



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA AGROALIMENTAR
UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL
CURSO DE BACHARELADO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

AYANNE MERYLLIN TIMÓTEO ARARUNA PONTES

AVALIAÇÃO TERMODINÂMICA E CINÉTICA DE PROCESSOS ADSORTIVOS DO
AZUL DE METILENO

POMBAL - PB

2020

AYANNE MERYLLIN TIMÓTEO ARARUNA PONTES

**AVALIAÇÃO TERMODINÂMICA E CINÉTICA DE PROCESSOS ADSORTIVOS DO
AZUL DE METILENO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Unidade Acadêmica de Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito obrigatório para obtenção de título de Bacharel em Engenharia Ambiental.

Orientadora: Prof.^a Dra. Andréa Maria Brandão Mendes de Oliveira.

POMBAL- PB

2020

P814a Pontes, Ayanne Meryllin Timóteo Araruna.
Avaliação termodinâmica e cinética de processos adsorptivos do azul de metileno / Ayanne Meryllin Timóteo Araruna Pontes. – Pombal, 2020.
88 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia Agroalimentar, 2020.

“Orientação: Profa. Dra. Andréa Maria Brandão Mendes de Oliveira”.
Referências.

1. Adsorção. 2. Adsorventes alternativos. 3. Azul de metileno. I. Oliveira, Andréa Maria Brandão Mendes de. II. Título.

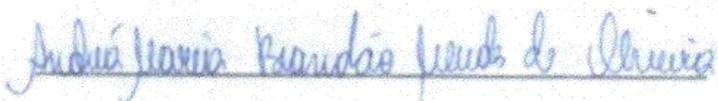
CDU 544.723.2.(043)

AYANNE MERYLLIN TIMÓTEO ARARUNA PONTES

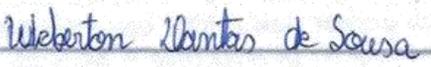
**AVALIAÇÃO TERMODINÂMICA E CINÉTICA DE PROCESSOS ADSORTIVOS DO
AZUL DE METILENO**

Aprovada em 09/11/2020

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr^a. Andréa Maria Brandão Mendes de Oliveira
Orientadora – UFCG/CCTA - Campus de Pombal-PB


Prof. Luiz Fernando de Oliveira Coelho
Examinador interno – UFCG/CCTA - Campus de Pombal-PB


Msc. Weberson Dantas de Sousa
Examinador Externo – Seduc/PMBS/Mestre em Sistemas Agroindustriais

POMBAL - PB

2020

Dedico este trabalho, a minha mãe Maryane Timóteo Araruna por todo amor e dedicação, na incansável luta para realização deste sonho. A minha filha Maria Alice, por me dar força necessária para encarar a realidade e propor sempre um novo mundo de possibilidades.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelo dom da vida, por não me deixar desistir diante das dificuldades encontradas ao longo do caminho

Agradeço aos meus Pais pela oportunidade de concluir a graduação

Agradeço a todos os meus familiares por todo amor, ajuda e incentivo para que eu pudesse realizar este sonho

Agradeço ao meu companheiro de todas as horas Francisco Filipe Leite Pereira por todo amor, carinho, incentivo, me dando força necessária para vencer as dificuldades em diversos momentos da minha vida

Agradeço a Priscilla Matias e Igor Santos pela irmandade e todos os momentos compartilhados no nosso humilde apartamento e na vida acadêmica

Agradeço a Thalyne de Jesus, Shieenia Kadja, Karla Simone, Afrânio Jacinto, Anna Sherly, Patricia de Jesus, Kaline Passos pela convivência na minha estadia na cidade de Pombal durante minha graduação

Agradeço a minhas irmãs de coração Milena Diniz e Caroline Diniz por todo apoio e incentivo ao longo da minha vida

Agradeço em especial a minha orientadora Dr^a. Andréa Maria Brandão Mendes de Oliveira por todo carinho, dedicação, paciência, respeito, ensinamentos, és um ser de luz

Agradeço ao Laboratório de Análises da Água (LAAG), pela ajuda na disponibilização de dados para construção deste trabalho

Agradeço ao Msc. Luiz Fernando de Oliveira Coelho pela paciência, incentivo, consideração e ensinamentos repassados

Agradeço a todos que diretamente ou indiretamente contribuíram na construção da minha vida acadêmica.

*Tudo tem seu apogeu e seu declínio.
É natural que seja assim, todavia, quando tudo parece
convergir para o que supomos o nada, eis que a vida
ressurge, triunfante e bela! Novas folhas, novas flores,
na infinita benção do recomeço!*

Chico Xavier

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ESTRUTURA MOLECULAR DO AZUL DE METILENO.....	19
FIGURA 2 - CASCA DE ARROZ.....	21
FIGURA 3 - ÁRVORE DA ALGAROBA	23
FIGURA 4 - ÁRVORE NIM INDIANO.....	25
FIGURA 5 - GRÃO DE CARVÃO ATIVADO	28
FIGURA 6 - ILUSTRAÇÃO DAS ETAPAS DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	31
FIGURA 7 - REPRESENTAÇÃO DAS ETAPAS NO PROCESSO DA ADSORÇÃO	32
FIGURA 8 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	36
FIGURA 9 - REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO SOBRE CASCA DE ARROZ IN NATURA.....	43
FIGURA 10 - REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO SOBRE CASCA DE ARROZ MODIFICADA PELO CH ₃ COONA	43
FIGURA 11 - REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO SOBRE CASCA DE ARROZ MODIFICADA PELO KOH	43
FIGURA 12 - REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO SOBRE CASCA DE ARROZ MODIFICADA PELO H ₃ PO ₄	44
FIGURA 13 - REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO SOBRE CATQF DA ALGAROBA	47
FIGURA 14 - REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO SOBRE CATQ DA ALGAROBA	47
FIGURA 15 - REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO SOBRE CATQF DO NIM	49
FIGURA 16 - REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO SOBRE CATQ DO NIM	50
FIGURA 17 - REMOÇÃO DO AZM SOBRE A CARVÃO DA CASCA DE ARROZ	52
FIGURA 18 - REMOÇÃO DO AZM SOBRE CARVÃO DA CASCA DE ARROZ MODIFICADA PELO CH ₃ COONA	52
FIGURA 19 - REMOÇÃO DO AZM SOBRE A CARVÃO DA CASCA DE ARROZ MODIFICADA PELO KOH	53
FIGURA 20 - REMOÇÃO DO AZM SOBRE CARVÃO DA CASCA DE ARROZ MODIFICADA PELO H ₃ PO ₄	53
FIGURA 21 - AJUSTES LINEARES DO AZM SOBRE A CASCA DE ARROZ IN NATURA SEGUNDO O MODELO DE LANGMUIR.....	55
FIGURA 22 - AJUSTE LINEAR DA ISOTERMA DO AZM SOBRE A CASCA DE ARROZ IN NATURA SEGUNDO O MODELO DE FREUNDLICH	56
FIGURA 23 - AJUSTE LINEAR DA ISOTERMA DO AZM SOBRE A CASCA DE ARROZ MODIFICADA PELO CH ₃ COONA MODELO DE LANGMUIR	56
FIGURA 24 - AJUSTE LINEAR DA ISOTERMA DO AZM SOBRE A CASCA DE ARROZ MODIFICADA PELO CH ₃ COONA MODELO DE FREUNDLICH	56
FIGURA 25 - AJUSTE LINEAR DA ISOTERMA DO AZM SOBRE A CASCA DE ARROZ MODIFICADA PELO KOH MODELO DE LANGMUIR	57
FIGURA 26 - AJUSTE LINEAR DA ISOTERMA DO AZM SOBRE A CASCA DE ARROZ MODIFICADA PELO KOH MODELO DE FREUNDLICH	57
FIGURA 27 - AJUSTE LINEAR DA ISOTERMA DO AZM SOBRE A CASCA DE ARROZ MODIFICADA PELO H ₃ PO ₄ MODELO DE LANGMUIR.....	58
FIGURA 28 - AJUSTE LINEAR DA ISOTERMA DO AZUL DE METILENO SOBRE A CASCA DE ARROZ MODIFICADA PELO H ₃ PO ₄ MODELO DE FREUNDLICH	58
FIGURA 29 - AJUSTE LINEAR DA ISOTERMAS DO AZM SOBRE CATQF DA ALGAROBA MODELO DE LANGMUIR.....	60

FIGURA 30 - AJUSTE LINEAR DA ISOTERMA DO AZM SOBRE CATQF DA ALGAROBA MODELO DE FREUNDLICH.....	60
FIGURA 31 - AJUSTE LINEAR DA ISOTERMA DO AZM SOBRE CATQ DA ALGAROBA MODELO DE LANGMUIR.....	60
FIGURA 32 - AJUSTE LINEAR DA ISOTERMA DO AZM SOBRE CATQ DA ALGAROBA FREUNDLICH	61
FIGURA 33 - AJUSTE LINEAR DA ISOTERMA DO AZM SOBRE O CATQF DO NIM MODELO DE LANGMUIR.....	62
FIGURA 34 - AJUSTE LINEAR DA ISOTERMA DO AZM SOBRE O CATQF DO NIM MODELO DE FREUNDLICH	63
FIGURA 35 - AJUSTE LINEAR DA ISOTERMA DO AZM SOBRE O CATQ DO NIM MODELO DE LANGMUIR.....	63
FIGURA 36 - AJUSTE LINEAR DA ISOTERMA DO AZM SOBRE O CATQ DO NIM MODELO DE FREUNDLICH	63
FIGURA 37 - AJUSTE LINEAR DA ISOTERMA DO AZM SOBRE CARVÃO DA CASCA DE ARROZ PURO MODELO DE LANGMUIR.....	65
FIGURA 38 - AJUSTE LINEAR DA ISOTERMA DO AZM SOBRE CARVÃO DA CASCA DE ARROZ PURO MODELO DE FREUNDLICH	66
FIGURA 39 - AJUSTE LINEAR DA ISOTERMA DO AZM SOBRE CARVÃO DA CASCA DE ARROZ MODIFICADA PELO CH ₃ COONA MODELO DE LANGMUIR	66
FIGURA 40 - AJUSTE LINEAR DA ISOTERMA DO AZM SOBRE CARVÃO DA CASCA DE ARROZ MODIFICADA PELO CH ₃ COONA MODELO FREUNDLICH.....	66
FIGURA 41 - AJUSTE LINEAR DA ISOTERMA DO AZM SOBRE CARVÃO DA CASCA DE ARROZ MODIFICADA PELO KOH MODELO DE LANGMUIR	67
FIGURA 42 - AJUSTE LINEAR DA ISOTERMA DO AZM SOBRE CARVÃO DA CASCA DE ARROZ MODIFICADA PELO KOH MODELO DE FREUNDLICH	67
FIGURA 43 - AJUSTE LINEAR DA ISOTERMA DO AZM SOBRE CARVÃO DA CASCA DE ARROZ MODIFICADA PELO H ₃ PO ₄ MODELO DE LANGMUIR	67
FIGURA 44 - AJUSTE LINEAR DA ISOTERMA DO AZM SOBRE CARVÃO DA CASCA DE ARROZ MODIFICADA PELO H ₃ PO ₄ MODELOS DE FREUNDLICH.....	68
FIGURA 45 - AJUSTE LINEAR PARA OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DO CATQF DA ALGAROBA MODELO DE FREUNDLICH	70
FIGURA 46 - AJUSTE LINEAR PARA OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DO CATQ DA ALGAROBA MODELO DE FREUNDLICH	71
FIGURA 47 - AJUSTE LINEAR PARA OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DO CATQ DO NIM MODELO DE LANGMUIR.....	71
FIGURA 48 - AJUSTE LINEAR PARA OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DO CARVÃO DA CASCA DE ARROZ MODIFICADA PELO KOH MODELO DE FREUNDLICH	71
FIGURA 49 - AJUSTE LINEAR PARA OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DO CARVÃO DA CASCA DO ARROZ MODIFICADA PELO H ₃ PO ₄ MODELO DE FREUNDLICH	72

LSITA DE TABELAS

TABELA I - PARÂMETROS DE REGRESSÕES LINEARES DAS AMOSTRAS DA CASCA DE ARROZ PARA O MODELO CINÉTICO PSEUDO – PRIMEIRA ORDEM	44
TABELA II - PARÂMETROS DE REGRESSÕES LINEARES APLICADO AO MODELO PSEUDO-SEGUNDA ORDEM PARA AMOSTRAS DA CASCA DE ARROZ.....	45
TABELA III - PARÂMETROS DE REGRESSÕES LINEARES APLICANDO O MODELO CINÉTICO DE DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA PARA AMOSTRAS DA CASCA DE ARROZ	46
TABELA IV - PARÂMETROS DE REGRESSÕES LINEARES DAS AMOSTRAS DA ALGAROBA PARA O MODELO CINÉTICO PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM	48
TABELA V - PARÂMETROS DE REGRESSÕES LINEARES APLICADO AO MODELO PSEUDO-SEGUNDA ORDEM PARA AMOSTRAS DA ALGAROBA	48
TABELA VI - PARÂMETROS DE REGRESSÕES LINEARES APLICANDO O MODELO CINÉTICO DE DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA PARA AMOSTRAS DA ALGAROBA.....	49
TABELA VII - PARÂMETROS DE REGRESSÕES LINEARES DAS AMOSTRAS DO NIM PARA MODELO CINÉTICO PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM	50
TABELA VIII - PARÂMETROS DE REGRESSÕES LINEARES APLICADO AO MODELO PSEUDO-SEGUNDA ORDEM PARA AMOSTRAS DO NIM	51
TABELA IX - PARÂMETROS DE REGRESSÕES LINEARES APLICANDO O MODELO CINÉTICO DE DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA PARA AMOSTRAS DO NIM.....	51
TABELA X - PARÂMETROS DE REGRESSÕES LINEARES DO MODELO PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM DAS AMOSTRAS DO CARVÃO DA CASCA DE ARROZ.....	53
TABELA XI - PARÂMETROS DE REGRESSÕES LINEARES APLICADO AO MODELO PSEUDO-SEGUNDA ORDEM DAS AMOSTRAS DO CARVÃO DA CASCA	54
TABELA XII - PARÂMETROS DE REGRESSÕES LINEARES APLICANDO O MODELO CINÉTICO DE DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA AMOSTRAS DO CARVÃO DA CASCA DE ARROZ	54
TABELA XIII - VALORES DOS PARÂMETROS DOS MODELOS DE ISOTERMA DE EQUILÍBRIO DE LANGMUIR E FREUNDLICH PARA O PROCESSO DE ADSORÇÃO DO AZM SOBRE AMOSTRAS DA CASCA DE ARROZ	58
TABELA XIV - VALORES DOS PARÂMETROS DOS MODELOS DE ISOTERMA DE EQUILÍBRIO DE LANGMUIR E FREUNDLICH PARA O PROCESSO DE ADSORÇÃO AZM SOBRE AMOSTRAS DA ALGAROBA	61
TABELA XV - VALORES DOS PARÂMETROS DOS MODELOS DE ISOTERMA DE EQUILÍBRIO DE LANGMUIR E FREUNDLICH PARA O PROCESSO DE ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO SOBRE NIM PÓS ATIVAÇÃO QUÍMICA E FÍSICA E SÓ FÍSICA	64
TABELA XVI - VALORES DOS PARÂMETROS DOS MODELOS DE ISOTERMA DE EQUILÍBRIO DE LANGMUIR E FREUNDLICH FORAM DEFINIDOS A PARTIR DA ADSORÇÃO DO AZM SOBRE AMOSTRAS DO CARVÃO DA CASCA DO ARROZ	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AZM – Azul de Metileno

CA - Casca de Arroz

CAT - Carvão ativado

CATQ – Carvão Ativado Quimicamente

CATQF- Carvão Ativado Quimicamente e Fisicamente

CCTA – Centro de Ciências e Tecnologia Agroalimentar

pH – Potencial Hidrogeniônico

Rpm – Rotação por minutos

UFCG – Universidade Federal de Campina Grande

LAAg – Laboratório de Análises de Águas

CH₃COONa – Acetato de Sódio

H₃PO₄ – Ácido Fosfórico

KOH – Hidróxido de Potássio

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVO	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 Corantes.....	18
3.1.1 Azul de Metileno.....	18
3.2 Produção de arroz.....	20
3.2.1 Casca de arroz.....	20
3.3 Algaroba.....	22
3.4. Nim.....	24
3.5 Carvão ativado.....	25
3.4.1 Produção de carvão ativado.....	26
3.6. Adsorção.....	28
3.7. Cinética de adsorção.....	30
3.7.1. Modelo cinético pseudo-primeira ordem.....	33
3.7.2. Modelo cinético pseudo-segunda ordem.....	33
3.7.3. Difusão Intraparticula.....	34
3.8. Equilíbrio de adsorção.....	35
3.8.1. Isoterma de langmuir.....	37
3.8.2. Isoterma de Freundlich.....	38
3.9. Termodinâmica de adsorção.....	39
4. METODOLOGIA	41
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1 Cinética de Adsorção.....	42
5.2 Isotermas de Adsorção.....	55
5.3 Termodinâmica de adsorção.....	70
6. CONCLUSÃO	75
REFERÊNCIAS	79

RESUMO

. A avaliação de diferentes tipos de adsorventes possibilita o reaproveitamento de resíduos no qual podem impactar o meio ambiente negativamente para o tratamento de efluentes têxteis que apresentam grande quantidade de contaminantes, no qual neste estudo foram feitos testes de diferentes adsorventes na remoção do corante Azul de Metileno. O objetivo deste trabalho é a avaliação cinética e termodinâmica de adsorventes alternativos utilizados na remoção do corante, descrevendo assim o comportamento da adsorção. As matérias primas empregadas como material precursor foram a casca do arroz (*Oryza sativa* L.), madeira no Nim (*Azadirachta indica* A. Juss) e a madeira da Algaroba (*Prosopis juliflora* (Sw.) DC). Foram utilizadas amostras que apresentam no caso da casca do arroz in natura e modificações com o CH_3COONa , H_3PO_4 e KOH , Carvão Ativado Quimicamente e Fisicamente da Algaroba e do Nim, Carvão ativado da casca de arroz puro e respectivas modificações CH_3COONa , H_3PO_4 e KOH . Ao total foram analisadas 12 amostras, de acordo com os dados obtidos apenas o modelo cinético pseudo-segunda ordem referente a cinética de adsorção se ajustou aos dados. Ao analisar resultados obtidos das isotermas de adsorção o único modelo que se ajustou aos dados de Langmuir foi o Carvão Ativado do Nim Quimicamente, já o modelo de Freundlich o carvão ativado quimicamente/fisicamente e quimicamente da Algaroba, Carvão ativado da casca de arroz modificado pelo KOH , H_3PO_4 se ajustam ao modelo. Para entender como a temperatura afeta a adsorção, parâmetros termodinâmicos foram estimados apenas para isotermas que são ajustáveis aos modelos de Langmuir e/ou Freundlich. A adsorção é modelada pelo modelo cinético pseudo-segunda ordem, no qual, as moléculas do adsorvato tomam a superfície do adsorvente por dois sítios ativos, o modelo de Langmuir apresenta formação de monocamada entre sólido/solução, o modelo de Freundlich formação de multicamadas em superfície heterógena. Analisando termodinamicamente pode-se concluir que a adsorção o CATQ do Nim não é favorável, as amostras que apresentam adsorção favoráveis são: CATQF E CATQ da Algaroba e CA da casca do arroz modificado pelo KOH e H_3PO_4 .

Palavras chaves: Adsorção. Cinética. Azul de Metileno. Termodinâmica.

ABSTRACT

The evaluation of different types of adsorbents allows the reuse of residues in which they can negatively impact the environment for the treatment of textile effluents that have a large amount of contaminants, in which in this study tests were carried out on different adsorbents in the removal of the methylene blue dye. The objective of this work is the kinetic and thermodynamic evaluation of alternative adsorbents used to remove the dye, thus describing the adsorption behavior. The raw materials used as precursor material were rice husk (*Oryza sativa* L.), wood in the Neem (*Azadirachta indica* A. Juss) and Algaroba wood (*Prosopis juliflora* (Sw.) DC). Samples were used that present in the case of unprocessed rice husk and modifications with CH_3COONa , H_3PO_4 and KOH , Chemically and Physically Activated Carbon from Algaroba and Nim, Activated charcoal from pure rice husk and respective modifications CH_3COONa , H_3PO_4 and KOH . In total, 12 samples were analyzed, according to the data obtained, only the pseudo-second order kinetic model referring to the adsorption kinetics adjusted to the data. When analyzing the results obtained from the adsorption isotherms, the only model that adjusted to Langmuir's data was the Chemically Activated Carbon of the Neem, whereas the Freundlich model was the chemically / physically and chemically activated coal from Algaroba, Activated carbon from the modified rice husk KOH , H_3PO_4 fit the model. To understand how temperature affects adsorption, thermodynamic parameters were estimated only for isotherms that are adjustable to the Langmuir and / or Freundlich models. The adsorption is modeled by the pseudo-second order kinetic model, in which, the adsorbent molecules take the surface of the adsorbent through two active sites, the Langmuir model presents monolayer formation between solids / solutions, the Freundlich model of multilayer formation in heterogeneous surface. Analyzing thermodynamic it can be concluded that the adsorption to CATQ of Neem is not favorable, the samples that present favorable adsorption are: CATQF AND CATQ from Algaroba and CA from rice husk modified by KOH and H_3PO_4 .

Keywords: Adsorption. Kinetics. Methylene Blue. Thermodynamics.

1. INTRODUÇÃO

O modelo de consumo está inteiramente ligado a expansão da indústria, quanto maior a procura por produtos, maior será a produção industrial e conseqüentemente haverá aumento relativo no volume de efluentes industriais. Estes efluentes possuem substâncias tóxicas e mutagênicas devido a utilização de corantes, tornando seu despejo indesejável para o meio ambiente (DUTRA, 2010).

No Brasil, o setor têxtil representa grande importância no processo de industrialização (GAMBOA, 2005). Em 2018, o país foi responsável pela maior cadeia têxtil completa do ocidente, segundo maior empregador na indústria do país, quarto maior produtor de malhas do mundo, dados estes disponibilizados pela Associação Brasileira de Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT, 2018).

O tipo de indústria considerada como mais poluidora do meio ambiente é a do setor têxtil (DIAS JUNIOR, 2013). A geração de efluentes oriundos dos processos industriais acarretam diversos problemas ambientais, se lançados no meio ambiente sem o devido tratamento.

Segundo Beltrame (2000), o volume de despejo de efluentes industriais geralmente são grandes, a carga poluidora apresenta natureza orgânica e possibilidade de carga inorgânica quando há utilização por parte das indústrias de pigmentos em processos de tingimentos.

Em estudo feito por Hirschler *et al*, (2011 apud SOUZA, 2019), as águas residuais de atividades têxteis contêm corantes, agentes umectantes, íons inorgânicos, surfactantes, entre outros compostos.

Os corantes utilizados na indústria têxtil precisam de disposição final ambientalmente adequada, isto por que, no processo de produção, o efluente gerado é caracterizado por assumir coloração colorida e sua composição é formada por metais pesados, como, alumínio, cromo e chumbo (COGO, 2011).

O azul de metileno é um tipo de corante, orgânico, poluente e que necessita de tratamento ao ser descartado em um corpo hídrico (SILVA, 2019). Guimarães, (2009 apud VALCARENGHI E RIBEIRO, 2013), relatam sobre o aquecimento do azul de metileno ocasionar diversas conseqüências, como, alteração na qualidade da água,

efeitos toxicológicos em organismos aquáticos, produção de óxido nítrico e óxido de enxofre.

