varredura.....	41
5.1.2	Análise termogravimétrica.....	43
5.1.3	Análise BET.....	47
5.1.4	Análise FTIR.....	49
5.2	Resultados experimentais: comparação da eficiência dos adsorventes.....	51
5.2.1	Efeito do tempo de contato.....	53
5.2.2	Efeito da concentração inicial e da temperatura.....	55
5.3	Estudo cinético do processo de adsorção.....	56

5.4 Isotermas de equilíbrio	59
5.5 Estudo termodinâmico.....	62
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	65
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67
ANEXO I – Micrografias dos adsorventes após o pré-tratamento com medição dos diâmetros dos poros.....	79
ANEXO II – Modelagem cinética dos dados experimentais à 35 e 45 °C.....	80
ANEXO III – Valores dos parâmetros estimados para os modelos cinéticos	83

1. INTRODUÇÃO

Os corantes são compostos químicos que apresentam capacidade de conferir cor quando em solução ou a uma superfície devido à presença de estruturas cromóforas. Os corantes sintéticos são, amplamente, utilizados em indústrias têxteis, de papel e plástico. Devido à sua aplicação, os corantes precisam ser estáveis e resistentes à ação da luz e sabões.

O descarte indevido de efluentes contaminados com corantes em corpos hídricos leva à alteração na coloração da água, impedindo a penetração da luz solar e causando um aumento na mortalidade de peixes e plantas aquáticas, além de grande parte dos corantes serem considerados tóxicos, mutagênicos e cancerígenos.

Devido a esse problema ambiental, causado pelo descarte indevido de corantes, tem-se aumentado o interesse em estudar técnicas de tratamentos para a remoção de corantes; como por exemplo, pode-se citar a coagulação-floculação, oxidação química, tratamentos biológicos, osmose reversa, processo de oxidação avançada e adsorção, pois devido a sua natureza recalcitrante não existe um tratamento simples e disponível. O processo de adsorção vem ganhando espaço como uma técnica eficiente, de fácil implementação de remoção de corantes e baixo custo.

O adsorvente mais comumente utilizado é o carvão ativado comercial, mas, devido ao seu elevado custo, a busca por adsorventes alternativos e de baixo custo aumentou, sendo avaliados os materiais adsorventes provenientes de rejeitos agrícolas, rejeitos industriais, biomassa e argilas.

Os rejeitos agrícolas podem ser cascas, caules, folhas e sementes que não apresentam interesse comercial. O acúmulo desses rejeitos agrícolas pode se tornar um problema ambiental, e ao utilizá-los como adsorvente seria uma alternativa para resolver os dois problemas ao mesmo tempo, dando uma finalidade ao material e também para o tratamento de efluentes.

A casca da semente da seringueira é considerada um rejeito agrícola, pois o interesse econômico do plantio de árvores de seringueira é prioritariamente voltado para a extração do látex, que é a principal matéria prima para a produção da borracha natural. A *Hevea brasiliensis*, popularmente conhecida como seringueira, é nativa da floresta amazônica, porém devido ao seu interesse comercial, é cultivada no Brasil principalmente no estado da Bahia e em São Paulo, e, também amplamente cultivada em países da Ásia.

Diante disso, o objetivo deste trabalho foi estudar o processo de adsorção do corante alaranjado de metila em casca da semente da seringueira na forma *in natura*, calcinada e carvão

ativado. Os experimentos foram realizados em batelada e em triplicata, a fim de avaliar o efeito do tempo de contato, da concentração inicial da solução e da variação da temperatura no processo. Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula foram utilizados para entender o processo de adsorção ao longo do tempo. As isotermas de equilíbrio de Freundlich, Langmuir, Temkin e Dubinin-Radushkevich foram utilizadas para estudar o processo de adsorção no equilíbrio. Os parâmetros termodinâmicos variação da entalpia, variação da entropia e energia livre de Gibbs foram calculados para avaliar o processo de adsorção como endotérmico ou exotérmico, caracterizar a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato e verificar se o processo é espontâneo ou não.

Com isso, essa dissertação apresenta cinco capítulos. O segundo capítulo apresenta a revisão da literatura sobre corantes, tratamento de efluentes e o processo de adsorção, ressaltando os diferentes adsorventes presentes na literatura, os modelos cinéticos e de isotermas que são comumente utilizados para tratar os dados experimentais, trabalhos existentes que utilizaram o mesmo material como adsorvente e, por último, uma breve consideração a respeito da revisão. O terceiro capítulo aborda os materiais e métodos utilizados ao longo do processo experimental. No quarto capítulo são apresentados os resultados obtidos, mostrando as conclusões observadas e sugestões para trabalhos futuros seguindo a mesma linha de pesquisa.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

- Estudar a viabilidade técnica do processo de adsorção, utilizando como adsorvente a casca da semente da seringueira (*Hevea brasiliensis*), no processo de tratamento de efluentes contaminadas com corante, utilizando o corante alaranjado de metila como adsorvato.

2.2 Objetivos específicos

- Comparar a capacidade de adsorção da casca da semente sem tratamento, a casca da semente calcinada, a casca da semente calcinada com tratamento ácido e a casca da semente calcinada com tratamento básico;
- Caracterizar o adsorvente utilizado em relação a porosidade, morfologia e presença de grupos funcionais na superfície;
- Avaliar a influência da temperatura, concentração inicial da solução e tempo de contato no processo de adsorção;
- Realizar estudo cinético, termodinâmico e das isotermas de adsorção, caracterizando o processo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

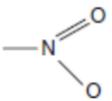
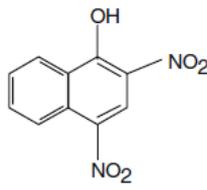
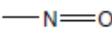
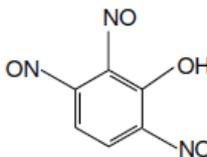
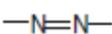
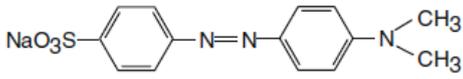
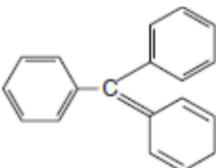
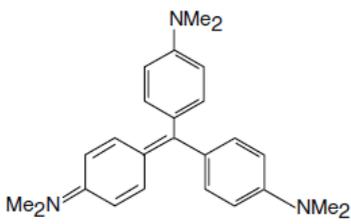
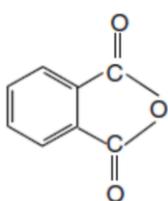
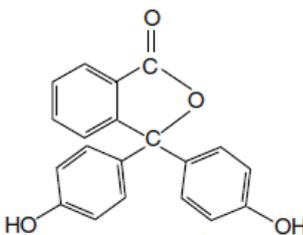
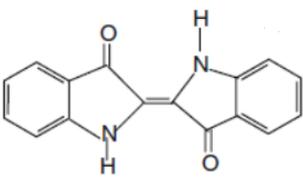
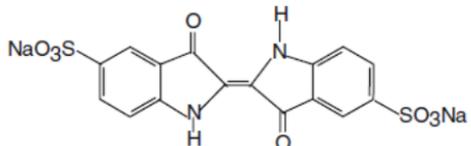
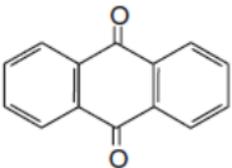
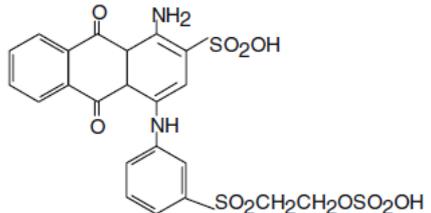
Neste capítulo de revisão bibliográfica são apresentados os conceitos gerais sobre os corantes e suas classificações, os danos ambientais causados pelo descarte inadequado de efluentes contaminados por estes, e a importância econômica do ramo industrial que mais utiliza corantes. Devido a isso, são relatadas as diferentes técnicas de remoção de corantes utilizadas em estudos e aplicadas em escala industrial, dando ênfase no processo de adsorção que foi a técnica escolhida para a realização deste trabalho. Ao final, modelos cinéticos e termodinâmicos do processo de adsorção são apresentados para correlacionar os dados ao longo do tempo e de equilíbrio, a fim de classificar o processo de adsorção, ajudando na simulação do processo e projeto de equipamentos.

3.1 Corantes

Os corantes e pigmentos, substâncias orgânicas e inorgânicas, podem ser definidos como substâncias coloridas que, quando aplicadas a um material, solução ou superfície, são capazes de lhes conferir cor. Eles apresentam a propriedade de absorver luz visível seletivamente e, por isso, são coloridos, isso ocorre devido à presença de grupos cromóforos, que são estruturas químicas como nitro, nitroso, azo e carbonila. A coloração pode ser modificada e intensificada por grupos auxocromos como etila, nitro, amino, sulfônico, hidroxila, metóxi, etóxi, cloro e bromo (ABIQUIM, 2018). A Tabela 1 contém a classificação dos corantes de acordo com os cromóforos presentes, e um exemplo de cada um.

Os corantes têm sido utilizados desde a pré-história com fins estéticos, artísticos e comunicativos. Inicialmente, esses pigmentos eram obtidos de plantas, insetos, animais e minerais, sendo considerados como renováveis, ecologicamente corretos e biodegradáveis. No entanto, os corantes naturais mostraram alguns problemas de estabilidade, que foram resolvidos com a descoberta de corantes sintéticos (PAZ *et al.*, 2017). O primeiro corante foi sintetizado por W. H. Perkin, em 1856, cujo objetivo inicial era sintetizar uma molécula de quinino, agente antimalárico mas, por acaso, acabou sintetizando o primeiro corante orgânico sintético com cor violeta. Atualmente, já foram sintetizadas mais de 100.000 estruturas de corantes e mais de 0,7 milhões de diferentes tons de corantes são produzidos anualmente para serem utilizados, principalmente, pelas indústrias de tecidos, papéis, couros, cosméticos e alimentos (AHMAD *et al.*, 2015).

Tabela 1: Classificação dos corantes de acordo com o cromóforo.

Classe	Cromóforo	Exemplo
Nítro		C.I. Amarelo Ácido 24  Verde Rápido
Nitroso		 Alaranjado de Metila
Azo		 C.I. Violeta Básico 3
Trifenilmetano		 Fenolftaleína
Ftaleína		 C.I. Azul Ácido 71
Índigo		 C.I. Azul Ácido 71
Antraquinona		 C.I. Azul Ácido 71

Fonte: Adaptado de Ali (2010).

Os corantes são sintetizados com a finalidade de resistirem ao desbotamento por exposição a luz, água e agentes oxidantes e, como tal, são muito estáveis e difíceis de degradar. A natureza recalcitrante e a não-biodegradabilidade dos corantes sintéticos são características derivadas de suas estruturas complexas de origem sintética e sua estabilidade está associada a força da ligação química entre os átomos presentes nos grupos cromóforos e auxocromos (FERNANDEZ *et al.*, 2012). Além das vantagens de durabilidade e aplicação, a produção de corantes sintéticos reduziu muito os custos de produção, satisfazendo assim a crescente demanda industrial (PAZ *et al.*, 2017).

Além da classificação dos corantes pela presença de diferentes cromóforos, os corantes também podem ser classificados de acordo com a natureza química, pois a natureza química do corante influencia diretamente com a sua forma de aplicação e o substrato onde apresenta melhor aderência, como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2: Classificação dos corantes com base na natureza química.

Classe	Substrato	Descrição
Ácido	Lã, nylon, seda, tintas, couro e papel	Compostos aniônicos solúveis em água
Básico	Tintas, papel, nylon tratado e poliéster	Solúvel em água, aplicados em banhos fracamente ácidos; corantes muito brilhantes
Direto	Nylon, rayon, papel, couro e algodão	Compostos aniônicos solúveis em água; pode ser aplicado diretamente à celulose sem mordentes (ou metais como cromo e cobre)
Disperso	Poliamida, poliéster acrílico, acetato e plásticos	Não solúvel água
Reativo	Lã, algodão, seda e nylon	Compostos aniônicos solúveis em água; maior classe de corantes
De Enxofre	Rayon e algodão	Compostos orgânicos contendo sulfeto
Vat	Lã e algodão	Insolúvel em água; corantes mais antigos e mais complexos quimicamente

Fonte: Adaptado de Hunger (2007) e Rangabhashiyam, Anu e Selvaraju (2013).

Devido à grande variedade de corantes existentes, para facilitar a identificação de corantes, foi criado o Color Index, que é um registro detalhado dos corantes no mercado onde é possível encontrar o nome de cada produto, junto com uma lista de fabricantes, a forma física

do produto, os principais usos e comentários fornecidos pelo fabricante para orientar os clientes. O Color Index Online é publicado pela Sociedade de Tintureiros e Coloristas (SDC) e pela Associação Americana de Químicos Têxteis e Coloristas (AATCC) (COLOUR INDEX, 2019).

Um dos principais problemas em relação a aplicação dos corantes é que, durante o tingimento uma grande parte dos corantes não são fixados às fibras, e a fração não fixada segue junto com a água de descarte (KATHERESAN, KANSEDO e LAU, 2018). A Figura 1 apresenta as principais indústrias responsáveis pelo descarte de efluentes contendo corantes. A indústria têxtil é responsável pelo maior descarte de corantes (54%), seguida pela indústria de tingimento (21%).

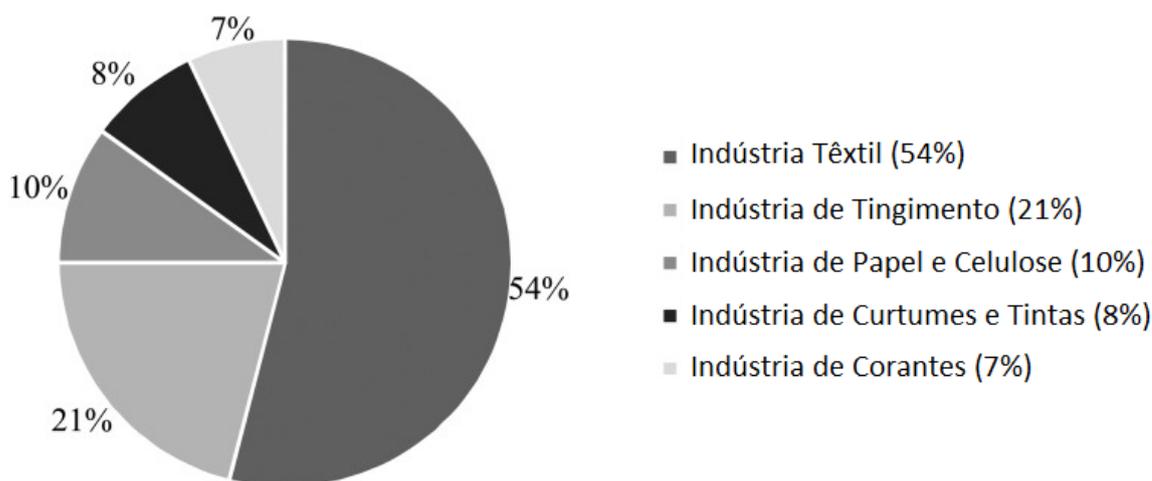


Figura 1: Distribuição percentual das indústrias responsáveis pelo descarte de efluentes contendo corantes.

Fonte: Adaptado de Katheresan, Kansedo e Lau (2018).

A descarga de águas residuais sem tratamento contendo corantes, em corpos hídricos receptores, causa um sério impacto ambiental, pois o efluente colorido pode esgotar o oxigênio dissolvido existente na água e inibir a penetração de luz solar, impedindo assim o processo de fotossíntese, gerando um desequilíbrio ecológico e mortandade de várias espécies (CORNILLA, BARRERA e URBINA, 2015). Dependendo do corante presente nas águas residuais, elas podem ser venenosas, cancerígenas, e teratogênico para seres humanos (GUO *et al.*, 2014).

A indústria têxtil desempenha um papel importante na economia brasileira, tanto na criação de empregos, quanto no valor da produção industrial. Dados divulgados em outubro de 2018 pela ABIT (Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção) mostram que, em

2017, o setor foi responsável pela ocupação de 1,5 milhões de empregos diretos e 8 milhões de empregos indiretos, ou seja, representa 16,7% de empregos e 5,7% do faturamento da indústria de transformação.

O Sudeste é a principal região produtora de têxteis no país, concentrando os maiores mercados consumidores, além de sediar os principais centros de distribuição de atacado e varejo. Porém, entre 2010 e 2014, o Sudeste perdeu parcelas de sua participação para as regiões Nordeste, Centro-Oeste e Sul do país. Sendo, o Estado de São Paulo o principal produtor e empregador do setor no Brasil, as impresas instaladas no estado representam 29% do total nacional e empregam cerca de 30% do pessoal ocupado na cadeia textil brasileira em 2010 (IEMI, 2014).

Essa produção nacional é destinada, em grande parte, para o mercado interno e uma porcentagem menor para a exportação. Mesmo exportando parte da produção, os resultados da balança comercial mostram um crescimento contínuo da entrada de produtos importados (LUCATO, COSTA e NETO, 2017).

As indústrias têxteis possuem um consumo de água extremamente alto durante o seu processamento úmido, pois a água é utilizada como meio de transporte de diversas substâncias químicas ao longo do processamento têxtil. Em uma usina convencional, o consumo médio de água fica em torno de 150 m³ para o processamento de cada tonelada de produto têxtil. Devido a isso, os efluentes têxteis são considerados extremamente poluentes (HUSSAIN e WAHA, 2018). Isso explica o fato do efluente têxtil ser caracterizado pela alta demanda química de oxigênio (150- 810.000 mg/L), demanda bioquímica de oxigênio (100-4.000 mg/L), pH (6-10) e corantes (50-2.500 Pt-Co) (ASGHAR, RAMAN e DAUD, 2015). A Figura 2 ilustra o processamento úmido da indústria têxtil e os principais poluentes que são carregados em solução, gerando o efluente têxtil.

O descarte do efluente têxtil sem tratamento, diretamente no corpo hídrico receptor, causa alguns danos ambientais diretos e indiretos. As principais consequências diretas são o dano estético devido a mudança da coloração, dificuldade de penetração de luz solar prejudicando a fauna e flora do ecossistema, contaminação de águas subterrâneas devido a penetração de algumas substâncias através do solo. Os principais efeitos indiretos são o aumento da mortalidade de peixes, plantas aquáticas, microorganismos e mamíferos, eutrofização do corpo hídrico, supressão do sistema imunológico humano e a coloração é considerada alérgeno aos animais (VERMA, DASH e BHUNIA, 2012).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) é o órgão brasileiro 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 provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais. Devido a isso, tem-se aumentado os estudos em tratamentos de efluentes para a remoção de corantes.

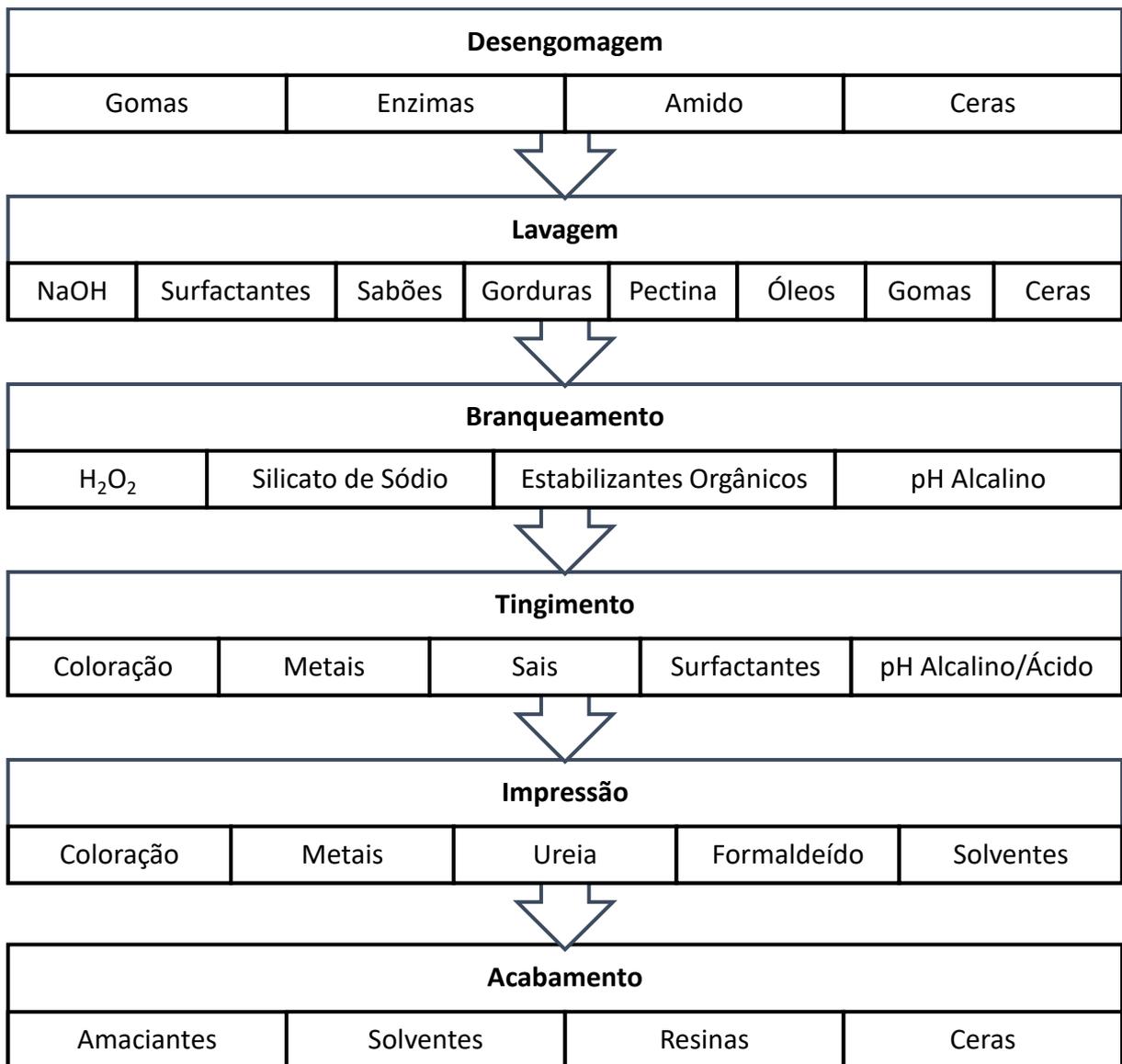


Figura 2: Lista de alguns dos poluentes gerados em cada nível do processamento úmido da indústria têxtil. Fonte: Adaptado de Holkar *et al.* (2016)

3.2 Tratamento de Efluentes

A escolha de um método de tratamento de efluente têxtil envolve fatores que incluem o espaço disponível para a construção de instalações, a confiabilidade dos equipamentos, restrições de eliminação de resíduos, qualidade desejável da água, custos operacionais e capital disponível. Não existe um método padrão para tratar efluentes coloridos; os métodos mais utilizados podem ser divididos em três categorias, métodos biológicos, químicos e físicos (BHATNAGAR e SILLANPAA, 2010).

3.2.1 Método Biológico

A biodegradação ocorre quando organismos vivos incorporam os corantes de alguma forma em seu metabolismo, através da absorção por biomassa microbiana, degradação por algas, enzimas, culturas fúngicas, culturas microbianas, e também por cultura mista (KATHERESAN, KANSEDO e LAU, 2018).

Os micro-organismos são sensíveis à presença de substâncias químicas, como corantes, alta salinidade, variações de pH e alta concentração de compostos orgânicos. Devido a isso, os micro-organismos mais utilizados são aqueles isolados de ambientes já contaminados pela indústria têxtil, incluindo solo, efluentes e lamas de estações de tratamento de águas residuais, pois os micro-organismos ali presentes estão adaptados para crescer em condições extremas. A biodegradação ou bioadsorção são processos influenciados pelos seguintes fatores: estrutura do corante, fontes de carbono e nitrogênio, salinidade, pH, temperatura, concentração do corante e outros compostos orgânicos e a presença ou ausência de oxigênio (SOLÍS *et al.*, 2012).

A remoção de poluentes do meio ambiente por métodos biológicos apresenta algumas vantagens quando comparada com outros métodos devido à adaptabilidade de vários micro-organismos para a degradação de diferentes compostos orgânicos, ser considerado um método econômico e poder levar à mineralização completa do poluente. Porém, o processo de biorremediação é mais demorado, não é capaz de eliminar completamente todas as partículas de corante, ocorre liberação de metano e sulfeto de hidrogênio como subprodutos, além de requerer uma grande área e produzir uma grande quantidade de lamas. Os métodos biológicos são mais vantajosos quando há presença de baixas concentrações de contaminantes, e os métodos físicos ou químicos passam a não ser viáveis devido ao alto custo (RAUF e ASHRAF, 2012).

3.2.2 Métodos Químicos

As tecnologias de tratamento químico podem ser classificadas como a oxidação química e o processo de oxidação avançado (POA). No processo de oxidação, o pH e os catalisadores desempenham um papel importante (AHMAD *et al.*, 2015).