Em função desses problemas, é imprescindível existir alternativas de tecnologias para minimizar possíveis impactos no lançamento de efluentes têxteis no meio ambiente. Almeida (2016), relata a adsorção como uma eficiente alternativa tanto econômico quanto a aceitáveis resultados esperados na remoção de poluentes/contaminantes, podendo ser comparada a tratamentos químicos e biológicos. Na mesma narrativa Santos (2017), descreve o processo de adsorção sendo um procedimento que possui vantagens de fácil aplicação, alta eficácia e baixo custo, dependendo do tipo de adsorvente utilizado.

Diferentes tipos de adsorventes têm sido testados como alternativas para o tratamento de água, porém alguns adsorventes, diante de suas características particulares não apresentem eficácia no desenvolvimento da remoção e apresentam elevado custo em escala real (OLADOJA *et al*, 2017).

O arroz (*Oryza sativa* L.), é um cereal de grande produtividade no Brasil, visto que, o país possui uma vasta expansão territorial, rico em terras cultivares e florestais, produz alimentos anualmente para 150/milhões de habitantes. A casca de arroz é um dos resíduos descartados ao longo da cadeia produtiva, a destinação inadequada em suas diferentes formas, acarreta graves problemas ambientais e custos para a sociedade (PENHA, 2016).

Pinto e Medeiros (2017), relata que a casca de arroz representa 22% da produção e infelizmente a destinação final deste resíduo não é adequada. Com isso, afim de da utilidade a este produto e minimizar impactos ambientais, sugere aplicações deste resíduo para produção de sílica pura, cimento, geração de energia e uso como adsorvente alternativo.

Outra opção de adsorvente para a mesma matéria prima citada anteriormente, é aproveitá-la para manufatura de carvão ativado. O carvão ativado é um material poroso com grande área específica, garantindo capacidade de adsorção física favorável para gases e líquidos (PATRICK, 1995; BANSAL *et al*, 2018; SCHETTINO JR *et al*, 2007).

A algaroba (*Prosopis Julifora*), é uma leguminosa arbórea tropical, está inserida no semiárido brasileiro (Silva *et al*, 2007). De acordo com Gentil e Mendes, (2018, apud FÉLIX 2019), o carvão vegetal da algaroba é considerado adsorvente com ótima eficiência na remoção de metais pesados.

BRASIL (2013, apud Gomes 2019), o nim (*Azadirachta indica* A. JUSS.), é adaptada para clima tropical, porém, essa arvore tem origem da Índia. Possui diversos fins como produto, presente em todo território Brasileiro e sua produção é de baixo custo.

A fim de minimizar problemas ambientais e haver alternativas de baixo custo, o objetivo deste trabalho é avaliar cineticamente e termodinamicamente o potencial da casca de arroz e carvão ativado utilizando como material precursor a casca de arroz, madeira da algaroba, madeira do nim na adsorção do Azul de Metileno.

1. OBJETIVO

Geral

- Avaliar parâmetros cinéticos e termodinâmicos de processos adsorptivos do azul de metileno.

Específicos

- Realizar estudos termodinâmicos do processo de adsorção do azul de metileno aplicando as equações de Langmuir e Freundlich;
- Calcular os parâmetros termodinâmicos: entalpia, entropia e variação de energia de Gibbs;
- Realizar estudos cinéticos do processo de adsorção do azul de metileno aplicando as equações de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula;
- Comparar e identificar quais são os adsorventes mais eficientes na remoção do Azul de Metileno;

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Corantes

De acordo com Ortiz Monsalve (2015), normalmente moléculas orgânicas reduzidas de natureza aromática ou heterocíclica são denominadas de corantes. Estes, por sua vez, são substâncias solúveis em meio ácido, neutro, básico, eletricamente instável.

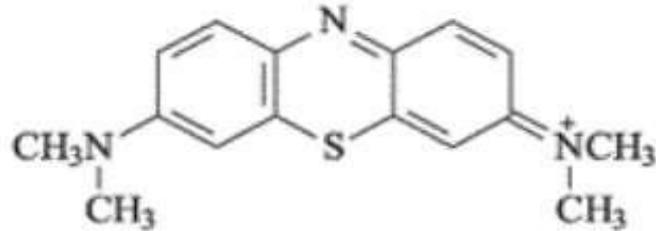
Em geral os corantes são formados por pequenas moléculas e dispõem de dois grupos principais: o que permite a fixação do corante a fibra e o cromóforo responsável pela cor. Cada tipo de corante e suas características peculiares definem a classificação do mesmo, ou seja, a estrutura molecular e a forma de coloração da fibra. Os corantes devido o tipo de fixação e fibras de aplicação são classificados pelos principais grupos seguintes: reativos, diretos, azoicos, ácidos, a cuba, de enxofre, dispersivos, pré-metálicos e branqueadores (SANTANA, 2010). A classificação dos corantes ocorre devido aos grupos funcionais da sua estrutura química e sua forma de aplicação. Na realidade a estratégia de classificar segundo a aplicação é bem mais útil do que a estrutura química (CRISTHIE, 2001; HUNGER, 2003).

Em diferentes indústrias como do papel, couro, alimentícias e farmacêuticas os corantes são utilizados como agentes colorantes, pois são substâncias altamente coloridas quando aplicadas a um material, podem ou não reagir durante o tingimento (FERREIRA, 2015; LIMA, 2018).

3.1.1 Azul de Metileno

O corante azul de metileno tem massa molecular de 373,92 g/mol e composição química $C_{16}H_{18}N_3SCl$. Trata-se de um sólido verde escuro em solução aquosa apresenta cor azul (SANTOS; SALEHH et al; (2010, 2011 apud LIMA, 2018). A estrutura do corante azul de metileno está apresentada na Figura 1.

Figura 1 - Estrutura molecular do azul de metileno



Fonte: Dutra, (2013 apud NASCIMENTO, 2018)

Devido as propriedades químicas estruturais do azul de metileno, o corante é catiônico, chamdo também de básico. O mesmo pertence a classe das fenotiazinas, sendo orgânico, aromático, heterociclico, solúvel em álcool e água (EREN et al 2007; VALCARENGHI E RIBEEIRO, 2013; BALBINO, 2015).

A difícil degradação do azul de metileno ocorre devido a estrutura aromática ser complexa e há presença de propriedades xenobióticas. Este corante geralmente é utilizado na produção de papel, poliésteres, nylons, tingimento de algodão, lã, tinturas para cabelos, entre outros (FABRICIO et al, 2009; OLIVEIRA, 2013). É capaz de causar efeitos quando inalados ou na ingestão de seres antropicos, como: provocando dificuldade para respirar, queimição, náuseas, diarreia, gastrite, confusão mental. Atualmente a utilização deste corante vem sendo testado em estudos de adsorção para testar e eficacia de um adsorvente na remoção de poluentes (RAFATULAH *et al*; ALFREDO *et al*; (2010, 2015 apud MAESTRELLI, 2017).

De acordo com Zeng *et al*; (2011 apud PONTES, 2015), este corante é altamente poluente ao corpo hídrico, isto por que, efluentes industriais e águas residuarias que contenham esta composição apresentam coloração vibrante, consequentemente causam poluição hídrica grave. O azul de metileno serve de estudo para tratamento de resíduos líquidos.

Segundo Alfredo (2013), se a aplicação do método da adsorção, testando o azul de metileno com um tipo de adsorvente for eficiente na remoção de poluentes, pode ser viável em escala industrial para o tratamento de efluentes.

3.2 Produção de arroz

De acordo com a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura (FAO), a produção mundial de arroz em 2018 foi aproximadamente de 772,5 milhões de toneladas, sendo 1,3% maior comparada ao ano de 2017 (FAO, 2018). No Brasil, o estado do Rio Grande do Sul tem maior produtividade deste cereal ao ser comparada com outros estados, a colheita da safra 2018/2019 foi de 6.440.019 toneladas dados estes fornecidos pelo Instituto Rio Grandense de Arroz (CECINH *et al* 2013; IRGA, 2019).

Pinto e Medeiros (2017), destacam o Rio Grande do Sul, Mato Grosso e Santa Catarina sendo os estados brasileiro que mais utilizam suas terras para o cultivo do arroz. Ainda os autores revelam o consumo deste produto apresentam segunda maior importância e influência, ficando apenas atrás do trigo.

A cadeia produtiva do orizícola no Brasil, desempenha grande relevância no setor econômico, cultural e social. Estima-se na safra 2018/2019 o consumo anual do país sempre acima de 11 milhões de toneladas, devido ao país ser um dos maiores consumidores deste produto (FARIAS, 2018; CONAB, 2019).

Segundo Gomes e Santos *et al*, (2004, 2006 apud LONDERO, 2017), os atributos do solo e condições climáticas da região de cultivo são fatores determinantes no elevado potencial de aumento de produção. Devido as exigências dos consumidores o mercado mundial produz um grande volume de arroz de qualidade.

3.2.1 Casca de arroz

É notório quanto maior a demanda da produção de arroz maior será a geração de resíduos. O governo, produtores, sociedade, empresas devem encontrar alternativas para o reaproveitamento destes resíduos e dar destinação final ambientalmente adequada, minimizando possíveis impactos ambientais gerados pela cadeia do beneficiamento do arroz (CECINH *et al*, 2013).

De acordo com Lorenzetti *et al* (2012), os resíduos gerados oriundos da produção de arroz são reconhecidos como subprodutos nos quais podem ou não ter

valor comercial. Os principais subprodutos são: casca do arroz, farelo, grãos quebrados, de acordo com o material a destinação destes, servem respectivamente para produção de papel e reaproveitamento energético, transformados em óleo ou ração e produção de farinhas e amido (AMATO, (2010 apud LORENZETTI *et al*/2012).

A lenta degradação dos resíduos da casca do arroz acarreta a deterioração ambiental devido demorarem 5 anos para se decompor (MAYER *et al*, 2006). Vale *et al* (2014), destaca o reaproveitamento destes resíduos para geração de energia, possuindo potencial energético de 50% ao compara com um carvão betuminoso e 33% da capacidade térmica do petróleo.

Devido suas características apresentarem boa resistência, dureza, fibrosidade e abrasividade a CA não apresenta valor comercial, o custo é praticamente zerado. Representa cerca entre 20% a 23% total do arroz processado (FONSECA, 1999; FARIAS, 2018). A Figura 2 corresponde a casca de arroz.

Figura 2 - Casca de arroz



Fonte: Universoagro (2012 apud LUDWIG, 2014)

Os maiores constituintes da CA são: 50% celulose, 30% lignina 20% resíduo inorgânico. Entre o resíduo inorgânico há 95% a 98% de massa de sílica, este por sua vez varia conforme as condições climáticas regionais, solo, variedade plantada, (HOUSTON, 1972; GURGEL, 2012).

Segundo Pires *et al* (2006), em seu estudo há utilização da CA na produção de papel ocorre devido o resíduo possuir em média 32% de celulose, mas o teor de 21%

de lignina dificulta o processo. Para resolver o problema os autores recomendam o tratamento da lignina com a finalidade da produção de papel de ótima qualidade e baixo custo. Quando a CA entra em contato com elevadas temperaturas patógenos são eliminados, possibilitando as cinzas da CA para fins de adubo, especificamente destinada a produção de mudas de hortaliças (NUNES *et al*, 2017).

Fernandes *et al* (2014), relata sobre a CA possui alto teor sílica entre seus constituintes. Segundo Sousa (2019), se este elemento possuir alta qualidade, pode ser reaproveitado nos ramos da construção civil, indústrias de eletrônicos e cerâmicas. Devido ao alto teor calorífico em trono de 16720 kj/kg e ótimo custo benefício é recomendado testar o potencial da CA sendo utilizada no processo da adsorção como adsorvente (DELLA, KUHN, HOTZA, 2001).

Mimura *et al* (2010), relatam sobre a pesquisa desenvolvida para estudar CA utilizada como bissorvente na remoção de íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . Diante dos resultados encontrados há rivalidade entre os íons, apenas Cu^{2+} e Al^{3+} apresentarem afinidade com o bissorvente referente a alteração da substância pela água. Outro estudo experimental utilizando a CA na remoção do corante azul de Metileno demonstram potencial de utilização para soluções aquosas (SILVA E SANTOS, 2019). Ainda na mesma narrativa Franco (2016), utilizou CA in natura e fez modificações nas mastras com hidróxido de sódio, ultrassom assistido e extração supercrítica com CO_2 , obteve-se melhora como adsorvente do azul de metileno devido as respectivas modificações.

3.3 Algaroba

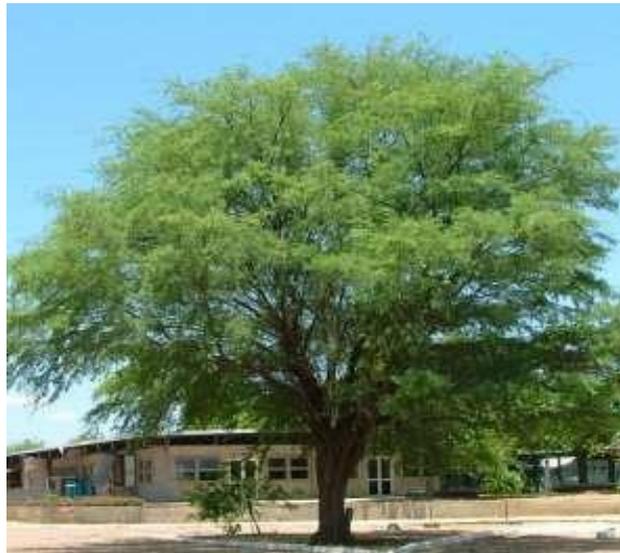
Prosopis juliflora (Sw.) DC. conhecida no Brasil como Algaroba ou algorabeira é uma árvore da família das leguminosas, estão distribuídas no continente Americano, Asiático e Africano com mais de 40 espécies. O Nordeste foi a primeira região brasileira a ter contato com essa espécie, mais precisamente em Serra Talhada no Pernambuco no ano de 1942, com sementes oriundas do Peru (RIBASKI *et al*, 2009).

A Algaroba é nativa dos desertos do Peru, introduzida no Brasil com intuito de forrar o semiárido por conta da seca, mas ao longo dos anos esta espécie se mostrou invasora, impedindo o desenvolvimento de espécies nativas da região semiárida,

altera o regime hídrico na região que que está inserida, não combate a erosão (INSTITUTO HOURS (2005 apud NETO, 2013). Nascimento (2014), descreve outras utilidades para o uso desta espécie, serve para alimentar os animais, reflorestamento, produção de carvão vegetal e lenha. Possui características xerófita, espinhosa, presente em solos rochosos e arenosos (VON MAYDELL (1978 apud LINO, 2019).

De acordo com RIBASKI *et al* (2009), a Algaroba possui usos múltiplos, serve como alimento para o ser antrópico, é utilizada na produção de farinhas e melaço, devido seu valor nutricional conter alta fonte de proteína e carboidrato. Devido as condições climáticas do semiárido a vagem é utilizada para alimentar os animais suprimindo a deficiência nutricional das pastagens em períodos muitos secos. A madeira dessa espécie é de ótima qualidade, serve para estacas de cercas, mourões, dormentes, outros. Na Figura 3 está exposta a árvore da Algaroba.

Figura 3 - Árvore da Algaroba



Fonte: Marcos Antonio Drumond (apud RIBASKI *et al*, 2009)

Nesse sentido Alves (2008), relata a importância econômica do seu cultivo, considerada para diversos fins apresenta muitas utilidades para que a economia do semiárido não entre em colapso.

Devido alguns problemas que este cultivo acarreta para o meio ambiente em que está inserido, este trabalho avalia a capacidade cinética e termodinâmica da madeira da algaroba como material precursor para produção de carvão ativado na utilizado na remoção do corante azul de metileno.

3.4. Nim

(*Azadirachta indica* A. Juss) conhecida popularmente como Nim é uma espécie arbórea asiática, presente no continente Africano, Americano e na Austrália, regiões consideradas climaticamente tropicais e subtropicais (SCHUMUTTERER, 1980). É nativo de Bruma na Índia, possui grande relevância economicamente (SILVA *et al*, (2007 apud NETO, 2013).

Pertencente à família Meliaceae, o Nim se desenvolve rapidamente alcançando altura entre 10 a 20 metros, apresenta características favoráveis a regiões secas, solos com ausência de nutrientes. O plantio do Nim no Brasil é aproveitado todo o seu potencial de uso de acordo com finalidade, como, exploração madeireira, uso de frutos e folhas para uso medicinal, veterinário e para o comercio de cosméticos (NETO, 2013). Existe uma controvérsia quando o Nim é utilizado para produção de inseticidas, pois há preocupação em sua aplicação afetar consideravelmente a fauna e a flora (NEVES, OLIVEIRA E NOGUEIRA, apud SILVA, 2019).

A exploração das sementes, frutos, casca do caule, folhas, raízes e o óleo são utilizadas na medicina para tratar diarreias, doenças com couro do cabelo, doença de Chagas, malária crônica como também serve como antissépticos antimicrobiano. Na indústria o uso do Nim serve para fabricação de xampu, pasta dental, sabonete, óleo para cabelo e unha, outros. Como fertilizantes é imprescindível na adubação de plantas comerciais e da cana de açúcar devido conter nutrientes importantíssimos no desenvolvimento dos mesmos, como, fosforo, cálcio, nitrogênio, magnésio e potássio. Já como inseticida é utilizado para conter pragas no cultivo de arroz e outras aplicações. Também é utilizada como alternativa de recuperação de área degradadas por ser uma árvore robusta além de ser usada para reflorestamento (SILVA, 2019).

Segundo Araújo *et al* (2000), a madeira do nim é considerada produtora de carvão de ótima qualidade pois apresenta poder calorífico de 4.088,5 (kcal/kg), teor de cinzas 2,11%, rendimento em carvão 38,20%, carbono fixo 81,82% ideais para fins energéticos. Massa específica de 0,57 g/cm³ também encontrada por Araújo (1999) e Koul *et al* (1990), afirmaram que a madeira de Nim possui massa específica entre 0,56 e 0,85 g/cm³, com a média aproximadamente de 0,70 g/cm³. A Figura 4 expressa a imagem da árvore do Nim Indiano.

Figura 4 - Árvore Nim Indiano



Fonte: Campos, (2016)

3.5 Carvão ativado

O carvão ativado é um material carbonáceo com estrutura porosa altamente desenvolvida, detém grande área superficial, estas características são fundamentais para adsorção de moléculas na fase líquida e sólida (GORGULHO et al, 2008). Outra definição abordada por Bennadi (2000 apud Morais 2014), descreve o carvão ativado como um sólido que não tem forma definida, área superficial elevada com grande volume de poros. De acordo com Jabit (2007), devido o carvão possuir alto teor de carbono e ter características específicas, vem sendo estudado comumente para aplicações tecnológicas.

O carvão ativado possui propriedades no qual baseiam-se pelos grupos funcionais presentes na superfície e estrutura porosa, são classificados entre dois tipos, a física é descrita pela área superficial específica e porosidade, a química é dita pela existência ou não de grupos ácidos sobre a superfície (MORENO-CASTILLA, 2004). Diferentes tipos de materiais são utilizados como matéria prima para produção de CAT, como restos de resíduos oriundos da produção agrícola, madeiras, folhas, outros.

O CAT é um sólido amorfo e por isso pode ser alterado para potencializar a capacidade de adsorção de moléculas, sua aplicação serve nas etapas finais de tratamento de efluentes, como também, em estações de tratamento de água. Os autores também descrevem alguns adsorventes utilizados como matéria prima para produção de CAT, como, ossos e derivados do petróleo (SERPA, (2000 apud ODY, 2014).

O CAT pode ser utilizado como método de adsorção em sistemas tratamento de água para abastecimento, águas residuais domésticas e efluentes industriais, tratamento de emissão atmosférica (AKTAS E CEÇEN, 2007; HEYLMANN, 2015). Bitton (2005 apud GUERRA, 2012), cita o quais as principais substâncias removidas desta técnica podem provocar, como, sabor, odor, toxidade e magnitude.

Este sólido é comumente utilizado nas indústrias, além de servir para o tratamento de efluentes indústrias possuem utilidades como catalisadores e suporte de catalisadores, adsorvem compostos orgânicos, removem pesticidas, compostos orgânicos dissolvidos, metais pesados (SCHENEIDER, 2008).

Além de possuir a vantagem de reaproveitar resíduos como matéria prima, o emprego do CAT deve-se a superfície interna avantajada e acessível, grande volume de poros, o calor de adsorção é menor quando comparado com outros adsorventes (YANG, 2003). A escolha do adsorvente depende do teor de carbono, custo e capacidade de adsorção. Na tabela I, estão dispostos alguns materiais utilizados como precursor.

O material carbonáceo in natura geralmente possui área superficial entre 10 a 15 metros quadrados por grama, à medida que ocorre a ativação deste produto, há expansão na superfície deste sólido devido a oxidação dos átomos de carbono, normalmente pós ativação a área superficial fica acima de $800\text{m}^2/\text{g}$ (CLAUDINO, 2003).

3.4.1 Produção de carvão ativado

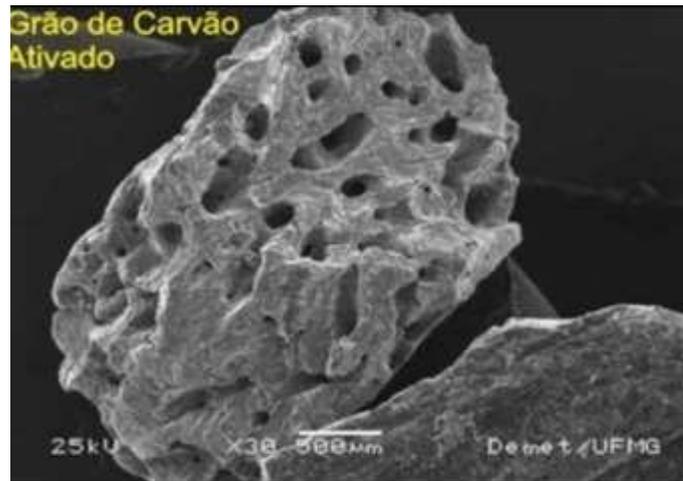
Para a produção do CAT duas transformações precisam ocorrer: carbonização (ou pirolise) e ativação (ou oxidação), essas duas etapas ocorrem simultaneamente, para o desenvolvimento de vazios internos (SOARES, 2001; ARAÚJO, 2017).

Ainda Araújo (2017), informa no primeiro momento da produção a pirolise ocorre na ausência de oxigênio, temperaturas variando entre 500°C e 800°C, o objetivo é retirar o material que muda com facilidade e transformá-lo em um material poroso e livre de gases. Dentro do forno há atmosfera inerte, pois serve para proteger o material precursor de uma possível degradação e mantê-lo aquecido até a temperatura de interesse e assim ocorrer a ativação propriamente dita. A qualidade de um produto carbonizado é determinada pelas informações sobre a taxa de aquecimento, temperatura final, fluxo de gás de arraste e natureza da matéria. A etapa seguinte, a ativação consiste, no aumento da área superficial e porosidade do CAT, o propósito dessa etapa é o controle das particularidades do material desenvolvido de acordo com as possíveis finalidades destinadas (CLAUDINO, 2003). A necessidade de ativação física ou química ocorre devido na etapa inicial de produção o produto apresenta uma estrutura pouco porosa (SILVA, 2014).

Na ativação química ocorre a degradação e desidratação do produto utilizando como agentes ativantes ácidos, hidróxidos e sais, a finalidade é obter um produto altamente poroso. O agente ativante é colocado em contato com o material precursor antes mesmo da carbonização, o que deve proporcionar alterações das superfícies do produto na fase inicial, cada agente ativante influencia de forma diferente nos resultados (ROZADA et al, GUSRES; (2005 apud SCHNEIDER, 2008). Soares (2001) relata que alguns reagentes químicos expõem a estrutura porosa, com isso há necessidade de remove-os ($ZnCl_2$ e H_3PO_4).