Os métodos de oxidação química utilizam agentes oxidantes como ozônio (O₃) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂), pois formam radicais hidroxila (HO[•]) não seletivos em soluções fortemente alcalinas. Esses radicais apresentam um alto potencial de oxidação e podem quebrar as ligações duplas conjugadas presentes nos cromóforos formando moléculas menores e não-cromóforas, reduzindo assim a coloração do efluente (TEHRANI-BAGHA, MAHMOOD e MENGE, 2010). Porém, esses agentes oxidantes têm uma baixa taxa de degradação quando comparadas aos POAs, devido à menor produção de radicais hidroxila.

Sob tratamento com POAs, as moléculas orgânicas complexas podem ser oxidadas pela hidroxila em compostos orgânicos menores ou completamente mineralizado para dióxido de carbono (CO₂) e água (H₂O) (WANG *et al.*, 2016). Os POAs compreendem um processo de oxidação catalisada, onde uma série de métodos são empregados, incluindo os processos de ozonização, fotocatálise, oxidação eletroquímica e Fenton. Embora esses processos usem diferentes sistemas de reação, todos são caracterizados por utilizarem um agente oxidante altamente reativo, como o radical hidroxila (HO[•]) (ASGHAR, RAMAN e DAUD, 2015).

3.2.3 Métodos Físicos

O processo de coagulação-floculação-sedimentação no tratamento de águas residuais envolve a adição de produtos químicos. Esses são capazes de desestabilizar quimicamente as partículas, afim de alterar o estado físico de sólidos dissolvidos e suspensos, para que ocorra a formação de flocos e facilitar a sua remoção por sedimentação (HALLER, 1993). Em alguns casos, a alteração é pequena e a remoção é afetada pelo aprisionamento do próprio coagulante dentro de um coágulo volumoso. Outro resultado da adição química é um aumento líquido dos constituintes dissolvidos nas águas residuais. A coagulação é utilizada para a remoção dos materiais residuais em suspensão ou sob a forma coloidal que não são capazes de se estabilizarem ou quando a estabilização demorar muito tempo. A coagulação é considerada o pré-tratamento mais bem sucedido (VERMA, DASH e BHUNIA, 2012). Quando se fala em corantes, este método é utilizado para ou corantes dispersos, vat e de enxofre por serem insolúveis em água.

Existem três processos de filtração que podem ser utilizados para a remoção de corantes: ultrafiltração, nano filtração e osmose reversa. A nano filtração é caracterizada por utilizar membranas com poros de 0,5 a 2,0 nm e operar com a pressão variando de 5 a 40 bar, e é utilizada para a separação de açúcares, moléculas orgânicas e sais. A osmose reversa ou hiperfiltração é caracterizada por utilizar membranas com poros da ordem de 0,5 nm e a pressão de operação variando de 7 a 100 bar, e pode simultaneamente remover dureza, cor, muitos tipos de bactérias e vírus, e contaminantes orgânicos como, por exemplo, produtos químicos agrícolas (ABID, ZABLOUK e ABID-ALAMEER, 2012). Os processos de filtração são capazes de remover a coloração, porém os poros das membranas podem ser obstruídos, levando a um curto tempo de vida das membranas. Além disso, a alta pressão utilizada nos processos de filtragem acarreta um alto consumo de energia (LI, MU e YANG, 2019).

O processo de adsorção possui como principais características a simplicidade na operação, baixo custo de execução, além de resistir às substâncias tóxicas, tendo como produto efluentes de alta qualidade. O processo de adsorção também tem como uma de suas características a remoção parcial ou completa das moléculas de corantes, deixando assim nenhum tipo de fragmentos material no solvente após a operação (SUMALINOG, CAPAREDA e LUNA, 2018) Por isso, o método de adsorção, dentre todos os apresentados, foi o método escolhido neste trabalho e o processo de adsorção será explicado com mais detalhes no tópico abaixo.

3.3 Adsorção

A adsorção é um processo de transferência de massa, utilizado na prática para remover substâncias de fluidos. A definição mais geral utilizada para descrever a adsorção é um processo de acúmulo de substâncias presentes em um fluido sobre a superfície de um sólido, o processo inverso da adsorção é conhecido por dessorção. No tratamento de água, o processo de adsorção tem se mostrado um processo eficiente para a remoção de diversos solutos (WORCH, 2012).

A Figura 3 ilustra o processo de adsorção onde a fase sólida é denominada adsorvente, o soluto é denominado adsorvato e sobre a superfície do sólido existe a fase adsorvida que é formada pela camada de soluto. A fase adsorvida pode ser formada por monocamada ou multicamadas.

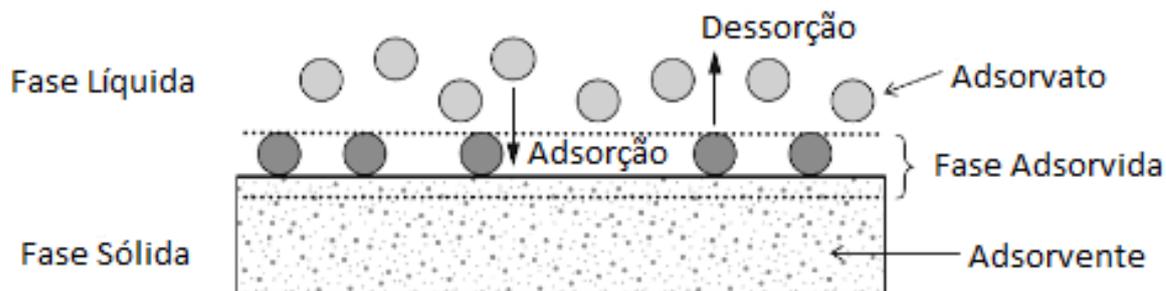


Figura 3: Ilustração do processo de adsorção. Fonte: Adaptado de Worch (2012).

A Tabela 3 resume as principais diferenças entre os processos de adsorção química e adsorção física.

Tabela 3: Principais características dos fenômenos de adsorção física e química.

Características	Adsorção Física	Adsorção Química
Forças de adsorção	Sem transferência de elétrons, embora possa ocorrer a polarização do adsorvato Forças de Van der Walls	Com transferência de elétrons Forças comparáveis a ligações químicas
Especificidade	Não específico	Altamente específico
Reversibilidade	Rápida, não ativada, reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível
Calor de adsorção (ΔH)	Baixo, menor que 1-5 vezes o calor latente de vaporização	Alto, maior que 1-5 vezes o calor latente da vaporização
Faixa de temperatura	Significantes 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

Fonte: Adaptado de Ruthven (1984).

As propriedades dos adsorventes e dos adsorvatos são bastante específicas e dependem de suas estruturas químicas. Se a interação entre a superfície sólida e as moléculas adsorvidas são de natureza física, o processo é chamado de fisissorção. Neste caso, as interações de atração são forças de van der Waals e, como elas são consideradas fracas, o processo é considerado reversível. Além disso, ocorre em temperatura menor ou próxima da temperatura crítica da

substância adsorvida. Por outro lado, se as forças de atração entre moléculas adsorvidas e a superfície sólida forem devidas a uma ligação química, o processo de adsorção é chamado de quimissorção. Ao contrário da fisissorção, a quimissorção ocorre apenas com a formação da monocamada e, além disso, as substâncias quimicamente adsorvidas na superfície sólida dificilmente são removidas por causa de força da interação. Sob condições favoráveis, ambos os processos podem ocorrer simultaneamente ou alternativamente. A adsorção física é acompanhada por uma diminuição na energia livre e entropia de sistema de adsorção e, portanto, este processo é exotérmico (COONEY, 1998).

3.4 Adsorventes

Os diversos adsorventes apresentam variedades de composição química, tamanho de poros e estrutura superficial; esses fatores interferem na aplicação dos adsorventes. Os adsorventes comumente são apresentados em forma de *pellets*, grãos ou esferas, mas podem apresentar formas variadas como nos casos de reaproveitamento de resíduos (GEANKOPLIS, 1993).

O adsorvente sólido utilizado pode ter diferentes origens como a sintética, biomassa, natural, rejeito agrícola e rejeito industrial. Alguns exemplos estão apresentados na Tabela 4.

Segundo Seader, Henley e Roper (2011), os adsorventes devem apresentar as seguintes características para serem aplicados industrialmente:

- 1 – Alta seletividade;
- 2 – Capacidade de retenção (minimizar a quantidade de adsorvente);
- 3 – Favorecer o transporte do adsorvato ao sítio ativo;
- 4 – Ser termicamente estável;
- 5 – Apresentar baixa solubilidade em contato com o fluido;
- 6 – Dureza e resistência mecânica para evitar o esmagamento e a erosão;
- 7 – Facilitar o fluxo da fase fluida;
- 8 – Não promover reações indesejáveis;
- 9 – Ter capacidade de ser regenerado;
- 10 – Ser economicamente viável.

A eficiência de uma grande variedade de adsorventes de baixo custo tem sido avaliada com a finalidade de remover vários tipos de poluentes de águas residuais. O objetivo é substituir o carvão ativado, que é o adsorvente mais utilizado, por subprodutos provenientes de diversas atividades como agricultura e indústria. Esses subprodutos representam, atualmente, uma

variedade de problemas de descarte devido ao seu volume, toxicidade ou natureza. Se esses resíduos forem usados como adsorventes de baixo custo, eles forneceriam uma vantagem dupla à poluição ambiental. Em primeiro lugar, o volume de subprodutos (ou resíduos) poderia ser parcialmente reduzido e, em segundo lugar, o adsorvente de baixo custo, se desenvolvido, pode reduzir a poluição das águas residuais a um custo razoável (GISI *et al.*, 2016).

Tabela 4: Diferentes origens de adsorventes estudados para remoção de corantes.

Adsorvente	Adsorvato	Referência
<i>Sintético</i>		
Óxido de grafeno com nano-hidroxiapatita	Vermelho congô e azul de tripano	Prabhu <i>et al.</i> , 2018
<i>Nanosheets</i> de óxido de grafeno funcionalizados com ditiocarbamato	Azul básico 41 e Vermelho básico 46	Mahmoodi <i>et al.</i> , 2017
<i>Biomassa</i>		
<i>Thamnidium elegans</i>	Vermelho reativo 198	Akar, Kulcu e Akar, 2013
<i>Rhizopus arrhizus</i>	Azul de metileno	Aksu, Ertugrul e Donmez, 2010
<i>Natural</i>		
Argila natural rica em esmectita	Marrom ácido 75 e Amarelo básico 28	Chaari <i>et al.</i> , 2019
Argilas egípcias	Alaranjado de metila	Zayed <i>et al.</i> , 2018
<i>Rejeito Industrial</i>		
Adsorvente de cerâmica preparado com a ganga do carvão	Vermelho X-5GN e azul X-GRRL	Zhou <i>et al.</i> , 2019
Escória de auto forno modificada	Alaranjado de metila	Gao <i>et al.</i> , 2017
<i>Rejeito Agrícola</i>		
Resíduo de torta de azeitona	Azul ácido 80	Toumi <i>et al.</i> , 2018
Casca de banana, pepino e batata	Azul de metileno e laranja G	Stavrinou, Aggelopoulos e Tsakiroglou, 2018

Devido a isso, para a realização deste trabalho optou-se utilizar um rejeito agrícola como adsorvente, como a casca da semente da seringueira, que é considerada um rejeito agrícola pois o cultivo da árvore está voltado apenas para a extração do látex. Alguns autores já as utilizaram anteriormente como adsorvente de íons metálicos, fenol e corante básico. Estes trabalhos serão discutidos a posteriori.

3.5 Seringueira

A *Hevea brasiliensis* pertence à família *Euphorbiaceae* e ao gênero *Hevea* que engloba 11 espécies, sendo a mais conhecida a *Hevea brasiliensis*, ilustrada na Figura 4. É uma árvore nativa da Região Amazônica e ocupava originalmente esta região em países como Brasil, Venezuela, Colômbia, Peru, Bolívia e Guianas (RODRIGUES e COSTA, 2009). São plantas semidecídua, heliófita ou esciófita, características da floresta tropical amazônica de várzeas inundáveis e menor frequência na floresta de terra firme, a seringueira na natureza chega a apresentar alturas entre 30 e 40 m, podendo chegar à idade de 100 anos. É popularmente conhecida também como seringa, seringa-verdadeira, cau-chu, árvore-da-borracha, seringueira-preta, seringueira-branca e seringueira-rosada (EMBRAPA, 2019).



Figura 4: *Hevea brasiliensis*. Fonte: Adaptado de EMBRAPA (2019).

O cultivo da seringueira em outras regiões teve início em 1876, a partir da coleta de cerca de 70.000 sementes por Henry Wickham, no Município de Boim, no estado do Pará, as quais foram levadas para o Jardim Botânico Real (Royal Botanical Garden de Kew) em Londres, onde foram plantadas e germinadas. Para sobreviver à viagem até a Inglaterra, as sementes foram cuidadosamente embaladas em folhas de bananeira e, assim, deram início às

plantações nas colônias britânicas na Ásia (GOMES, 2019). Atualmente, o lugar que apresenta a maior quantidade de seringueiras no mundo é o Sudeste Asiático, onde 90,5% delas estão presentes. Outros locais que apresentam seringueiras são: África subsaariana (7%), América do Sul (1,5%) e outros (1%) (ONOJI, IYUKE e IGBAFE, 2016).

O interesse no cultivo de árvores de seringueira existe pois é a maior fonte de borracha natural (cis-1,4-poliisopreno), uma *commodity* de alto preço e sofre grande demanda da indústria mundial. A borracha natural está presente na forma coloidal no látex (o citoplasma das células laticíferas presentes na casca do tronco da árvore da seringueira). O látex é extraído ferindo a casca da seringueiras, como ilustrado na Figura 5, onde os laticíferos estão presentes abundantemente por um processo conhecido como escutas (UTHUP *et al.*, 2011)

A árvore da seringueira produz as sementes em diferentes épocas do ano, dependendo do local onde ela foi plantada. No Brasil, seja na região Norte ou no Estado de São Paulo, onde há a maior produção de borracha natural no país, elas são produzidas nos meses mais chuvosos do ano, ou seja, no período do verão. Já em locais como no Sudeste Asiático, a produção das mesmas pode ocorrer em até dois períodos diferentes no ano, visto que sua florescência ocorre duas vezes ao ano (OIVEIRA, 2012). No Brasil, a área plantada de seringueira segundo os dados do IBGE (2012) é de 138.280 mil hectares, sendo São Paulo (52.400 ha) o estado com a maior área plantada seguido pela Bahia (32.800 ha). Estima-se que a produção de semente de seringueira somente no estado da Bahia seja de mais de 16.000 toneladas anuais (ALMEIDA, 2015).

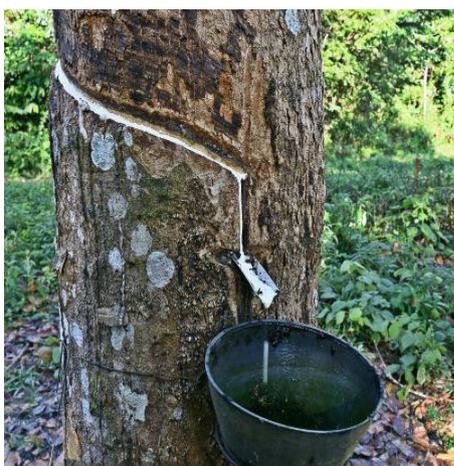


Figura 5: Extração do látex da Seringueira. Fonte: Adaptado de EMBRAPA (2019).

As sementes, ilustradas na Figura 6, apresentam testa crustácea, brilhante, com manchas salpicadas e esbranquiçadas, cujo padrão de desenhos pode servir para distinguir variedades e

clones da mesma espécie (ALMEIDA, 2015). O peso médio das sementes de seringueira é de 3 a 5 g, onde cerca de 40% é composto pela amêndoa, 35% de casca e 25% de umidade, o teor de óleo na amêndoa varia de 35 a 38% (NAIR, 2010).



Figura 6: Sementes de seringueira. Fonte: Adaptado de EMBRAPA (2019).

Os óleos presentes nas amêndoas podem ser utilizados para a produção de biodiesel, lubrificantes, síntese de resinas usadas na fabricação de tintas, uso como componente de cosméticos e alimentação animal e humana (EBEWELE, IYAYI e HYMORE, 2010). Com isso, as cascas das sementes de seringueira são consideradas rejeitos agrícolas, e com isso tornaram-se um problema ambiental. Uma solução para este tipo de rejeito é a reutilização deste material para produzir carvão ativado. O carvão ativado pode ser utilizado como adsorvente para a redução de diferentes contaminantes no tratamento de águas residuais municipais e industriais (SUN e JIANG, 2010).

A composição das cascas das sementes da seringueira está apresentada na Tabela 5, é possível observar que a casca da semente é composta principalmente por materiais voláteis, seguido por umidade e carbono fixo e apresenta uma baixa composição de cinzas.

Tabela 5: Composição da casca da semente da seringueira.

Composição	%
Umidade	14,37
Material volátil	71,76
Carbono fixo	13,97
Cinza	0,17

Fonte: Adaptado de Sun e Jiang (2010).

A caracterização dos processos de adsorção usando os diferentes adsorventes, incluindo a casca da seringueira, depende de estudos cinéticos, a fim de descobrir o tempo necessário para a completa remoção e o estudo das isotermas, que facilitam o entendimento do comportamento do processo. Em virtude disso, serão apresentados os modelos cinéticos, as isotermas de adsorção e as equações termodinâmicas necessárias à avaliação de qualquer processo de adsorção.

3.6 Estudo cinético

Os diversos modelos cinéticos são utilizados para estudar e analisar os dados experimentais, a fim de orientar a escolha e mecanismos de controle do processo de adsorção, como a transferência de massa, controle de difusão e reação química (ANASTOPOULOS e KYZAS, 2016). Neste estudo, utilizou-se os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.

3.6.1 Pseudo-primeira ordem

A velocidade de adsorção pode ser determinada por uma expressão dada por Lagergren para a adsorção em sistema sólido-líquido baseada na capacidade de adsorção do sólido. Lagergren partiu do princípio que a velocidade de remoção do adsorbato em relação ao tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos do sólido (LAGERGREN, 1898).

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem é representado pela Equação (3.1):

$$\frac{dt}{dq} = k_1(q_e - q_t) \quad (3.1)$$

na qual q_e e q_t são as quantidades de adsorbatos adsorvidos por grama de adsorvente (mg/g) no equilíbrio e em um determinado tempo t (min) e k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}). Integrando a Equação (3.1) e aplicando as condições de contorno de $t=0$ a $t=t$ e $q_t=0$ a $q_t=q_t$, obtém-se a Equação (3.2):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3.2)$$

A partir da linearização da Equação (3.2) pode-se obter a Equação (3.3).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (3.3)$$

Os valores de k_1 e q_e podem ser obtidos através do ajuste linear dos valores experimentais de $\ln(q_e - q_t)$ em função do tempo.

3.6.2 Pseudo-segunda ordem

A cinética segue o modelo de pseudo-segunda ordem quando o sistema apresenta um desempenho de forças impulsoras não lineares. Além disso, indica que o processo é controlado pela adsorção química e é baseado na capacidade de adsorção do sólido (HO e MCKAY, 1998). O modelo é apresentado pela Equação (3.4):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3.4)$$

na qual k_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem (g/mg.min) e q_e e q_t são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente (mg/g) no equilíbrio e no tempo t , respectivamente. Integrando a Equação (3.4) obtém-se a Equação (3.5) e a forma linearizada na Equação (3.6).

$$\frac{q_t}{q_e} = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (3.5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.6)$$

Os valores de k_2 e q_e podem ser calculados a partir dos coeficientes linear e angular da equação da reta.

3.6.3 Difusão intrapartícula

Nos casos em que a etapa mais lenta do processo é a difusão dentro da partícula dos adsorventes, enquanto a difusão na superfície é instantânea, ou seja, a difusão intrapartícula é a etapa limitante, o modelo de difusão intrapartícula pode representar mais adequadamente o

processo de adsorção (WEBER e MORRIS, 1963). A constante de difusão dentro do sólido pode ser obtida pela Equação (3.7):

$$q = k_{di}t^{1/2} \quad (3.7)$$

O gráfico de q versus $t^{1/2}$ apresenta um comportamento linear, sendo o coeficiente angular representado por k_{di} , sendo k_{di} a constante do modelo ($\text{g/mg.min}^{1/2}$).

Ainda é possível obter um gráfico com mais de uma região linear, indicando que mais de uma etapa está presente na adsorção. A primeira é a região de adsorção superficial, seguida da adsorção dentro dos poros do adsorvente. A Equação (3.8) descreve a etapa limitante.

$$q = k_{di}t^{1/2} + c \quad (3.8)$$

Os valores de c estão relacionados com a espessura da camada limite, sendo diretamente proporcional ao seu efeito.

3.7 Isotermas de Equilíbrio

Além dos modelos cinéticos, são utilizadas as isotermas de adsorção, pois elas expressam a relação entre a concentração do sistema em equilíbrio e a quantidade de adsorvato removido da fase fluída por unidade de massa do adsorvente em temperatura constante, ou seja, a concentração na fase fluída e a concentração nas partículas adsorventes. Os gráficos obtidos a partir dos dados experimentais de quantidade adsorvida versus a concentração no equilíbrio podem apresentar diferentes formas, como apresentado na Figura 7.

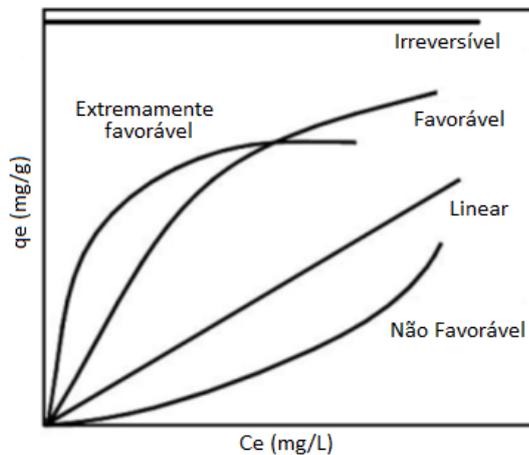


Figura 7: Classificação das isotermas de adsorção. Fonte: Adaptado de McCabe, Smith e Harriott (1985).

As isotermas favoráveis, com concavidade para baixo, indicam que as quantidades adsorvidas são elevadas ainda que a concentração na fase fluida seja baixa. Já no caso da não favorável, com concavidade para cima, é necessária uma alta concentração de soluto para que a quantidade adsorvida aumente. A isoterma irreversível não é dependente da concentração do soluto, podendo ser considerada um caso limite da adsorção extremamente favorável. A isoterma linear, que passa pela origem, sugere que a quantidade adsorvida seja diretamente proporcional à concentração do soluto na fase fluida em equilíbrio, não indicando uma capacidade máxima (MCCABE, SMITH e HARRIOTT, 1985).

Na literatura são encontradas diversas isotermas de adsorção para uma grande variedade de sólidos. As cinco primeiras isotermas foram propostas por S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming e E. Teller, conforme a classificação BDDT (1940). Porém, as isotermas podem ser agrupadas em seis classes diferentes, como mostrado na Figura 8. Em 1985, foi incluída dentre as isotermas a do tipo VI, que foi mais recentemente observada (ROUQUEROL, ROUQUEROL e SING, 1999).

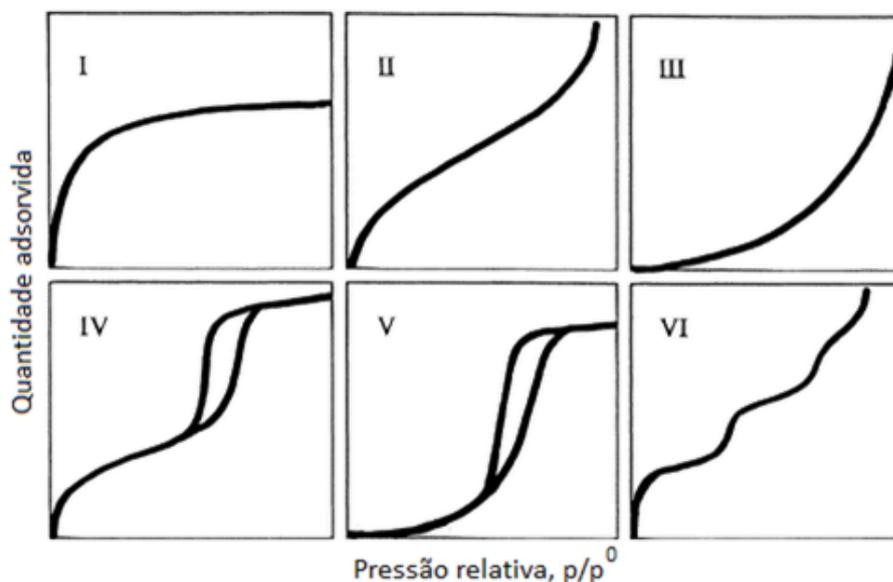


Figura 8: Classificação das isotermas de adsorção do equilíbrio gás/sólido de acordo com a IUPAC. Fonte: Adaptado de Donohue e Aranovich (1998).

A isoterma do tipo I é a usualmente utilizada para descrever a adsorção em adsorventes microporosos (diâmetro < 2 nm), e é encontrada quando ocorre a quimissorção, indicando monocamada completa. A isoterma do tipo II corresponde à formação de multicamadas representando adsorvente não poroso ou com macroporos (diâmetro > 50 nm). A isoterma do tipo III é relativamente rara, a adsorção inicial é lenta, pois as forças de adsorção são fracas. As

isotermas do tipo IV e V são características de material com mesoporos ($2 < \text{diâmetro} < 50 \text{ nm}$), apresentam diferenças nas curvas de adsorção e dessorção devido ao fenômeno de condensação capilar, o que é denominado histerese. A isoterma do tipo VI ilustra um sólido não poroso com uma superfície quase completamente uniforme (DONOHUE e ARANOVICH, 1998).