Na ativação física, são utilizados gases como CO_2 e H_2O ainda no processo de pirolise, atuando como agente oxidante, em altas temperaturas é criada uma estrutura porosa ideal para adsorção de substâncias (ODY, SILVA, 2014). A Figura 5 ilustra o grão de carvão pós ativação.

Figura 5 - Grão de carvão ativado



Fonte: Melhor água (apud SILVA 2014).

Resultados encontrados utilizando várias matérias primas como precursoras na produção do CAT, foram satisfatórios na remoção de substâncias indesejadas. Heylmann (2015) utiliza o caroço de pêssigo para tratar efluente têxtil, obteve-se resultados positivos na utilização deste produto. Morais (2014), em sua pesquisa, ao testar carvões a partir do resíduo do coco, observou o comportamento da sua ativação em contato com diferentes agentes ativantes, o produto final utilizado na remoção de contaminantes apresenta boa eficiência de remoção. Ribeiro (2019), produz CAT a partir do endocarpo da macaúba para tratamento de poluição atmosférica oriunda da queima do bagaço da cana de açúcar, este trabalho compara resultados da ativação química e ativação química do material precursor, resultando em que a ativação química produz um produto com maior área superficial, mais eficiente será na adsorção de contaminantes.

3.6. Adsorção

A necessidade de tecnologias para remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos encontrados nos resíduos líquidos e gasosos é indispensável para o tratamento da água e efluentes. A remoção de substâncias utilizando técnicas biológicas e físico-química por muitas vezes não são eficientes devido o tipo e a quantidade dessas substâncias apresentarem resistência (NASCIMENTO *et al*, 2014).

A simplicidade no processo, baixo custo e a possibilidade variada de utilizar materiais potenciais torna a adsorção como um método que oferece resultados aceitáveis na remoção de corantes têxteis em efluentes (COSTA E MELO, 2018).

A indústria utiliza a adsorção como um método para redução de elementos nocivos ao entrar em contato com o meio ambiente devido o lançamento de seus efluentes. Sendo efetiva no tratamento de água e águas residuais (MOREIRA, 2008).

Ruthven (1984), descreve a possibilidade de separação de fluidos devido a adsorção ser um método de transferência de massa, na qual analisa a desenvoltura de certos sólidos em reunir determinadas substâncias viventes em fluidos. O tamanho da superfície externa define o quanto a adsorção é favorável, isto é, os componentes adsorvidos agregam-se sobre essa superfície. A superfície sólida em que o adsorvato se acumula é denominada adsorvente ou adsorbente, e o adsorbato ou adsorvato é a espécie que se acumula na interface do material.

Para Medeiros (2017), a descrição do fenômeno da adsorção é baseada no qual as moléculas na fase fluida, seja ela gás, vapor ou líquido é chamada de adsorvato e são transferidas para uma superfície sólida chamada adsorvente.

A adsorção pode ser classificada como sendo de natureza física ou química, as diferentes forças das interações as distinguem. Adsorção física, também conhecida como fisissorção e de van der Waals, é reversível devido as interações serem fracas entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, ou seja, a substância adsorvida permanece na superfície do adsorvente. Na adsorção química ou quimissorção, uma ligação química é formada a partir da interação do adsorvato-adsorvente formando uma monocamada, frequentemente o processo é irreversível (STRÖHER, 2008). Ainda, o autor relata que este fenômeno produz produto de qualidade e de baixo custo.

Gomes (2014), relata que na quimissorção ocorre transferência de elétrons e formação de uma ligação química devido as interações ente a interface sólido-líquido e há formação de monocamada. Na adsorção física há formação de mais de uma camada de adsorvato (VALENCIA, 2007).

Existem fatores que podem influenciar no grau de adsorção, são eles: pH, temperatura, natureza do solvente (adsorativo), velocidade de adsorção, natureza do adsorvente, estrutura do poro, área superficial do adsorvente (SILVA CURBELO, 2002).

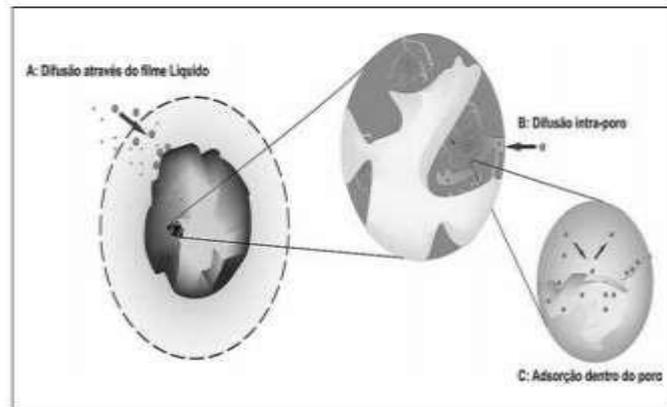
Para Câmara (2010), é importante investigar fatores que podem influenciar negativamente o processo adsorptivo, como a área superficial do adsorvente, pH e temperatura. Baldissarelli (2006), descreve a extensão da adsorção dependente do tamanho da área superficial do adsorvente.

3.7. Cinética de adsorção

A taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em função do tempo refere-se a cinética de adsorção, na qual, ocorre transferência de massa de um ou mais elementos contidos em uma massa líquida externa que se encaminha para o interior da partícula do adsorvente, os quais deverão movimentar-se através do macroporos para lugares mais internos desta partícula (NASCIMENTO *et al*, 2014). O estudo deste processo é essencial para descobrir qual mecanismo e etapas de controle precisam ser investigadas com objetivo de conhecer a eficácia de remoção (FEBRIANTO *et al*, (2009 apud CÂMARA, 2019).

Para um melhor entendimento do processo citado, existem três procedimentos para sua ocorrência, está ilustrado na figura 01. A primeira delas é transferência de massa, na qual, a partícula externa do adsorvente absorve as moléculas do adsorvato por meio do deslocamento. A difusão do poro é entendida pela propagação de moléculas de fluido para o interior dos poros. E por fim, a difusão da superfície é caracterizada pela difusão de moléculas totalmente adsorvidas pela superfície dos poros do adsorvente.

Figura 6 - Ilustração das etapas da cinética de adsorção

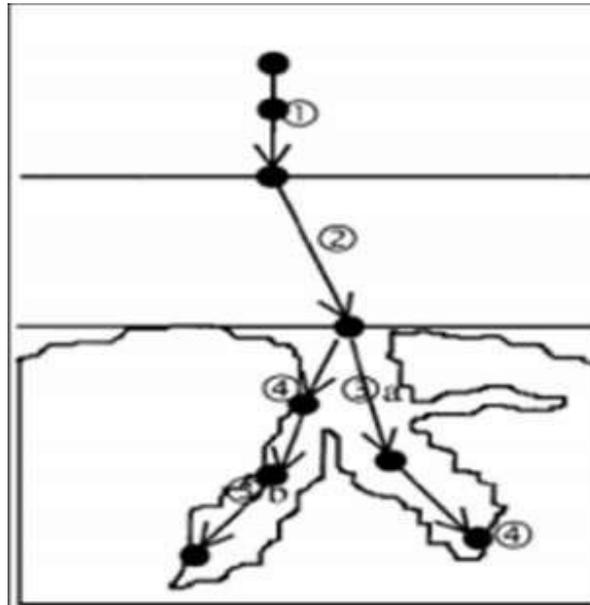


Fonte: Nascimento et al., (2014 *apud* FERNANDES, 2019)

A Figura 6 ilustra quatro etapas que ocorre na cinética de adsorção, de forma simples e clara. A primeira etapa consiste no transporte da massa do adsorvato até a camada limite do adsorvente. Na segunda etapa, o transporte é feito a partir da difusão dessas moléculas até a camada externa do adsorvente, logo em seguida na terceira etapa, as moléculas são transportadas até os poros do sólido. E por fim, a última etapa do processo ocorre a adsorção. O sítio disponível é ligado ao adsorvato (WEBER E SMITH, 1987).

De acordo com Oliveira (2013), as indústrias realizam estudos cinéticos de adsorção a fim de obter resultados satisfatórios de tornar-se real a aplicabilidade em escala industrial. A investigação foca na quantidade de impureza que é removida em um determinado tempo. A descrição da velocidade da reação é efetuada a partir da análise da eficiência de remoção no qual as substâncias do adsorvato é retido na superfície do adsorvente. A velocidade de reação da adsorção pode ser alterada pela temperatura, pH, agitação tamanho das partículas, concentração inicial do adsorvato, força iônica (NASCIMENTO *et al*, 2014). As características físicas e químicas contidas no adsorvato e adsorvente influenciam na velocidade do processo adsorptivo (RIBAS, 2014). A Figura 7 abaixo representa as etapas no processo de adsorção.

Figura 7 - Representação das etapas no processo da adsorção



Fonte: Weber e Smith, 1987.

A interação entre o adsorvente e adsorvato, adsorção nos sítios da superfície externa, difusão das moléculas de adsorvato nos poros, adsorção dos elementos contidos no adsorvato dos sítios disponíveis na superfície externa, são mecanismo que ocorre entre interações entre solido-liquido (SCHNEIDER, 2008).

Ainda de acordo com as etapas deste processo existem fatores que influenciam em cada uma delas. Segundo Luz (2012), a etapa inicial pode ser afetada pela agitação, como também, pela concentração liquido. A etapa seguinte é influenciada pela natureza das moléculas do adsorvato. E por fim, a terceira etapa é considerada determinante na adsorção, pelo tamanho do poro em questão.

De acordo com Schneider (2008), o modelo pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula e Bangham, são modelos cinéticos que podem descrever as interações que ocorrem na interface solido-liquido. Os referentes modelos são descritos por equações matemáticas para melhor entendimento do perfil de adsorção entre o adsorbato/adsorvente;

Os modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem são os mais citados na literatura para descrever o processo de adsorção. Diante dos resultados

obtidos, os quais os dados se ajustarem descrevem o processo da cinética de adsorção (MENDES, 2016).

3.7.1. Modelo cinético pseudo-primeira ordem

Lagrange (1898), descreveu o modelo cinético pseudo-primeira ordem. A equação 1 abaixo apresenta-se na forma linearizada, onde q_t é a quantidade de corante adsorvido no tempo (mg.g^{-1}), q_e é quantidade de corante adsorvido no equilíbrio (mg.g^{-1}), K_1 é a constante da pseudo-primeira ordem (L.min^{-1}) e t é o tempo de adsorção (min).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad \text{Eq.(1)}$$

A análise gráfica de $\ln(q_e - q_t)$ versus t , resulta na determinação da equação pseudo-primeira ordem e o coeficiente de correlação, possibilitando descobrir o valor de k_1 .

Ho e McKay (1999), relata que para obter o valor da constante de velocidade da pseudo-primeira ordem k_1 se dar por meio da construção gráfica de $\ln(q_e - q_t) \times t$ e utilização do coeficiente angular para calcular o resultado. O autor ainda afirma a dificuldade deste modelo determinar o valor de q_e , duas soluções foram apresentadas, utilizar a extrapolação de dados o tempo tendendo ao infinito ou considerar q_e sendo um parâmetro ajustável para o método da tentativa de erro. Ruthven (1984), também considera a extrapolação dos dados para conseguir o valor de q_e .

Mendes (2016 *apud* SHEK *et al*, 2009), considera o modelo cinético aplicável apenas aos estágios iniciais da adsorção, em torno de 20%. Na mesma narrativa Figueredo (2014, *apud* GUIMARÃES, 2010), as moléculas de adsorvato são muito menores quando comparadas aos sítios livres no material adsorvente, isto justifica porque o modelo se aplica ao início do processo de adsorção.

3.7.2. Modelo cinético pseudo-segunda ordem

O modelo pseudo-segunda ordem admite o processo de adsorção química sendo considerado como fator limitante, é indicado para diferentes adsorventes e

adsorvatos em todos os estágios do processo adsorptivo (PETRONI 2004, KEHL 2015). Ho e Mckay (1996), modelaram este modelo matemático, o modelo pode ser expresso pela equação 2 está na forma linearizada abaixo:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Eq.(2)}$$

Onde, q_t é a capacidade de adsorção em um determinado tempo (mg.g^{-1}), q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g^{-1}), k_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}$). A análise gráfica de t/q_t versus t possibilita encontrar q_e e k_2 respectivamente pela intersecção e inclinação, o resultado obtido próximo a 1, define se este modelo é aplicável (NASCIMENTO *et al*, 2014). Também Ruthven (1984), descreve que a partir da análise gráfica citada acima encontramos o valor de k_2 o obtido do coeficiente linear ($1/k_2 q_e^2$).

3.7.3. Difusão Intraparticula

Os dois modelos citados até agora neste trabalho não são suficientes para identificar o mecanismo do processo adsorptivo (ANDIA, 2009). De acordo com Webes e Morris (1963), a difusão intraparticula é fator determinante da velocidade, a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo. A equação 3 descreve a quantidade do adsorvato adsorvido na superfície do adsorvente em função do tempo de contato.

$$q_t = k_D * t^{0,5} + C \quad \text{Eq.(3)}$$

Onde, k_D é o coeficiente de difusão intraparticula ($\text{mg.g}^{-1}\text{min}^{-0,5}$), q_t é a quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida (mg.g^{-1}) num tempo t (min), C é a constante relacionada com a resistência à difusão (mg.g^{-1}). O valor de k_D e C são obtidos respectivamente pela inclinação e intersecção da reta, o gráfico correspondente é q_t versus $t^{0,5}$ (NASCIMENTO *et al*, 2014).

Em um processo de adsorção entre o adsorvente e adsorvato ocorrem diversas reações além das reações físicas e ligações químicas, isto é possível, devido as

superfícies solidas porosas serem dificilmente homogêneas, isso justifica-se pôr a difusão intrapartícula ser considerada fator determinante (WU *et al*, 2009).

A difusão intrapartícula é o único modelo que descreve os três processos para que ocorra a adsorção, porém a um inconveniente, este modelo admite apenas considerar o comportamento cinético a partir de $t=0,5$, desconsiderando os estágios iniciais do processo adsorptivo. A porosidade e o raio da partícula são parâmetros que não são considerados este modelo cinético (SCHENEIDER, 2008; NASCIMENTO *et al*, 2014).

3.8. Equilíbrio de adsorção

O estudo do equilíbrio fornece informações relevantes sobre o processo de adsorção, sendo representadas por isotermas. Quando ocorre interações entre o corante e a superfície sólida a uma dada temperatura, a adsorção acontece até que o equilíbrio seja alcançado (NASCIMENTO *et al*, 2014). Um dos critérios importantes na escolha de um adsorvente é que o mesmo efetivamente adsorva o adsorvato e forneça a máxima quantidade de adsorção do adsorvente (Oliveira, 2016). Ainda Di Bernardo e Dantas (2005), definem isoterma sendo um sistema, no qual, o potencial de um adsorvente está inteiramente ligado na eficiência da remoção de impurezas.

Silva (2019), relata as isotermas apresentarem grande relevância, pois fornecem resultados importantes sobre mecanismos de adsorção, descrevendo conseguir obter o valor da capacidade máxima de adsorção do adsorvente e relatando que os íons do adsorvato interage com a superfície do adsorvente.

A máxima capacidade de adsorção (q_e) em (mg.L^{-1}) pode ser calculada mediante a equação 4.

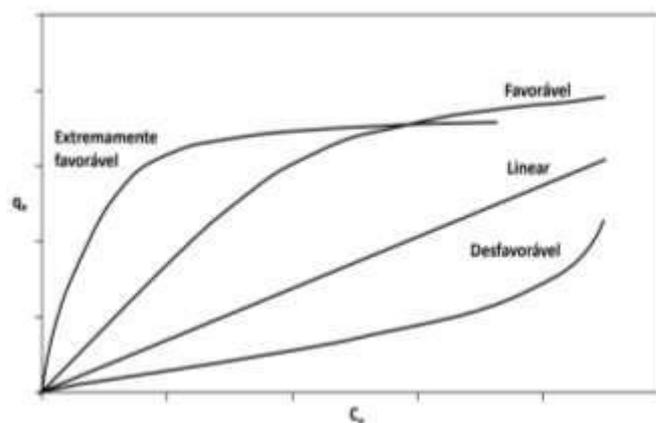
$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad \text{Eq.(4)}$$

Onde, C_o é a concentração inicial (mg.L^{-1}), C_e é a concentração no equilíbrio (mg.L^{-1}), V é volume da solução (L) e m é a massa de adsorvente em (g).

Os estudos do equilíbrio de adsorção a partir dos dados experimentais são utilizados para construção de gráficos de isotermas cujos estes dizem sobre o comportamento do equilíbrio da concentração de adsorvato na fase fluida em função da concentração de adsorvato na superfície do adsorvente a uma temperatura conhecida. . No eixo Y é colocado valores da capacidade máxima de adsorção (q_e) e no eixo X a concentração de adsorvato em equilíbrio na solução (ROLDI, 2018; SILVA, 2019).

As isotermas podem apresentar-se de diferentes formas e conseqüentemente conter características próprias do mecanismo de adsorção, estão apresentadas na Fig. 8. A quantidade adsorvia é proporcional a concentração de equilíbrio de adsorvato na fase fluida, é do tipo linear. A do tipo favorável informa que a quantidade adsorvida é alta para uma baixa concentração do fluido. Isotermas irreversíveis e desfavoráveis informam que a quantidade adsorvida independem das concentrações de equilíbrio na fase fluida, o modelo côncavo é considerado desfavorável por depender de altas concentrações de adsorvato na fase líquida e na fase sólida baixa concentração, o modelo convexo é considerado favorável devido a adsorção ocorrerem em sólidos micro porosos (GONÇALVES, 2003; MAGDALENA, 2010; NASCIMENTO et al 2014; OLIVEIRA, 2016).

Figura 8 - Isotermas de Adsorção



Fonte: (Nascimento *et al*,2014).

Diferentes informações são obtidas na análise do equilíbrio de adsorção, no qual, indicam se o tipo de adsorvente é economicamente viável para remoção de impurezas para o mesmo ter sucesso na aplicação comercial, a capacidade máxima de adsorvato que o sólido adsorverá (VASQUES, 2008; ANITHA et al 2015).

Soares e Silva (2019), destacam os modelos de Langmuir e Freundlich como os mais citados da literatura e recomendam utilizar estes modelos matemáticos para construção de isotermas.

3.8.1. Isoterma de langmuir

O modelo matemático de Langmuir é considerado o mais utilizado para descrever o fenômeno da adsorção entre sólido-líquido. As isotermas de Langmuir apresentam as seguintes considerações: formação apenas de uma camada de adsorvato na superfície do adsorvente, as moléculas não interagem umas com as outras, devido este fenômeno ocorrer em sítios localizados, cada sítio adsorve apenas uma molécula, a energia total do sistema é igual para todos os sítios (LANGMUIR I, 1916). A isoterma linearizada de Langmuir está descrita na equação 5.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{k_L q_{max} C_e} + \frac{1}{q_{max}} \quad \text{Eq.(5)}$$

Onde, q_e é a quantidade adsorvida (mg.g^{-1}), q_{max} é a quantidade máxima adsorvida (mg.g^{-1}), k_L é a constante de interação adsorvato/adsorvente e C_e concentração de adsorvato no equilíbrio.

A construção do gráfico C_e/q_e em função de C_e possibilita encontrar valores dos parâmetros k_L e q_{max} , onde $1/k_L q_{max}$ é a inclinação e $1/q_{max}$ é a interceptação da reta.

Graficamente a isoterma de Langmuir relaciona a quantidade de adsorvato adsorvido na superfície com a concentração de adsorvato na solução (WALKER; WEATHERLEY, 2001).

Segundo Bansal e Goyal (2005 apud ROLDI, 2015), este modelo forma uma monocamada e o processo de adsorção que ocorrem entre o adsorvato/adsorvente

desconsidera interações laterais. Ainda na mesma narrativa Rutheven (1984), descreve que quando as moléculas do adsorvato satura a monocamada da superfície do sólido ocorre a adsorção máxima.

A isoterma de Langmuir é muito utilizada em processos adsorptivos envolvendo corantes sobre superfícies sólidas. Assumindo pressupostos no qual refere-se as forças intermoleculares diminui com a distância, por isso este modelo forma apenas uma monocamada na interface sólido/líquido e admite energia uniforme sobre essa camada (OLIVEIRA, 2016).

Uma constante importante é o fator de separação R_L , no qual corresponde ao grau de desenvolvimento do processo adsorptivo e indica se a adsorção é favorável para $0 < R_L < 1$, para $R_L > 1$ a adsorção é considerada desfavorável e $R_L = 1$ é dita linear (ERDOGAN et al., 2005 apud NASCIMENTO et al., 2014). O valor de R_L é encontrado a partir da equação 6.

$$R_L = \frac{1}{1 + k_l C_0} \quad \text{Eq.(6)}$$

3.8.2. Isoterma de Freundlich

A equação 7.0 refere-se a isotermas de Freundlich, no qual possui algumas considerações: é um modelo empírico, pode ser aplicado a sistemas não ideais, a superfície é heterogênea e adsorção ocorre em multicamadas. (CIOLA, 1981; MCKAY, 1996 apud Nascimento *et al*, 2014).

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Eq.(7)}$$

A equação 7, acima está na forma linearizada, q_e é a quantidade de soluto adsorvida ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), C_e é a concentração de equilíbrio na solução ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), n é um parâmetro empírico e k_f é a constante de adsorção de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n)} (\text{g}^{-1}) \text{L}^{1/n}$).

A construção do gráfico $\log Q_e$ versus $\log C_e$ possibilita encontrar os parâmetros $1/n$ e k_f , esses são obtidos pelos respectivos coeficiente angular e linear da reta (FREITAS, 2018, SILVA, 2019).

Fonseca (2013), informa que a característica da isoterma no processo de adsorção é representada pelo valor empírico n . O intervalo entre o valor empírico n , $1 < n < 10$ indica adsorção favorável, diferentes valores consideram-se adsorção desfavorável.

O modelo matemático de Freundlich admite que o processo de adsorção entre sólido/líquido seja altamente heterogêneo e permite considerar que os estudos de soluções concentradas resultam há um melhor ajuste aos dados experimentais (RAMALHO, 1993; FONSECA, 2013). Para Ruthven (1984) e Silva (2010), em termos empíricos este modelo ainda hoje apresenta melhor ajuste de dados.

De acordo com Silva (2019), a representação gráfica proporciona relacionar a quantidade do material adsorvido e a concentração do material na solução. Ainda o autor relata que este modelo corresponde a uma distribuição exponencial do processo adsorptivo para descrever a adsorção em multicamadas em sistemas heterogêneos.

Para Amorim (2019, apud OLIVEIRA, 2016), quanto maior for a concentração do sólido na solução maior será não há interações entre as moléculas do sólido na superfície do adsorvente, ainda considera nesta isoterma predominância de adsorção física e que as moléculas não interagem entre si.

3.9. Termodinâmica de adsorção

A energia livre de Gibbs ΔG° , a variação de entalpia ΔH° e a variação de entropia ΔS° , são parâmetros termodinâmicos. A avaliação desses parâmetros é de grande relevância para entender o processo de adsorção (SILVA, 2019). Os parâmetros podem ser calculados pelas equações abaixo:

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \quad \text{Eq.(8)}$$

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad \text{Eq.(9)}$$

$$\ln K_c = \Delta S/R - \Delta H/RT \quad \text{Eq.(10)}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Eq.(11)}$$

Onde, K_c é a constante de equilíbrio, C_a é a concentração de adsorvato na fase sólida em equilíbrio (mg.L^{-1}), C_e é a concentração de adsorvato na solução em equilíbrio (mg.L^{-1}), R é a constante universal dos gases igual a ($8,314 \text{ J/mol K}$) e T é a temperatura em kelvin.

A partir da equação de Van't Hoff, valores da constante de equilíbrio são utilizados para a construção gráfica de $\ln K_c$ versus $1/T$, no qual, valores ΔH° e ΔS° respectivamente são determinados pelo coeficiente angular e coeficiente linear da reta e o valor de ΔG° é obtido a partir da equação 11 (COLETTI, 2017; SILVA 2019).

De acordo com Nascimento et al (2014), a energia trocada entre o sistema e vizinhança é denominado como critério da espontaneidade. Valores da energia livre de Gibbs determinam se o sistema libera ou precisa de energia, para $\Delta G^\circ < 0$ o processo é dito exergônico, ou seja, a adsorção é favorável, ao contrário, $\Delta G^\circ > 0$ o processo adsortivo não é espontâneo, refere-se ao sistema endergônico.

Ainda Nascimento *et al* (2014), ressalta a importância de estimar parâmetros termodinâmicos, permitindo entender todo o mecanismo. Os resultados extraídos dos dados experimentais fornecem informações acerca se o processo é espontâneo ou não, se é regido pela entalpia ou entropia, indica se a natureza do processo é física ou química, formação de monocamada ou multicamadas na superfície do adsorvente e capacidade de adsorção máxima do adsorvente. Vale ressaltar a importância do estudo da cinética de adsorção e equilíbrio de adsorção para entender todo o mecanismo que envolve a termodinâmica de adsorção.

De acordo com Silva (2019), a estimativa dos resultados e interpretação da energia livre de Gibbs, variações da entropia e entalpia, indicam se o material adsorvente utilizado é viável no processo de adsorção. A temperatura influencia no processo adsortivo, devido a interferência nas forças de atração e repulsão entre o adsorvente/adsorvato e é responsável pela movimentação das moléculas do sistema.

Valores de entalpia descrevem como as moléculas do adsorvato interagem com os sítios ativos do adsorvente, com isso, indicam a natureza do processo de adsorção (ATIKINS, 2002). A adsorção é exotérmica quando há liberação de calor no processo, devido a valores de ΔH° serem negativos, valores positivos indicam absorção de calor

no processo e caracterizam a adsorção como endotérmica (ATIKINS, 2009). Pinheiro (2015), analisa a temperatura no processo de adsorção e obtém o seguinte resultado, no processo exotérmico a adsorção do sólido diminui com a temperatura e ao contrário ocorre com o processo endotérmico, quanto maior a temperatura, maior será a adsorção do sólido.

Ainda Pinheiro (2015), descreve sobre a entropia do sistema, os valores positivos para ΔS° , sugerem uma maior desorganização das moléculas na interface sólido/líquido e acompanhado de valor negativo da energia livre de Gibbs caracteriza um processo de adsorção espontâneo, ou seja, favorável. Araújo et al (2009), destaca que a variação da entropia possui informações sobre a heterogeneidade da superfície, a afinidade entre o adsorvato/adsorvente e se o processo de adsorção é majoritariamente definido pelo processo de fisissorção ou quimissorção.

4. METODOLOGIA

O estudo foi realizado no Laboratório de Análises de Águas - LAAg, do Centro de Ciências e Tecnologia Agroalimentar - CCTA da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, *Campus* – Pombal.

Foram avaliados dados de quatro trabalhos desenvolvidos no LAAg, porém não explorados neste aspecto onde foram utilizados quatro tipos de adsorventes diferentes e suas respectivas modificações no processo adsorptivo no azul de metileno.

Todas as análises foram realizadas com auxílio do software Microsoft Office Excel. Para avaliar a capacidade adsorptiva dos materiais adsorventes e parâmetros termodinâmicos foram utilizados os Modelos das Isotermas de Langmuir e Freundlich. Para a avaliação da cinética de adsorção utilizou-se modelos cinéticos de Lagergren (pseudo-primeira ordem), Ho e McKay (pseudo-segunda ordem), Webber e Morris (difusão intrapartícula).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção possui três modelos cinéticos: pseudo-primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula. A partir da obtenção dos dados experimentais, esses dados foram submetidos a aplicação desses três modelos a fim de conhecer as características cinéticas de adsorção do azul de metileno em diferentes superfícies.

Por meio dos gráficos das Figuras 9 a 20, que trazem a capacidade de adsorção em função do tempo, é possível notar como se comporta a remoção dos corantes.

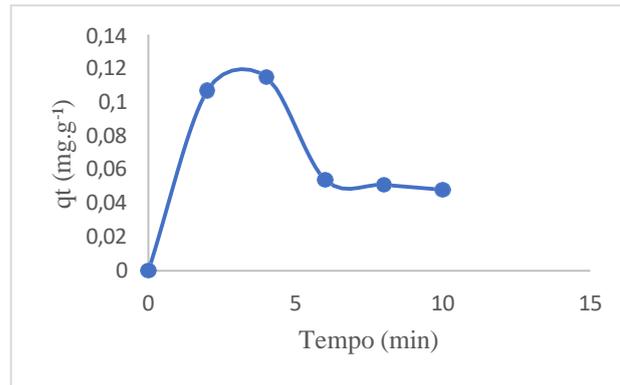
Também foram construídos gráficos a partir dados experimentais e sendo assim aplicando-os aos modelos cinéticos, para o modelo de pseudo-primeira ordem $\ln(q_e - q_t)$ vs t , para pseudo-segunda ordem t/q_t vs t , difusão intrapartícula q_t vs $t^{1/2}$.

A definição do modelo cinético que melhor se ajusta aos dados requer comparação quantitativa dos coeficientes de correlação que pode ser verificada pelas tabelas abaixo, indicando os valores de R^2 e suas respectivas equações lineares.

O azul de metileno possui concentração inicial de 20 mg/l^{-1} , os diferentes adsorventes possuem $0,5\text{g}$, temperaturas variam de 30°C e 40°C , dependendo da temperatura considerada de melhor adsorção de cada adsorvente estudado, os parâmetros das regressões lineares empregando os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula e as curvas lineares obtidos estão apresentados nas Tabelas (I a XII) abaixo:

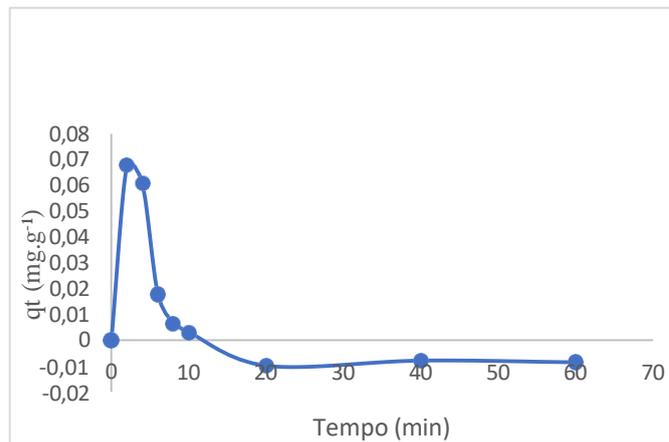
A concentração inicial do azul de metileno é de 20 mg/L , para as Figuras 9,10,11 e 12. Na figura 09, o corante sofre rápida remoção nos primeiros quatro minutos sobre a casa de arroz in natura, o ponto de equilíbrio acontece aos seis minutos. Na figura 10, com três minutos o azul de metileno sofre rápida remoção e atinge o equilíbrio aos vinte minutos. A rápida remoção do azul de metileno sobre a casca de arroz modificada pelo Hidróxido de Sódio ocorre nos primeiros dois minutos, e o ponto de equilíbrio em oito minutos, figura 11. Na figura 12, aos três minutos ocorre a máxima adsorção, com quatro minutos ocorre o equilíbrio.

Figura 9 - Remoção de azul de metileno sobre casca de arroz in natura



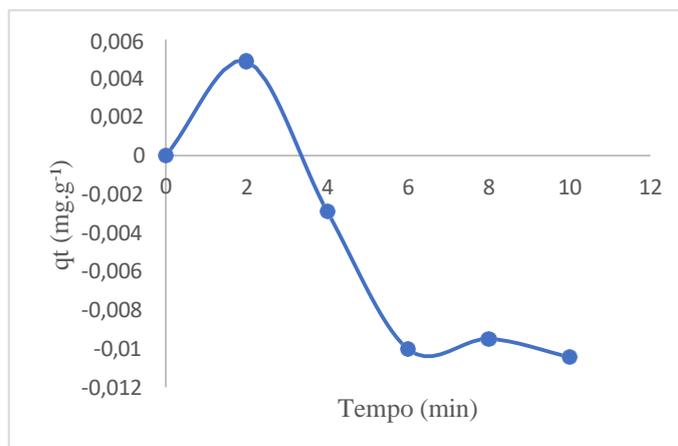
Fonte: Autoria própria (2020)

Figura 10 - Remoção de azul de metileno sobre casca de arroz modificada pelo CH₃COONa



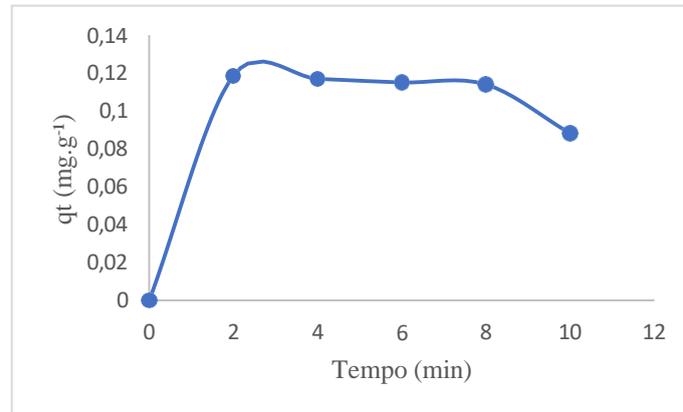
Fonte: Autoria própria (2020)

Figura 11 - Remoção de azul de metileno sobre casca de arroz modificada pelo KOH



Fonte: Autoria própria (2020)

Figura 12 - Remoção de azul de metileno sobre casca de arroz modificada pelo H₃PO₄



Fonte: Autoria própria (2020)

Fazendo uma análise geral da situação da remoção do corante com as diversas superfícies utilizadas, considera-se uma adsorção rápida nos primeiros 10 minutos, após esse tempo caracteriza uma cinética de adsorção razoavelmente lenta.

Medeiros (2017), o comportamento rápido da cinética no início da adsorção deve-se ao fato da grande disponibilidade de sítios ativos nas superfícies, tornando a adsorção menos eficiente na medida em que esses sítios vão se estabelecendo gradualmente.

Um resultado semelhante foi obtido por Nascimento (2018), ao observar a representação gráfica da cinética de adsorção, pode-se concluir que com o passar do tempo a adsorção é mais rápida nos estágios iniciais e mais lenta próximo ao equilíbrio. Esse estudo teve como objetivo a avaliação do poder adsorptivo da palha de milho para remoção de azul de metileno presente em corpos aquáticos.

A Tabela I, mostrou que para a casca de arroz in natura e modificadas pelo CH₃COONa, KOH, H₃PO₄ observou que os ajustes aos dados do modelo pseudo-primeira ordens não foram satisfatório.

Tabela I - Parâmetros de regressões lineares das amostras da casca de arroz para o modelo cinético pseudo – primeira ordem

Adsorvente / Adsorbato (20mg/l / 0,5g)	T °C	Equação Pseudo-primeira ordem	R ²
In natura	30	$y = 0,6870x + 0,5209$	0,6987
CH ₃ COONa	30	$y = -0,1528x + 3,2634$	0,5982

KOH	30	$y = -0,4868x + 3,9104$	0,1130
H ₃ PO ₄	30	$y = -0,9832x + 4,762$	0,4014

Fonte: Autoria própria (2020)

A Tabela II, apresenta os valores experimentais ajustados ao modelo de pseudo-segunda ordem, onde k_2 é constante cinética de pseudo-segunda ordem, $q_{\max,calc}$ é a massa máxima adsorvida e C_0 concentração inicial de Azul de metileno, na temperatura de 30°C.

Tabela II - Parâmetros de regressões lineares aplicado ao modelo pseudo-segunda ordem para amostras da casca de arroz

C₀ (20mg/l)	q_{max,calc} (mg.g⁻¹)	K₂ (mg.g.min⁻¹)	R²
In natura	0,5388	344,41	0,9549
CH ₃ COONa	-0,0099	10203,04	0,7118
KOH	-0,0094	111,03	0,4008
H ₃ PO ₄	0,11685	73,23	0,9608

Fonte: Autoria própria (2020)

O estudo cinético de adsorção mostrou que os ajustes dos dados experimentais tendem a serem mais satisfatórios são os de modelo pseudo-segunda ordem para o sistema do azul de metileno e casca de arroz in natura e modificada pelo H₃PO₄, mostrado Tabela 2. Ainda os coeficientes de correlação do CH₃COONa e KOH apresentaram valores abaixo de < 0,9, mesmo assim ainda continuam com maiores valores para R².

Segundo Honorato et al (2015), a descrição da cinética de adsorção está diretamente relacionada com o coeficiente de correlação, quanto mais próximo de 1 o R² estiver, significa que deve se escolher o modelo aplicado.

Para Ho et al (1996), a velocidade da reação do sistema de modelo pseudo-segunda ordem é definida pela quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorbato e da quantidade adsorvida no equilíbrio.

Além disso, o ajuste perfeito ao modelo de pseudo-segunda ordem permite propor que a interação de cada molécula de Azul de Metileno com a superfície da

casca de arroz in natura, e modificadas pelo CH_3COONa , KOH , H_3PO_4 ocorrem pela ocupação de dois sítios ativo do material. (Blanchard et al, 1984)

Valcarenghi et al (2013), a partir de dados experimentais utilizando madeira mdf e madeirite para remoção de azul de metileno, após a aplicação aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem os dados obtiverem um melhor ajuste ao modelo de Lagrgren para velocidade da reação, com $R^2 = 1$.

Medeiros (2017), em seu estudo sobre a remoção de azul de metileno e laranja reativo 64 por carvão produzido a partir do lodo de estação de tratamento de esgoto, o corante azul de metileno não apresentou linearidade, com $R^2 < 0,90$, tornando incompatível com o processo, modelo pseudo-primeira ordem. A pós a aplicação do modelo pseudo-segunda ordem, obteve $R^2 = 0,9997$, sendo importantíssimo na cinética de adsorção do corante azul de metileno.

Os resultados da tabela III, mostram que a adsorção do azul de metileno em contato com casca de arroz in natura e modificada pelo CH_3COONa , KOH , H_3PO_4 não são favoráveis para o modelo cinético de adsorção difusão intrapartícula, os dados experimentais não se ajustaram ao modelo aplicado, sendo comprovado pelos valores do coeficiente de correlação.

Tabela III - Parâmetros de regressões lineares aplicando o modelo cinético de difusão intrapartícula para amostras da casca de arroz

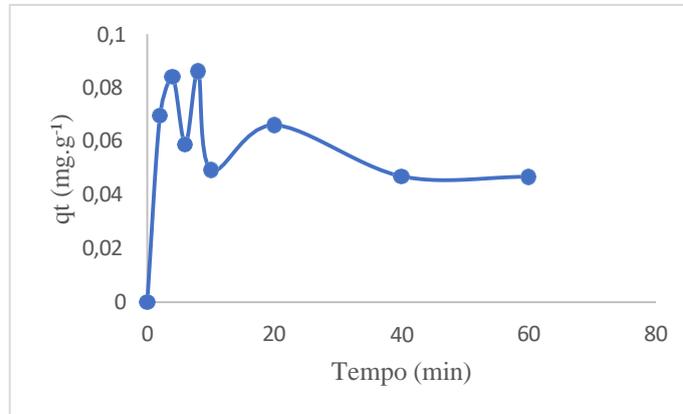
Adsorvente / Adsorbato (20mg/l / 0,5g)	T °C	Equação Difusão intraparticula	R²
In natura	30	$y = 0,0104x + 0,0418$	0,0791
CH_3COONa	30	$y = -0,0065x + 0,0365$	0,2870
KOH	30	$y = -0,0012x - 0,0017$	0,2739
H_3PO_4	30	$y = 0,0061x + 0,0617$	0,2382

Fonte: Autoria própria (2020)

As figuras 13 e 14, são amostras de carvão ativado quimicamente e fisicamente da Algaroba e Carvão ativado quimicamente (CATQF) e ainda recebe outra ativação física (CATQ) da Algaroba respectivamente, mostram que o equilíbrio ocorre aos quarenta minutos e nos minutos iniciais ocorrem a máxima remoção do azul de

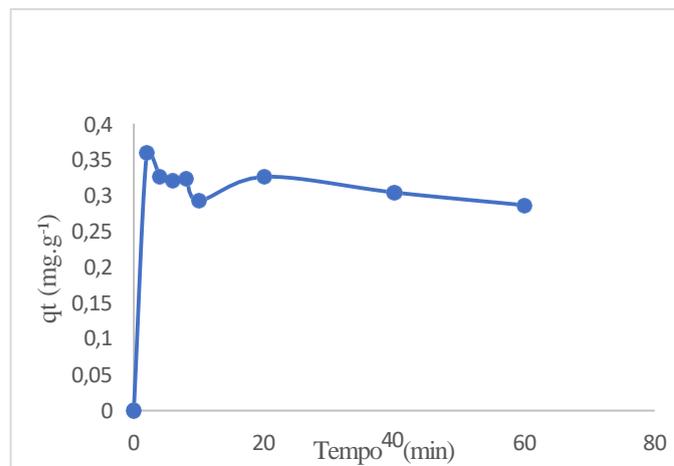
metileno sobre as superfícies, tendo como referência a mesma concentração inicial, de 20 mg/L.

Figura 13 - Remoção de azul de metileno sobre CATQF da Algaroba



Fonte: Autoria própria (2020)

Figura 14 - Remoção de azul de metileno sobre CATQ da Algaroba



Fonte: Autoria própria (2020)

Arrieta et al (2018), obteve resultados semelhantes a este estudo, o tempo de remoção do corante azul de metileno é curto, obtendo uma porcentagem de remoção nos primeiros 10 minutos de 95%. Jorge et al (2015), obteve um tempo de equilíbrio em 210 minutos para concentração de 50mg/L e 330 minutos para 200mg/L, viabilizando o processo em escala industrial. O processo de adsorção acontece de forma mais rápida em concentrações menores, atingindo o equilíbrio, concentrações maiores ocasionam uma disputa das moléculas na solução para mesma quantidade de sítios ativos.

Na tabela IV abaixo, estão os parâmetros de regressões lineares aplicado ao modelo pseudo-primeira ordem, diante dos resultados obtidos percebe-se que este modelo não apresenta um melhor ajuste aos dados experimentais do sistema de adsorção do azul de metileno com o CATQ e CATQF.

Tabela IV - Parâmetros de regressões lineares das amostras da algaroba para o modelo cinético pseudo-primeira ordem

Adsorvente / Adsorbato (20mg/l / 0,5g)	T °C	Equação Pseudo-primeira ordem	R²
CATQF	30	$y = -0,1765x + 4,699$	0,6502
CATQ	30	$y = -0,102x + 3,4105$	0,4388

Fonte: Autoria própria (2020)

Kehl (2015), em sua obteve pesquisa sobre remoção de nitrogênio amoniacal por adsorção em carvão ativado, o modelo pseudo-primeira ordem apresenta coeficiente de correlação 0,9821 sendo ajustável ao modelo.

A tabela V, representa a aplicação do modelo pseudo-segunda ordem para CATQ e CATQF da Algaroba. O melhor coeficiente de correlação foi a amostra CATQF apresentando valor $R^2 > 0,99$. Enquanto a amostra CATQ apresentou neste modelo o coeficiente de correlação inferior a 0,90, porém ainda apresenta o maior R^2 dos três modelos cinéticos de adsorção.

Tabela V - Parâmetros de regressões lineares aplicado ao modelo pseudo-segunda ordem para amostras da algaroba

C₀ (20mg/l)	q_{max,calc} (mg.g⁻¹)	K₂ (mg.g.min⁻¹)	R²
CATQF	0,046961	453,44	0,8801
CATQ	0,325919	9,41	0,9938

Fonte: Autoria própria (2020)

Segundo Blanchard et al (1984), o modelo pseudo-segunda ordem possui característica ao qual o adsorbato ocupa o adsorvente por dois sítios ativos. Um estudo conduzido por Heylman (2015), demonstrou que os resultados dos parâmetros cinético de adsorção foram ajustáveis ao modelo pseudo-primeira ordem e pseudo segunda ordem na remoção de AZM utilizando como adsorvente carvão ativado de

caroço de pêsego no tratamento de efluente têxtil. De acordo com Kehl (2015), quando dois ou mais modelos obtêm resultados ajustáveis significa que são modelados pelos mesmos, não tem interferência, cada amostra pode possuir diferentes modelos ajustáveis.

Tabela VI - Parâmetros de regressões lineares aplicando o modelo cinético de difusão intrapartícula para amostras da algaroba

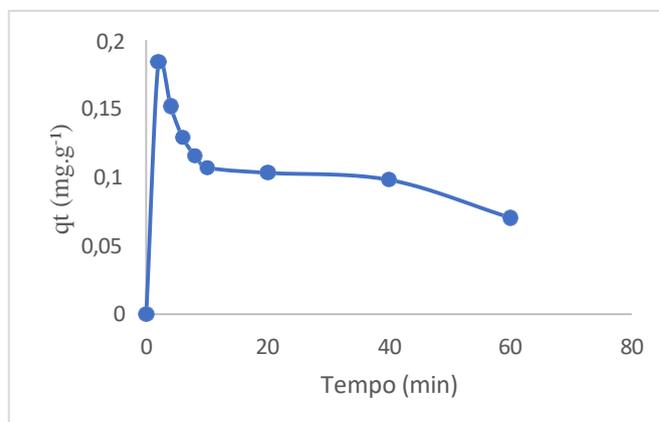
Adsorvente / Adsorbato (20mg/l / 0,5g)	T °C	Equação Difusão intrapartícula	R ²
CATQF	30	$y = 0,0187x + 0,0211$	0,4537
CATQ	30	$y = 0,0882x + 0,0959$	0,5694

Fonte: A autoria própria (2020)

A tabela VI acima, representa a aplicação do modelo cinético de adsorção, difusão intrapartícula, observa-se que os dados não apresentam ajustes devido nenhuma das amostras apresentarem valores satisfatórios de R².

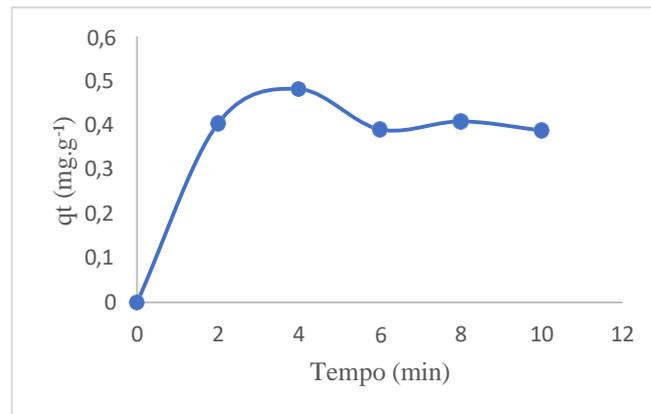
As figuras 15 e 16, apresentam resultados distintos em relação ao equilíbrio da reação. Observa-se que no gráfico 15, em quatro minutos ocorre a adsorção máxima do AZM sobre CATQF do nim em vinte minutos estabelece o ponto de equilíbrio. Já a figura 16, trata-se da remoção AZM sobre a CATQ do nim apresentando como resultados o tempo de equilíbrio em oito minutos e adsorção máxima com quatro minutos.