Nas isotermas IV e V é possível obter informações sobre o formato dos poros, os quais podem ser classificados de acordo com o formato da histerese. Os diferentes formatos das histereses estão apresentados na Figura 9.

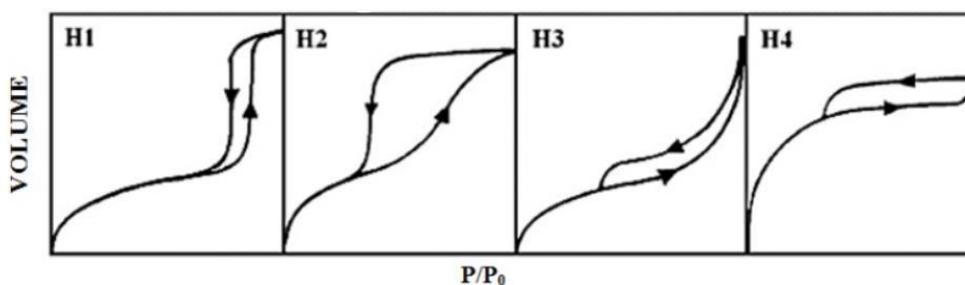


Figura 9: Ilustração das diferentes formas de histerese.

A histerese do tipo H1 é característica de poros em formato de esferas uniformes e compactas em arranjo regular, já a histerese do tipo H2 representa materiais que não apresentam poros de forma definida. Poros em formato de fendas possuem histerese do tipo H3 e os poros em formato de fendas estreitas apresentam histerese do tipo H4 (SING *et al.*, 1985).

Existem vários modelos, teóricos e empíricos, que podem ser utilizados para descrever ou prever os dados experimentais de equilíbrio de adsorção na literatura. Neste trabalho serão utilizados os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich.

3.7.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir baseia-se na hipótese de que os adsorvatos são adsorvidos pelos adsorventes através de uma ligação química por um número fixo de sítios bem definidos. Cada sítio pode reter somente uma única molécula de adsorvato, sendo todos os sítios energeticamente equivalentes, não havendo interações laterais, nem impedimento estérico entre as moléculas adsorvidas (LANGMUIR, 1918).

A Equação (3.9) representa a equação de Langmuir na forma não linear e as Equações (3.10), (3.11), (3.12), (3.13) representam as diferentes formas linearizadas, que são aplicadas nos mais diferentes estudos:

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.9)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max}} \quad (3.10)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max} C_e} \quad (3.11)$$

$$q_e = q_{max} - \frac{q_e}{K_L C_e} \quad (3.12)$$

$$\frac{q_e}{C_e} = K_L q_{max} - K_L q_e \quad (3.13)$$

sendo q_e (mg/g) a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio, q_{max} (mg/g) a capacidade máxima de adsorção relacionada a cobertura da monocamada, k_L (L/mg) a constante de afinidade de Langmuir e C_e (mg/L) a concentração do adsorvato na fase aquosa no equilíbrio.

Além disso, uma constante adimensional foi desenvolvida por Weber e Chakravorti (1974) conhecida como fator de separação (R_L) e está apresentada na Equação (3.14).

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0} \quad (3.14)$$

sendo C_0 a concentração inicial da solução (mg/L).

O R_L indica que a natureza da adsorção pode ser desfavorável ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), favorável ($0 < R_L < 1$) ou irreversível ($R_L = 0$).

3.7.2. Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich assume que a concentração do adsorvato na superfície do adsorvente aumenta infinitamente com a concentração do adsorvato, ou seja, ocorre a formação de multicamadas sobre a superfície do adsorvente. Este comportamento é comumente aplicado a sistemas heterogêneos (FREUNDLICH, 1906). A Equação (3.15) representa a equação exponencial de Freundlich e a Equação (3.16) representa a sua forma linearizada.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3.15)$$

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad (3.16)$$

sendo K_F (mg/g)(L/g)ⁿ e n as constantes de Freundlich, que indicam a capacidade relativa e a intensidade de adsorção, respectivamente.

3.7.3 Modelo de Temkin

O modelo de Temkin é diferente do modelo de Langmuir e Freundlich e, nesse sentido, supõe-se que a energia de adsorção diminui linearmente por causa da cobertura superficial, mais adequado para o processo de adsorção química, considerando a interação como eletrostática (TEMKIN e PYZHEV, 1940). O modelo é apresentado pelas Equações (3.17) e (3.18) em sua forma não-linear e linear, respectivamente.

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_T C_e \quad (3.17)$$

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (3.18)$$

onde K_T (L/mg) é a constante de ligação de equilíbrio relacionada à energia máxima da ligação, b_T é a constante de Temkin relacionada ao calor de adsorção, R (8,314 J/mol.K) é a constante universal dos gases e T (K) é a temperatura.

3.7.4 Modelo de Dubinin-Radushkevich

O modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R) é mais geral que o modelo de Langmuir, uma vez que não assume superfície homogênea e uma constante de adsorção máxima. Esse modelo tem sido muito utilizado para distinguir a adsorção química e física (DUBININ e RADUSHKEVICH, 1947). O modelo é baseado na teoria do potencial de adsorção, assumindo que o processo de adsorção foi relacionado ao preenchimento do volume de microporos em oposição à adsorção camada por camada nas paredes dos poros (HU e ZHANG, 2019). As Equações (3.19) e (3.20) apresentam o modelo na forma não-linear e linear, respectivamente.

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (3.19)$$

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (3.20)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (3.21)$$

sendo q_m (mg/g) a quantidade máxima de adsorvato que pode ser adsorvida por unidade de massa de adsorvente, β a constante relacionada a energia de adsorção e ε o potencial Polyaný apresentado pela Equação (3.21), R a constante universal dos gases (8,314 J/mol.K), T (K) a temperatura e C_e (mg/L) a concentração de equilíbrio. A partir do valor de β , é possível calcular a energia média de sorção (J/mol), pela Equação (3.22), que é a energia necessária para transferir um mol de adsorvato da solução para a superfície.

$$E_a = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (3.22)$$

A E_a é utilizada para classificar o processo de adsorção, quando $1 < E_a < 8$ kJ/mol é considerado um processo físico, quando $8 < E_a < 16$ kJ/mol o adsorvato é adsorvido por troca iônica, e por último, quando $E_a > 16$ kJ/mol o processo de adsorção é químico (NAGALAKSHMI, EMMANUEL e BHAVANI, 2019).

3.8 Estudo termodinâmico de adsorção

A avaliação de grandezas termodinâmicas fornece informações adicionais sobre as alterações energéticas associadas ao processo de adsorção. Nesta análise, é possível quantificar a variação de entalpia (ΔH) para avaliar se o sistema é endotérmico ou exotérmico, calcular a variação da energia livre de Gibbs (ΔG) para verificar se a adsorção é espontânea, e por último, calcular a variação da entropia (ΔS) prevendo se que ocorre afinidade entre o corante e o adsorvente (ANASTOPOULOS e KYZAS, 2016).

A equação de Van't Hoff (RATTANAPAN, SRIKRAM e KONGSUNE, 2017) relaciona a constante k , que é a constante de equilíbrio, com a variação de entalpia e a variação de entropia, como indica a Equação (3.23):

$$\ln k = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (3.23)$$

A constante k é calculada através da Equação (3.24), T (K) é a temperatura e R (8,314 J/molK) é a constante universal dos gases.

$$k = \frac{q_e}{C_e} \quad (3.24)$$

O gráfico $\ln k$ versus $1/T$ fornecerá uma equação da reta, onde o coeficiente angular e o coeficiente linear podem ser utilizados para estimar os valores de ΔH e ΔS no intervalo de temperatura estudada. A constante k também permite o cálculo de ΔG em cada temperatura pela Equação (3.25).

$$\Delta G = -RT \ln(k) \quad (3.25)$$

3.9 Estudos utilizando casca da semente da seringueira como adsorvente

Devido à importância da aplicação do processo de adsorção no tratamento de efluentes e a crescente busca por adsorventes de baixo custo, as cascas das sementes da seringueira já foram testadas anteriormente para o tratamento de efluentes contaminados com metais pesados, fenol e corantes básicos.

Borhan *et al.* (2016) avaliaram a capacidade de adsorção do carvão ativado proveniente da casca da semente de seringueira, para a remoção de íons Cu^{2+} e Zn^{2+} de solução aquosa. As cascas das sementes, da Malásia, quebradas e lavadas para a remoção de impurezas, e secas em estufa a 80 °C por uma noite. As cascas secas foram moídas até 500 μm . As cascas secas e moídas foram impregnadas por uma solução de KOH, na razão de 1:1 e 1:2. As cascas ficaram em solução por 24 h, a mistura foi filtrada e lavada com água destilada até atingir pH entre 6,5 e 7,0. As cascas foram secas a 100 °C novamente por uma noite. As cascas foram carbonizadas em um leito fixo com fluxo de gás nitrogênio, a 100 cm^3/min , em temperaturas (500, 600, 700 °C) e diferentes tempos de duração (90, 120, 150, 180 e 210 min) para realizar o processo de carbonização. Quando o carvão ativado atingiu a temperatura ambiente, foi novamente lavado com água destilada quente para a remoção de impurezas e foi seco, por uma noite, a 80 °C. Foram produzidas 12 amostras de carvão ativado e uma amostra crua. Os adsorventes foram analisados pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV) e foram caracterizados através da área de superfície, porosidade e diâmetro de poros, utilizando

adsorção e dessorção de nitrogênio. Os ensaios de adsorção foram realizados utilizando os adsorventes denominados A1 (1:2, 500 °C e 180 min), B1 (1:2, 600 °C e 180 min) e a casca da semente crua, utilizando uma solução preparada com ZnSO₄ e CuSO₄ com água destilada. As concentrações iniciais utilizadas foram de 200, 300 e 400 ppm, a agitação de 200, 300 e 400 rpm e o tempo de contato de 15, 30 e 45 min. A temperatura utilizada para todos os experimentos foi de 32 °C e os ensaios foram realizados em duplicata. A concentração da solução foi determinada por espectroscopia de absorção atômica. Foram analisados o efeito da concentração inicial, o efeito da agitação e o efeito do tempo de contato, onde as maiores porcentagens de remoção foram encontradas para a concentração de 200 ppm, agitação de 400 rpm e com tempo de contato de 45 minutos. Os melhores resultados foram apresentados pelo carvão ativado B1 seguido pelo A1 e por último pela casca da semente crua, com isso foi possível concluir que as condições de ativação e carbonização apresentam uma influência significativa na eficiência do processo de adsorção. Neste estudo não foram realizadas as modelagens cinéticas e termodinâmicas do processo de adsorção.

Rengaraj *et al.* (2002) utilizaram o carvão ativado da casca da semente da seringueira, originárias na Índia, para remoção de fenol. Inicialmente, as cascas foram lavadas com água para a remoção de impurezas e secas em estufa a 110 °C. O material seco foi carbonizado com dolomite a 500 °C por 3 h. O material carbonizado foi lavado com solução de HCl e seco em estufa a 110 °C. O material foi ativado com fluxo de gás carbônico a 850-900 °C por 30 min. O material foi moído e foram utilizadas partículas de, aproximadamente, 0,5 mm (20-50 mesh) nos estudos. Os experimentos de adsorção foram realizados com uma solução de fenol com concentração inicial de 25 mg/L com pH ajustado em diferentes valores. Após a adição do adsorvente, o sistema ficou em agitação por 24 h à 27±1 °C; após esse tempo de contato, a solução era filtrada para determinar a concentração final da solução. A dessorção foi estudada utilizando uma solução de NaOH por 24 h. Foi realizado também o estudo da cinética de adsorção variando as concentrações iniciais de 10-30 mg/L. Além dos ensaios em batelada, Rengaraj *et al.* (2002) realizaram o estudo em uma coluna de adsorção. Foi constatado que o material utilizado como adsorvente foi capaz de remover 96% do fenol em solução; por isso, poderia ser utilizado em escala industrial para a remoção do mesmo. Os resultados de modelagem indicaram que o modelo de Freundlich se ajustou bem aos dados experimentais e que existe uma grande afinidade entre o adsorvente e o adsorvato. O modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de pseudo-primeira ordem. O

adsorvente pode ser recuperado e reutilizado realizando o processo de dessorção com NaOH e posteriormente reativado.

Jawad (2018) avaliou a capacidade de adsorção do carvão ativado proveniente da casca da semente da seringueira para a remoção de azul de metileno de solução aquosa. As cascas das sementes, com origem na Malásia, foram lavadas com água destilada e secas em estufa à 105 °C por 24 h. O material seco foi moído e as partículas de tamanhos entre 250 e 500 µm foram separadas. Era adicionado 1 mL de H₂SO₄ (95 e 98 %) por 1 g de material, essa mistura permaneceu em estufa à 105 °C por 12 h para que ocorresse a ativação química do material. Após o processo de ativação o material foi então lavado com água destilada aquecida até o pH neutro. O material adsorvente obtido foi caracterizado através das análises de MEV, DRX, carga do ponto zero, FTIR e BET. Os experimentos de adsorção foram realizados em batelada mantendo a temperatura de 303 K constante, e agitação de 110 rpm. Foram avaliadas a variação da massa de adsorvente (0,02-3 g), pH (3-11), concentração inicial do corante (50-300 mg/L) e o tempo de contato (0-1440 min). Além dessas análises também foi realizado o estudo cinético através dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, o equilíbrio do sistema foi avaliado pelas isothermas Langmuir, Freundlich e Temkin. Através das análises foi possível concluir que o tratamento com o ácido sulfúrico proveu mudanças na superfície do material que promoveu o processo de adsorção. O estudo cinético indicou que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem e a isoterma de Langmuir foram os modelos que melhor se ajustaram aos dados experimentais, podendo inferir que o processo de adsorção é químico. A maior quantidade adsorvida de 236 mg/g foi obtida utilizando 0,08 g de adsorvente na concentração de 300 mg/L.

Oladoja *et al.* (2008) utilizaram a casca da semente da seringueira para estudar o processo de remoção do corante azul de metileno. As cascas das sementes da seringueira, de origem da Nigéria, foram lavadas para a remoção de impurezas e secas ao ambiente. Posteriormente, foram moídas e separadas de acordo com os diâmetros das partículas, a de interesse eram as de diâmetro médio de 100 µm. As partículas foram então lavadas com água destilada e secas a 80 °C para uso posterior. Foi realizado o estudo das isothermas de equilíbrio, utilizando os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin, Harkins-Jura e Halsey. Os ensaios foram realizados da seguinte forma: 0,1 g de adsorvente, 50 mL da solução corante com concentração inicial variando de 50 – 80 mg/L, agitação de 100 rpm e tempo de equilíbrio de 60 min em temperatura ambiente. A concentração final da solução foi determinada por análise espectrofotométrica. Foi realizado também o estudo da cinética de equilíbrio utilizando os

modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula. Além dos modelos, foi realizado um estudo para verificar o efeito da concentração inicial, da dose do adsorvente em temperatura constante, com amostragens. Para realizar estes estudos a concentração inicial da solução variou de 10, 20, 40, 80 e 100 mg/L, o tempo de contato variou de 2, 5, 10, 15, 20, 30 e 60 min, as doses de adsorvente variaram de 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 g e agitação constante de 200 rpm. Os estudos das isotermas de equilíbrio e da cinética de reação indicaram que a adsorção ocorre com a formação de multicamadas, devido à heterogeneidade da superfície do adsorvente. Oladoja *et al.* (2008), em um segundo artigo, realizaram o estudo dinâmico do processo de adsorção, utilizando uma coluna recheada com leito fixo, sendo avaliados os efeitos da variação da massa de adsorvente (10, 20, 30 g) e da variação da altura da coluna (3, 5, 7 e 10,5 cm). O fluxo, da solução de azul de metileno, era mantido até que a razão da concentração inicial sobre a concentração no tempo fosse de 0,9, que foi considerado o tempo de exaustão. Foi constatado no estudo que o tempo de exaustão aumentou com o aumento da coluna, além de concluir que é um adsorvente potencial e de baixo custo para a remoção do corante básico.

Hameed e Daud (2008) utilizaram carvão ativado da casca da semente da seringueira para a remoção do azul básico 3. As cascas das sementes das seringueiras foram colhidas na Malásia, lavadas para remover as impurezas e secas ao ambiente. Foram moídas e utilizadas as partículas de -6 + 40 mesh. As cascas moídas foram carbonizadas a 700 °C com fluxo de nitrogênio a 150 cm³/min por 2 h. O carvão produzido foi impregnado com KOH na razão (m/m) 1:1. A solução foi desidratada por uma noite a 105 °C, o carvão foi ativado então a uma temperatura final de 850 °C, com fluxo de gás carbônico por duas horas. O carvão ativado foi lavado com água destilada quente e seco em estufa a 105 °C. O material seco foi moído novamente para obter partículas de 125 – 150 µm. O método BET (Braunauer, Emmet e Teller) foi usado para realizar a caracterização do carvão ativado, e a morfologia da superfície e a porosidade do carvão ativado preparado foram estudadas utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os ensaios experimentais foram realizados em batelada variando a concentração inicial de 50-500 mg/L, com 0,1 g de adsorvente, com temperatura e agitação constantes, 30±1 °C e 125 rpm por 8 h. Foram avaliados o efeito da concentração inicial da solução e do tempo de contato, a modelagem do equilíbrio, utilizando os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, e também o estudo das isotermas de equilíbrio utilizando os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin. O modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de pseudo-segunda ordem

e o processo pode ser representado pela isoterma de Freundlich. Os resultados indicaram que o adsorvente estudado foi favorável para a remoção do corante básico. Foi constatado que o carvão ativado oriundo da casca da semente da seringueira pode ser efetivamente utilizado para remoção do corante básico.

3.10 Considerações finais da revisão bibliográfica

Com base na revisão bibliográfica apresentada foi possível constatar que existem poucos estudos realizados utilizando a casca da semente da seringueira como adsorvente, tanto em sua forma natural quanto na forma de carvão ativado.

Nos trabalhos analisados foram realizadas as análises de tempo de contato, influência da concentração inicial da solução, influência da agitação do sistema, influência da quantidade de adsorvente, variação de pH, modelagem cinética e análise das isotermas de equilíbrio, e nenhum dos trabalhos continham estudo termodinâmico do processo de adsorção.

O estudo cinético do processo de adsorção utilizando corantes, apontou que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, indicando que ocorre uma adsorção física. Já no processo de adsorção de fenol, o modelo de pseudo-primeira ordem foi o que melhor correlacionou os dados experimentais, indicando que existe uma forte interação entre o adsorvente e o adsorvato.

Nos trabalhos que apresentaram o estudo das isotermas de equilíbrio, foi possível observar que o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de Freundlich, o que indica que prevalece a adsorção física e com formação de multicamadas sobre a superfície do adsorvente, como abordado na seção 2.7.2.

O processo de remoção do corante básico, foi mais eficiente quando foi utilizado carvão ativado da casca da semente da seringueira, quando comparado com a casca da semente da seringueira sem tratamento. Vale ressaltar que os dois processos de ativação apresentados anteriormente utilizaram tratamento básico com KOH.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão descritos os materiais utilizados e a metodologia adotada para a realização dos experimentos. Também é apresentada a unidade experimental em modo batelada e as análises realizadas para a caracterização dos adsorventes. Os aparatos experimentais utilizados para avaliar o processo de adsorção de corante foram montados no Laboratório de Termodinâmica Aplicada e Biocombustíveis na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (LTAB/UFRRJ).

4.1 Materiais

As sementes utilizadas foram colhidas na Estrada do Arroz, povoado Olho d'água, localizado no estado do Maranhão (5°14'40,947''S e 47°49'15,6''O), em fevereiro de 2018 e encaminhadas para a Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Foi realizado um pré-tratamento na casca da semente da seringueira utilizando ácido nítrico 65%.

O adsorvato utilizado neste trabalho foi o alaranjado de metila, (*methyl orange*; C.I.: 13025; CAS: 547-58-0; CE: 208-925-3), o qual foi utilizado para preparar soluções que simulavam um efluente industrial contaminado com este corante em diferentes concentrações. O corante alaranjado de metila é um corante ácido aniônico mono-azo, utilizado em indústrias têxteis, testes laboratoriais como indicador ácido-base e em outros produtos comerciais (CHAUKURA *et al.*, 2016). O alaranjado de metila é solúvel em água (5 g/L) considerado estável, massa molecular é de 327,34 g/mol (C₁₄H₁₄N₃NaO₃S) e é tóxico por ingestão. A estrutura química do alaranjado de metila está apresentada na Figura 10.

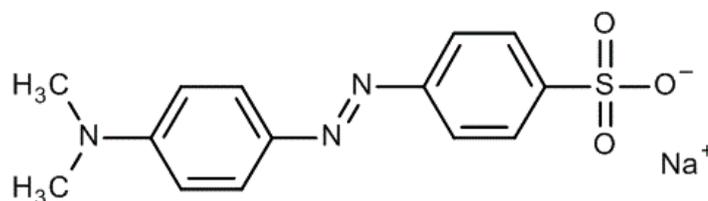


Figura 10: Fórmula estrutural do alaranjado de metila. Fonte: Adaptado de MERCK, 2019

O ácido nítrico e o alaranjado de metila foram adquiridos da Vetec Química Fina, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

4.2 Metodologia experimental

O desenvolvimento experimental compreendeu as seguintes etapas: preparação dos adsorventes, a caracterização dos adsorventes e os experimentos de adsorção para a remoção do corante alaranjado de metila. A Figura 11 apresenta o fluxograma das etapas experimentais que foram realizadas e serão detalhadas em seguida.

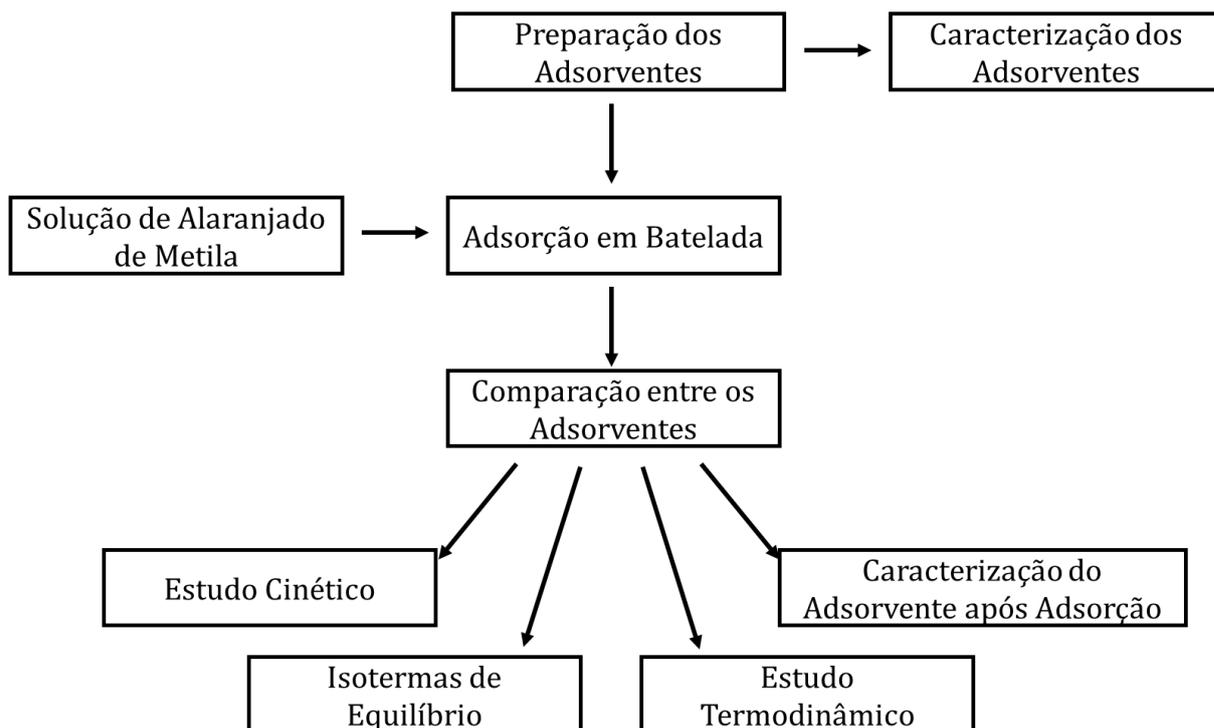


Figura 11: Fluxograma das etapas experimentais.

4.3 Pré-tratamento do Adsorvente

As sementes foram quebradas com o auxílio de um martelo para separar a amêndoa da casca. As cascas foram lavadas em água corrente para a remoção de impurezas e foram secas em estufa (DeLeo, A35E) à 80 °C por 12 h. As cascas secas passaram pelo processo de moagem, utilizando um moinho de facas (Tecnal, Te048). A separação dos diferentes tamanhos de cascas obtidas foi realizada utilizando mesa vibratória (Bertel) e peneiras, para análise granulométrica, com os meshes de 16, 20, 24, 28, 32, 42, 80 e o fundo.