Figura 15 - Remoção de azul de metileno sobre CATQF do Nim



Fonte: A autoria própria (2020)

Figura 16 - Remoção de azul de metileno sobre CATQ do Nim



Fonte: Autoria própria (2020)

Leal et al (2011), em seu estudo sobre adsorção do corante azul de metileno em caulinita rosa, a concentração inicial do corante foi de 10 mg/L, tempo de equilíbrio de duas horas, ph=7 e leituras realizadas com 15, 30, 60 e 120 minutos, foram obtidos os seguintes resultados, o tempo de equilíbrio ocorre próximo de 15 minutos, e a porcentagem do corante na relação 1:100 foi próxima de 97%.

O sistema de cinética de adsorção do AZM sobre a superfície CATQF e CATQ do nim a partir dos dados obtidos de R² que estão na tabela VII, evidenciam que os dados não se ajustam ao modelo pseudo-primeira ordem.

Tabela VII - Parâmetros de regressões lineares das amostras do nim para modelo cinético pseudo-primeira ordem

Adsorvente / Adsorbato (20mg/l / 0,5g)	T °C	Equação Pseudo-primeira ordem	R ²
CATQF	30	$y = -0,1046x + 2,6908$	0,3767
CATQ	30	$y = -0,4851x + 3,1794$	0,2214

Fonte: Autoria própria (2020)

Na Tabela VIII, temos os dados obtidos de parâmetros de regressões lineares aplicado ao modelo pseudo-segunda ordem do sistema de adsorção do azul de metileno com o nim (ativação química e física) e ativação química, apresentando como resultados os coeficientes de correlação superiores a 0,9. Significa que, os dados se ajustam ao modelo pseudo-segunda ordem e possuem como característica dois sítios ativos. Silva (2017), encontra resultado semelhante em seu estudo sobre adsorção de

cobre utilizando como adsorvente CATQ do bagaço de cana de açúcar dentre os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram testados, apenas o ultimo apresentou resultados satisfatórios.

Tabela VIII - Parâmetros de regressões lineares aplicado ao modelo pseudo-segunda ordem para amostras do nim

C₀ (20mg/l)	q_{max,calc} (mg.g⁻¹)	K₂ (mg.g.min⁻¹)	R²
CATQF	0,1030	94,21	0,9700
CATQ	0,3904	7,69	0,9930

Fonte: Aatoria própria (2020)

Na tabela IX, os dados sobre os coeficientes de correlação foram inferiores a 0,9. Significando que o modelo de difusão intrapartícula aplicado ao sistema do azul de metileno com o nim em duas situações, os dados não se ajustam a esse modelo.

Tabela IX - Parâmetros de regressões lineares aplicando o modelo cinético de difusão intrapartícula para amostras do nim

Adsorvente / Adsorbato (20mg/l / 0,5g)	T °C	Equação Difusão intraparticula	R²
CATQF	30	$y = -0,0014x + 0,1113$	0,0045
CATQ	30	$y = -0,094x + 3,2371$	0,4666

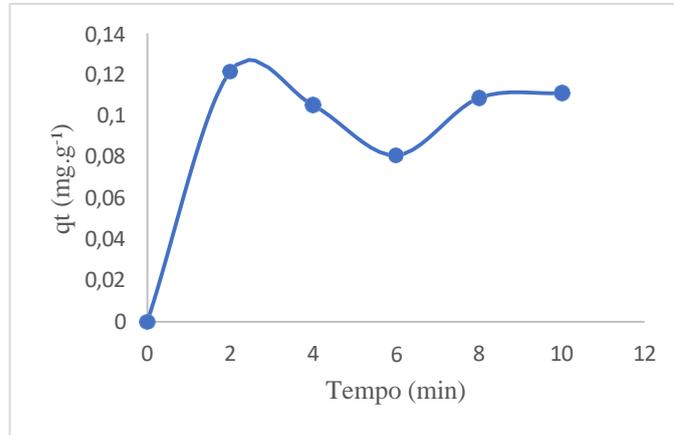
Fonte: Aatoria própria (2020)

Santos *et al* (2019), utilizou concentração inicial da solução 150 mg/L, 2,5 gramas de carvão ativado obtido da palha de azévem na adsorção de AZM, a difusão intrapartícula e o modelo de Elovich modelaram a cinética de adsorção por valores elevados de R², resultados dos modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem não foram ajustáveis ao modelo. Se tratando da difusão intrapartícula, resultados favoráveis a este modelo considera ser etapa determinante na adsorção.

As figuras 17 á 20, possuem em comum a mesma concentração inicial de 20mg/L e a adsorção máxima ocorre entre os primeiros três minutos da reação, diferindo nos

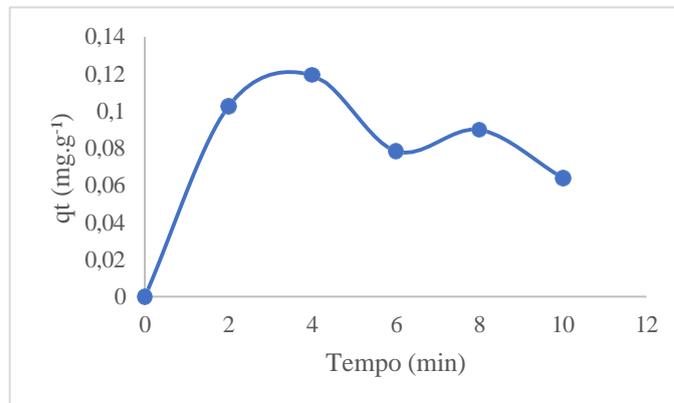
tempos de equilíbrio por possuírem superfícies diferentes. Para o carvão puro da casca de arroz e acetato de sódio o equilíbrio ocorre aos oito minutos, já para o hidróxido de potássio e ácido fosfórico aos seis minutos.

Figura 17 - Remoção do AZM sobre a Carvão da casca de arroz



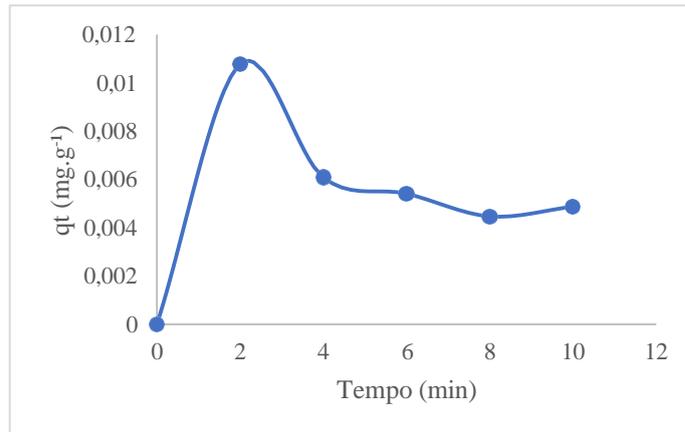
Fonte: Autoria própria (2020)

Figura 18 - Remoção do AZM sobre carvão da casca de arroz modificada pelo CH₃COONa



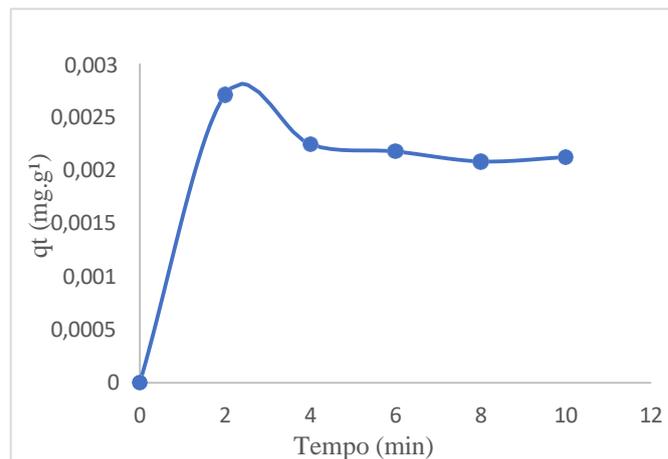
Fonte: Autoria própria (2020)

Figura 19 - Remoção do AZM sobre a carvão da casca de arroz modificada pelo KOH



Fonte: Autoria própria (2020)

Figura 20 - Remoção do AZM sobre carvão da casca de arroz modificada pelo H3PO4



Fonte: Autoria própria (2020)

A delimitação do tempo necessário para o equilíbrio da adsorção foi encontrado por SCHNEIDER (2017), em 360 minutos. Segundo Sousa *et al* (2013), a estabilização da reação corresponde a disponibilidade de sítios na superfície do adsorvente e a determinação capacidade máxima adsorvida de soluto pelo adsorvente.

Tabela X - Parâmetros de regressões lineares do modelo pseudo-primeira ordem das amostras do carvão da casca de arroz

Adsorvente / Adsorbato	T	Equação	R ²
(20mg/l / 0,5g)	°C	Pseudo-primeira ordem	
Carvão puro	40	$y = 0,2132x + 1,2677$	0,1931

CH ₃ COONa	40	$y = -0,3164x + 2,7729$	0,1313
KOH	40	$y = -1,1649x + 5,4973$	0,5125
H ₃ PO ₄	40	$y = -1,5614x + 7,4766$	0,5146

Fonte: Autoria própria (2020)

Tabela XI - Parâmetros de regressões lineares aplicado ao modelo pseudo-segunda ordem das amostras do carvão da casca

C ₀ (20mg/l)	q _{max,calc} (mg.g ⁻¹)	K ₂ (mg.g.min ⁻¹)	R ²
Carvão puro	0,10853	936,97	0,8271
CH ₃ COONa	0,07832	163,01	0,9502
KOH	0,00541	34154,26	0,9793
H ₃ PO ₄	0,00217	211777,8	0,9978

Fonte: autoria própria (2020)

Tabela XII - Parâmetros de regressões lineares aplicando o modelo cinético de difusão intrapartícula amostras do carvão da casca de arroz

Adsorvente / Adsorbato (20mg/l / 0,5g)	T °C	Equação Difusão intraparticula	R ²
Carvão puro	40	$y = 0,0205x + 0,0351$	0,0688
CH ₃ COONa	40	$y = 0,0205x + 0,0351$	0,3177
KOH	40	$y = 0,001x + 0,0034$	0,0099
H ₃ PO ₄	40	$y = 0,0001x + 0,0013$	0,2361

Fonte: Autoria própria (2020)

Na tabela X e XII, nenhuma das amostras mostraram favoráveis para aplicação do modelo pseudo-primiera ordem e difusão intraparticula respectivamente. Na tabela XI apenas a amostra de carvão puro da casca de arroz possui valor do coeficiente de correlação inferior a 0,9, por isso as outras amostras modificadas do carvão da casca de arroz apresentam modelagem de pseudo-segunda ordem no processo adsortivo do AZM. Cunha (2014), em sua avaliação da utilização de bissorventes na remoção de corantes têxtis, encontra resultado semelhante a este, no qual, o modelo pseudo-

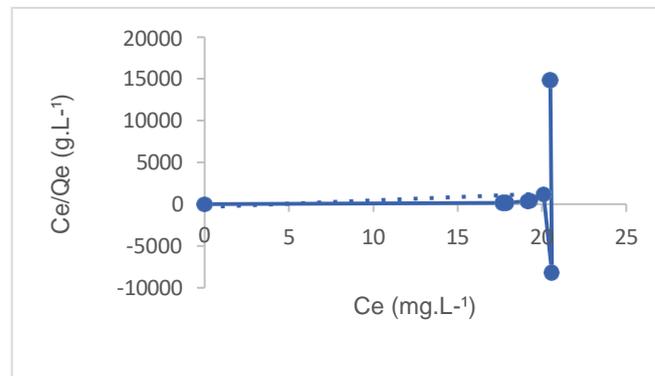
segunda ordem descreve a adsorção apresenta coeficiente de correlação 0,9030 utilizando adsorvente a casca de arroz pré tratada sob condições experimentais a concentração inicial de 20mg/L, 0,5g de adsorvente, 50ml de solução sob ótimas condições de pH.

5. 2 Isotermas de Adsorção

O presente trabalho realizou análise de regressões lineares para os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich. A representação gráfica da linearização da isoterma de Langmuir é concebida pela construção gráfica de $C_e/Q_e \times C_e$ reta com intersecção em $1/(K_L Q_m)$ e inclinação K_L . Para isoterma de Freundlich a construção gráfica é dada por $\text{Log}_{q_e} \times \text{Log}_{c_e}$ reta com intersecção em $\ln K_F$ e inclinação igual a $1/n$.

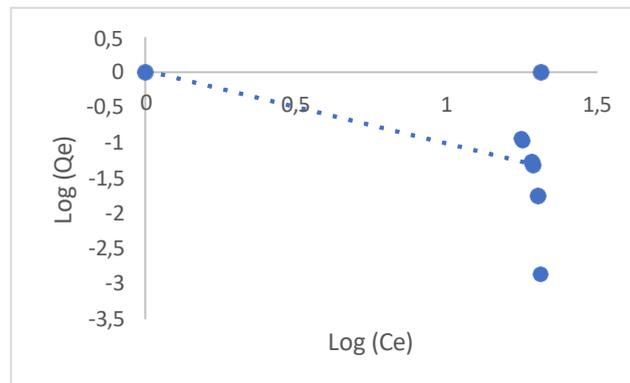
Os dados experimentais resultantes da aplicação dessas equações definem se os dados são ajustados ao modelo pelo valor de R^2 , o coeficiente de correlação. O modelo de Langmuir tem um parâmetro que relaciona o fator de separação R_L com o tipo de isoterma, indicando se a adsorção é favorável, linear ou desfavorável, K_L a constante de Langmuir dá a capacidade de adsorção na monocamada (L.g^{-1}). O modelo de Freundlich admite intervalo do parâmetro empírico de $0 < n < 1$ relacionando-se a intensidade de adsorção, K_F é a constante de Freundlich e é relacionada com a capacidade de adsorção em (mg.g^{-1}). As figuras 21 á 43 são isotermas aplicadas ao modelo de Langmuir e Freundlich. Nas tabelas XIII á XV contém os resultados obtidos.

Figura 21 - Ajustes lineares do AZM sobre a casca de arroz in natura segundo o modelo de Langmuir



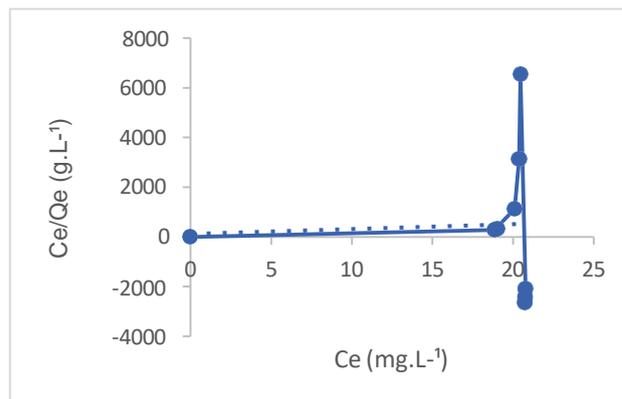
Fonte: Autoria própria (2020)

Figura 22 - Ajuste linear da isoterma do AZM sobre a casca de arroz in natura segundo o modelo de Freundlich.



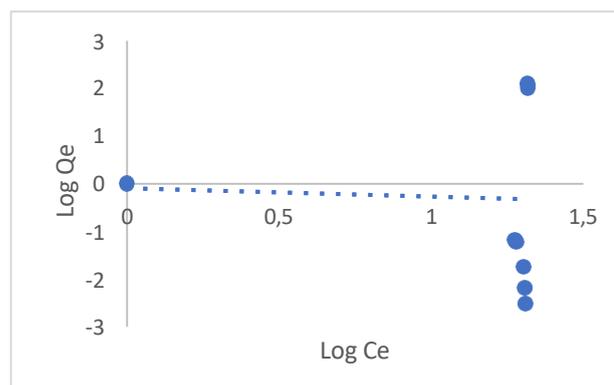
Fonte: Aatoria própria (2020)

Figura 23 - Ajuste linear da isoterma do AZM sobre a casca de arroz modificada pelo CH_3COONa modelo de Langmuir



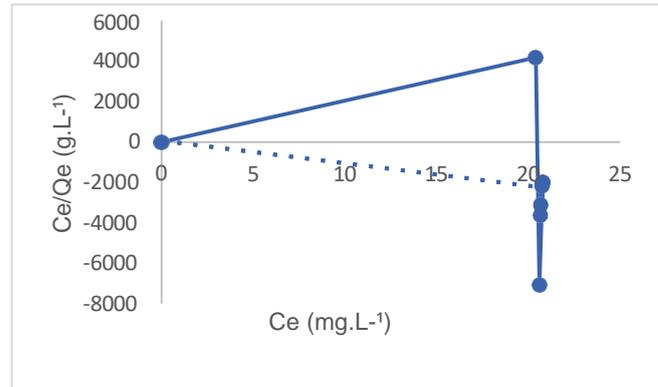
Fonte: Aatoria própria (2020)

Figura 24 - Ajuste linear da isoterma do AZM sobre a casca de arroz modificada pelo CH_3COONa modelo de Freundlich.



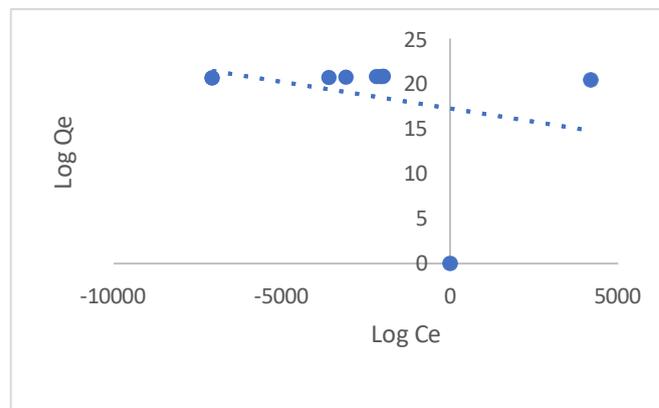
Fonte: Aatoria própria (2020)

Figura 25 - Ajuste linear da isoterma do AZM sobre a casca de arroz modificada pelo KOH modelo de Langmuir



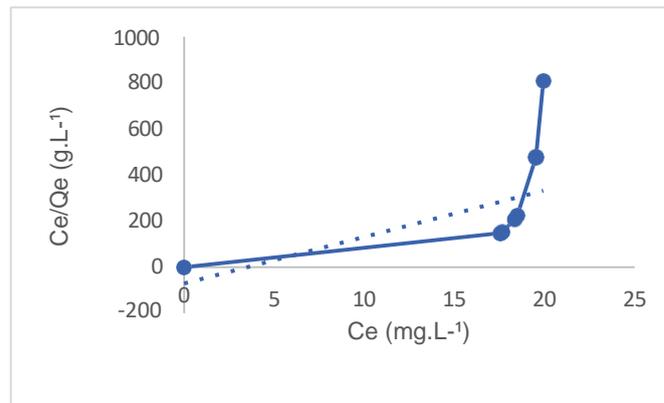
Fonte: Aatoria própria (2020)

Figura 26 - Ajuste linear da isoterma do AZM sobre a casca de arroz modificada pelo KOH modelo de Freundlich



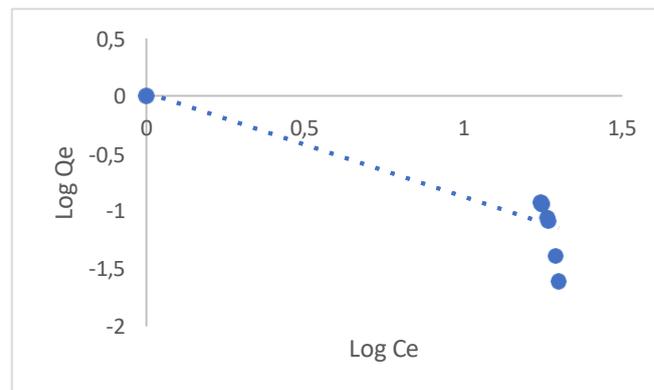
Fonte: Aatoria própria (2020)

Figura 27 - Ajuste linear da isoterma do AZM sobre a casca de arroz modificada pelo H₃PO₄ modelo de Langmuir.



Fonte: Autoria própria (2020)

Figura 28 - Ajuste linear da isoterma do Azul de metileno sobre a casca de arroz modificada pelo H₃PO₄ modelo de Freundlich



Fonte: Autoria própria (2020)

Tabela XIII - Valores dos parâmetros dos modelos de isoterma de equilíbrio de Langmuir e Freundlich para o processo de adsorção do AZM sobre amostras da casca de arroz

Amostras				
Modelo	In natura	CH ₃ COONa	KOH	H ₃ PO ₄
Langmuir				
Q _{max} (mg/g)	-0,2296	0,1657	-1,7795	-0,2843
K _l (L/mg)	0,0125	0,0508	-0,0089	0,0494
RL	1	0,9900	0,9800	1
R ²	0,0078	0,0020	0,0657	0,2667
Freundlich				
K _f	1,0256	0,9134	0,9816	1,0275
N	-0,9679	-5,6882	0,8225	-1,1075
R ²	0,2594	0,0016	0,1151	0,7488

Fonte: Autoria própria (2020)

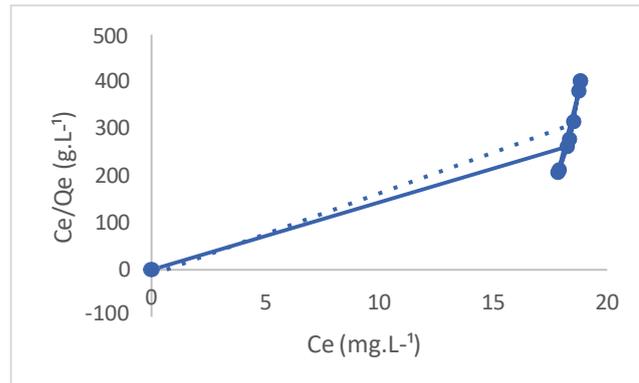
Após a análise das amostras na tabela XIII, considerando parâmetros de Langmuir, percebe-se que valores da quantidade máxima adsorvida (q_m) da casca de arroz in natura, KOH, H_3PO_4 , e a energia de adsorção (K_L) para o KOH, aplicados na remoção do azul de metileno, não são valores aplicáveis a realidade física, esse resultado também foi encontrado por ARRIETA *et al* (2018) em sua pesquisa. O comportamento do fator de separação (R_L), indica a natureza do processo para a casca de arroz in natura e H_3PO_4 é do tipo linear, favorável para casca de arroz modificada pelo CH_3COONa e KOH.

Em relação aos parâmetros de Freundlich, o parâmetro empírico (n), para todos os diferentes tipos de adsorventes, mostrou adsorção desfavorável nas interações das moléculas adsorvente – adsorbato. Os dois modelos estudados no presente trabalho obtiveram coeficientes de correlação R^2 insatisfatórios, não obedecendo aos modelos de Langmuir e Freundlich.

Brandão (2018), em sua pesquisa sobre otimização e estudo da adsorção do azul de metileno utilizando carvão ativado subproduto da pirolise do lodo de esgoto, utilizou concentração de 10ppm, Ph 10, massa do adsorvente 20mg a uma temperatura de 25°C, aplicando a equações de Lanmguir e Freundlich. O coeficiente de correlação $R^2= 0,9698$ para modelo de Langmuir e $R^2= 0,1199$ para equação de Freundlich. A adsorção é representada pelo modelo de Langmuir, sugerindo ocorrência na monocamada em superfície heterogênea.