As partículas de tamanhos entre 24-80 mesh foram separadas e seguiram para o processo de calcinação em forno mufla (Vulcan, 3-550) à 400 °C por 90 min. O material calcinado obtido foi lavado com água destilada (destilador, Marte Científica) de 7 a 10 vezes para a remoção de impurezas e, posteriormente, seco em estufa (Sterilifer-SX 1.2 DTME) por 12 h à 105 °C.

O tratamento ácido foi feito de acordo com a metodologia adotada por Rattanapan, Srikram e Kongsune (2017); foi adicionado ácido nítrico 25 % na razão 1:2 e a ativação foi realizada em forno mufla à 500 °C por 20 min. Após o processo de ativação, o material obtido foi lavado com água destilada até pH neutro, para a remoção de resíduo de ácido nítrico e outras impurezas. Após a lavagem, o adsorvente obtido foi seco em estufa por 12 h à 105 °C.

Foi realizado um teste preliminar com tratamento básico, o tratamento foi realizado de forma semelhante a metodologia adotada por Borhan *et al.* (2016), o material calcinado foi impregnado por uma solução de KOH, na razão de 1:1, as cascas ficaram em solução por 24 h, a mistura foi filtrada e lavada com água destilada até atingir pH entre 6,5 e 7,0. O material obtido após o tratamento básico foi seco em estufa por 12 h à 105 °C.

Dessa forma, foram obtidas quatro amostras de adsorventes que foram utilizadas: o adsorvente *in natura*, o carvão e dois tipos de carvão ativado, provenientes do tratamento ácido e básico, da casca da semente de seringueira. A Figura 12 ilustra a casca da semente da seringueira, o material após a moagem e após o pré-tratamento.



Figura 12: Ilustração da matéria-prima utilizada. a) casca da semente da seringueira *in natura*; b) casca da semente da seringueira moída; c) casca da semente da seringueira após o processo de calcinação.

4.4 Caracterização do Adsorvente

A caracterização do adsorvente é importante pois, como o processo de adsorção depende de algumas características dos adsorventes, tais como o processo de ativação a que o carvão foi submetido, área superficial, granulometria, dimensão e estrutura interna dos poros e a presença de grupos funcionais nas superfícies.

4.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizado para a caracterização morfológica e estrutural dos materiais adsorventes e do carvão ativado após o processo de adsorção. Este procedimento forneceu imagens digitais da superfície do material, informações semi-quantitativas sobre a formação de poros e o comportamento do adsorvato na superfície do adsorvente.

A análise foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (LABMEV), situado no Departamento de Processos Químicos no Instituto de Química da Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ). O material analisado foi coberto com ouro utilizando o Denton Vacuum Desk V e as análises foram realizadas pelo microscópio eletrônico de varredura de vácuo variável JEOL JSM-6510/LV.

4.4.2 Análise termogravimétrica (TGA/DTG)

Para avaliação da estabilidade térmica em temperatura variável utiliza-se a análise termogravimétrica (TGA) onde conforme o material é aquecido mede-se sua massa para quantificar qualquer perda ou ganho de massa e decomposição.

A análise de TGA/DTG foi realizada no Laboratório de Análise Instrumental, situado no Departamento de Processos Químicos no Instituto de Química da Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ). O equipamento utilizado foi o TGA Q50 com taxa de aquecimento de 20 °C/min até 600 °C.

4.4.3 Determinação da área superficial específica (BET)

As propriedades físicas dos adsorventes, como área e o volume específico de poros, e a caracterização textural das amostras, foram investigadas empregando-se a técnica de fisissorção de N₂ à 77 K. Cerca de 0,5 g do material adsorvente foi pré-tratado de modo a remover a água ou impurezas voláteis fisissorvidas nos poros das amostras, antes das medidas de fisissorção de N₂.

A análise de adsorção física de nitrogênio puro foi realizada no Laboratório de Análise Instrumental, situado no Departamento de Processos Químicos no Instituto de Química da Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ), utilizando o equipamento ASAP 2020 da Micromeritics.

4.4.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Para determinar os grupos funcionais presentes na estrutura dos adsorventes, tomou-se por base os seus espectros de absorção da radiação na faixa do infravermelho (IR), utilizando um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier, na região entre 400 e 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras.

A análise foi realizada na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ) utilizando o equipamento FTIR Vertex 70 – Brucker.

4.5 Procedimento Experimental

Foi preparada uma solução padrão de alaranjado de metila com concentração de 150 mg/L e, a partir da diluição da solução padrão, foram obtidas as demais concentrações utilizadas neste trabalho: 150, 100, 75, 50 e 25 mg/L.

Em um erlenmeyer de 125 mL foram adicionados 25 mL da solução corante, com concentração pré-determinada, juntamente com 0,15 g do adsorvente, a pesagem do material foi realizada utilizando uma balança analítica (UniBloc, ATY224). Os erleymeyers foram dispostos em uma mesa agitadora (Lab 1000 SK-0180-Pro) com agitação constante à 180 rpm. A mesa agitadora foi acoplada a um banho termostático com circulação externa (Novatecnica, NT-249), a fim de manter o sistema sob temperatura constante de 25, 35 e 45 °C. A Figura 13 mostra uma ilustração do aparato experimental utilizado para a realização dos experimentos em batelada.

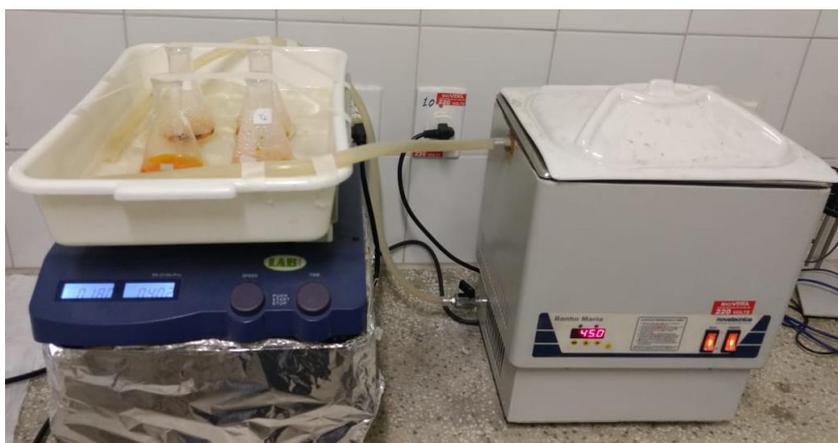


Figura 13: Aparato experimental utilizado para a realização dos experimentos em batelada.

As amostras foram recolhidas em tempos de contatos pré-determinados de 1, 30, 60, 120, 180, 240, 300 e 360 min, para a análise da concentração da solução. A amostra foi então

retirada do sistema, filtrada utilizando papel de filtro quantitativo faixa branca, para separar o adsorvente da solução e, dessa forma, o processo de adsorção foi interrompido. A solução foi então diluída em balão de 25 mL, para realização da leitura da absorbância para a determinação da concentração da solução ao longo do processo de adsorção.

4.6 Análise da Solução

A determinação da concentração de corante da solução, foi determinada a partir da curva de calibração previamente construída, a partir de soluções de concentrações conhecidas (0-35 mg/L), utilizando um espectrofotômetro de UV-visível (Bel, UV-M51-UV-Visível). A curva de calibração utilizada está representada na Figura 14. O comprimento de onda utilizado para realização da leitura da absorbância foi de 465 nm.

A concentração foi determinada através da equação da reta obtida. O coeficiente de correlação indicou que houve um bom ajuste da equação linear aos dados obtidos e, conseqüentemente, a equação da reta é adequada para a determinação da concentração da solução.

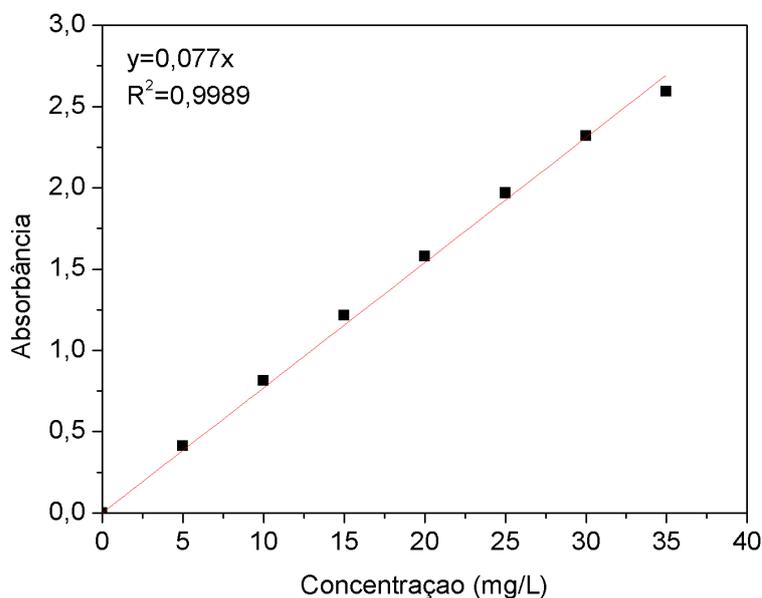


Figura 14: Curva de calibração da solução contendo o corante alaranjado de metila.

4.7 Cálculo da quantidade adsorvida

A quantidade adsorvida de alaranjado de metila por massa de adsorvente utilizado foi calculada pelas Equações (4.1) e (4.2) que indicam a quantidade adsorvida no tempo (q_t) e no equilíbrio (q_e):

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (4.1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (4.2)$$

sendo C_0 (mg/L), C_t (mg/L) e C_e (mg/L) a concentração 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 foi utilizada na avaliação da capacidade de adsorção do adsorvente.

4.8 Porcentagem de remoção (%R)

O percentual de remoção indica a eficiência do processo de adsorção em remover o corante da solução e foi calculado pela Equação (4.3):

$$\%R = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) 100 \quad (4.3)$$

4.9 Modelagem cinética do processo de adsorção

O mecanismo controlador do processo de adsorção do corante alaranjado de metila em carvão ativado de casca de semente de seringueira foi avaliado pelo ajuste de três modelos cinéticos: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula. As equações linearizadas dos modelos, que foram utilizadas neste trabalho, estão dispostas na Tabela 6.

Tabela 6: Equações dos modelos cinéticos.

Modelo cinético	Equação	Referências
Pseudo-primeira ordem	$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t$	Lagergren (1898)
Pseudo-segunda ordem	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	Ho e Mckay (1998)
Difusão intrapartícula	$q = k_{ai} t^{1/2} + c$	Weber e Morris (1963)

4.10 Estudo das isotermas de equilíbrio

O equilíbrio do processo de adsorção do corante alaranjado de metila em carvão ativado da casca da semente da seringueira, nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C, foi avaliado pelo ajuste linear de quatro modelos: Freundlich, Langmuir, Temkin e Dubinin-Radushkevich. As equações linearizadas dos modelos, que foram utilizados neste trabalho, estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7: Equações dos modelos de isotermas.

Modelos	Equações	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)
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e$	Temkin e Pyzhev (1940)
Dubinin-Radushkevich	$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2$	Dubinin e Radushkevich (1947)

4.11 Validação do modelo

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 (χ^2), a soma dos quadrados dos resíduos (SQR) e critérios de informação de Akaike corrigido (AICc, é uma medida da distância entre os resultados experimentais obtidos e o modelo candidato, acrescida de uma penalidade associada ao número de parâmetros do modelo) (GUO e WANG, 2019). Estes parâmetros estatísticos foram calculados pelas Equações (4.4), (4.5) e (4.6):

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_{exp} - q_{cal})^2}{q_{cal}} \quad (4.4)$$

$$SQR = \sum (q_{exp} - q_{cal})^2 \quad (4.5)$$

$$AICc = N \ln \left[\sum \frac{(q_{exp} - q_{cal})^2}{N} \right] + 2(P + 1) + \frac{2(P + 1)(P + 2)}{N - P - 2} \quad (4.6)$$

sendo q_{exp} (mg/g) o valor experimental de quantidade adsorvida, q_{cal} (mg/g) o valor calculado pelos modelos de quantidade adsorvida, N é o número de dados experimentais e P é o número de parâmetros do modelo.

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 aos dados experimentais (OLIVEIRA, SILVA e VIEIRA, 2019; MAIA *et al.*, 2019; SAAVEDRA *et al.*, 2017). Devido a isso, os parâmetros estatísticos foram utilizados para indicar o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais.

4.12 Estudo termodinâmico

O estudo termodinâmico do processo de adsorção do corante alaranjado de metila em carvão ativado da casca da semente da seringueira, nas temperaturas soluções de concentração inicial de 25, 50, 75, 100 e 150 mg/L, foi realizado pelo cálculo das grandezas termodinâmicas: ΔH , ΔS e ΔG . O cálculo das grandezas termodinâmicas foi realizado conforme apresentado na seção 3.8.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentadas as análises de caracterização realizadas com os adsorventes utilizados (*in natura* e após o pré-tratamento) e os estudos realizados a partir dos dados experimentais. Também foi feita uma comparação entre os adsorventes preparados, o efeito da influência do tempo de contato, da concentração inicial da solução e da temperatura, os ajustes dos modelos cinéticos (pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula), das isotermas de equilíbrio (Freundlich, Langmuir, Temkin e Dubinin-Radushkevich) e o estudo termodinâmico.

5.1 Caracterização do adsorvente

5.1.1 Microscopia eletrônica de varredura

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no material *in natura*, no adsorvente calcinado e no carvão ativado para analisar a influência do pré-tratamento do adsorvente, e no carvão ativado após o processo de adsorção. As Figuras 15, 16, 17 e 18 ilustram as micrografias obtidas com ampliação de 90 e 3700 vezes para o adsorvente *in natura*, calcinado, carvão ativado e o carvão ativado após o processo de adsorção, respectivamente.

Na primeira micrografia, Figura 15, é possível observar uma superfície irregular, desigual, heterogênea, com aglomerados e a presença de poucos poros na superfície do adsorvente *in natura*; essas estruturas semelhantes também foram observadas na micrografia de casca de nozes, realizada por Feizi e Jalali (2015).

O processo de calcinação favoreceu a liberação de poros, como mostrado na Figura 16, na superfície do adsorvente devido à perda de materiais voláteis presentes no material. A liberação de poros através do processo de pirólise também pode ser observada no trabalho realizado por Zazycki *et al.* (2018), após a pirólise da casca de pecan.

O tratamento ácido favoreceu ainda mais a liberação dos poros como é possível observar na Figura 17. Segundo Bonelii *et al.* (2001) essa aparência observada na superfície calcinada assemelha-se a de um favo de mel, assim como observado ao se estudar a castanha-do-pará. É possível observar na Figura 17, com ampliação de 90 vezes, que houve ruptura das partículas adsorventes, isso ocorreu devido ao pré-tratamento com ácido nítrico.

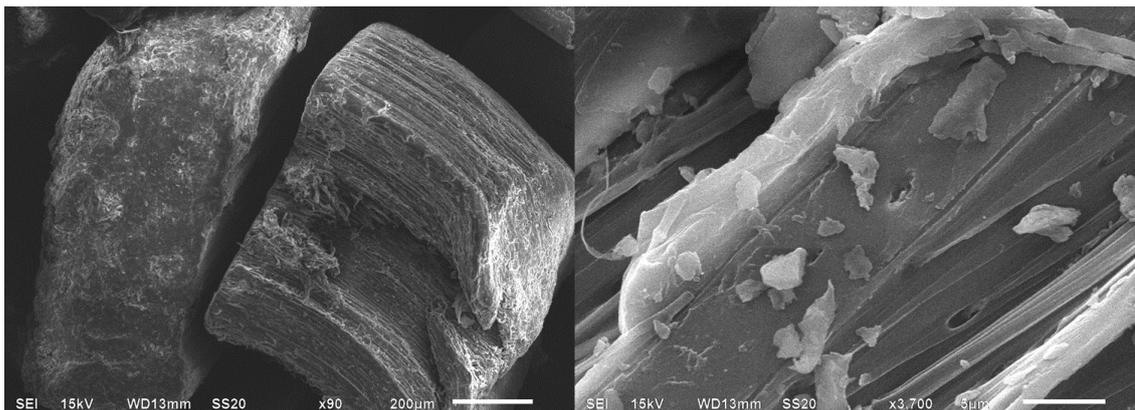


Figura 15: Micrografia do adsorbente in natura.

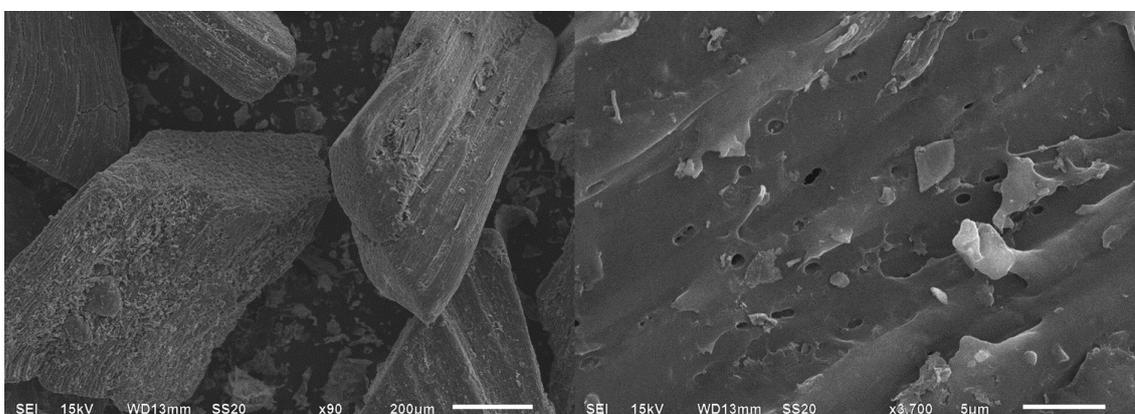


Figura 16: Micrografia do adsorbente calcinado.

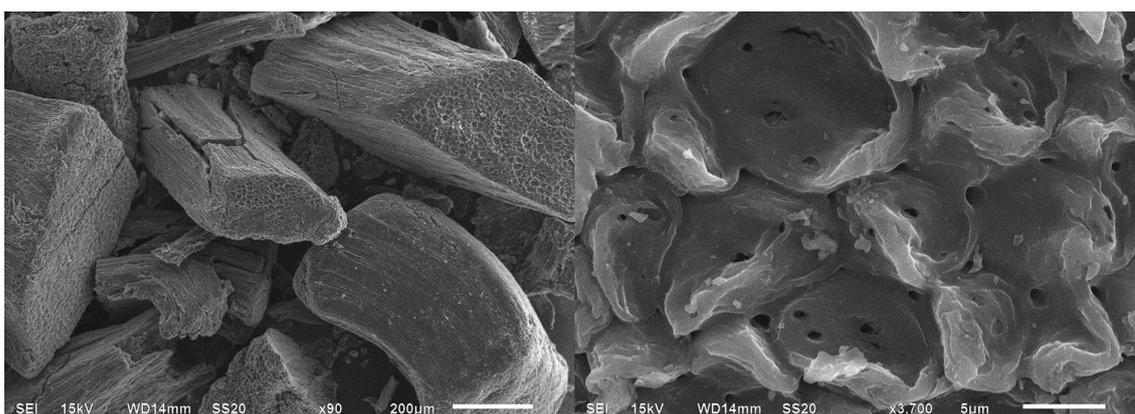


Figura 17: Micrografia do carvão ativado, após o tratamento ácido.

A Figura 18 apresenta o carvão ativado após o processo de adsorção. É possível observar que houve uma diminuição da visualização de poros na superfície, e a presença de aglomerados irregulares na superfície do material; isso ocorreu devido à presença do corante adsorvido pelo

carvão ativado. Após o processo de adsorção não houve alteração no formato da partícula adsorvente.

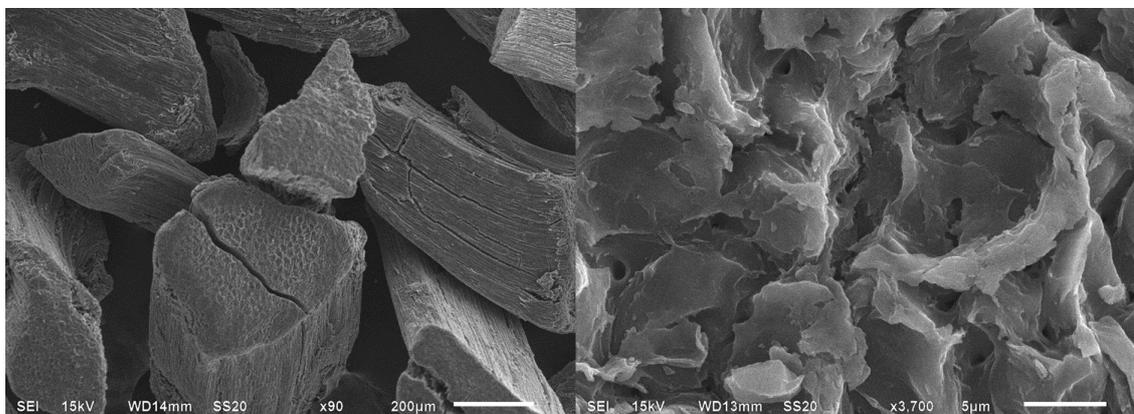


Figura 18: Micrografia do carvão ativado após o processo de adsorção.

Através das micrografias com ampliação de 3700 vezes, foi possível realizar a medição do tamanho dos poros presentes no adsorvente calcinado e no que foi submetido ao pré-tratamento com ácido. As micrografias com as medições estão apresentadas no Anexo I e, através delas, é possível observar a presença predominante de poros menores que 2 nm, ou seja, microporos. Portanto, os microporos presentes foram responsáveis pelo processo adsorção do corante em solução.

Na interpretação das micrografias obtidas por MEV, obtidas com ampliação de 90 vezes, foi possível observar a irregularidade no formato das partículas dos adsorventes. Com as micrografias, com ampliação de 3700 vezes, vê-se que o material apresenta superfície com estruturas bastante irregulares e heterogêneas com poros de diferentes tamanhos e formas, indicando uma superfície porosa, com características que lhes proporcionam condições favoráveis à adsorção, exceto para o material *in natura* que apresentou baixa porosidade.

5.1.2 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica é uma das técnicas mais eficientes para determinar as diferentes etapas de degradação térmica de materiais. As Figuras 19, 20, 21, 22 e 23 apresentam os termogramas obtidos na análise termogravimétrica dos três adsorventes avaliados neste estudo e, também do carvão ativado após o processo de adsorção.

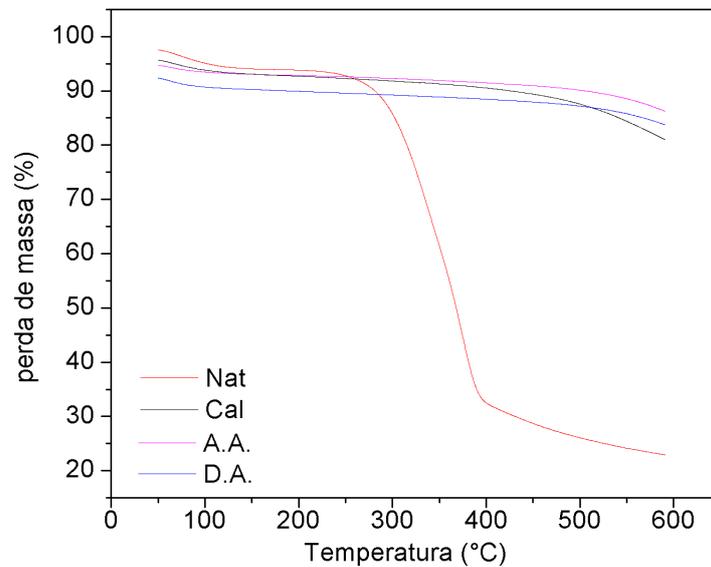


Figura 19: Análise termogravimétrica dos adsorventes *in natura* (Nat), calcinado (Cal), carvão ativado antes (AA) e após (DA) o processo de adsorção.

No termograma apresentado pela Figura 19 é possível observar que houve uma perda de massa em torno da temperatura de 100 °C, nas quatro amostras. Essa perda de massa é atribuída à umidade presente nas amostras (ZAINI *et al.*, 2013), sendo a maior perda apresentada pelo carvão ativado após o processo de adsorção. Isso pode ser explicado, visto que o material após o processo de adsorção encontra-se mais úmido que os demais, pois estava em solução e os outros três adsorventes absorveram a umidade do ar.

Analisando a Figura 20, que apresenta o termograma do material *in natura*, é possível observar que houve uma maior perda de massa entre as temperaturas de 300 e 500 °C. Analisando a curva de DTG, é possível observar 3 estágios de degradação, o primeiro atribuído à umidade e compostos voláteis, o segundo é atribuído à degradação da hemicelulose e de alguns hidrocarbonetos e o terceiro pico é atribuído à degradação da celulose (RESHAD, TIWARI e GOUD, 2018). Esse mesmo comportamento foi observado por YAN *et al.* (2019), ao preparar o carvão ativado da casca de semente de seringueira visando à remoção de fenol. O pico da derivada em 375 °C indicou que nessa temperatura, a velocidade máxima de degradação foi atingida. Entre as temperaturas de 500 e 600 °C houve uma baixa variação na perda de massa, e a temperatura de degradação máxima é superior à temperatura máxima analisada.

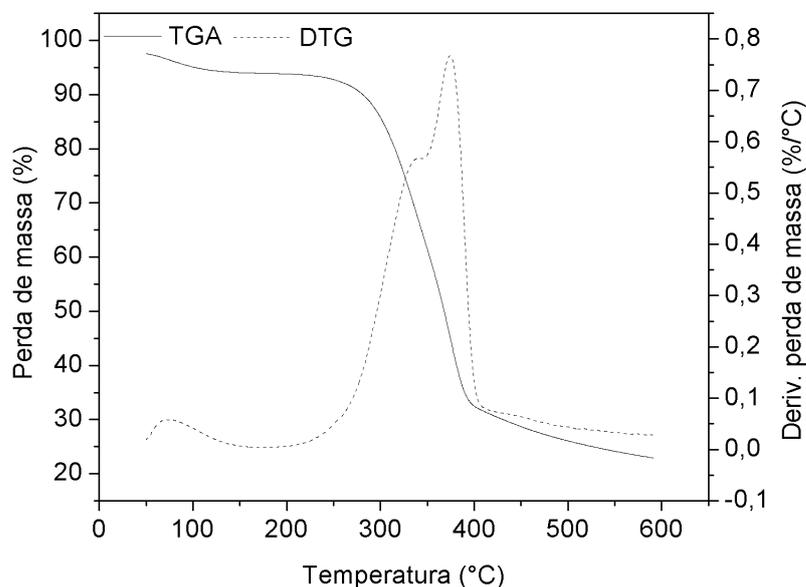


Figura 20: Análise termogravimétrica do adsorvente *in natura*.

Analisando as Figuras 21 e 22 é possível observar que o material ainda não tinha se degradado totalmente, durante a ativação térmica à 400 °C e à 500 °C. Isso pode ser comprovado visto que, com o aquecimento até 600 °C, ainda houve perda de massa, de 20% para o material calcinado e 15% para o material com tratamento químico e térmico. Essa perda de massa pode ser atribuída à perda de água e material volátil remanescente na amostra, e foi mais acentuada para o carvão ativado após o processo de adsorção, como mostra a Figura 23. Um aumento porcentual da quantidade de carbono e cinzas foi observado nas amostras após o tratamento térmico e químico.

O mesmo comportamento foi observado por Doud *et al.* (2019) ao realizar a análise termogravimétrica dos carvões ativados de espinhos de tâmara e sementes de jujuba. Isso indica que o pré-tratamento não ocasionou a degradação total do material, conforme esperado.

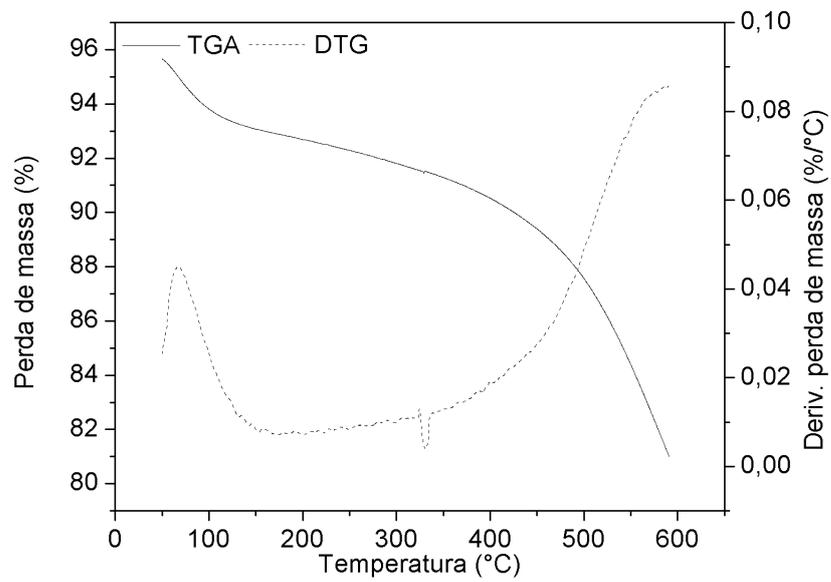


Figura 21: Análise termogravimétrica do adsorvente calcinado.

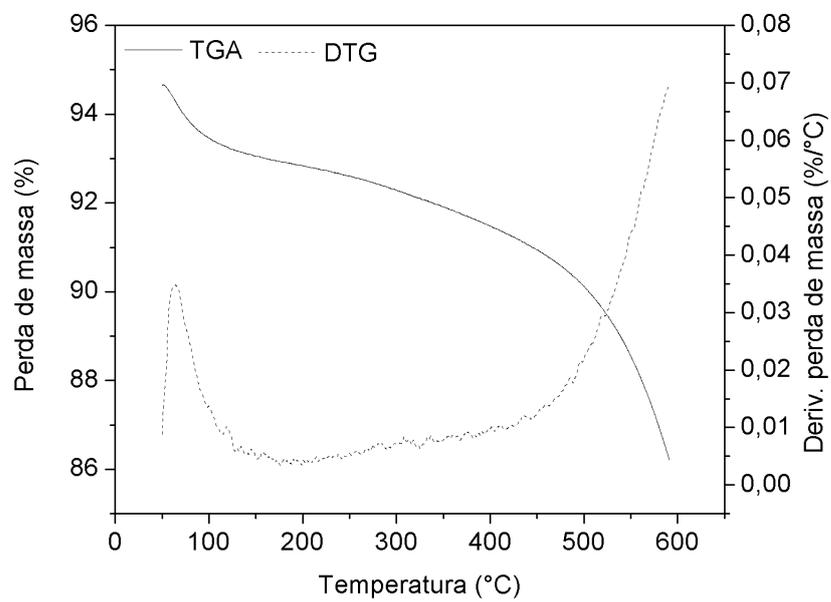


Figura 22: Análise termogravimétrica do carvão ativado.

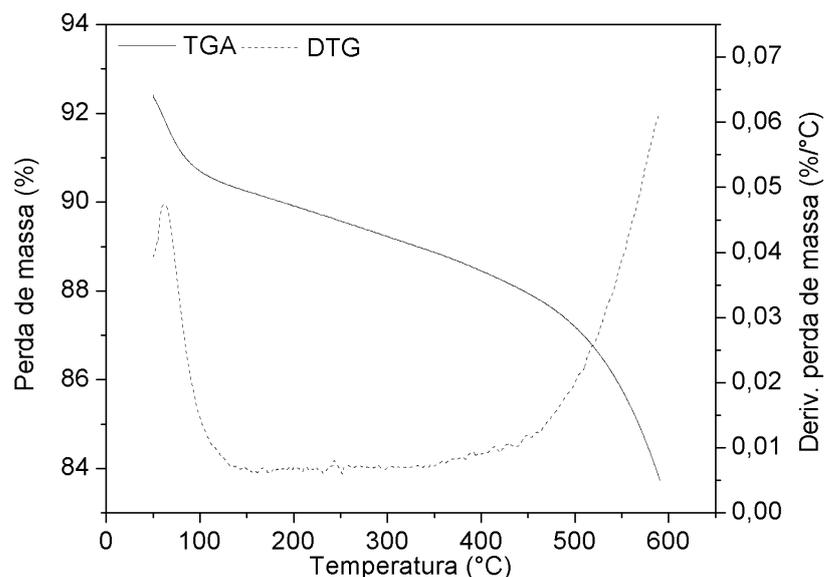


Figura 23: Análise termogravimétrica do carvão ativado após o processo de adsorção.

5.1.3 Análise BET

A análise da área superficial, volume de poro e diâmetro de poro é de fundamental importância para analisar o material adsorvente. Os resultados obtidos a partir da análise BET estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Análise BET dos adsorventes.

Material	Área superficial (m ² /g)	Volume do poro (cm ³ /g)	Diâmetro do poro (nm)
Calcinado	141,0273	-	-
Carvão ativado	381,3002	0,08861	0,92959
Carvão ativado após adsorção	388,6937	0,10197	1,04932

Como no material *in natura* não ocorreu o processo de fisissorção de N₂, não foi possível realizar a análise BET para esse material, indicando uma baixa capacidade de adsorção do material, corroborando com a baixa porosidade visualizada através da análise de MEV.

Analisando a área superficial do material calcinado e do carvão ativado, é possível inferir que o pré-tratamento químico e térmico proporcionou uma liberação dos poros presentes no material, devido à perda de material orgânico presente no material, gerando um aumento na

área superficial de 141,0273 para 381,3002 m²/g. O aumento da área superficial do material proporciona um melhor desempenho no processo de adsorção.

Apesar disso, não foi observada variação na área superficial, volume do poro e diâmetro do poro do carvão ativado antes e após o processo de adsorção; isso pode inferir que não foi possível detectar a presença do material adsorvido através dessa análise.

A Figura 24 ilustra a distribuição de diâmetros de poros presentes na superfície do carvão ativado. É possível observar a presença predominante de microporos, mas também é possível observar a presença de alguns mesoporos. A presença de microporos foi indicado também através da medição dos poros nas micrografias. O carvão ativado de semente de ameixa apresentou semelhanças com o carvão ativado da casca da semente da seringueira, assim como a presença predominante de microporos (CORDERO *et al.*, 2013)

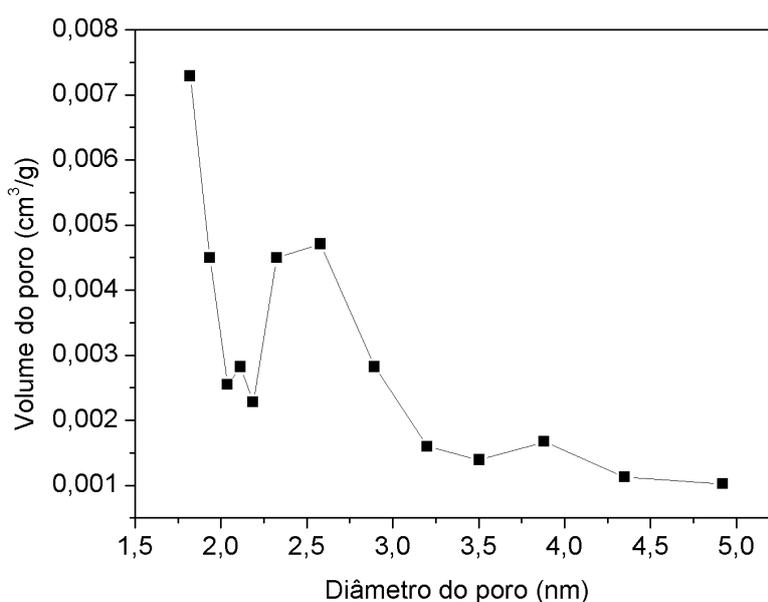


Figura 24: Distribuição do tamanho de poros presente no carvão ativado obtido a partir do pré-tratamento com ácido nítrico da casca da semente de seringueira calcinada.

Foram encontrados resultados semelhantes de volume de poros e a presença predominante de microporos em carvão ativado de semente de sapote preto que foi utilizado para remoção de azul de metileno, violeta cristal e azul amazon (GONZÁLEZ, VILLALOBOS e CID, 2019). Hasan *et al.* (2019) também observaram a presença de microporos em carvão ativado com polianilina para a remoção de alaranjado de metila.

A fim de aprofundar a análise do carvão ativado foi medido, experimentalmente, a quantidade de gás adsorvido por amostra de sólido, variando a pressão parcial do gás N₂ e mantendo a temperatura constante em 77 K, desta forma foi possível obter a isoterma de adsorção/dessorção.

A Figura 25 apresenta a isoterma de adsorção/dessorção do carvão ativado obtido após o pré-tratamento com ácido nítrico da casca da semente da seringueira. É possível observar que a isoterma apresenta forma híbrida das isotermas do tipo I e IV, ou seja, o material em estudo apresenta uma combinação de estruturas microporosas e mesoporosas, uma vez que apresentou Joelho abaixo da pressão relativa 0,1, essa curvatura é atribuída a presença de microporos (SING *et al.*, 1985). Li, Ma e Zhu (2016) encontraram comportamento semelhante ao realizarem o estudo de adsorção e dessorção de N₂ à 77 K em carvão ativado obtido a partir da casca de arroz.

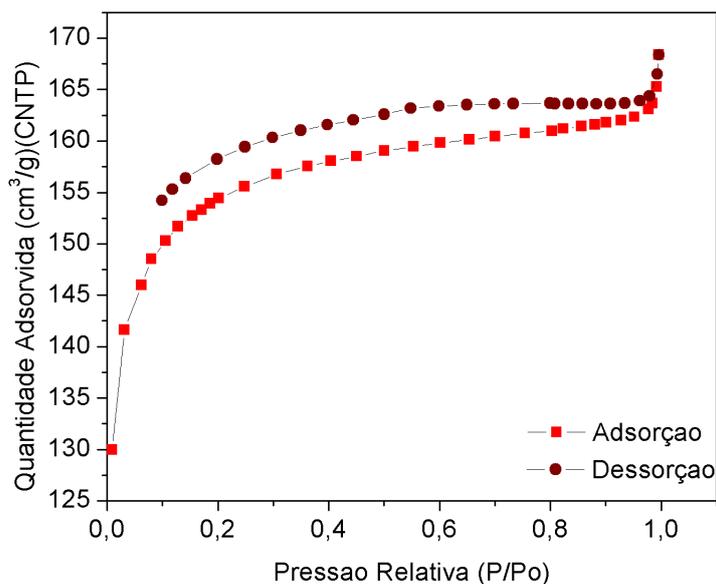


Figura 25: Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ à 77 K obtida para o carvão ativado, após tratamento com ácido.

5.1.4 Análise FTIR

O espectro do adsorvente *in natura*, calcinado, carvão ativado antes e após o processo de adsorção estão apresentados na Figura 26.

No adsorvente *in natura*, a presença de banda larga em 3330 cm⁻¹ está relacionada à vibração de alongamento dos grupos hidroxila (O-H) oriundas de álcoois, que estão presentes

na celulose (LIU *et al.*, 2019) e fenóis, que podem estar presentes em óleos (RESHAD, TIWARI e GOUD, 2019). De acordo com Magriotis *et al.* (2014), a banda em 2918 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento antissimétrico de alcanos (C-H) de cadeia curta, presente em óleos essenciais. Durante o processo de calcinação, houve perda desse material oleaginoso; devido a isso, essa banda não foi vista nas demais análises.

A banda em 1730 cm^{-1} indicou a presença de C=O a partir de ácidos carboxílicos. As bandas 1238 , 1190 e 1030 cm^{-1} estão relacionadas ao estiramento das ligações C=C-OH e C-O-C, presentes em ésteres e éteres, respectivamente (LI *et al.*, 2018).

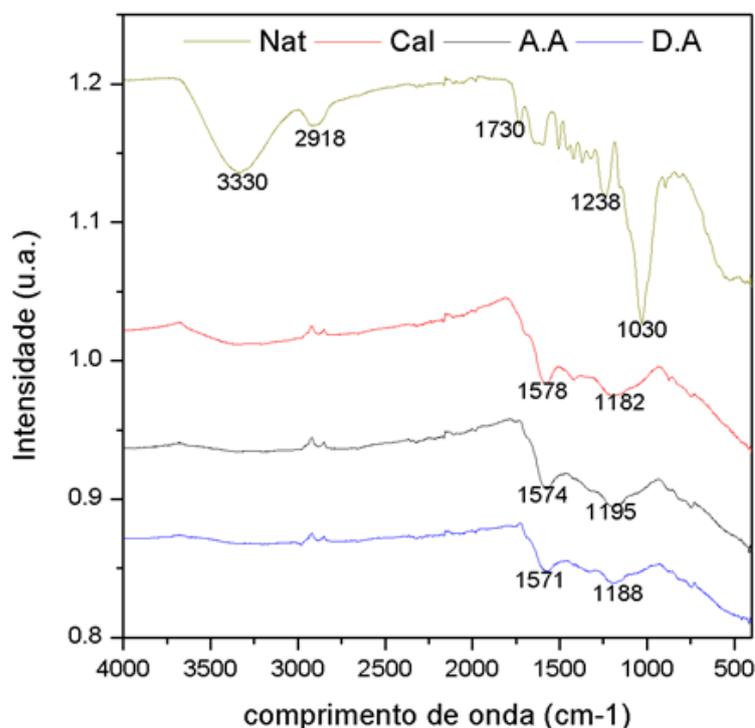


Figura 26: Espectro FTIR dos adsorventes *in natura* (Nat), calcinado (Cal), carvão ativado antes (AA) e após (DA) o processo de adsorção.

O espectro de FTIR da casca da semente da seringueira apresentado se assemelhou, mais uma vez, ao espectro da casca de nozes (BANAERJEE, BASU e DAS, 2018) e também ao da casca de pecan (ZAZYCKI *et al.*, 2018).

No adsorvente calcinado e no carvão ativado antes e após o processo de adsorção não foi possível observar diferenças significativas entre as bandas presentes. As bandas ao redor de 1575 cm^{-1} foram atribuídas ao estiramento da ligação C=C, constituinte das moléculas de benzenos aromáticos ou anéis da lignina, típicos de material carbonáceo (GARG *et al.*, 2008)

Os resultados das análises mostraram que, com o pré-tratamento, os compostos voláteis foram decompostos na superfície do carbono, o que resultou em uma modificação de superfície eficiente, diminuindo as bandas de adsorção existente no material *in natura*. O mesmo comportamento foi observado por Rattanapan, Srikrum e Kongsune (2017) ao prepararem o carvão ativado a partir grãos de café para a remoção de alaranjado de metila

5.2 Resultados experimentais: comparação da eficiência dos adsorventes

Foram realizados experimentos utilizando os quatro adsorventes preparados, conforme descrito na seção de materiais e métodos sendo, o adsorvente *in natura* (CS), o adsorvente que foi submetido ao processo de calcinação (CSC), o material resultante do processo de calcinação e de tratamento ácido (CSC-TA), e o material resultante do processo de calcinação e tratamento básico (CSC-TB). Os experimentos foram realizados utilizando a concentração inicial de 100 mg/L à 25, 35 e 45 °C e variando o tempo de contato de 1 a 360 min. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 27.

Com a análise dos dados apresentados, pode-se observar que o CS não foi capaz de remover o corante presente na solução, devido a isso não foram realizados experimentos utilizando este adsorvente para as temperaturas de 35 e 45 °C.

Como apresentado na Figura 27, os três pré-tratamentos favoreceram o processo de adsorção, sendo o tratamento básico o inferior aos demais, devido a isso foram realizados experimentos à 35 e 45 °C apenas com o CSC e CSC-TA. O adsorvente CSC foi capaz de adsorver parte do corante em solução, porém o desempenho do CSC-TA foi melhor que o do CSC nas três temperaturas estudadas.

Os experimentos de adsorção confirmam o que foi apontado pela caracterização dos materiais adsorventes, onde o CS apresentava baixa porosidade e o pré-tratamento proporcionou a liberação de poros presentes na superfície dos adsorventes. O CSC-TA apresentou uma maior área superficial, ou seja, uma maior porosidade em relação ao CSC, isso está ligado a sua melhor eficiência no processo de remoção do alaranjado de metila.

Devido ao melhor desempenho no processo de adsorção, o adsorvente preparado CSC-TA foi escolhido para dar continuidade ao estudo. Ele foi utilizado para realizar os experimentos a fim de avaliar a influência do tempo de contato, concentração inicial e temperatura do processo.

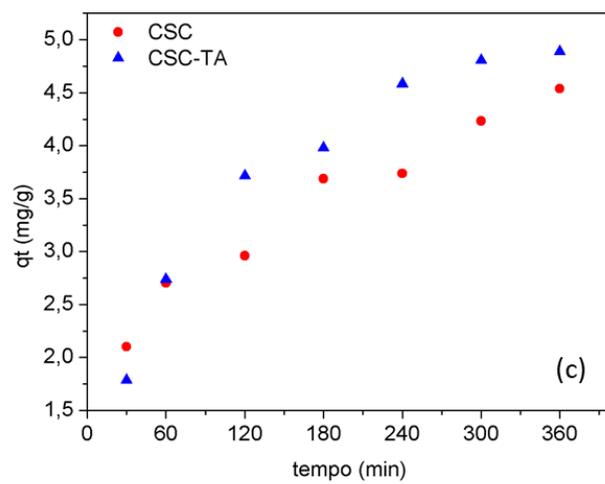
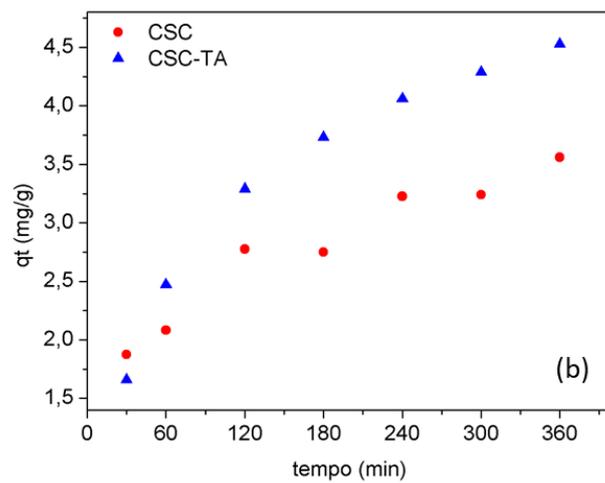
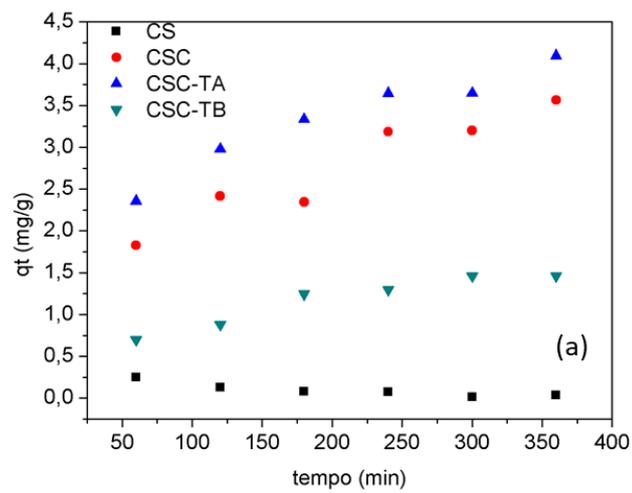


Figura 27: Comparação entre os adsorventes à 25 (a), 35 (b) e 45 °C (c).

5.2.1 Efeito do tempo de contato

Foram realizados experimentos variando a concentração inicial de 25 a 150 mg/L durante 360 min, em três temperaturas. As amostras foram analisadas no primeiro minuto, em 30 min e em intervalos de 60 min, para avaliar a quantidade adsorvida a cada tempo. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 28.

Com a análise dos dados apresentados pode-se observar que, conforme aumenta o tempo de contato a quantidade adsorvida aumenta; isso foi observado para todas as concentrações avaliadas nas três temperaturas. De forma geral, até o tempo de contato de 300 min, o aumento da quantidade adsorvida é muito perceptível para todas as concentrações iniciais; entre 300 e 360 min, a variação na quantidade adsorvida é baixa, para a maioria das concentrações avaliadas. Com isso, pode-se concluir que o sistema entrou em equilíbrio ou está muito próximo no tempo de 360 min.

O processo de adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} em nanotubos de argila também atingiu o tempo de equilíbrio do processo de adsorção em 360 min (ABUKHADRA *et al.*, 2019) e a adsorção dos corantes reativos azul 19 e vermelho 218 em carvão ativado a partir de seda de milho também demorou 360 min para atingir o equilíbrio do processo de adsorção (DEGERMENCIA *et al.*, 2019).

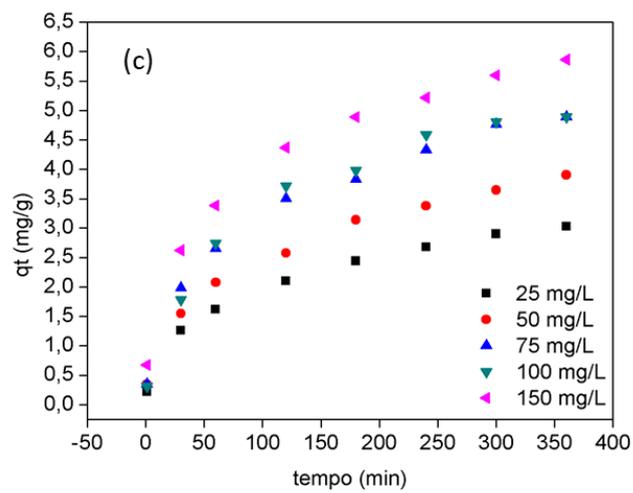
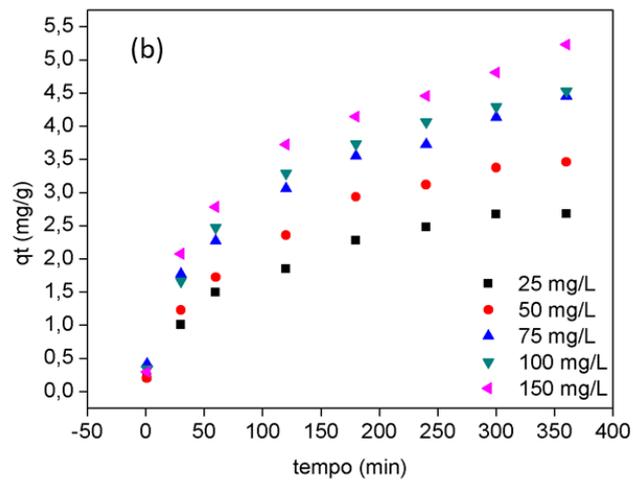
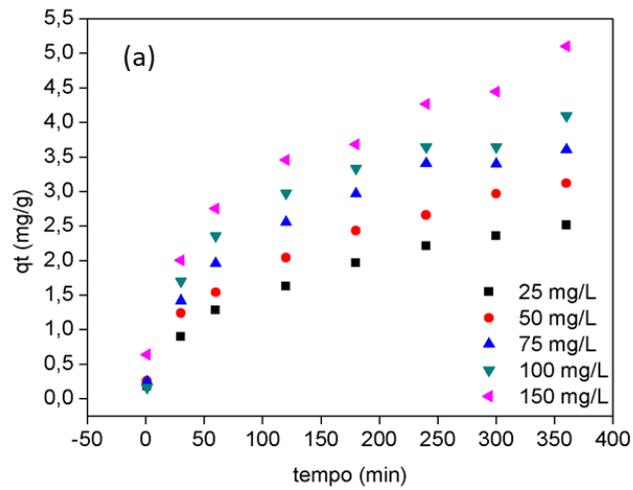


Figura 28: Efeito do tempo de contato variando a concentração inicial de 25-150 mg/L à 25 (a), 35 (b) e 45 °C (c).