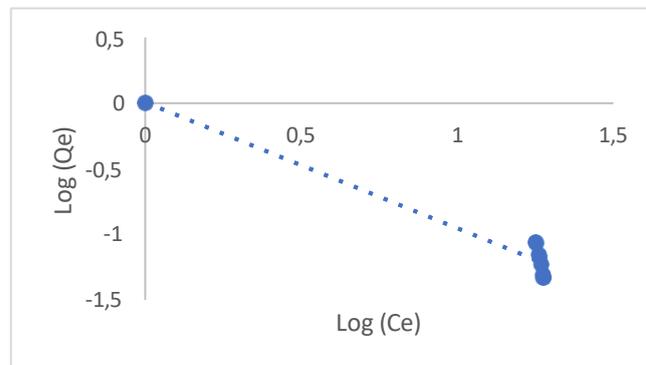
Ferreira (2018), estudou a modelagem da remoção do azul de metileno por carvão ativado de borra de café em micro coluna de leito fixo, diante de vários tipos de modelos testados. O modelo de Langmuir obteve sucesso no ajuste e o modelo de Freundlich não se ajustou. Quando os modelos não são ajustáveis, a quantidade máxima de adsorção e a constante podem ser diferentes de valores previstos.

Figura 29 - Ajuste linear da isoterma do AZM sobre CATQF da algaroba modelo de Langmuir



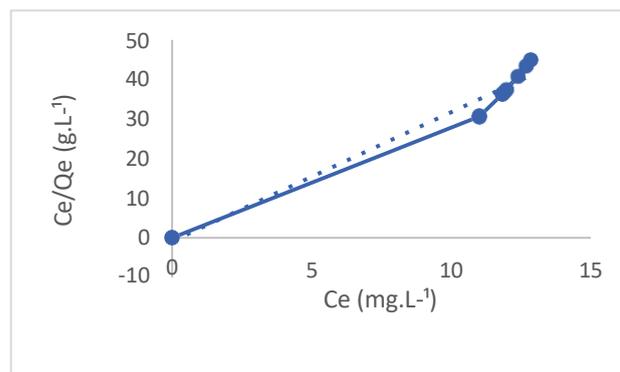
Fonte: Autoria própria (2020)

Figura 30 - Ajuste linear da isoterma do AZM sobre CATQF da algaroba modelo de Freundlich



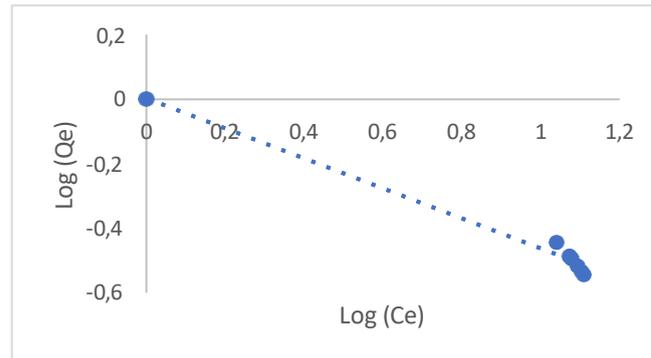
Fonte: Autoria própria (2020)

Figura 31 - Ajuste linear da isoterma do AZM sobre CATQ da algaroba modelo de Langmuir



Fonte: Autoria própria (2020)

Figura 32 - Ajuste linear da isoterma do AZM sobre CATQ da algaroba Freundlich



Fonte: Autoria própria (2020)

Tabela XIV - Valores dos parâmetros dos modelos de isoterma de equilíbrio de Langmuir e Freundlich para o processo de adsorção AZM sobre amostras da algaroba

Modelos	CATQF	CATQ
Langmuir		
Qmax (mg/g)	-1,5905	-3,6908
KI (L/mg)	0,0576	0,3068
RL	1,1009	-7,5543
R ²	0,7058	0,9652
Freundlich		
Kf	1,0051	0,6280
N	-1,0415	-2,1496
R ²	0,9505	0,9857

Fonte: Autoria própria (2020)

De acordo com as informações existentes na tabela XIV, o modelo de Freundlich é o que melhor descreve o processo de adsorção para as duas amostras. O coeficiente de correlação do CATQF e CATQ da algaroba é respectivamente, $R^2 = 0,9505$ e $R^2 = 0,9857$, resultado semelhante ao estudo de Costa (2018), admitindo adsorção em multicamadas. Valores de n das amostras são discrepantes para a realidade, demonstrando natureza desfavorável.

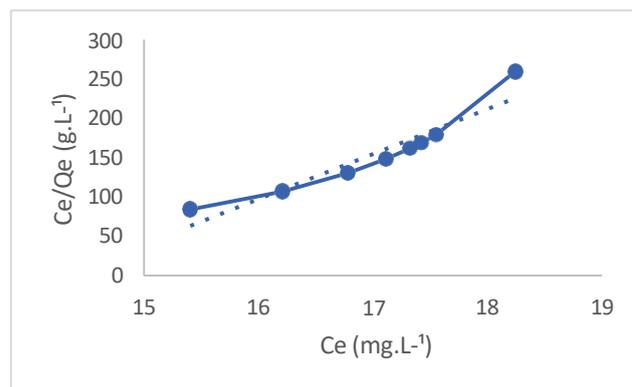
Silva et al (2017), em sua pesquisa sobre a adsorção do corante azul de metileno em carvão ativado produzido a partir de bagaço de cevada, os dados experimentais resultantes indicam a formação de multicamadas, representada pelo modelo de Freundlich. A medida em que os sítios vão sendo ocupados na superfície,

a energia de adsorção do corante diminui exponencialmente. Os dados encontrados pelos autores dos parâmetros da isoterma foram: K_F igual 4,963, $n= 1,642$ e $R^2 = 0,984$, valor de n maior que 1 indica que a adsorção ao corante é favorável ocorrendo por meio de interações físicas. Notavelmente é identificado que o coeficiente de correlação do CATQF da algaroba é inferior ao resultado exposto pelos autores, com isso, a algaroba pós ativação química apresenta melhor ajuste ao modelo de Freundlich.

Parâmetros em geral, encontrados para o modelo de Freundlich podem indicar adsorção favorável e rendimento relativamente eficiente, dependendo dos valores dos coeficientes encontrados. Neste trabalho diante dos dados experimentais extraídos, percebe-se um rendimento relativamente eficiente para ambas amostras da algaroba, porém a natureza de adsorção mostra-se desfavorável.

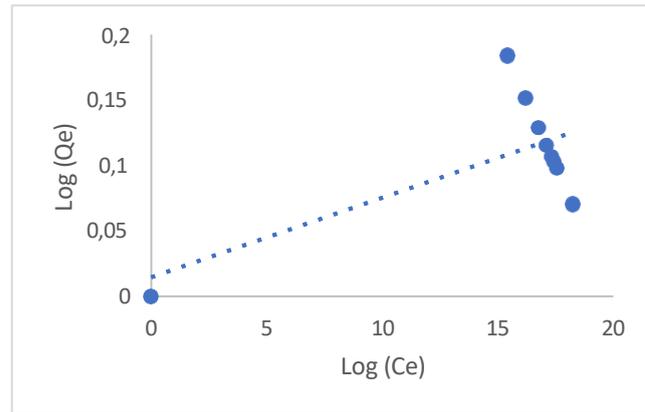
Marques *et al* (2017), utiliza areia de praia in natura como adsorvente para remoção do corante azul de metileno, encontrando resultados favoráveis e rendimentos relativamente eficiente, resultados estes, que tiveram como modelo ajustável, Freundlich. Os parâmetros encontrados formam: n igual a 1,6, coeficiente de correlação 0,92 e capacidade de adsorção 6,14 mg/g.

Figura 33 - Ajuste linear da isoterma do AZM sobre o CATQF do nim modelo de Langmuir



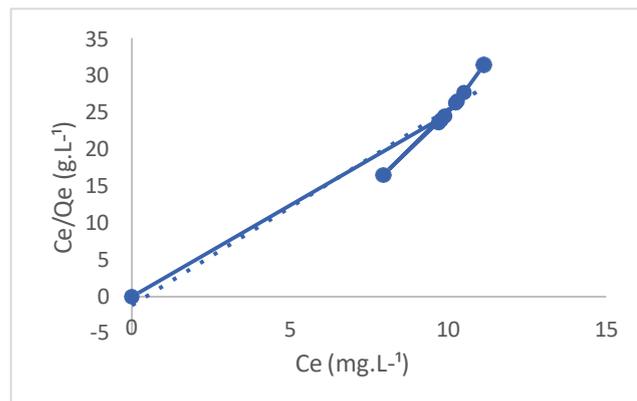
Fonte: Autoria própria (2020)

Figura 34 - Ajuste linear da isoterma do AZM sobre o CATQF do nim modelo de Freundlich



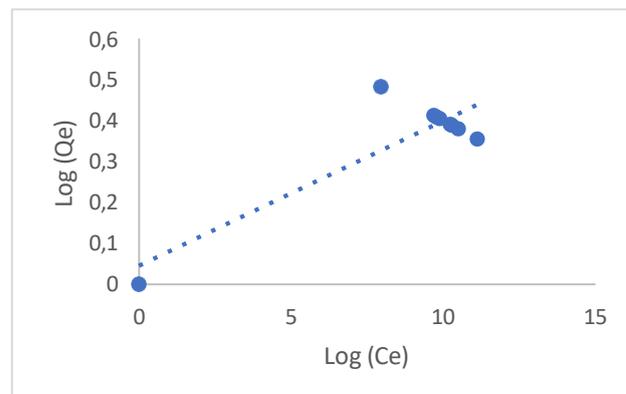
Fonte: Autoria própria (2020)

Figura 35 - Ajuste linear da isoterma do AZM sobre o CATQ do nim modelo de Langmuir



Fonte: Autoria própria (2020)

Figura 36 - Ajuste linear da isoterma do AZM sobre o CATQ do nim modelo de Freundlich



Fonte: Autoria própria (2020)

Tabela XV - Valores dos parâmetros dos modelos de isoterma de equilíbrio de Langmuir e Freundlich para o processo de adsorção do azul de metileno sobre nim pós ativação química e física e só física

Amostras		
Modelo	CATQF	CATQ
Langmuir		
Qmax (mg/g)	-0,0699	-2,2839
KI (L/mg)	0,0174	0,3774
RL	1	7
R ²	0,8918	0,9629
Freundlich		
Kf	1,0147	1,0463
N	163	28
R	0,4546	0,7641

Fonte: Autoria própria (2020)

Na tabela XV, ao analisarmos os dados das duas amostras para o modelo de Langmuir, sugere-se que a quantidade máxima adsorvida (q_m), não condiz com a realidade física do sistema. O fator de separação R_L indica o tipo de isoterma, neste trabalho para ativação química e física é do tipo Linear, isto é, na fase líquida a concentração do adsorvato é diretamente proporcional a quantidade de massa retida de adsorvato por unidade de massa retida de adsorvente. NASCIMENTO *et al* (2014), além do que, o valor de R^2 não é adequado para este modelo. A amostra pós ativação química apresenta R_L , desfavorável, mas $R^2 = 0,9629$ adequado para modelo de Langmuir. Um resultado semelhante foi encontrado por ALVES (2018), referindo-se ao conceito de Langmuir ao assumir a adsorção em monocamada em que a superfície seja energeticamente homogênea, essa superfície é constituída por sítios ativos específicos, onde, cada sitio não interagem uns com os outros, ou seja, sem nenhuma adsorção adicional. A energia de adsorção do sistema é igual em todos os sítios do adsorvente. (PERUZZO, 2003; DOTTO et al., 2011; Sousa, 2018).

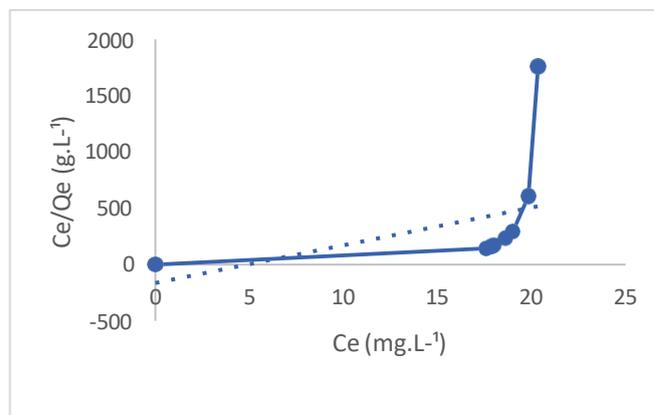
Desempenhos satisfatórios na aplicação modelo de Langmuir na adsorção do azul de metileno também foram encontrados por Freitag (2013) utiliza como adsorvente a rama de mandioca e palha de carnaúba.

O modelo de Langmuir descreve isotermas com acelerado alcance de equilíbrio, explicando, de tal modo, porque a adsorção ocorre até o tempo de saturação, está adsorção é realizada por forças eletrostáticas, denominada do tipo física. (LANGMUIR, 1918) e (COLETTI, 2017).

Pessôa (2019), expõe bem o modelo de adsorção de Langmuir, em que, a formação da monocamada de adsorvato ocorre quando todos os sítios ativos disponíveis estão ocupados, atingindo a saturação do sistema.

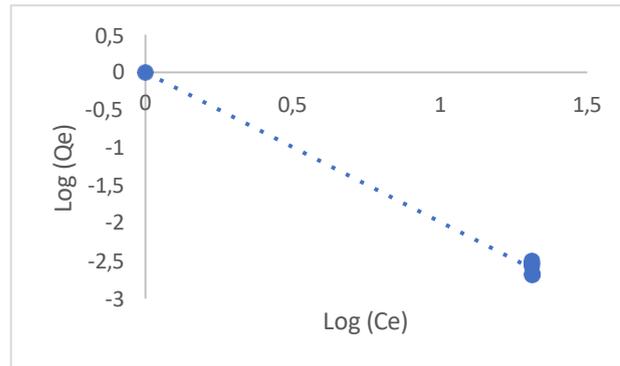
É possível observar que o coeficiente de correlação das amostras da tabela, não apresentam desempenho necessário para ser ajustado ao modelo de Freundlich. A intensidade de adsorção representado pelo parâmetro empírico n , indica adsorção desfavorável para ambas as amostras, ou seja, a adsorção dos sítios não ocorre em multicamadas. A aplicabilidade de cada modelo é individual e não descarta que outros modelos devam ser testados. (SOUSA, 2018).

Figura 37 - Ajuste linear da isoterma do AZM sobre carvão da casca de arroz puro modelo de Langmuir



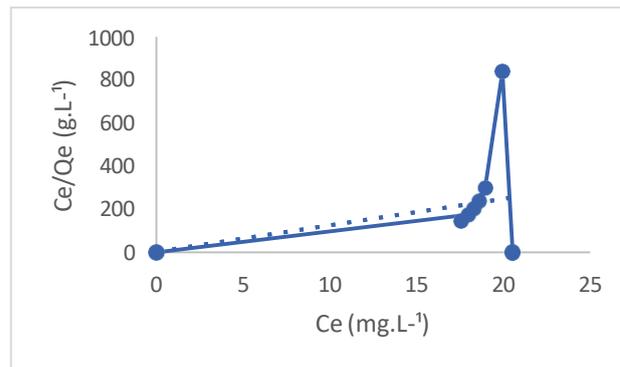
Fonte: Autoria própria (2020)

Figura 38 - Ajuste linear da isoterma do AZM sobre carvão da casca de arroz puro modelo de Freundlich



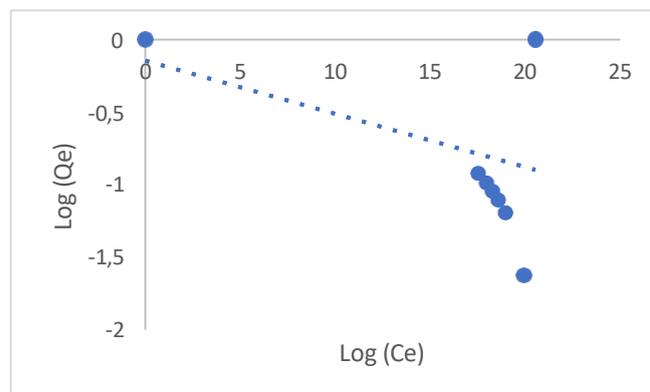
Fonte: Autoria própria (2020)

Figura 39 - Ajuste linear da isoterma do AZM sobre carvão da casca de arroz modificada pelo CH_3COONa modelo de Langmuir



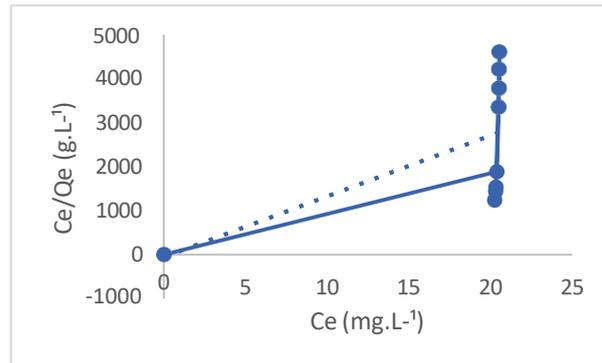
Fonte: Autoria própria (2020)

Figura 40 - Ajuste linear da isoterma do AZM sobre carvão da casca de arroz modificada pelo CH_3COONa modelo Freundlich



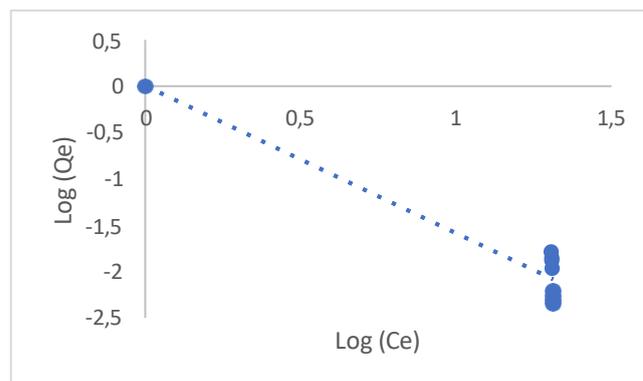
Fonte: Autoria própria (2020)

Figura 41 - Ajuste linear da isoterma do AZM sobre carvão da casca de arroz modificada pelo KOH modelo de Langmuir



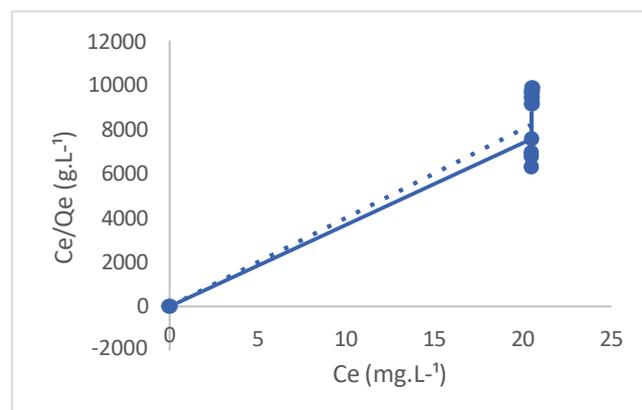
Fonte: Autoria própria (2020)

Figura 42 - Ajuste linear da isoterma do AZM sobre carvão da casca de arroz modificada pelo KOH modelo de Freundlich



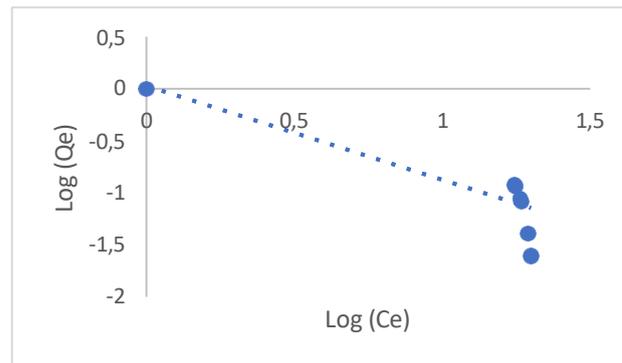
Fonte: Autoria própria (2020)

Figura 43 - Ajuste linear da isoterma do AZM sobre carvão da casca de arroz modificada pelo H3PO4 modelo de Langmuir.



Fonte: Autoria própria (2020)

Figura 44 - Ajuste linear da isoterma do AZM sobre carvão da casca de arroz modificada pelo H₃PO₄ modelos de Freundlich.



Fonte: Autoria própria (2020)

Tabela XVI - Valores dos parâmetros dos modelos de isoterma de equilíbrio de Langmuir e Freundlich foram definidos a partir da adsorção do AZM sobre amostras do carvão da casca do arroz.

Modelo	Carvão Puro	CH ₃ COONa	KOH	H ₃ PO ₄
Langmuir				
Q _{max} (mg/g)	-0,2047	3,5796	-2,5925	-68,9673
K _l (L/mg)	0,0298	0,0816	0,0072	0,0002
R _L	1	0,7739	1	1,2071
R ²	0,1533	0,0923	0,3548	0,8013
Freundlich				
K _f	1,0408	0,8655	1,0030	1,0001
n	-1,0297	-27	-0,6290	-0,5050
R ²	0,6351	0,1512	0,9153	0,9929

Fonte: Autoria própria (2020)

Pelo modelo de Langmuir as amostras do carvão puro e modificado pelo KOH e H₃PO₄ possuem valores de q_m que não são valores aplicáveis a realidade física. A quantidade máxima de adsorção para o CH₃COONa é de 3,5796 mg/g. R_L= 1 para as amostras de carvão puro e KOH, indicam adsorção do tipo linear e os dados experimentais do CH₃COONa e H₃PO₄ adsorção favorável. R² em nenhuma das amostras apresentam valores aceitáveis para o ajuste do modelo.

Lemos (2019), destaca o modelo de Langmuir por possuir área específica diretamente proporcional a capacidade de adsorção. Em sua pesquisa, foi realizado a análise da pirólise da casca de arroz para obtenção de adsorvente de azul de metileno

a uma temperatura de 30°C, testando os modelos de Langmuir e Freundlich. Ao comparar seus resultados com a literatura, as pirólises da casca de arroz ao adsorver moléculas formam uma monocamada e sua capacidade adsorptiva é maior que a da casca de arroz, cinza da casca de arroz. Porém possui capacidade adsorptiva inferior a amostras de carvão ativado da casca de arroz e carvão comercial, isto justifica-se pela estrutura porosa do carvão.

Resíduos poluidores para o meio ambiente podem ser convertidos em soluções ambientalmente adequadas para tratamento de águas ressuárias da indústria têxtil. Chaves et al (2011), recomenda a utilização da cinza da casca de arroz para remoção de corantes por demonstrarem adsorção favorável para o modelo de Langmuir e Freundlich.

Percebe-se claramente que o modelo de Freundlich demonstrou o melhor ajuste para as amostras KOH e H₃PO₄, visto que, os coeficientes de correlação R² obtiveram melhores resultados, adsorção ocorre em multicamadas. O parâmetro empírico n para todas as isotermas indicam adsorção desfavorável.

Sttope et al (2019), fez um estudo sobre a remoção do azul de metileno no tratamento de efluentes por adsorção em carvão de coco verde e carvão ativado, sendo que o modelo de Freundlich é o que melhor descreve a tendência de adsorção por ter um bom coeficiente de correlação para o carvão de coco verde. Os parâmetros encontrados pelos autores foram: n igual a 0,2662, KF é 8,3823 e o coeficiente de correlação 0,9528. Diante da comparação para o presente trabalho, conclui-se que R² dos autores citados é melhor do que os obtidos pelas amostras de carvão puro, CH₃COONa, KOH porém inferior para amostra de H₃PO₄. Em relação ao parâmetro empírico e a capacidade de adsorção, os dados experimentais do carvão do coco verde indicam adsorção favorável.