5.2.2 Efeito da concentração inicial e da temperatura

Os dados experimentais obtidos da quantidade adsorvida no equilíbrio para cada concentração inicial (25-150 mg/L) nas temperaturas 25, 35 e 45 °C estão presentes na Figura 29.

Com a análise dos dados apresentados, pode-se observar que, conforme aumenta a concentração inicial aumentam também as quantidades adsorvidas de corante. O aumento na concentração inicial da solução proporcionou a superação à resistência à transferência de massa entre a fase aquosa e o adsorvato. Um comportamento semelhante foi observado por Wu *et al.* (2019), que avaliaram o processo de adsorção de alaranjado de metila em dissulfeto de molibdênio oco.

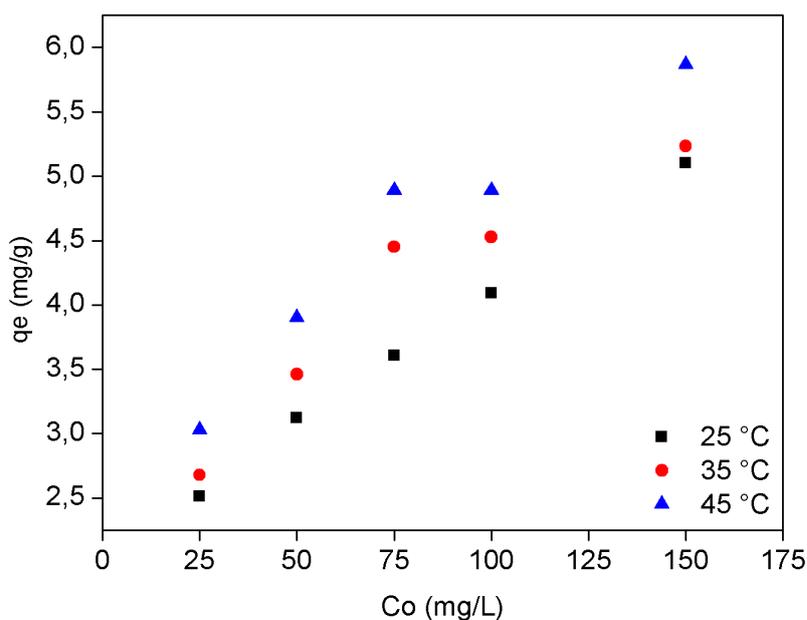


Figura 29: Efeito da concentração inicial e da temperatura na quantidade adsorvida.

É possível observar também na Figura 29 que, quando aumenta a temperatura do sistema, aumenta a quantidade adsorvida. Isso ocorre porque o aumento da temperatura favorece o aumento da taxa de difusão das moléculas e reduz a viscosidade da solução, facilitando o processo de adsorção. A melhora na capacidade de adsorção com o aumento da temperatura indicou que o processo de adsorção foi endotérmico e esse comportamento será confirmado e discutido na análise termodinâmica do processo.

Na Tabela 8 estão apresentados o percentual de remoção atingido pelo processo de adsorção quando o sistema entrou em equilíbrio.

Tabela 9: Tabela de percentual de remoção (%R).

Temperatura (°C)	Concentração inicial (mg/L)				
	25	50	75	100	150
25	60,29	37,44	28,85	24,56	20,40
35	64,28	41,54	35,62	27,16	20,93
45	72,70	46,84	39,12	29,33	23,47

É possível observar que o percentual de remoção aumenta conforme aumenta a temperatura do sistema, como observado em relação a quantidade adsorvida. Porém com o aumento da concentração, embora a quantidade adsorvida aumente, a porcentagem de remoção diminui, indicando que o adsorvente não apresentou alta eficiência em concentrações elevadas.

O maior percentual de remoção de 72,70% foi observado no experimento realizado à 45 °C com concentração inicial de 25 mg/L, e o percentual de remoção mais baixo foi de 20,40% no experimento realizado à 25 °C com concentração inicial de 150 mg/L. Com essa análise é possível concluir que o material avaliado apresentou um melhor desempenho com concentrações mais baixas e temperaturas elevadas e que embora a quantidade adsorvida aumente com o aumento da concentração a porcentagem de remoção não é elevada.

5.3 Estudo cinético do processo de adsorção

Foram utilizados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula para ajustar os dados experimentais obtidos ao longo do tempo para as concentrações iniciais de 25 a 150 mg/L em 25, 35 e 45 °C. A modelagem cinética foi feita para todos os experimentos nas 3 temperaturas estudadas. Na Figura 30 estão exemplificados os resultados para as temperaturas de 25 °C e a Tabela 9 apresenta os parâmetros para a concentração inicial de 75 mg/L. Os demais resultados estão apresentados nos Anexos II e III. No Anexo II estão presentes os gráficos para as temperaturas de 35 e 45 °C e no Anexo III todos os parâmetros estimados para os modelos para as cinco concentrações iniciais avaliadas.

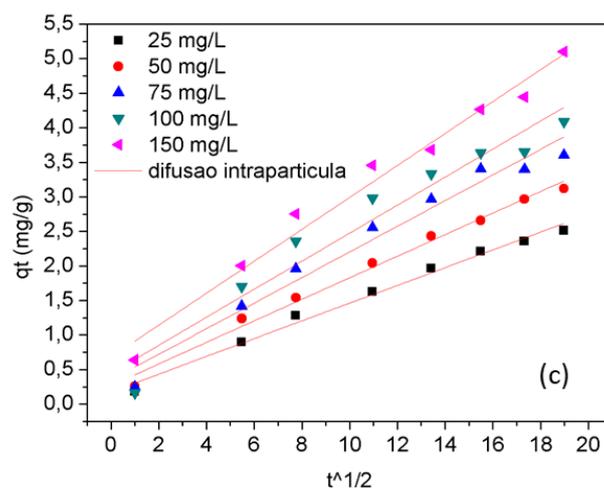
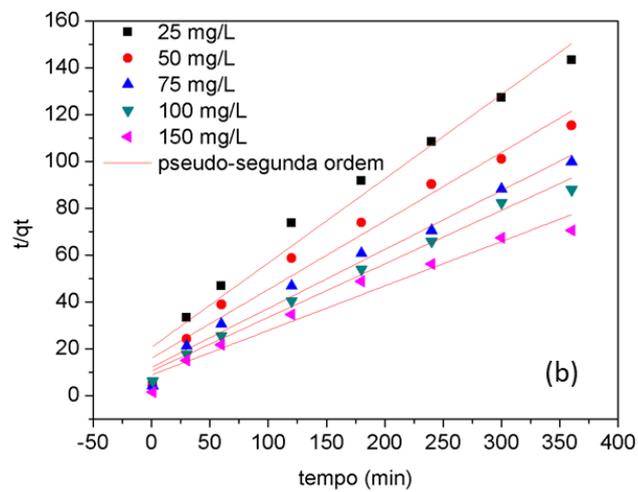
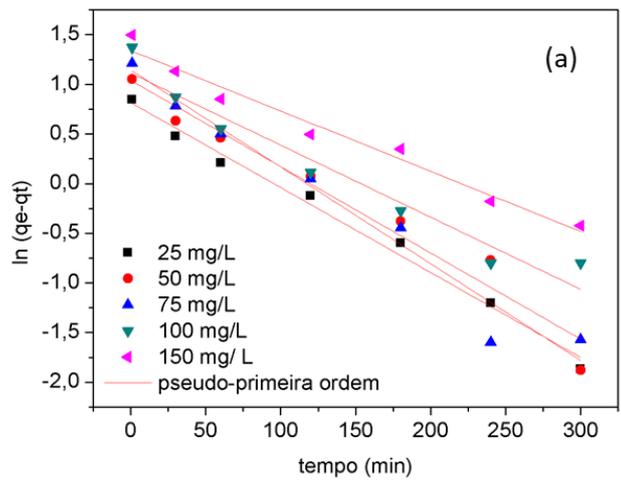


Figura 30: Análise dos modelos cinéticos para os experimentos conduzidos à 25 °C envolvendo todas as concentrações (a), pseudo-segunda ordem (b) e difusão intrapartícula (c).

Tabela 10: Parâmetros calculados dos modelos cinéticos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula para concentração inicial de 75 mg/L à 25, 35 e 45 °C.

Modelo	Parâmetro	25 °C	35 °C	45 °C
	$q_{e,exp}(mg/g)$	3,61	4,45	4,89
Pseudo-primeira ordem				
	$K_1 (min^{-1})$	0,0097	0,0077	0,0103
	$q_{e,cal} (mg/g)$	3,14	3,66	4,65
	R^2	0,9587	0,9746	0,9195
	χ^2	2,7062	0,5763	2,5023
	SQR	1,8808	5,5672	1,1603
	AICc	0,4178	9,0996	-3,4461
Pseudo-segunda ordem				
	$K_2(g/mg.min)$	0,0054	0,0043	0,0038
	$q_{e,cal} (mg/g)$	3,92	4,77	5,36
	R^2	0,9806	0,9700	0,9763
	χ^2	0,4224	0,12025	0,6457
	SQR	0,2114	0,4879	0,4594
	AICc	-17,0666	-10,3763	-10,8583
Difusão intrapartícula				
	K_{di} ($g/mg.min^{1/2}$)	0,1855	0,2168	0,2473
	C	0,3499	0,4721	0,4933
	R^2	0,9646	0,9807	0,9718
	χ^2	0,2255	0,1557	0,2873
	SQR	0,2901	0,2134	0,4089
	AICc	-14,5357	-16,9909	-11,7895

Os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram capazes de ajustar aos dados experimentais com base nos valores dos coeficientes de correlação (R^2) 0,9587 e 0,9896 para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo segunda ordem, respectivamente. Porém, ao analisar os valores de quantidade adsorvida calculada em relação aos experimentais através dos parâmetros estatísticos é possível concluir que o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais é o modelo de pseudo-segunda ordem, pois os valores calculados da quantidade adsorvida estão mais próximos aos valores experimentais.

O melhor ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem sugere que a etapa limitante do processo de adsorção seja causada por uma interação química, envolvendo mudança das forças de valência pela troca ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (CHEN *et al.*, 2019). Portanto, o alaranjado de metila pode ter sido adsorvido por reação química, o que gerou um tempo relativamente longo para atingir o equilíbrio do processo de adsorção. Boudechiche *et al.* (2019) também observaram o melhor ajuste do modelo de pseudo-segunda

ordem ao avaliarem o processo de adsorção de dois corantes básicos em carvão ativado obtido a partir de caroço de *Ziziphus lotus*.

Resultados semelhantes também puderam ser observados por Alshameri *et al.* (2018) no processo de adsorção em argila natural; Hanafiah *et al.* (2012) na aplicação de carvão ativado a partir de serragem de *Shorea dasyphylla* na adsorção de azul ácido 25; Akar, Arslan e Akar (2013) na adsorção do corante vermelho reativo 198 em colônia fúngica *Thamnidium elegans*.

O modelo de difusão intrapartícula foi utilizado para avaliar a dinâmica do processo de adsorção. O modelo de difusão intrapartícula foi capaz de ajustar os dados experimentais apresentando R^2 de 0,9646, 0,9807 e 0,9718 para as temperaturas de 25, 35 e 45 °C, respectivamente, e apresentou baixos valores dos parâmetros estatísticos, indicando o valor da quantidade adsorvida calculada se aproximou na quantidade adsorvida experimental. Pode-se concluir que o mecanismo de difusão intrapartícula é uma etapa crucial para o processo de adsorção do alaranjado de metila em carvão ativado de casca da semente da seringueira. O valor de c fornece uma ideia da espessura da camada limite (WANG *et al.*, 2015), que variou de 0,3499 a 0,4933 para os experimentos realizados com a concentração inicial de 75 mg/L.

No estudo realizado por Darwish *et al.* (2019) também foi possível observar a influência da difusão intrapartícula ao estudarem o processo de adsorção de alaranjado de metila em nanopartículas. Xu *et al.* (2019) também observaram a importância do processo da difusão intrapartícula na adsorção de amônia em carvão ativado oriundo de palha de arroz, *Phragmites communis*, serragem e casca de ovo.

5.4 Isotermas de equilíbrio

Os modelos de isotermas de Freundlich, Langmuir, Temkin e Dubinin-Radushkevich foram utilizados para ajustar aos dados experimentais de equilíbrio para as temperaturas de 25, 35 e 45 °C. Todos os ajustes de todas as isotermas estão apresentados na Figura 31 e os parâmetros estimados estão na Tabela 10.

Os valores dos coeficientes de correlação dos ajustes da isoterma de Freundlich de 0,9536, 0,9731 e 0,9588 para as temperaturas de 25, 35 e 45 °C, respectivamente, indicam um bom ajuste aos dados experimentais, e os baixos valores dos parâmetros estatísticos indicam que o modelo foi capaz de ajustar os dados experimentais de equilíbrio. Os valores de $1/n$ estão entre 0 e 1, indicando que o processo de adsorção demonstrou ser favorável (HABIBA *et al.*, 2018).

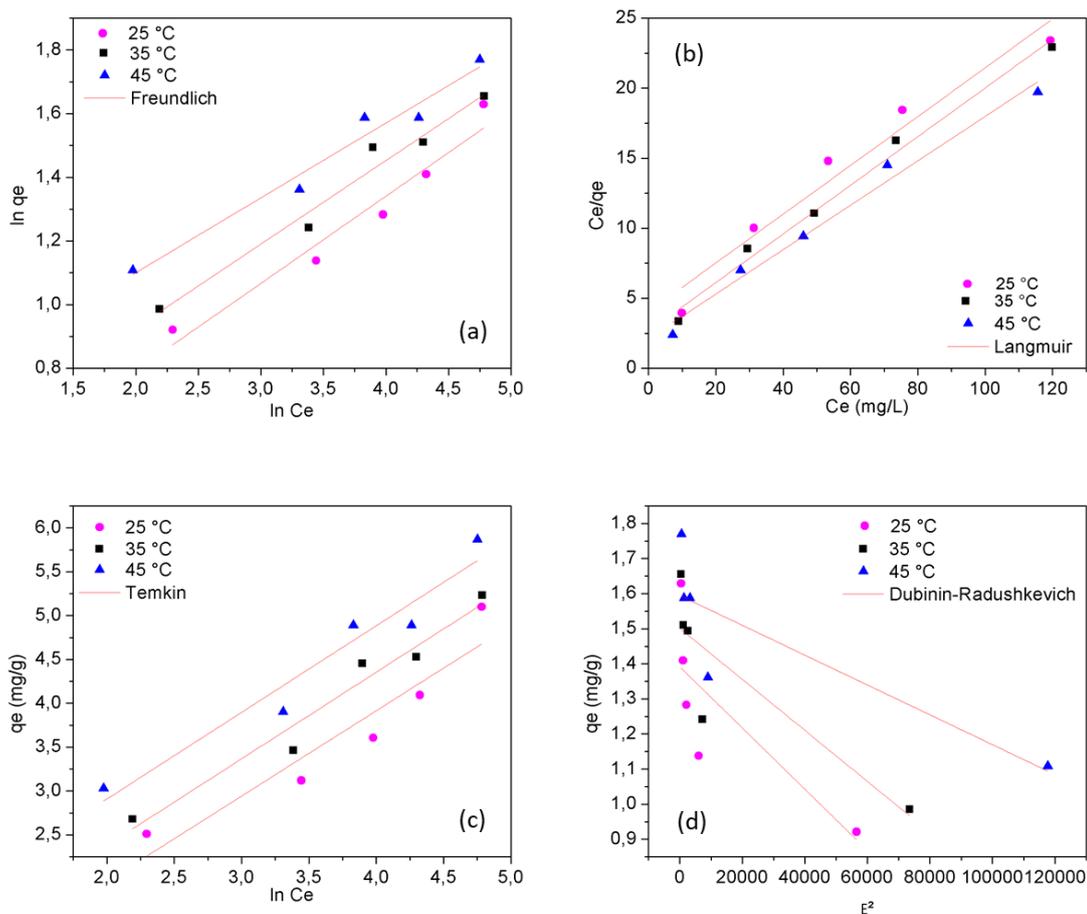


Figura 31: Ajuste linear dos modelos de isotermas: Freundlich (a), Langmuir (b), Temkin (c) e Dubinin-Radushkevich (d).

O modelo de Langmuir também foi capaz de ajustar os dados experimentais com valores de R^2 superiores a 0,95, e os valores de R_L entre 0 e 1 indicam que o processo de adsorção é espontâneo (KHANDAKER *et al.*, 2017).

Porém, ao comparar os parâmetros estatísticos das isotermas de Freundlich e Langmuir, é possível observar que os de Freundlich são menores, e o valor da quantidade adsorvida calculada está mais próxima do valor da quantidade adsorvida experimental. Isso sugere que o processo de adsorção de alaranjado de metila em carvão ativado de semente de seringueira é controlada por múltiplos mecanismos envolvendo a adsorção em multicamadas (QUE *et al.*, 2018). Os sítios de ligação mais fortes na superfície são ocupados em primeiro lugar e após um aumento inicial na capacidade de adsorção, a adsorção diminuiu gradualmente devido à indisponibilidade de sítios de adsorção (LONAPPAN *et al.*, 2018).

Tabela 11: Parâmetros calculados das isotermas.

Modelo	Parâmetro	Temperatura (°C)		
		25	35	45
Freundlich	K_F (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	1,2774	1,4948	1,8776
	1/n	0,2740	0,2627	0,2352
	R ²	0,9536	0,9731	0,9688
	χ^2	0,0529	0,0311	0,0374
	SQR	0,2157	0,1260	0,1759
	AICc	14,2839	11,5935	13,2625
	Langmuir	K_L (L/mg)	0,0431	0,0656
q_{max} (g/mg)		5,74	5,76	6,31
R_L		0,1338	0,0922	0,0822
R ²		0,9586	0,9897	0,9837
χ^2		0,4496	0,1868	0,3750
SQR		0,9874	0,4899	1,0048
AICc		21,8893	18,3846	21,9768
Temkin		K_T (L/mg)	1,0244	1,5061
	b_t	2546,06	2592,60	2674,88
	R ²	0,8942	0,9606	0,9440
	χ^2	0,1117	0,0409	0,0576
	SQR	0,4095	0,11582	0,2624
	AICc	17,4883	12,7337	15,2626
	Dubinin-Radushkevich	q_m (mg/g)	4,0213	4,4853
β (mol ² /J ²)		9.20 ⁻⁶	7.10 ⁻⁶	4.10 ⁻⁶
E_a (J/mol)		235,70	267,26	353,55
R ²		0,6247	0,7572	0,7320
χ^2		0,4588	0,2820	0,3360
SQR		1,8057	1,2292	1,6260
AICc		24,9075	22,9846	24,3834

O trabalho realizado por Zhang *et al.* (2019) ao avaliar a adsorção de tetraciclina em carvão ativado de esterco de vaca também observou o melhor ajuste do modelo cinético de pseudo-segunda ordem e da isoterma de Freundlich; o mesmo também foi observado por Degermenci *et al.* (2019) ao estudarem a adsorção de corantes reativos em seda de milho e Que *et al.* (2018) ao avaliarem a adsorção de azul de metileno em carvão ativado obtido a partir da casca da semente de amendoim.

A fim de avaliar melhor os dados de equilíbrio, a isoterma de Temkin também foi utilizada. O modelo de Temkin foi capaz de ajustar bem os dados experimentais apresentando R^2 superiores à 0,8943 e baixos valores dos parâmetros estatísticos ao comparar a quantidade adsorvida calculada com a experimental. Este resultado indica que a interação eletrostática é um dos mecanismos de adsorção presentes no processo (Chen *et al.*, 2019). O melhor ajuste do modelo de Temkin foi observado por Zaheer, Al-Asfar e Aazam (2019) ao estudarem a adsorção de vermelho de metila em nanocomposto.

O modelo de Dubinin-Radushkevich expressa o mecanismo de adsorção por meio da energia média livre, e é possível observar na Tabela 7 que todos os valores estão abaixo de 8 kJ/mol, indicando que o processo é adsorção física (HU e ZHANG, 2019). O trabalho realizado por Kim e Kim (2019), ao avaliar a adsorção do medicamento paclitaxel em Sylopute, também encontrou energia média livre inferior a 8 kJ/mol. Os valores de R^2 inferiores à 0,76, indicam que o modelo não foi capaz de descrever o processo de adsorção, e os parâmetros estatísticos foram maiores que os apresentados pelos demais modelos.

Com a análise dos dados obtidos do ajuste das isotermas é possível concluir que o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais segue a seguinte ordem: Freundlich, Temkin, Langmuir e Dubinin-Radushkevich. Com isso, pode-se concluir que diversas forças atuam no processo de adsorção do alaranjado de metila em carvão ativado oriundo da casca da semente da seringueira, devido a heterogeneidade da superfície do material adsorvente, que é um produto natural, pertencente a várias árvores.

5.5 Estudo termodinâmico

Para a análise das variáveis termodinâmicas, foi realizado o ajuste linear dos dados de $1/T$ versus $\ln k$, a fim de obter os coeficientes angulares e lineares da reta para realizar o cálculo das grandezas termodinâmicas, ΔH e ΔS . A ΔG foi calculada pela Equação (3.29). O ajuste linear está apresentado na Figura 32 e os parâmetros termodinâmicos calculados estão apresentados na Tabela 11.

Os valores negativos de ΔG para a concentração inicial de 25 mg/L indicam que o processo de adsorção é espontâneo (KUSRINI *et al.*, 2018) e os valores positivos nas demais concentrações iniciais, indicam que o processo é não espontâneo (DEGERMENCIA *et al.*, 2019).

É também possível observar que, conforme aumenta a temperatura, ocorre uma diminuição no valor de ΔG , indicando que ocorre um aumento da força motriz favorecendo o processo de adsorção. Analisando ΔG em função da concentração inicial da solução, é possível

observar que quanto maior a concentração inicial maior é o valor de ΔG , indicando que quanto maior a concentração inicial mais difícil de torna o processo de adsorção, isso corrobora que quanto maior a concentração inicial, menor é a porcentagem de remoção do mesmo. Kim e Kim (2019) também observaram a diminuição do valor de ΔG ao aumentar a temperatura do processo de adsorção de 25 a 45 °C.

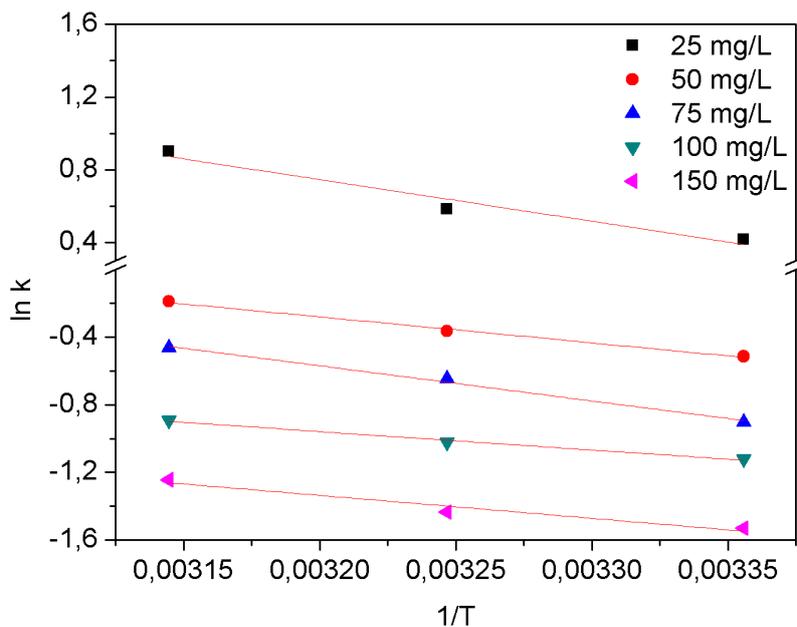


Figura 32: Ajuste linear dos dados experimentais de $1/T$ versus $\ln k$.

Tabela 12: Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção.

Concentração inicial (mg/L)	Parâmetros termodinâmicos					R ²
	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔG (kJ/mol)			
			Temperatura (K)			
			298	308	318	
25	19,0045	67,02	-1,0343	-1,4957	-2,3840	0,9235
50	12,7903	38,61	1,2720	0,9320	0,4974	0,9917
75	17,3160	50,68	2,2361	1,6591	1,2256	0,9892
100	9,0720	21,06	2,7805	2,6196	2,3571	0,9804
150	11,2904	25,02	3,7935	3,6739	3,2874	0,9804

Os valores positivos de ΔH indicam que o processo de adsorção é endotérmico, ou seja, o mesmo é favorecido com o aumento da temperatura (NAGPOURHI *et al.*, 2018), corroborando com os resultados apresentados anteriormente quando foi analisado o efeito da temperatura no processo, e também está de acordo com a diminuição de ΔG com o aumento da temperatura. O mesmo comportamento endotérmico foi observado no processo de adsorção de

alaranjado de metila em carvão ativado preparado a partir de resíduo de caldeira avaliado por Martini *et al.* (2018), ao variar a temperatura de 10 à 50 °C.

De acordo com Tomul *et al.* (2019) quando o valor de ΔH é inferior à 40 kJ/mol indica que o processo de adsorção físico está presente no processo de adsorção de alaranjado de metila em carvão ativado foram encontrados valores inferiores à 40 kJ/mol. No estudo do processo de adsorção de bisfenol em organo-montmorillonite realizado Yang *et al.* (2016) também foi observado processo de adsorção endotérmico de natureza física; assim como no processo de adsorção do corante reativo preto 5 em pandan modificada com quitosana (RAZMI *et al.*, 2019).

Os valores positivos de ΔS indicam que existe afinidade entre o adsorvente e o adsorvato, e a diminuição do valor de ΔS com o aumento da concentração indica uma redução da aleatoriedade na interface solução/sólido (SHIN e KIM, 2016). O mesmo comportamento foi observado por Vieira *et al.* (2012), que estudaram o processo de adsorção dos corantes azul de metileno e vermelho congo em carvão ativado proveniente da torta de macaúba, rejeito da produção de biodiesel; assim como no processo de adsorção de flúor em biopolímero (RAGHAV, NEHRA e KUMAR, 2019).

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A casca da semente da seringueira *in natura* apresentou baixa porosidade e não foi capaz de adsorver o corante alaranjado de metila da solução. O pré-tratamento de calcinação e o tratamento realizado com ácido nítrico proporcionou a liberação dos poros presentes no material. Como consequência, houve um aumento na eficiência do processo de adsorção, sendo o material pré-tratado com ácido nítrico o que apresentou o melhor desempenho como adsorvente do corante.

Através da análise do efeito do tempo de contato, concentração inicial da solução e da temperatura do processo de adsorção foi possível concluir que o processo de adsorção entrou em equilíbrio quando foi atingido 360 min. O aumento da concentração inicial favoreceu o processo de adsorção aumentando a quantidade adsorvida, porém quando aumentou a concentração inicial, a porcentagem de remoção diminuiu, ou seja, o processo de adsorção foi mais eficiente com baixa concentração inicial. O aumento da temperatura favoreceu o processo de adsorção em todas as concentrações iniciais, indicando que o processo de adsorção é endotérmico.

O estudo cinético do processo de adsorção foi estudado através dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula e apontou que o processo de adsorção é influenciado pela adsorção química e pelo processo de difusão do corante dentro das partículas do carvão ativado.

O estudo das isotermas de equilíbrio foi realizado através dos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich e apontou que o melhor ajuste foi o do modelo de Freundlich indicando que o processo de adsorção ocorre com a formação de multicamadas sobre a superfície do adsorvente. O melhor ajuste do modelo de Freundlich também implica em afirmar a heterogeneidade da superfície do adsorvente, em diferentes tamanhos de poros e sítios ativos com energias diferentes.

Através do estudo termodinâmico foi possível confirmar que o processo de adsorção é endotérmico, ou seja, é melhor em temperaturas elevadas como apontado pelo estudo do efeito da temperatura. Os valores de entalpia implicam que o processo de adsorção é de natureza física. A energia livre de Gibbs indicou que o processo de adsorção é espontâneo apenas para a concentração inicial de 25 mg/L e com o aumento da concentração inicial ele torna-se não espontâneo. Os valores positivos da variação da entropia indicam que existe uma boa afinidade entre o adsorvente e o adsorvato avaliados.

Através das análises é possível observar que o processo de adsorção é influenciado por interações química e físicas, devido a heterogeneidade do adsorvente utilizado.

O carvão ativado produzido a partir da casca da semente da seringueira pode ser aplicado para a remoção do corante alaranjado de metila, ressaltando que sua eficiência é maior quando a concentração da solução é mais baixa e em temperaturas mais elevadas.

Como sugestões para trabalhos futuros, tem-se ideias como:

- Avaliar o efeito da variação do pH no processo de adsorção de corante em carvão ativado da casca da semente da seringueira;
- Avaliar o efeito de sais no processo de adsorção;
- Realizar a otimização do processo de adsorção através de um planejamento experimental;
- Avaliar o processo de adsorção de forma contínua.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABID, M. F.; ZABLOUK, M. A.; ABID-ALAMEER, A. M. Experimental study of dye removal from industrial wastewater by membrane technologies of reverse osmosis and nanofiltration. **Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering**, Dez 2012.
- ABIT. **Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção**, 2018. Disponível em: <<http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em: 23 Jan 2019.
- ABUKHADRA, M. R.; BAKRY, B. M.; ADLII, A.; YAKOUT, S. M.; EL-ZAIDY, M. E. Facile conversion of kaolinite into clay nanotubes (KNTs) of enhanced adsorption properties for toxic heavy metals (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , and Cr^{6+}) from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 374, p. 296-308, Jul 2019.
- 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.
- AKAR, T.; ARSLAN, S.; AKAR, S. T. Utilization of *Thamnidium elegans* fungal culture in environmental cleanup: A reactive dye biosorption study. **Ecological Engineering**, v. 58, p. 363-370, Set 2013.
- AKAR, T.; KULCU, A.; AKAR, S. T. Effective decolorization potential of *Thamnidium elegans*: Biosorption optimization, modelling, characterization and application studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 221, p. 461-468, Abr 2013.
- AKSU, Z.; ERTUGRUL, S.; DONMEZ, G. Methylene Blue biosorption by *Rhizopus arrhizus*: Effect of SDS (sodium dodecylsulfate) surfactant on biosorption properties. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, n. 3, p. 474-481, Abr 2010.
- ALI, H. Biodegradation of Synthetic Dyes - A Review. **Water, Air, & Soil Pollution**, s.l., v. 213, n. 1-4, p. 251-273, 30 mar 2010.
- ALSHAMERI, A.; HE, H.; ZHU, J.; XI, Y.; ZHU, R.; MA, L.; TAO, Q. Adsorption of ammonium by different natural clay minerals: Characterization, kinetics and adsorption isotherms. **Applied Clay Science**, v. 159, p. 83-93, Jun 2018.
- ANASTOPOULOS, I.; KYZAS, G. Z. Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena? **Journal of Molecular Liquids**, v. 218, p. 174-185, Jun 2016.

ASGHAR, A.; RAMAN, A. A. A.; DAUD, W. M. A. W. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. **Journal Of Cleaner Production**, v. 87, p. 826-838, Jan 2015.

BANAERJEE, M.; BASU, R. K.; DAS, S. K. Cr(VI) adsorption by a green adsorbent walnut shell: Adsorption studies, regeneration studies, scale-up design and economic feasibility. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 116, p. 693-702, Mar 2018.

BHATNAGAR, A.; SILLANPAA, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, n. 2 e 3, p. 277-296, Mar 2010.

BONELII, P. R.; DELLA ROCCA, P. A.; CERRELLA, E. G.; CUKIERMAN, A. L. Effect of pyrolysis temperature on composition, surface properties and thermal degradation rates of Brazil Nut shells. **Bioresource Technology**, v. 76, p. 15-22, Jan 2001.

BORHAN, A.; ABDULLAH, N. A.; RASHIDI, N. A.; TAHA, M. F. Removal of Cu²⁺ and Zn²⁺ from Single Metal Aqueous Solution Using Rubber-Seed Shell Bases Activated Carbon. **Procedia Engineering - 4th International Conference on Process Engineering and Advanced Materials**, v. 148, p. 694-701, 2016.

BOUDECHICHE, N.; FARES, M.; OUYAHIA, S.; YAZID, H.; TRARI, M.; SADAOU, Z. Comparative study on removal of two basic dyes in aqueous medium by adsorption using activated carbon from Ziziphus lotus stones. **Microchemical Journal**, v. 146, p. 1010-1018, Fev 2019.

CHAARI, I.; FAKHFAKH, E.; MEDHIOUB, M.; JAMOSSI, F. Comparative study on adsorption of cationic and anionic dyes by smectite rich natural clays. **Journal of Molecular Structure**, v. 1179, p. 672-677, Mar 2019.

CHAIKUL, P.; LOURITH, N.; KANLAYAVATTANAKUL, M. Antimelanogenesis and cellular antioxidant activities of rubber (*Hevea brasiliensis*) seed oil for cosmetics. **Industrial Crops and Products**, v. 108, p. 56-62, Jun 2017.

CHAUKURA, N.; GWENZI, W.; TAVENGWA, N.; MANYUCHI, M. M. Biosorbents for the removal of synthetic organics and emerging pollutants: Opportunities and challenges for developing countries. **Environmental Development**, v. 19, p. 84-89, Jul 2016.

CHEN, S.; QIN, C.; WANG, T.; CHEN, F.; LI, H.; HOU, H.; ZHOU, M. Study on the adsorption of dyestuffs with different properties by sludge-rice husk biochar: Adsorption capacity, isotherm, kinetic, thermodynamics and mechanism. **Journal of Molecular Liquids**, v. 298, p. 62-74, Jul 2019.

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>. Acesso em: 09 JAN 2019.

COONEY, D. O. **Adsorption design for wastewater treatment**. [S.l.]: Lewis Publishers, 1998.

CORDERO, H. T.; AGUILAR, J. L. G.; CASTILLO, D. I. M.; MONTOYA, V. H.; PETRICIOLET, A. B.; MORÁN, M. A. M. Synthesis and adsorption properties of activated carbons from biomass of *Prunus domestica* and *Jacaranda mimosifolia* for the removal of heavy metals and dyes from water. **Industrial Crops and Products**, v. 42, p. 315-323, Mai 2013.

CORNILLA, I. G.; BARRERA, L. M.; URBINA, E. C. Kinetic, isotherm and thermodynamic studies of amaranth dye biosorption from aqueous solution onto water hyacinth leaves. **Journal of Environmental Management**, v. 152, p. 99-108, Abr 2015.

DARWISH, A. A. A.; RASHAD, M.; AL-AOH, H. A. Methyl orange adsorption comparison on nanoparticles: Isotherm, kinetics. **Dyes and Pigments**, v. 160, p. 563-571, jan 2019.

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, Jul 2019.

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, Jul 1998.

DOUD, M.; BENTURKI, O.; GIRODS, P.; DONNOT, A.; FONTANA, S. Adsorption ability of activated carbons from *Phoenix dactylifera* rachis and *Ziziphus jujube* stones for the removal of commercial dye and the treatment of dyestuff wastewater. **Microchemical Journal**, v. 148, p. 493-502, Jul 2019.

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.

EBEWELE, R. O.; IYAYI, A. F.; HYMORE, F. K. Considerations of the extraction process and potential technical applications of Nigerian rubber seed oil. **International Journal of Physical Sciences**, v. 5, n. 6, p. 826-831, 2010.

EMBRAPA. **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária**, 2019. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/agrossilvipastoril/sitio-tecnologico/trilha-ecologica/especies/seringueira>>. Acesso em: Jan 2019.

FEIZI, M.; JALALI, M. Removal of heavy metals from aqueous solutions using sunflower, potato, canola and walnut shell residues. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 54, p. 125-136, Abr 2015.

FERNANDEZ, M.E.; NUNELL, G.V.; BONELLI, P.R.; CUKIERMAN, A.L. Batch and dynamic biosorption of basic dyes from binary solutions. **Bioresource Technology**, v. 106, p. 55-62, Fev 2012.

FREUNDLICH, H. M. F. Über die adsorption in lösungen, zeitschrift für physikalische chemie. **Zeitschrift für Phys. Chemie**, v. 57, p. 385-470, 1906.

GAO, H.; SONG, Z.; ZHANG, W.; YANG, X.; WANG, D. Synthesis of highly effective absorbents with waste quenching blast furnace slag to remove Methyl Orange from aqueous solution. **Journal of Environmental Sciences**, v. 53, p. 68-77, Mar 2017.

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, p. 1149-1157, 2008.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Separation Process Principles: Includes**. 3. ed. New Jersey: Prentice-Hall International, 1993.

GISI, S. DE; LOFRANO, G.; GRASSI, M.; NOTARNICOLA, M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 9, p. 10-40, Jun 2016.

GONZÁLEZ, A. M. H.; VILLALOBOS, M. C.; CID, A. A. P. Adsorption of textile dyes using an activated carbon and crosslinked polyvinyl phosphonic acid composite. **Journal of Environmental Management**, v. 234, p. 237-244, Mar 2019.

GUO, J.; LI, B.; LIU, L.; LV, K. Removal of methylene blue from aqueous solutions by chemically. **Chemosphere**, v. 111, p. 225-231, Set 2014.

GUO, X.; WANG, J. A general kinetic model for adsorption: Theoretical analysis. **Journal of Molecular Liquids**, v. 288, p. 111100, Ago 2019.

HABIBA, U.; SIDDIQUE, T. A.; LEE, J. J.; JOO, T. C.; ANG, B. C.; AFIFI, A. M. Adsorption study of methyl orange by chitosan/polyvinyl alcohol/zeolite electrospun composite nanofibrous membrane. **Carbohydrate Polymers**, v. 191, p. 79-85, Jul 2018.

HALLER, M. **Tratamento de efluentes, Textila**. 7. ed. São Paulo: Brasil Têxtil Ltda., 1993.

HAMMED, B. H.; DAUD, F. B. M. Adsorption studies of basic dye on activated carbon derived from agricultural waste: Hevea brasiliensis seed coat. **Chemical Engineering Journal**, v. 139, p. 48-55, Jul 2008.

HANAFIAH, M. A. K. M.; NGAH, W. S. W.; ZOLKAFLY, S. H.; TEONG, L. C.; MAJID, Z. A. A.. Acid Blue 25 adsorption on base treated Shorea dasyphylla sawdust: Kinetic, isotherm, thermodynamic and spectroscopic analysis. **Journal Of Environmental Sciences**, v. 24, n. 2, p. 261-268, Fev 2012.

HASAN, M.; RASHID, M. M.; HOSSAIN, M. M.; MESFER, M. K. A.; 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. 105909, Ago 2019.

HASSANI, A. H. et al. Nanofiltration process on dye removal from simulated textile wastewater. **International Journal of Environmental Science & Technology**, v. 5, n. 3, p. 401-408, Jun 2008.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, v. 70, n. 2, p. 115-124, Jun 1998.

HOLKAR, C. R.; JADHAV, A. J.; PINJARI, D. V.; MAHAMUNI, N. M. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 351-366, Nov 2016.

HU, Q.; ZHANG, Z. Application of Dubinin–Radushkevich isotherm model at the solid/solution interface: A theoretical analysis. **Journal of Molecular Liquids**, v. 277, p. 646-648, Mar 2019.

HUNGER, K. **Industrial dyes**. [S.l.]: Wiley-VHC, 2007.

HUSSAIN, T.; WAHA, A. A critical review of the current water conservation practices in textile. **Journal of Cleaner Production**, v. 198, n. 8, p. 806-819, Jul 2018.

IEMI - INSTITUTO DE ESTUDOS E MARKETING INDUSTRIAL. **Relatório Setorial da Indústria Têxtil Brasileira - Brasil Têxtil 2014**. 14^a. ed. São Paulo: [s.n.], 2014.

JAWAD, A. H. Carbonization of rubber (Hevea brasiliensis) seed shell by one-step liquid phase activation with H₂SO₄ for methylene blue adsorption. **Desalination And Water Treatment**, v. 129, p. 279-288, Out 2018.

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, Ago 2018.

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, p. 1456-1464, Abr 2017.

KIM, Y.; KIM, J. Isotherm, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of paclitaxel onto Sylopute. **The Journal Of Chemical Thermodynamics**, v. 130, p. 104-113, Jan 2019.

KUSRINI, E.; WICAKSONO, W.; GUNAWAN, C.; DAUD, N. Z. A.; USMAN, A. Kinetics, mechanism, and thermodynamics of lanthanum adsorption on pectin extracted from durian rind. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 5, p. 6580-6588, Out 2018.

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. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 40, p. 1361-1403, 1918.

LI, B.; LI, K. Effect of nitric acid pre-oxidation concentration on pore structure and nitrogen/oxygen active decoration sites of ethylenediamine -modified biochar for mercury(II) adsorption and the possible mechanism. **Chemosphere**, v. 220, p. 28-39, Jan 2019.

LI, M.; MA, S.; ZHU, X. Preparation of Activated Carbon from Pyrolyzed Rice Husk by Leaching out Ash Content after CO₂ Activation. **Bioresources**, v. 11, n. 2, p. 3384-3396, Fev 2016.

LI, W.; MU, B.; YANG, Y. Feasibility of industrial-scale treatment of dye wastewater via bio-adsorption technology. **Bioresource Technology**, v. 277, p. 157-170, Abr 2019.

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

LIU, M.; LI, X.; DU, Y.; HAN, R. Adsorption of methyl blue from solution using walnut shell and reuse in a secondary adsorption for Congo red. **Bioresource Technology Reports**, v. 5, p. 238-242, Jan 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, fev 2018.

LUCATO, W. C.; COSTA, E. M.; NETO, G. C. O. The environmental performance of SMEs in the Brazilian textile industry and the relationship with their financial performance. **Journal of Environmental Management**, v. 203, n. 1, p. 550-556, Dez 2017.

MAGRIOTIS, Z. M.; CARVALHO, M. Z.; SALES, P. F. DE; ALVES, F. C.; RESENDE, R. F.; SACZK, A. A. Castor bean (*Ricinus communis* L.) presscake from biodiesel production: An efficient low cost adsorbent for removal of textile dyes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 1731-1740, Jul 2014.

MAHMOODI, N. M.; GHEZELBASH, M; SHABANIAN, M.; ARYANASAB, F.; SAEB, M. R. Efficient removal of cationic dyes from colored wastewaters by dithiocarbamate-functionalized graphene oxide nanosheets: From synthesis to detailed kinetics studies. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 81, p. 239-246, Dez 2017.

MAIA, G. S.; ANDRADE, J. R.; SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Adsorption of diclofenac sodium onto commercial organoclay: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study. **Powder Technology**, v. 345, p. 140-150, Mar 2019.

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. 6669-6679, Out 2018.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 4^a. ed. Nova York: McGraw-Hill, 1985.

MERCK. **Merckmillipore**. Disponível em: <http://www.merckmillipore.com/BR/pt/product/Methyl-orange-C.I.-13025,MDA_CHEM-101322>. Acesso em: 09 Mar 2019.

NAGALAKSHMI, T. V.; EMMANUEL, K. A.; BHAVANI, P. Adsorption of disperse blue 14 onto activated carbon prepared from Jackfruit-PPI-I waste. **Materials Today: Proceedings**, p. -, Jul 2019.

NAGHIPOUR, D.; HOSEINZADEH, L.; TAGHAVI, K.; JAAFARI, J. Characterization, kinetic, thermodynamic and isotherm data for diclofenac removal from aqueous solution by activated carbon derived from pine tree. **Data In Brief**, v. 18, p. 1082-1087, Jun 2018.

NAIR, K. P. P. Rubber (*Hevea brasiliensis*). **The Agronomy And Economy Of Important Tree Crops Of The Developing World**, p. 237-273, 2010.

OLADOJA, N. A.; ASIA, I. O.; ABOLUWOYE, C.O.; OLADIMEJI, Y. B.; ASHOGOBN, A. O. Studies on the Sorption of Basic Dye by Rubber (*Hevea brasiliensis*) Seed Shell. **Turkish J. Eng. Env. Sci.**, v. 32, p. 143-152, 2008.

OLADOJA, N. A.; ASIA, I. O.; ADEMOROTI, C. M. A.; OGBEWE, O. A. Removal of methylene blue from aqueous solution by rubber (*Hevea brasiliensis*) seed shell in a fixed-bed

column. **ASIA-PACIFIC JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING**, v. 3, p. 320-332, 2008.

OLIVEIRA, M. F.; SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Equilibrium and kinetic studies of caffeine adsorption from aqueous solutions on thermally modified Verde-lodo bentonite. **Applied Clay Science**, v. 168, p. 366-373, Feb 2019.

ONOJI, S. E.; IYUKE, S. E.; IGBAFE, A. I. Hevea brasiliensis (Rubber Seed) Oil: Extraction, Characterization, and Kinetics of Thermo-oxidative Degradation Using Classical Chemical Methods. **Energy & Fuels**, v. 30, n. 12, 2016.

PAZ, A.; CARBALLO, J.; PÉREZ, M. J.; DOMÍNGUEZ, J.M. Biological treatment of model dyes and textile wastewaters. **Chemosphere**, v. 181, p. 168-177, Ago 2017.

PRABHU, S. M.; KHAN, A.; FARZANA, M.H.; HWANG, G. C.; LEE, W.; LEE, G. Synthesis and characterization of graphene oxide-doped nano-hydroxyapatite and its adsorption performance of toxic diazo dyes from aqueous solution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 269, p. 746-754, Nov 2018.

QUE, W.; JIANG, L.; WANG, C.; LIU, Y.; ZENG, Z.; WANG, X.; NING, Q.; LIU, S.; ZHANG, P.; 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, Ago 2018.

RAGHAV, S.; NEHRA, S.; KUMAR, D. Biopolymer scaffold of pectin and alginate for the application of health hazardous fluoride removal studies by equilibrium adsorption, kinetics and thermodynamics. **Journal Of Molecular Liquids**, v. 284, p. 203-214, Jun 2019.

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.

RATTANAPAN, S.; SRIKRAM, J.; KONGSUNE, P. Adsorption of Methyl Orange on Coffee grounds Activated Carbon. **Energy Procedia**, v. 138, p. 949-954, 2017.

RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S. Survey of recent trends in biochemically assisted degradation of dyes. **Chemical Engineering Journal**, v. 209, p. 520-530, Dez 2012.

RAZMI, F. A.; NGADI, N.; WONG, S.; INUWA, I. M.; OPOTU, L. A. Kinetics, thermodynamics, isotherm and regeneration analysis of chitosan modified pandan adsorbent. **Journal of Cleaner Production**, v. 231, p. 98-109, Mai 2019.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A Useful Adsorption Isotherm. **J. Phys. Chem**, v. 63, n. 6, p. 1024-1026, Jun 1959.

RENGARAJ, S.; MOON, S. H.; SIVANALAN, R.; ARABINDOO, B.; MURUGESAN, V. Removal of phenol from aqueous solution and resin manufacturing industry wastewater using an agricultural waste: rubber seed coat. **Journal of Hazardous Materials**, v. 89, p. 185-196, 2002.

RESHAD, A. S.; TIWARI, P.; GOUD, V. V. Thermo-chemical conversion of waste rubber seed shell to produce fuel and value-added chemicals. **Journal of the Energy Institute**, v. 91, n. 6, p. 940-950, Dez 2018.

RESHAD, A. S.; TIWARI, P.; GOUD, V. V. Thermal and co-pyrolysis of rubber seed cake with waste polystyrene for bio-oil production. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 139, p. 333-343, Mai 2019.

RODRIGUES, V. A.; COSTA, P. N. ANÁLISE DE DIFERENTES DE SUBSTRATOS NO. **REVISTA CIENTÍFICA ELETRÔNICA DE ENGENHARIA FLORESTAL**, n. 14, Ago 2009.

ROUQUEROL, L.; ROUQUEROL, F.; SING, K. S. W. **Adsorption by powders & porous solids: Principles, methodology and applications**. Marselha: Academic Press, 1999.

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

SAAVEDRA, L. N. M.; BAETA, B. E. L.; PEREIRA, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; SILVA, A. C. Thermodynamic study of a magnetic molecular imprinted polymer for removal of nitrogenous pollutant from gasoline. **Fuel**, v. 210, p. 380-389, Dez 2017.

SEADER, D.; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K. **Separation Process Principles - Chemical and Biochemical Operations**. 3. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons , v. 1, 2011.

SHIN, H. S.; KIM, J. otherm, kinetic and thermodynamic characteristics of adsorption of paclitaxel onto Diaion HP-20. **Process Biochemistry**, v. 51, n. 7, p. 917-924, Jun 2016.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. With special reference to the determination of seurface area and porosity. **Pure and Applied Chem.**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

SOLÍS, M.; SOLÍS, A.; PÉREZ, H. I.; MANJARREZB, N.; FLORES, M. Microbial decolouration of azo dyes: A review. **Process Biochemistry**, v. 47, n. 12, p. 1723-1748, Dez 2012.

STAVRINO, 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, Dez 2018.

SUMALINOG, D. A. G.; CAPAREDA, S. C.; LUNA, M. D. G. Evaluation of the effectiveness and mechanisms of acetaminophen and methylene blue dye adsorption on activated biochar derived from municipal solid wastes. **Journal of Environmental Management**, v. 210, p. 255-262, Mar 2018.