Viganô et al (2019), também obteve melhor ajuste para esse mesmo modelo, na remoção do azul de metileno utilizando a bagaço de cana e fibra de coco.

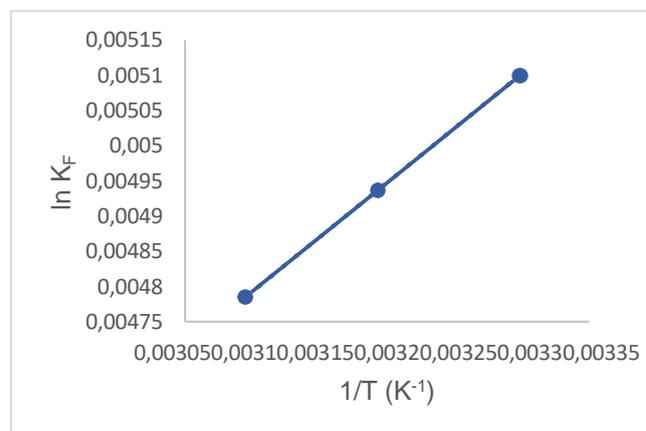
Neste estudo foi possível observar que as interações entre o azul de metileno e os diferentes tipos de adsorventes e suas respectivas condições, apresentam resultados peculiares, isto é, a eficiência de remoção está ligada a possibilidade de o corante não adsorver o material testado. Resultado também encontrado por Gouveia (2014).

5.3 Termodinâmica de adsorção

A termodinâmica de adsorção serve para entender como a temperatura influencia no processo adsorptivo, essa análise é feita a partir de parâmetros termodinâmicos, são eles: energia livre de Gibbs, entalpia e entropia, estes, são obtidos pela plotagem gráfica de $\ln K$ versus $1/T$ é uma linha reta, valores de ΔH° e ΔS° são fornecidos respectivamente pelo coeficiente angular e linear (NASCIMENTO ET AL 2014). O $\ln K$ dependerá do tipo de isoterma a ser considerada, neste trabalho consideramos a isoterma de Langmuir para K_L e K_F descreve a isoterma de Freundlich. As temperaturas utilizadas são 303,15K, 313,15K e 323,15K.

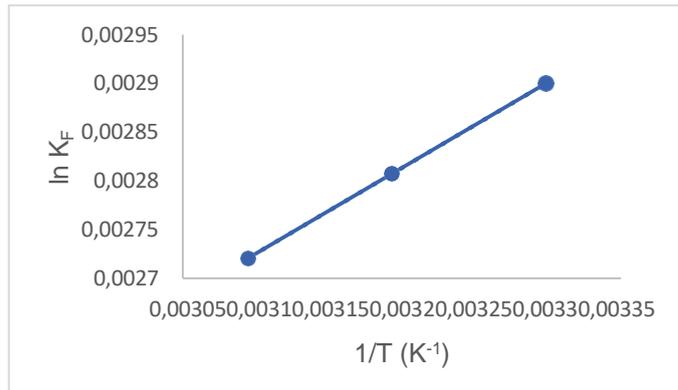
Serão extraídos parâmetros termodinâmicos apenas dos adsorventes que tiveram resultados ajustáveis ao modelo de Langmuir e/ou Freundlich. As figuras 45 á 49 contêm o ajuste linear necessário para obter os parâmetros. Na tabela XVI estão expostos os resultados.

Figura 45 - Ajuste Linear para obtenção dos parâmetros termodinâmicos do CATQF da algaroba modelo de Freundlich



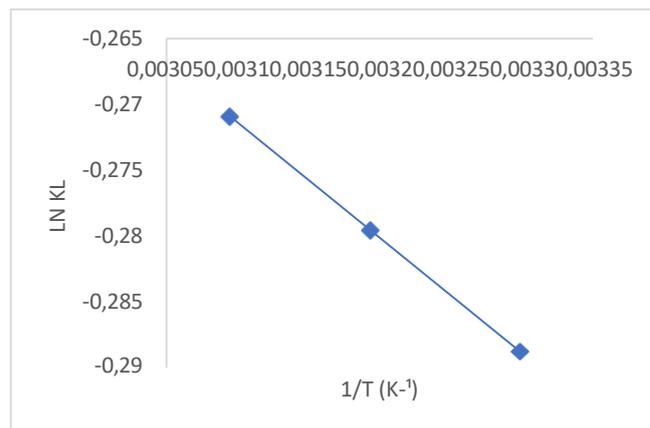
Fonte: Autoria própria (2020)

Figura 46 - Ajuste Linear para obtenção dos parâmetros termodinâmicos do CATQ da algaroba modelo de Freundlich



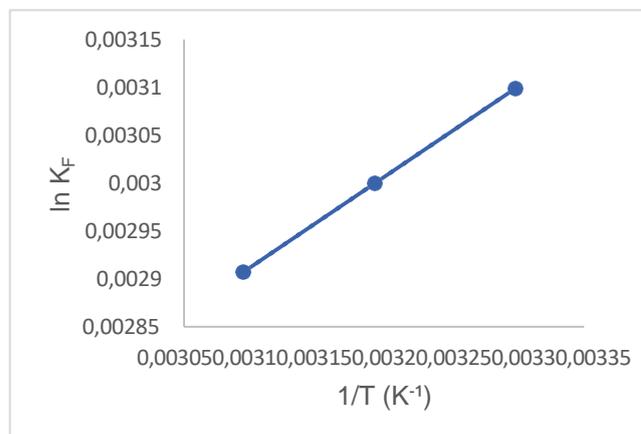
Fonte: Autoria própria (2020)

Figura 47 - Ajuste Linear para obtenção dos parâmetros termodinâmicos do CATQ do nim modelo de Langmuir



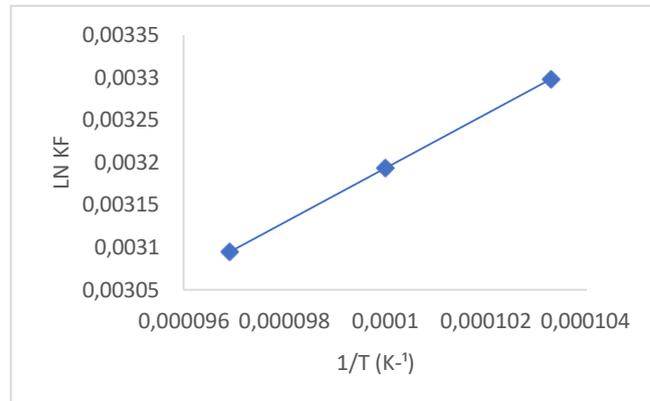
Fonte: Autoria própria (2020)

Figura 48 - Ajuste Linear para obtenção dos parâmetros termodinâmicos do carvão da casca de arroz modificada pelo KOH modelo de Freundlich



Fonte: Autoria própria (2020)

Figura 49 - Ajuste Linear para obtenção dos parâmetros termodinâmicos do carvão da casca do arroz modificada pelo H₃PO₄ modelo de Freundlich



Fonte: Autoria própria (2020)

Tabela XVII - Parâmetros termodinâmicos

Adsorvente	T (K)	ΔG° (KJ/mol)	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° [KJ/(mol)K]
ALGAROBA	303,15			
CATQF	313,15	-0,0128	1,5461	8E-16
	323,15			
ALGAROBA	303,15			
CATQ	313,15	-0,0073	0,8791	0
	323,15			
NIM	303,15			
CATQ	313,15	0,7274	-87,534	-5E-14
	323,15			
CARVÃO DA	303,15			
CASCA DO ARROZ	313,15	-0,0078	-0,9394	8E-16
KOH	323,15			
CASCA DA	303,15			
CASCA DO ARROZ	313,15	-0,0002	31,934	0
H ₃ PO ₄	323,15			

Fonte: Autoria própria (2020)

CATQ do nim, é o único adsorvente que representa a isoterma de Langmuir para extrair parâmetros termodinâmicos. O resultado da energia livre de Gibbs mostra-se pequeno e positivo, descrevendo o processo de adsorção como não favorável, isto é, não ocorre de forma espontânea. A variação da entalpia é negativa e menor que 40 kJ/mol, descrevendo um processo de adsorção exotérmico de natureza física. A entropia positiva revela a aleatoriedade das partículas na adsorção do azul de metileno.

Os dados experimentais resultantes do CATQF e CATQ da algaroba deram negativos para a energia livre de Gibbs, como também positivo para variação da entalpia, portanto, o processo é espontâneo e endotérmico. O valor negativo da entropia para algaroba in natura, mostra que, as variações das partículas são organizadas na interface sólido-solução. A entropia da algaroba “ativação química” é zero. Os parâmetros termodinâmicos das duas amostras foram extraídos a partir do modelo de isotermas de Freundlich.

Também seguindo dados experimentais da isoterma de Freundlich para construção gráfica termodinâmica, e assim então, obter os valores desejados temos o carvão da casca de arroz modificada pelo KOH, H₃PO₄ ocorrem de forma espontânea, ou seja, favorável, referindo-se a energia livre de Gibbs. A entalpia do sistema da casca do arroz modificada pelo KOH indica processo exotérmico e para o H₃PO₄ endotérmico, a natureza é física para ambos. A entropia da casca de arroz modificada pelo KOH, é negativa, sugerindo menor interação entre sólido-líquido, por suas partículas serem organizadas durante a adsorção do azul de metileno. A entropia da casca de arroz modificada pelo H₃PO₄ é igual a 0.

Muller et al (2019), destaca que se a variação da energia de ativação de Gibbs der positiva, necessita-se de energia para promover a adsorção, pois não é um processo espontâneo.

De acordo com a literatura resultados termodinâmicos de adsorção favoráveis apresentam as seguintes características: espontâneo, endotérmico, desorganização entre as partículas sólido-solução.

Araújo et al (2009), em seu estudo termodinâmico sobre a adsorção de Zinco em Argila Bentonita Bofe Calcificada, encontra resultados de parâmetros termodinâmicos extremamente favoráveis, pois a energia livre de Gibbs, as variações da

entalpia e entropia respectivamente foram: negativo, negativo e positivo indicando que o processo adsorptivo é espontâneo, endotérmico e há desorganização entre as partículas na interface solido-solução.

O valor da variação da entropia determina se a entropia aumenta ou diminui no processo de adsorção, pois existe uma relação entre a ordem-desordem da interface corante-adsorvente (MARTINS FILHO, 2012).

Ainda Filho (2012), encontra resultados para adsorção termodinâmica do azul de metileno utilizando como adsorvente biomassas de aguapé e esferas de alginato/goma de cajueiro. O autor relata que a energia de Gibbs é um fator fundamental no processo de adsorção, com isso, os valores obtidos para a maioria dos diferentes de amostras viabilizam espontaneidade do processo adsorptivo, ΔH° exotérmico e a variações de entropias mostram moléculas organizadas. Resultado semelhante ao encontrado neste trabalho para amostras da algaroba in natura e casca de arroz modificada pelo KOH.

Na mesma direção Lermen et al (2017), estuda a adsorção do azul de metileno em carvão ativado produzido a partir da pinha de *Pinus taeda*, mostrou-se viável, ocorre de forma espontânea, natureza endotérmica e há aleatoriedade na interação entre a solução/interface. A viabilidade do processo de adsorção nas amostras ocorre de forma espontânea

Silva (2018), explora a seletividade e termodinâmica de Adsorção de Cr(VI) de águas residuárias por nanoadsorventes magnéticos. O estudo revela novamente ser um processo espontâneo, endotérmico e há presença de aleatoriedade solido-solução diante de valor negativo ΔG° , positivos para ΔH° e ΔS° .

Diferentes resultados foi encontrado em uma pesquisa sobre a influência da temperatura na adsorção do azul de metileno utilizando serragem de *Pinus elliotti*, com a finalidade de tratar efluentes têxtis. A variação da energia de Gibbs não foi favorável, a entalpia possui natureza endotérmica, o processo de adsorção é ordenado pela entropia (SILVA, 2005).

O mecanismo de adsorção dito físico ou fisissorção envolve forças de atração fracas, liberando pequena quantidade de energia. Quanto mais a possibilidade de liberar energia no processo adsorptivo, entende-se que a adsorção pode ser química.

Referência de valores para entalpia é importante pois identifica se é de natureza física, química ou físico-químico. ΔH° de até 25 kJ/mol ou menor é dito físico, ΔH° a partir de 40 kJ/mol há formações de ligações químicas (ATKINS, 1999; NASCIMENTO ET AL, 2014). Neste trabalho aos analisarmos os diferentes tipos de adsorventes para a adsorção do AZM, podemos concluir que as interações entre o adsorvente-adsorvato envolvem forças fracas de atração.

6. CONCLUSÃO

No presente trabalho, foi avaliado a cinética e termodinâmica de quatro adsorventes diferentes no processo adsorvivo do azul de metileno. Observa-se os estágios iniciais da adsorção para todas as amostras a adsorção máxima nos minutos iniciais. A avaliação cinética foi feita com três tipos de modelos, pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula. Para as amostras ajustáveis o modelo que descreve a adsorção é pseudo-segunda ordem, o adsorvato ocupa a superfície do adsorvente por dois sítios ativos. As amostras referidas foram a casca de arroz in natura $R^2=0,9549$, casca de arroz modificada pelo H_3PO_4 , CATQF da Algaroba possui $R^2= 0,9608$, CATQF do Nim com coeficiente de correlação igual á 0,9700, CATQ do Nim $R^2= 0,9930$, Carvão da casca de arroz modificado pelo CH_3COONa $R^2=0,9502$, carvão da casca de arroz modificado pelo KOH $R^2= 0,9793$, Carvão modificado pelo H_3PO_4 $R^2= 0,9978$.

Na investigação do efeito da temperatura sobre o fenômeno da adsorção foram testados Isotermas de Langmuir e Freundlich. Uma única amostra de CATQ do Nim possui $R^2= 0,929$ é ajustável ao modelo de Langmuir, no qual, descreve o adsorvato forma apenas uma monocamada na superfície do adsorvente, as energias de todos os sítios são iguais. O modelo de Freundlich descreve a adsorção na qual ocorre formação de adsorvente em multicamadas em superfície heterogênea do adsorvente, apenas as amostras de CATQF da Algaroba com $R^2=0,9505$, CATQ da Algaroba $R^2=0,9857$, carvão da casca de arroz modificado pelo KOH com $R^2= 0,9153$ e carvão da casca de arroz modificado pelo H_3PO_4 possui coeficiente de correlação igual á 0,9929 são ajustáveis ao referido modelo.

Para a avaliação termodinâmica é levada em conta as isotermas que possui ajuste aos modelos estudados. A adsorção do CATQ do nim não ocorre de forma espontânea, o processo de adsorção é considerado não favorável, porém o valor negativo da entalpia indica natureza exotérmica e há desorganização nas moléculas do adsorvato/adsorvente. Todas as amostras restantes apresentam valor da energia livre de Gibbs negativo, indicando o processo adsorptivo ocorre espontaneamente. A entalpia do CATQF e CATQ da Algaroba apresentam respectivamente indicação de natureza endotérmica para ambas e o valor da entropia para as respectivas as moleculas apresentam organizadas e há desordem dessas moléculas na amostra CATQ. As amostras de carvão da casca de arroz modificada pelo pelo KOH e H₃PO₄ apresentam respectivamente valores da entalpia negativo e positivo caracterizando liberação e absorção de calor, entropia positiva e negativa. A literatura mostra o resultado de parâmetros termodinâmicos como melhor no processo de adsorção ao qual possuir as seguintes características: espontâneo, endotérmico e há desordem das moléculas. É notório que nenhuma das amostras apresentam as três características em uma só amostra. A adsorção é regida pela fisisorção nas referentes amostras H₃PO₄.

Em escala industrial a melhor amostra que apresentou o melhor ajuste ao modelo de Freundlich foi o carvão da casca de arroz modificado pelo H₃PO₄ com coeficiente de correlação de 0,99. Para trabalhos futuros é importante aplicação de outros métodos sejam eles cineticamente e termodinamicamente para tentar entender o processo de adsorção nas amostras que nenhum dos modelos aplicados de ajustaram.

REFERÊNCIAS

ABIT. **Associação Brasileir de Industria textil e confecção**, 2018. Disponível em: <<https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em: 20 julho 2020.

ALFREDO, A.P.C. (2013). **Adsorção de azul de metileno em casca de batata utilizando Sistema em batelada e coluna de leito fixo**. Trabalho de conclusão de curso. UTFPR, campus Toledo. CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO POR CARVÃO ATIVADO OBTIDO DA PALHA DE AZEVÉM

ALFREDO JOSÉ FERREIRA DA SILVA: Adsorption of copper ions using carnauba and bentonite straw powder: kinetic, thermodynamic and equilibrium study. Doctoral Thesis, UFRN, Graduate Program in Chemical Engineering, Natal / RN, Brazil.2019.

ALMEIDA, Anna Luísa de Sousa e. **Tratamento de meios coloridos: estudo comparativo da adsorção sobre carvão ativado e argila virgem**. 2016. 76 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e de Petróleo, Universidade Federal Fluminense, Niterói, Brasil, 2016.

ALVES, L. F. R. D. S.; SOUZA, F. M. Avaliação termodinâmica da adsorção de paracetamol em argilas bentoníticas organomodificadas.. **27º Encontro Anual de Iniciação Científica, 7º Encontro de Iniciação Científica Junior** , Maringá-PR, 2-3 out 2018.

Arrieta A A, Reales H L, Gil J G and Moreno D G 2018 Rev. Ion 31 99–110.

ARRIETA, A. A. et al. Adsorção de azul de metileno utilizando casca de mandioca (*Manihot esculenta*) modificada quimicamente com ácido oxálico. **Revista ION**, v. 31, 2018. ISSN 2145-8480.2018.

ANDIA, J. P. M. Remoção de boro de águas e efluentes de petróleo por adsorção. 120 f. Tese (Doutorado pelo programa de Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos), Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2009.

ANITHA, T.; KUMAR, P.S.; RAMKUMAR, B.; RAMALINGAM, S. Adsorptive removal Pb (II) ions from polluted water by newly synthesized chitosan-polyacrylonitrile blend: equilibrium, kinetic, mechanism and thermodynamic approach. *Process Safety environmental protection*, v.315, p.18-26, 2015.

AMORIM, A. da C. S. **Estudo comparativo entre o bioadsorvente (capim-elefante) e o carvão ativado comercial para remoção de corantes têxteis em águas residuárias**. 2019. 42f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental)- Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2019.

ARAÚJO, L.C.V. Características silviculturais e potencial de uso das espécies Moringa (*Moringa oleifera* Lam.) e Nim Indiano (*Azadirachta indica* A. Juss): Uma alternativa para o semi-árido paraibano. Piracicaba, 1999, 126 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais). Escola Superior de Agricultura “Luis de Queiroz” – ESALQ - Universidade de São Paulo.

ARAÚJO, L.C.V.; RODRIGUEZ, L.E.C.; PAES. J.B. Características físico-químicas e energéticas da madeira de nim indiano. *Scientia Forestalis*, n.57, p.153-159, jun. 2000.

ARAÚJO, Larissa Sene; CUNHA, Davi Gasparini Fernandes. Comparação do desempenho de carvão ativado produzido a partir de diferentes matrizes para remoção de microcistina-LR de águas de abastecimento. 2017.Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017. Disponível em: <

<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-13042017-105327/> >. Acesso em: 04 de ago. 2020.

ARAÚJO, A. L. P.; SILVA, M. C. C.; GIMENES, M. L.; BARROS, M. A. S. D. Estudo termodinâmico de adsorção de Zn em argila bentonita bofe calcinada. *Scientia Plena*, Aracajú, v. 5, n. 12, p. 1-6, 2009.

AKTAS, O; CEÇEN, F. Bioregeneration of activated carbono: A review. *International Biodeterioration & Biodegradations*.v.59.p.257-272,2007.

ATKINS, P. W. Físico-química. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999. v. 3

ATKINS, P. Físico-Química: fundamentos. Rio de Janeiro; LTC, 2009.

ATKINS, P; Paula, J. Físico-Química.7ed. LTC, Rio de Janeiro, p. 176-181, 2002.

BALBINO, R.O., Remoção do corante azul de metileno por fotocatalise heterogênea com radiação UV artificial e dióxido de titânio como catalizador, 2015.

Baldissarelli, Vanessa Zanon. Estudo Da Adsorção Do Corante Reativo Preto 5 Sobre Carvão Ativado: Caracterização Do Adsorvente E Determinação De Parâmetros Cinéticos E Termodinâmicos. 2006.

Bansal, R. C.; Donnet, J. B.; Stoeckli. F.; Active carbon, Marcel Decker: New York, 1998.

Blanchard, G., Maunaye, M., Martim, G. (1984) removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water Research*. 18, 1501-1507.

BELTRAME, L. T. C. **Caracterização de efluente têxtil e proposta de tratamento**. Dissertação de mestrado, Engenharia Química – UFRN, Natal, RN, 2000.

BRANDÃO, I. G. **Otimização e estudo da adsorção de corante azul de metileno utilizando carvão ativado subproduto da pirólise do lodo de esgoto**. Trabalho de conclusão de curso: Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.

CÂMARA, Anne Beatriz Figueira. **Remoção de contaminantes da indústria do petróleo por adsorção com paligorsquita: uma avaliação cinética e termodinâmica**. 2019. 123f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.

CECHIN, J. et al. O processo de reutilização da casca de arroz: um estudo de caso na empresa J. Fighera & Cia. Ltda. REGET. UFSM. Vol. 17, n. 17, p. 3293 – 3305. 2013.

CIOLA, R. Fundamentos da catálise. São Paulo: Moderna, 1981.

CLAUDINO, A. A preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes, 2003.

COGO, Marina da Cunha. **Estudo de caracterização e disposição dos resíduos de uma indústria têxtil do Estado do Rio Grande do Sul**. Trabalho de Conclusão de Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

CONAB. COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Análise Mensal do arroz – Fevereiro/Março de 2019 safra2018/2013.: Brasília: Companhia Nacional de Abastecimento. 2019. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/analises-do-mercado-agropecuário-e-extrativista/analises-do-mercado/historico-mensal-de-arroz>> Acesso em: 24 jul. 2020.

COLETTI, Mayara. **Adsorção de azul de metileno em solução aquosa em casca de maracujá**. 2017. 82 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

COSTA, D.M.A da; MELO, J.J.S da; ESTUDO DA CAPACIDADE DE REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO PELA BIOMASSA DA CASCA DO LIMÃO TAITI (*Citrus Latifolia*). *Holos Environment*. I: DOI dx.doi.org/10.14295/holos.v18i2.12285. 2018.

CUNHA, B. S. Utilização de biossorvente alternativos na remoção de corantes têxteis. Universidade Tecnológica do Paraná, Medianeira, 63 f., 2014.

CHAVES, J. R. et al. remoção do corante azul de metileno (am) utilizando como adsorvente a cinza da casca do arroz (CCA). **26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, 2011.

CHRISTIE, R.M. *Colour chemistry*. 1. ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2001.p. 24-27.

DELLA, Viviana Possamai; KÜHN, Ingeborg; HOTZA, Dachamir. CARACTERIZAÇÃO DE CINZA DE CASCA DE ARROZ PARA USO COMO MATÉRIA-PRIMA NA FABRICAÇÃO DE REFRAATÓRIOS DE SÍLICA. **Química Nova**, Florianópolis, v. 24, n. 6, p.778-782, maio 2001.