SUN, K.; JIANG, C. J. Preparation and characterization of activated carbon from. **Biomass and Bioenergy**, n. 34, p. 539-544, 2010.

TEHRANI-BAGHA, A. R.; MAHMOOD, N. M.; MENGE, F. M. Degradation of a persistent organic dye from colored textile wastewater by ozonation. **Desalination**, v. 260, p. 34-38, Jun 2010.

TEMKIN, M. I.; PYZHEV, V. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst. **Acta Phys. Chim.**, v. 12, p. 327-356, 1940.

TOMUL, F.; ARSLAN, T.; BASOGLU, F. T.; BABUÇCUOGLU, Y.; TRAN, H. N. Efficient removal of anti-inflammatory from solution by Fe-containing. **Journal of Environmental Management activated carbon: Adsorption kinetics, isotherms, and thermodynamics**, v. 238, p. 296-306, Fev 2019.

TOTH, J. State Equations of the Solid-gas Interface Layers. **Acta Chem. Acad. Hung.**, v. 69, p. 311-317, 1971.

TOUMI, K.; BERGAOUI, M.; KHALFAOUI, M.; BENGUERBA, Y.; ERTTO, A.; DOTTO, G. L.; AMRANE, A.; NACEF, S.; ERNST, B. Computational study of acid blue 80 dye adsorption on low cost agricultural Algerian olive cake waste: Statistical mechanics and molecular dynamic simulations. **Journal of Molecular Liquids**, v. 271, p. 40-50, Dez 2018.

UTHUP, T. K.; RAVINDRAN, M.; BINI, K.; THAKURDAS, S. Divergent DNA Methylation Patterns Associated with Abiotic Stress in *Hevea brasiliensis*. **Molecular Plant**, v. 4, n. 6, p. 996-1013, Nov 2011.

VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour. **Journal of Environmental Management**, v. 93, n. 1, p. 154-168, Jan 2012.

VIEIRA, S. S.; MAGRIOTIS, Z. M.; SANTOS, N. A. V.; CARDOSO, M. G.; SACZK, A. A. Macauba palm (*Acrocomia aculeata*) cake from biodiesel processing: An efficient and low cost substrate for the adsorption of dyes. **Chemical Engineering Journal**, v. 183, p. 152-161, Fev 2012.

WANG, N.; ZHENG, T.; ZHANG, G.; WANG, P. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 762-787, mar 2016.

WANG, Z.; LIU, G.; ZHENG, H.; LI, F.; NGO, H. H.; GUO, W.; LIU, C.; CHEN, L.; XING, B. Investigating the mechanisms of biochar's removal of lead from solution. **Bioresource Technology**, v. 177, p. 308-317, Fev 2015.

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

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 89, n. 2, p. 31-60, 1963.

WORCH, E. **Adsorption Technology in Water Treatment - Fundamentals, processes and modeling**. Berlim : De Gruyter, 2012.

WU, Y.; SU, M.; CHEN, J.; XU, Z.; TANG, J.; CHANG, X.; CHEN, D. Superior adsorption of methyl orange by h-MoS₂ microspheres: Isotherm, kinetics, and thermodynamic studies. **Dyes and Pigments**, v. 170, Mai 2019.

XU, D.; CAO, J.; LI, Y.; HOWARD, A.; YU, K. Effect of pyrolysis temperature on characteristics of biochars derived from different feedstocks: A case study on ammonium adsorption capacity. **Waste Management**, v. 87, p. 652-660, Mar 2019.

YAN, K. Z.; ZAINI, M. A. A.; ARSAD, A.; NASRI, N. S. Rubber Seed Shell Based Activated Carbon by Physical Activation for Phenol Removal. **CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS**, v. 72, p. 151-156, Jan 2019.

YANG, Q.; GAO, M.; LUO, Z.; YANG, S. Enhanced removal of bisphenol A from aqueous solution by organo-montmorillonites modified with novel Gemini pyridinium surfactants containing long alkyl chain. **Chemical Engineering Journal**, v. 285, p. 27-38, Fev 2016.

YELETSKY, P. M.; YAKOVLEV, V. A.; MEL'GUNOVE, M. S.; PARMON, V. N. Synthesis of mesoporous carbons by leaching out natural silica templates of rice husk. **Microporous Mesoporous Material**, v. 121, p. 34-40, 2009.

ZAHEER, Z.; AL-ASFAR, A.; AAZAM, E. S. Adsorption of methyl red on biogenic Ag@Fe nanocomposite adsorbent: Isotherms, kinetics and mechanisms. **Journal Of Molecular Liquids**, v. 283, p. 287-298, Jun 2019.

ZAINI, M. A. A.; ZAKARIA, M.; SETAPAR S.H. M.; YUNUS, M. A. C. Sludge-adsorbents from palm oil mill effluent for methylene blue removal. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, p. 1091-1098, Ago 2013.

ZAYED, A. M.; WAHED, M. S. M. A.; MOHAMED, E. A. M.; SILLANPAA, M. Insights on the role of organic matters of some Egyptian clays in methyl orange adsorption: Isotherm and kinetic studies. **Applied Clay Science**, v. 166, p. 49-60, Dez 2018.

ZAZYCKI, M. A.; GODINHO, M.; PERONDI, D.; FOLETTI, E. L.; COLLAZZO, G. C.; DOTTO, G. L. New biochar from pecan nutshells as an alternative adsorbent for removing reactive red 141 from aqueous solutions. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 57-65, jan 2018.

ZHANG, P.; LI, Y.; CAO, Y.; HAN, L. Characteristics of tetracycline adsorption by cow manure biochar prepared at different pyrolysis temperatures. **Bioresource Technology**, v. 285, p. 121348, Ago 2019.

ZHOU, L.; ZHOU, H.; HU, Y.; YAN, S.; YANG, J. Adsorption removal of cationic dyes from aqueous solutions using ceramic adsorbents prepared from industrial waste coal gangue. **Journal of Environmental Management**, v. 234, p. 245-252, Mar 2019.

ANEXO I – Micrografias dos adsorventes após o pré-tratamento com medição dos diâmetros dos poros

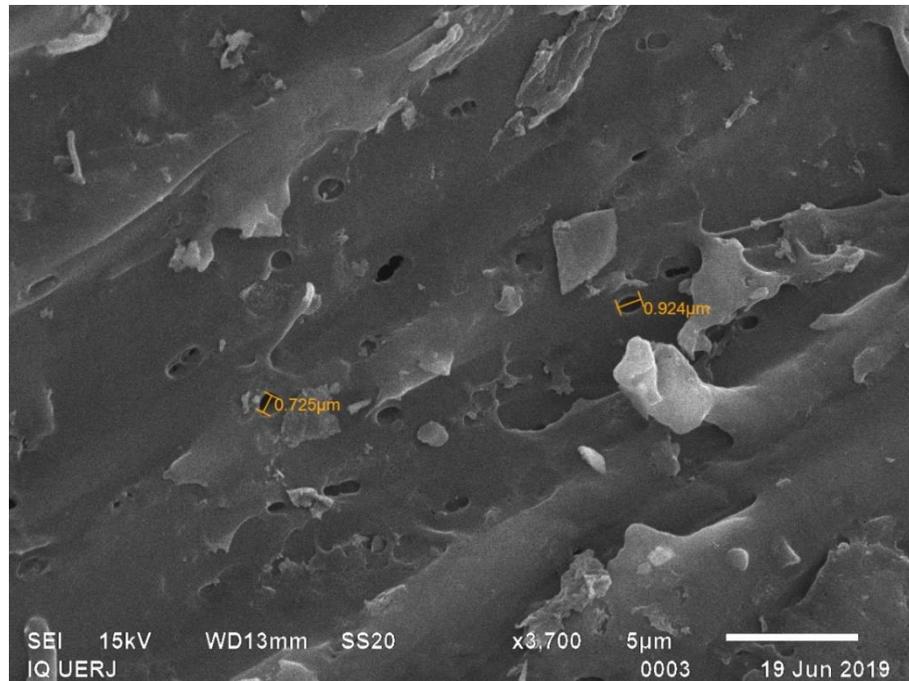


Figura 33: Micrografia com ampliação de 3700 vezes com a medição de poros do adsorvente calcinado.

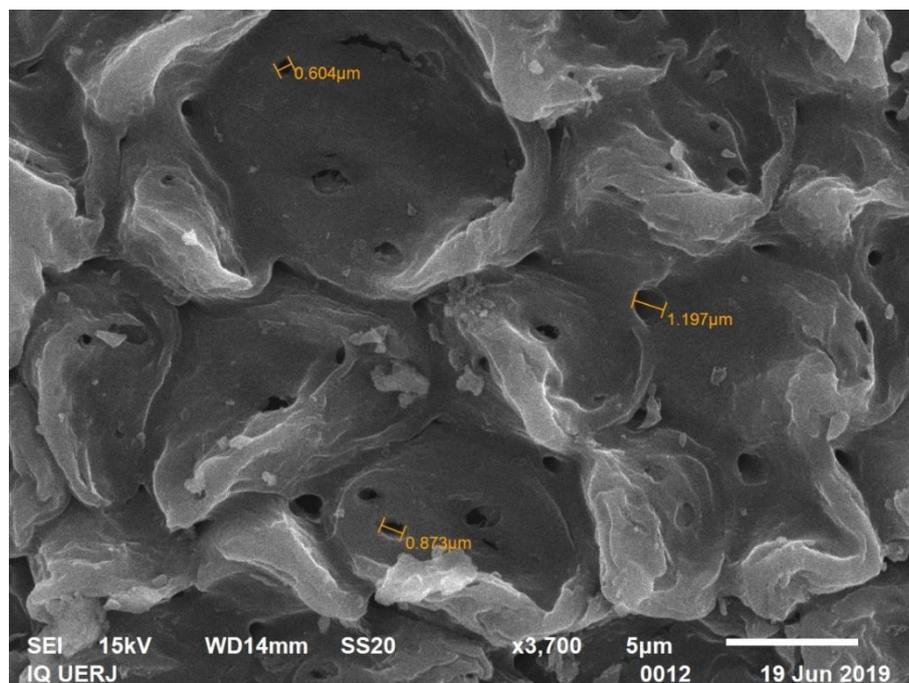


Figura 34: Micrografia com ampliação de 3700 vezes com a medição de poros do adsorvente carvão ativado.

ANEXO II – Modelagem cinética dos dados experimentais à 35 e 45 °C

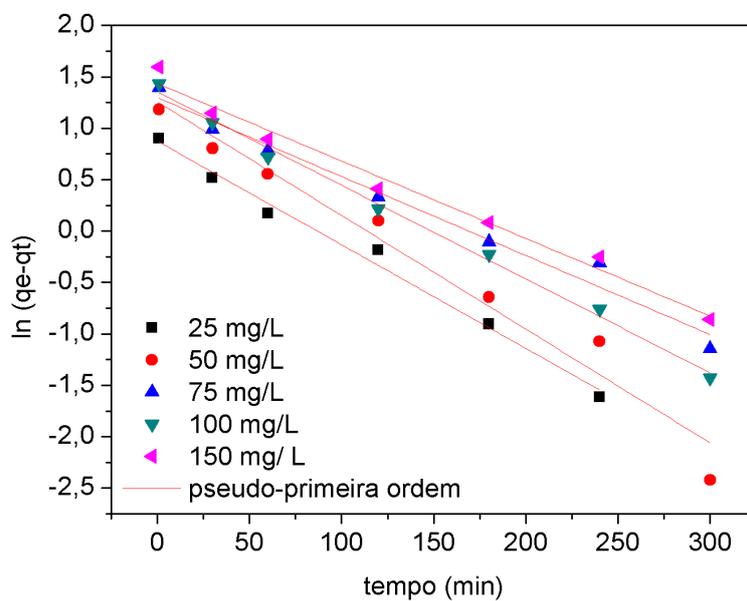


Figura 35: Ajuste aos dados experimentais pelo modelo de pseudo-primeira ordem à 35 °C.

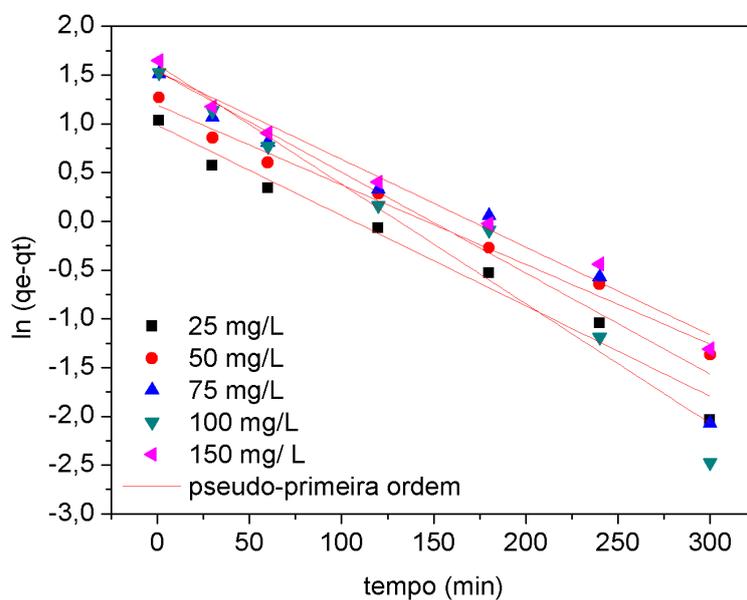


Figura 36: Ajuste aos dados experimentais pelo modelo de pseudo-primeira ordem à 45 °C.

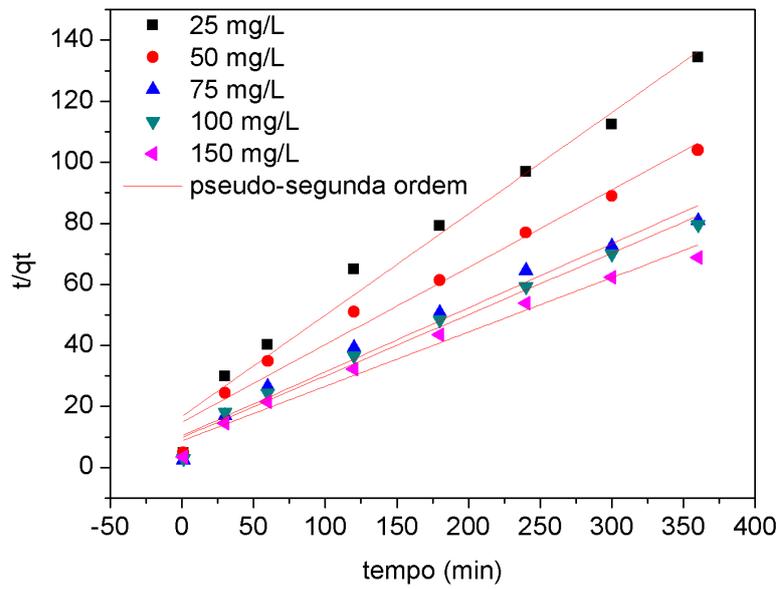


Figura 37: Ajuste aos dados experimentais pelo modelo de pseudo-segunda ordem à 35 °C.

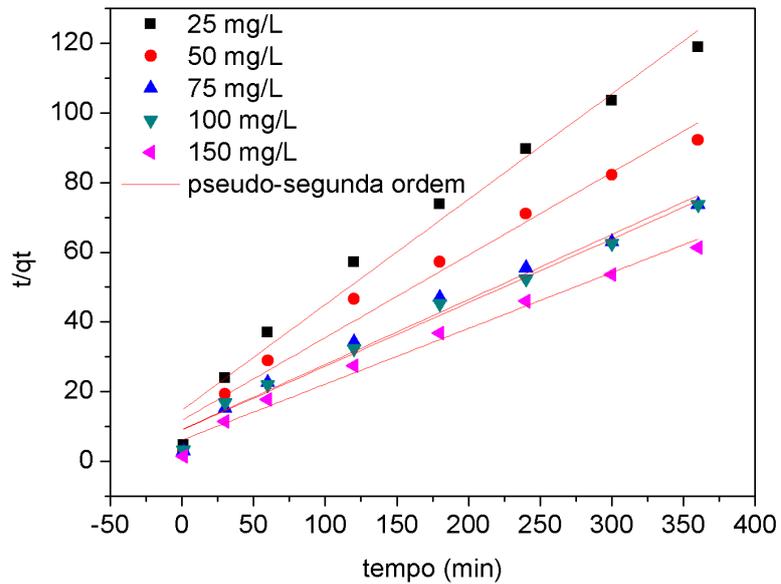


Figura 38: Ajuste aos dados experimentais pelo modelo de pseudo-segunda ordem à 45 °C.

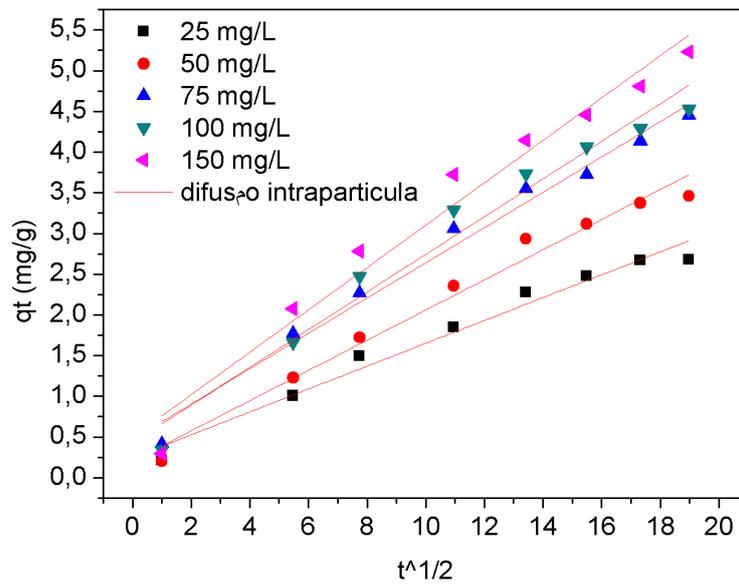


Figura 39: Ajuste aos dados experimentais pelo modelo de difusão intrapartícula à 35 °C.

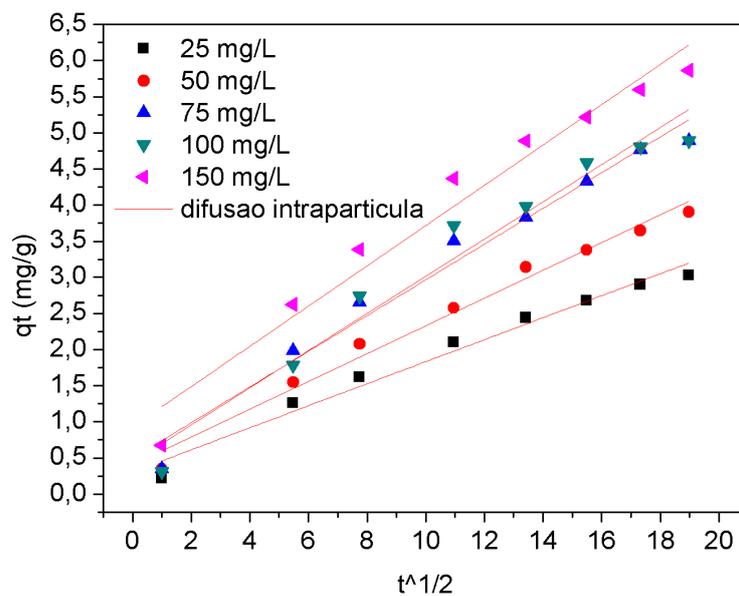


Figura 40: Ajuste aos dados experimentais pelo modelo de difusão intrapartícula à 45 °C.

ANEXO III – Valores dos parâmetros estimados para os modelos cinéticos

Tabela 13: Parâmetros calculados dos modelos cinéticos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula para concentrações iniciais de 25-150 mg/L à 25 °C.

Modelo	Parâmetro	Concentração inicial (mg/L)				
		25	50	75	100	150
	qe,exp(mg/g)	2,51	3,12	3,61	4,09	5,10
Pseudo-primeira ordem						
	K ₁ (min ⁻¹)	0,0086	0,0087	0,0097	0,0073	0,0061
	qe,cal (mg/g)	2,26	2,83	3,14	3,04	3,82
	R ²	0,9881	0,9541	0,9587	0,9402	0,9693
	χ ²	2,0012	3,0621	2,7062	7,2432	25,1828
	SSE	0,6345	0,9633	1,8808	9,4021	14,5684
	AICc	-8,2751	-4,9349	0,4178	13,2919	16,7953
Pseudo-segunda ordem						
	K ₂ (g/mg.min)	0,0063	0,0054	0,0054	0,0049	0,0041
	qe,cal (mg/g)	2,78	3,41	3,92	4,37	5,26
	R ²	0,9668	0,9640	0,9806	0,9878	0,9605
	χ ²	0,4535	0,7335	0,4224	0,0865	2,6857
	SQR	0,1399	0,2701	0,2114	0,1403	0,9112
	AICc	-20,3675	-15,1075	-17,0666	-20,3464	-5,3798
Difusão intrapartícula						
	K _{di} (g/mg.min ^{1/2})	0,1285	0,1560	0,1855	0,2029	0,2312
	C	0,1773	0,2704	0,3499	0,4470	0,6820
	R ²	0,9878	0,9882	0,9646	0,9364	0,9774
	χ ²	0,0684	0,0885	0,2255	0,5208	0,1491
	SSE	0,0473	0,0670	0,2901	0,6408	0,2853
	AICc	-29,0485	-26,2610	-14,5357	-8,1954	-14,6703

Tabela 14: Parâmetros calculados dos modelos cinéticos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula para concentrações iniciais de 25-150 mg/L à 35 °C.

Modelo	Parâmetro	Concentração inicial (mg/L)				
		25	50	75	100	150
	qe,exp(mg/g)	2,68	3,46	4,45	4,53	5,23
Pseudo-primeira ordem						
	K_1 (min ⁻¹)	0,0101	0,0111	0,0077	0,0091	0,0075
	qe,cal (mg/g)	2,40	3,51	3,66	3,88	4,20
	R ²	0,9877	0,9628	0,9746	0,9944	0,9805
	χ^2	2,0982	0,7729	0,5763	4,2829	6,9718
	SQR	0,8048	0,1651	5,5672	3,6637	9,4163
	AICc	-6,3726	-19,0474	9,0996	5,7523	13,3040
Pseudo-segunda ordem						
	K_2 (g/mg.min)	0,0066	0,0044	0,0043	0,0041	0,0036
	qe,cal (mg/g)	3,01	3,94	4,77	4,96	5,61
	R ²	0,9764	0,9746	0,9700	0,9812	0,9793
	χ^2	0,4800	0,3604	0,12025	0,6392	0,3973
	SQR	0,1520	0,2082	0,4879	0,2979	0,3915
	AICc	-19,7063	-17,1880	-10,3763	-14,3229	-12,1382
Difusão intrapartícula						
	K_{di} (g/mg.min ^{1/2})	0,1404	0,1855	0,2168	0,2316	0,2603
	C	0,2471	0,2041	0,4721	0,4291	0,4999
	R ²	0,9708	0,9769	0,9807	0,9667	0,9653
	χ^2	0,1278	0,1424	0,1557	0,2595	0,3869
	SQR	0,1366	0,1872	0,2134	0,4255	0,5607
	AICc	-20,5605	-18,0400	-16,9909	-11,4720	-9,2641

Tabela 15: Parâmetros calculados dos modelos cinéticos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula para concentrações iniciais de 25-150 mg/L à 45 °C.

Modelo	Parâmetro	Concentração inicial (mg/L)				
		25	50	75	100	150
	qe,exp(mg/g)	3,03	3,90	4,89	4,89	5,87
Pseudo-primeira ordem						
	K_1 (min ⁻¹)	0,0093	0,0082	0,0103	0,0123	0,0090
	qe,cal (mg/g)	2,68	3,29	4,65	4,98	4,64
	R^2	0,9725	0,9862	0,9195	0,9521	0,9821
	χ^2	2,4612	6,0434	2,5023	1,1061	14,8777
	SQR	1,2250	3,4306	1,1603	0,3872	12,6664
	AICc	-3,0121	5,2264	-3,4461	-12,2265	15,6761
Pseudo-segunda ordem						
	K_2 (g/mg.min)	0,0062	0,0048	0,0038	0,0037	0,0042
	qe,cal (mg/g)	3,30	4,21	5,36	5,47	6,24
	R^2	0,9776	0,9713	0,9763	0,9825	0,9839
	χ^2	0,3907	0,9380	0,6457	0,4599	1,7872
	SQR	0,1751	0,3686	0,4594	0,3372	0,7404
	AICc	-18,5737	-12,6196	-10,8583	-13,3319	-7,0405
Difusão intrapartícula						
	K_{di} (g/mg.min ^{1/2})	0,1523	0,1923	0,2473	0,2577	0,2787
	C	0,3091	0,4053	0,4933	0,4379	0,9309
	R^2	0,9734	0,9812	0,9718	0,9571	0,9596
	χ^2	0,1774	0,1458	0,2873	0,3649	0,3484
	SQR	0,1460	0,1631	0,4089	0,6848	0,7514
	AICc	-20,0284	-19,1421	-11,7895	-7,6651	-6,9224