Di BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. Métodos e técnicas de tratamento de água. 2. ed. São Carlos: RiMa, 2005. v.2.

DOTTO, G. L. et al. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. 2011.

DUTRA, Henrique Simões Rosa. **Combined treatment of textile industry wastewaters by ultrafiltration and H₂O₂/UV**. 2010. 86 f. Dissertação (Mestrado em Geotecnia; Saneamento ambiental) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010.

DUTRA, D.A.M., Avaliação do fotossensibilizador azul de metileno em diferentes formulações para uso em terapia fotodinâmica, 2013.

DIAS JÚNIOR, Mauro Lúcio. **Incorporação de lodo têxtil em blocos cerâmicos**. 2013. 89 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, 2013.

ERDOGAN, S. Y. et al. Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation. *Applied Surface Science*, v. 252, p. 1324-1331, 15 dez. 2005.

EREN, E.; AFSIN, B. E. Investigation of a basic dye adsorption from aqueous solution onto raw and pre-treated sepiolite surfaces. *Dyes and Pigments*, v. 73, p. 162–167, 2007.

FABRÍCIO, Tailena Naiara R.; BRAGA, Marylia A.; GOMES, Thamara Rosy; VASCONCELOS, Ana Karine P.; AQUINO, Marisete Dantas de; ARAÚJO, Rinaldo. Produção de Biossurfactante e Biodegradação no Cultivo de *Geobacillus Stearothermophilus* com Corante Azul de Metileno. Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica, 5., 2010, Maceió. Fortaleza, 2009.

FARIAS, Josiane Pinheiro. **Uso de cinza de casca de arroz ativada como meio adsorvente para o processo de pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. 2018. 54 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Sanitária e Ambiental) – Centro de Engenharias, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, Brasil, 2018.

FAO. Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura. Produção de Arroz. Disponível em: < <http://www.fao.org/brasil/noticias/detail-events/pt/c/1145212/>> Acesso em: 24.jul.2020.

FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 616-645, 15 mar. 2009.

FERNANDES, L.; SABINO, M. G.; ROSSETTO, H. L. Método de extração de sílica da casca do arroz. *Cerâmica* 60 (2014) 160-163.

FERREIRA, L. R. S. **Reflexão sobre os impactos e estratégias utilizadas para o reaproveitamento dos efluentes pelas indústrias têxteis**. 2015. 63f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química)- Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2015.

FERREIRA, Giulio Wilgner. **Modelagem da remoção de azul de metileno por carvão ativado de borra de café em micro coluna de leito fixo**. 2018. 77 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2018.

FIGUEIREDO, R. dos S. **Estudo da adsorção de manganês em batelada e coluna de leito fixo utilizando zeólita sintética**. 2014. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2014.

FRANCO, Dison Stracke Pflingsten. **Modificações na casca de arroz para a adsorção de azul de metileno em batelada e leito fixo**. 2016. 84 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2016.

Freitas, Amanara Souza de. **Uso de borra de café como adsorvente para resíduos de cromo (VI)**. 2018. 41f. TCC- Engenharia Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Paraíba, Brasil, 2018.

FREITAG, Juliana Alves. **Adsorção do corante azul de metileno na rama de mandioca (*Manihot Esculenta Crantz*)**. 2013. 41 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, 2013.

Fonseca, M. R. G. Isolantes térmicos fabricados a partir de cinza de casca de arroz: obtenção, caracterização de propriedades e sua relação com a microestrutura. Porto Alegre, RS, 1999. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 1999.

FONSECA, A.C.C. **Produção de carvão ativado utilizando como precursor borra de café e sua aplicação na adsorção de fenol**. Monografia (Curso Superior de Tecnologia em Processos Ambientais). Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

GAMBOA, Carla Muniz. **Proposta de Indicadores de Desempenho Ambiental Aplicados à Indústria Têxtil de Fibras Sintéticas**. 2005. 167 f. Dissertação (Mestrado em Saúde Ambiental e Trabalho) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2005.

GUIMARÃES, D. Tratamento de efluentes ricos em sulfato por adsorção em resinas de troca iônica. (Mestrado). Engenharia de Materiais, UFOP, Ouro Preto - MG, 2010. 173 p.

GONÇALVES JR, A.C. Estudos de equilíbrio e seletividade de um trocador aniônico a base de quitosana e sua aplicabilidade para extração de fósforo disponível em solos. 120f. Tese Doutorado em Química- Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2003.

GOMES, D. A. A. Adsorção de n-parafinas na faixa de C10 a C13 sobre materiais microporosos. 2014. 113 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal da Bahia, Salvador. 2014.

GOMES, Algenor da Silva; MAGALHÃES JÚNIOR, Ariano Martins de (Coord.). Arroz irrigado no sul do Brasil. 1. ed. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2004. 899 p

GORGULHO, H. F. et al.. Characterization of the surface chemistry of the carbon materials by potentiometric titrations and temperature-programmed desorption. Carbon, v. 46, p. 1544-1555, 2008.

GOUVEIA, Andréia de Freitas. **Remoção de azul de metileno e vermelho remazol por adsorção utilizando lodo de estação de tratamento de água e carvão ativado granular**. 2014. 91 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2014.

Guerra de Andrade Câmara, Josemar; Alves Motta, Mauricy. **Avaliação cinética e de equilíbrio de um processo de remoção por adsorção de benzeno e tolueno de águas residuárias de Refinarias de Petróleo**. 2010. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010.

GUERRA, A. B. **Avaliação em escala de bancada do emprego de carvão ativado granular na remoção de microcistina-LR na potabilização de águas eutrofizadas do semiárido nordestino**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental, Centro de Ciências e Tecnologias, Universidade Estadual da Paraíba, 96 f., 2012.

GURGEL, Fábio de Lima. A Cultura do Arroz. 2012. Disponível em: <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAARc4AE/cultivo-arroz>.

GURSES, A; Docgar, C; Karaca, S.; Açikyildiz, M.; R. Production of granular activated carbon from waste Rosa canina sp. Seeds and its adsorption characteristics for dye. Journal of Hazardous ateriais B131 p.254-259, Novembro 2005.

HEYLMANN, K. K. A.. **Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de caroço de pêsego no tratamento de efluente têxtil**. 2015. 74 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, Centro de Engenharias, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2015.

HUNGER, K. *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*. Freiburg: Wiley, 2003.p. 1-12

HOUSTON, D.F. Rice Hulls. *Rice Chemistry and Tecnology*, American Association of Cereal Chemists, p. 301-340, MN, 1972.

HO, Y.S. ; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption process . **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451-465 , 1999 .

Ho, Y. S.; Ofomaja, A. Pseudo-second-order model for lead ion sorption from aqueous solutions onto palm kernel fiber. **Journal of Hazardous Materials** v.129, p.137-142, 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.08.020>

HONORATO, A. C. et al. Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande , v. 19, n. 7, p. 705-710. ISSN 1807-1929.

IRGA. Instituto Rio Grandense de Arroz. Disponível em <<https://estado.rs.gov.br/upload/arquivos/irga-colheita-arroz-abr.pdf>>. Acesso em 24 jul, 2020.

JABIT, N.B; **The production and characterization of activated carbon using local agricultural waste through chemical activation process**. 2007. 118f. Dissertação (Mestrado).

JORGE, I.R.; TAVARES, F.P. SANTOS, K.G. (2015), “Remoção do corante azul de metileno no tratamento de efluentes por adsorção em bagaço de cana de açúcar”, Anais do XXXVII ENEMP 2015 - Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, p.491-500, São Paulo - SP.

Kehl, Cibele Cristina Pinto Lauxen. **Remoção de nitrogênio amoniacal por adsorção em carvão ativado**. 2015. 43f. Trabalho de conclusão de graduação – (Engenharia Química).Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, BR-RS, 2015.

KOUL, O., ISMAN, M. B., KETKAR, C. M. Properties and uses of Neem, *Azadirachta indica*. *Canadian Journal of Botany*. v.68, p.1-11, 1990.

LANGMUIR, I. The dissociation of hydrogen into atoms. III. The mechanism of the reaction. *Journal of the American Chemical Society*, v. 38, n. 6, p. 1145-1156, jun. 1916.

LEAL, P. V. B.; DOS ANJOS, J. P.; MAGRIOTIS, Z. M. Estudo da adsorção do corante azul de metileno em caulinita rosa. **Journal of Biotechnology and Biodiversity**, v. 2, n. 3, p. 38-42, 2011.

LEMOS, Mariana Santos. *Pirólise da Casca de Arroz para Obtenção de Adsorvente de Azul de Metileno*. Rio de Janeiro, 2019. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos)- Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

LERMEN, Andréia Monique. Absorção do corante azul de metileno em carvão ativado produzido a partir da pinha de pinus taeda. 2017. 55f. TCC – Engenharia Ambiental. Universidade Federal da Fronteira do Sul, CerronLargo, 2017.

LINO, Bruna Maria Nepomuceno Sousa. **Utilização da galactomanana de sementes de algaroba (*Prosopis juliflora*) como matriz cromatográfica de afinidade para purificação de proteínas galactose-ligantes.** 2019. 26 f. Monografia (Graduação em Biotecnologia) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

LONDERO, CHARLES. **Valorização da cinza da casca de arroz com aplicação no concreto.** 2017. 43 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Energia) – Universidade Federal de Santa Catarina, Araranguá, Brasil, 2017.

LORENZETT, D. B.; NEUHAUS, M.; SCHWAB, N. T. Gestão de resíduos e a indústria de beneficiamento de arroz. **Revista Gestão Industrial**, v. 08, n. 01, p. 219-232. Santa Maria, RS, 2012.

LUZ, A, D. **Aplicação de processos adsorptivos na remoção de compostos BTX presentes em efluentes petroquímicos.** Dissertação de Mestrado. Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.

LIMA, Maria Thereza Alves de. **Biossorção do azul de metileno pelo bagaço de caju.** 2018. 40f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.

MAESTRELLI, Juliana Serro. **Adsorção do corante azul de metileno em nanotubos de titanato de hidrogênio.** 2017. 61 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Tecnologia em Processos Ambientais) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

MAGDALENA, C.P. **Adsorção de corante reativo remazol vermelho RB de solução aquosa usando zeólita de cinza de carvão e avaliação da toxicidade aguda com *Daphnia similis*.** Dissertação (Mestrado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-USP. São Paulo. SP, 2010.

Manoel Ferreira ALVES, M. F. Potencialidades biotecnológicas da algaroba (*Prosopis juliflora* Sw, DC) para produção de fermento biológico. 2008. 161 f. (Tese de Doutorado em Engenharia de Processos), Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande - Paraíba - Brasil, 2018.

MARQUES, A. P. M.; CANTANHEDE, L. B. 57º CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA. **Congresso Brasileiro de Química**, 2017. ISSN ISBN 978-85-85905-21-7. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2017/trabalhos/2/11771-20164.html>>. Acesso em: 4 jul 2020.

MARTINS FILHO, R. T. **Biossorventes – biomassa de aguapé e esferas de alginato/goma do cajueiro – para adsorção de azul de metileno.** 2012. 113 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

MAYER, Flávio Dias; HOFFMAN, Ronaldo; RUPPENTHAL, Janis E. Gestão Energética, Econômica e Ambiental do Resíduo Casca de Arroz em Pequenas e Médias Agroindústrias de Arroz.

MCKAY, G. Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters. Boca Raton: CRC Press, 1996.

MORAIS, Everaldo Dantas de. **Produção do carvão ativado a partir do mesocarpo do coco-da-baía (cocosnuciferalinn) utilizando H₃PO₄, CH₃COONa e KOH como ativantes.** 2014. 68f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

MEDEIROS, Válber Rodrigo Ribeiro de. **Remoção dos corantes azul de metileno e laranja reativo 64 por carvão produzido a partir de lodo de ETE.** 2017. 60f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharias Química), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

Mendes, Elton. Modelagem cinética da adsorção e da dessorção de íons zinco por micropartículas de vidro ricas em sódio no desenvolvimento de aluminossilicatos antimicrobianos atóxicos. 2016. 112f. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2016.

MIMURA, A. M. S.; VIEIRA, T. V. A.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu²⁺, Al³⁺, Ni²⁺, Zn²⁺. Química Nova, São Paulo, v. 33, n. 6, p. 1279-1284, 2010.

MOREIRA, S. A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo.** 2008. 133 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental)-Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. Carbon. v. 42, n.1, p.83-94, 2004.

MÜLLER, L. C. et al. Adsorção do azul de metileno em serragem de Pinus elliottii (pinus) e Drepanostachyum falcatum (bambu), 2019.

NASCIMENTO, R.F. D; ET AL. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NASCIMENTO, E. S. **Extrato de algaroba como fonte alternativa para produção de celulose bacteriana.** 2014. 66 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

NASCIMENTO, A. P. S. do. **Avaliação do poder adsorptivo da palha de milho para remoção de azul de metileno presente em corpos aquáticos.** 2018. 49f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial)- Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2018.

NETO, Marcolínio Brigido da Silva. **Avaliação da germinação e crescimento inicial de oleaginosas cultivadas com a aplicação de produtos foliares de algaroba.** 2013. 31 f. -Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Agronomia),

Departamento de Fitotecnia e Ciências Ambientais, Universidade Federal da Paraíba, Areia, Paraíba, Brasil, 2013.

NUNES, Osmar Manoel; BORGES, Gustavo da Rosa; WOHLBERG, Janaina. **O USO DA CASCA DE ARROZ COMO ALTERNATIVA ENERGÉTICA: UM ESTUDO DE CASO NO MUNICÍPIO DE DOM PEDRITO - RS.** 2017. 21 f. Curso de Tecnologia em Agronegócio, Unipampa, Dom Pedrito, 2017

Ody, Daniel Augusto. **Remoção de corantes têxteis de efluentes por adsorção com carvão ativado.** 2014. 38 f. Trabalho de conclusão de graduação (Bacharelado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, BR-RS, 2014.

OLADOJA, N. A.; UNUABONAH, E. I.; AMUDA, O. S.; KOLAWOLE, O. M. Springer Briefs in Molecular Science, cap. 4, p. 65-90. Berlim: Springer, 2017.

OLIVEIRA, R.F. Estudo da Adsorção de Cromo Hexavalente em Altas Concentrações. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre, 2013

OLIVEIRA, F. M. de. **Resíduos agroindustriais como adsorventes para remoção de azul de metileno em meio aquoso.** 2016. 163 f. Dissertação (Mestre em Química) – Universidade de Goiás. Catalão. 2016.

ORTIZ-MONSALVE, S. **Estudos de descoloração de corantes para couro pelo isolado nativo *Trametes villosa* SC10.** Dissertação de Mestrado (Eng. Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2015.

Patrick, J. W.; Porosity in carbons: Characterization and applications, John Wiley & Sons: New York, 1995.

PENHA, R. S. et al. Casca de arroz quimicamente tratada como adsorvente de baixo custo para a remoção de íons metálicos (Co^{2+} e Ni^{2+}). Revista Virtual de Química, 2016. ISSN 1984- 6835.

PERUZZO, L. C. et al. Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo. 2003.

PESSÔA, Thiago Sabino. **Caracterização e aplicação de biocarvão obtido a partir do endocarpo do açaí para adsorção de corantes têxteis.** 2019. 74f. Dissertações de Mestrado - Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Pernambuco, Brasil, 2019.

Petroni SLG. Avaliação cinética e de equilíbrio do processo de adsorção dos íons dos metais cádmio, cobre e níquel em turfa [Tese]. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Universidade de São Paulo. São Paulo-SP; 2004.

PINTO, Ana Carolina Pomini; MEDEIROS, Leticia Dalcól. **Estudo da utilização da cinza da casca de arroz como adsorvente para remoção de BTEX de águas contaminadas com combustível.** 2017. 61 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2017.

PINHEIRO, Darllan do Rosário. **Adsorção de Cu^{2+} em alumina de transição obtida a partir da mistura de gibbsita e hidróxido de alumínio gel.** 2015. 83 f. Dissertação

(Mestrado) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Belém, 2015. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

PIRES, T.C. et al. Produção de Papel Compósito com Casca de Arroz para Aproveitamento da Biomassa Residual. In: 17º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS (CBECIMat), 15 a 19 de Nov. 2006, Foz do Iguaçu, PR. Anais eletrônicos... Foz do Iguaçu: CBECIMat, 2006.

PONTES, J. P. S. D. Avaliação do tratamento eletroquímico (direto e indireto) como alternativa de degradação do corante azul de metileno. 2015. 116f. Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, (Doutor em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 2015.

RAMALHO, E.M.R. Adsorção multicomponente de fenóis. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Portugal, 1993.

RIBAS, M. C. et al. Comparison of a homemade cocoa shell activated carbon with commercial activated carbon for the removal of reactive violet 5 dye from aqueous solutions. **CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL**, v. 248, p. 315–326, 2014.

RIBEIRO, Ana Paula Alves de Lima. **Carvão ativado de endocarpo de macaúba (acrocomia aculeata) para adsorção de co2 emitido pela queima do bagaço da cana-deaçúcar**. 2019. 41 f. TCC-(Tecnologia Sucroalcooleira), Centro de Tecnologia e Desenvolvimento Regional, Universidade Federal de Campina Grande, 2019.

RIBASKI, J.; DRUMOND, M. A.; OLIVEIRA, V. R.; NASCIMENTO, C. E. de S. Algaroba (*Prosopis juliflora*): Árvore de uso múltiplo para a região Semiárida Brasileira. Comunicado Técnico 240, Colombo, 2009.

ROLDI, L. L., Avaliação da Capacidade de Adsorção da Borra de Café e da Casca de Café na Remoção de 2,4-D em Amostras de Água.

Rozada R., Otero M., Moran A. and Garcia A. I., Activated carbon from sewage sludge and discarded tyers: Production and optimization. *J. Hazardous Materials*, 124, 181-191 (2005).

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

SCHNEIDER, Lara Talita. Casca de arroz como agente adsorvente no tratamento de óleo residual. 2017. 81 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Energia na Agricultura) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2017.

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

SANTANA, Caroline Martins. Estudo da degradação de corante têxtil em matrizes aquosas por meio de processos oxidativos avançados O₃-H₂O₂/UV e foto-fenton. 2010, 120p. Tese - Mestrado em Engenharia Química – USP, São Paulo, 2010.

SANTOS, Andressa. Argilas montmorilonitas naturais e modificadas com surfactante aplicadas na adsorção do azul de metileno e p-nitrofenol em solução aquosa. 2010, 114 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada. Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, 2010.

SANTOS, M. C. dos, *ET AL.* **Cinética de adsorção do azul de metileno por carvão ativado obtido da palha de azevém.** 2019.

SANTOS, S. Produção e avaliação do uso de pozolâna com baixo teor de carbono obtida da cinza de casca de arroz residual para concreto de alto desempenho. Tese de doutorado, PECV UFSC Florianópolis, Brasil 2006, 267 p.

SILVA, A. T., **Influência da temperatura na adsorção do corante azul de metileno utilizando serragem de *Pinus elliottii* como um adsorvente alternativo: um modelo para o tratamento de efluentes têxteis.** 2005. Trabalho de conclusão de curso - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

SILVA, C. E. et al. 57º CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA. **Congresso Brasileiro de Química**, 2017. ISSN ISBN 978-85-85905-21-7. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2017/trabalhos/5/12605-25340.html>>. Acesso em: 4 jul 2020.

SANTOS, Lucas Krüger. **Estudo do processo de adsorção para remoção de cafeína utilizando a argila bentonita.** 2017. 42 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2017.

SILVA, Fabiana Narciso da. **Investigação da seletividade e da termodinâmica de adsorção de Cr(VI) de águas residuárias por nanoadsorventes magnéticos do tipo $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.** 2018. xvi, 93 f., il. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais)–Universidade de Brasília, Planaltina, 2018.

Silva Curbelo, Fabíola Dias da – **Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada.** Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Natal – RN, Brasil, 2002.

SILVA, Renato Ribeiro da. **Carvão ativado a partir do bagaço da cana de açúcar.** 2014. 51 f. TCC – (Tecnologia Sucrialcooleira), Centro de Tecnologia e Desenvolvimento Regional, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Paraíba, Brasil, 2014.

SILVA, Cicero Janilson da. **Nim indiano (*Azadirachta indica*) utilizado como arborização urbana no distrito de Iara - Barro - CE .** 2019. 32f. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Geografia) - Centro de Formação de Professores, Universidade Federal de Campina Grande, Cajazeiras, Paraíba, Brasil, 2019.

Silva, C.G.M.; Melo Filho, A.B.; Pires, E.F.; Stamford, T.L.M. 2007. Physicochemical and microbiological characterization of mesquite flour (*Prosopis juliflora* (Sw.) DC). *Ciência e Tecnologia de Alimentos* 27: 733-736 (in Portuguese, with abstract in English).

SILVA. Afranio Jacinto da. **Uso da casca de arroz (*Oryza sativa* L.) in natura e modificada como adsorventes para remoção do azul de metileno.** 2019. 57 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) - Centro de Ciências e Tecnologia Agroalimentar, Universidade Federal de Campina Grande, Pombal, Paraíba, Brasil, 2019.

SILVA, M. B. da; SANTOS, J. P. H. dos; Estudo experimental do uso da casca de arroz na adsorção do azul de metileno. **Brazilian Journal of Development**, Curitiba, v. 5, n. 10, oct. 2019.

SILVA, Maria Clara Mendes da. **Avaliação da adsorção de cobre a partir de carvão ativado obtido quimicamente do bagaço de cana de açúcar**. 2017. 94f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

SOUSA, Jade Vieira. **Industrialização e gestão de resíduos de arroz no Brasil**. 2019. 32 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Uberlândia, Patos de Minas, 2020.

SOUZA. Hevilly Formiga de. **Uso de carvão ativado proveniente da casca de arroz (oryza sativa) para a remoção de azul de metileno**. 2019. 51 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) - Centro de Ciências e Tecnologia Agroalimentar, Universidade Federal de Campina Grande, Pombal, Paraíba, Brasil, 2019.

SOUZA, Micaelli Ciane Sobrinho de. **Adsorção de azul de metileno utilizando carvão ativado produzido a partir do endocarpo do coco babaçu**. 65 p. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pampa, Campus Bagé, Bagé, 2018.

SOARES, A. G; **Adsorção de Gases em Carvão Ativado de Celulignina**. Campinas: Instituto de Física “Gleb Wataghin” da UNICAMP, 2001. 136 p. (Tese, Doutorado em Física).

Soares, Maria Clara de Souza. **Biossorção de corante reativo utilizando caranguejo uçá (ucides cordatus) João**. 2019. 61f. TCC-Engenharia Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Paraíba, Brasil, 2019.

SCHETTINO JR., Miguel A. et al. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. *Quím. Nova* [online]. 2007, vol.30, n.7, pp.1663-1668. ISSN 1678-7064. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000700031>.

SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. Toledo: Centro de Engenharias e Ciências Exatas da UNIOESTE, 2008. 79 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).

STOPPE, A. C. R. et al. Remoção do corante azul de metileno no tratamento de efluentes por adsorção em carvão de coco verde e carvão ativado. **XXXIX Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados**, Belém-Pará, 2011. 1-12.

STRÖHER, A. P., **Tratamento por adsorção em bagaço de laranja de um efluente da indústria têxtil**. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Maringá, 2010.

SHEK, T. H. et al. Kinetics of Zinc Ions Removal from Effluents Using Ion Exchange Resin. **Chemical Engineering Journal**, v. 146, p. 63-70, 2009.

SCHMUTTERER, H. Properties and potential of natural pesticides from the neem tree, *Azadirachta indica*. *Annl Rev Entomol, Palo Alto*, v.35, p.271-297, Palo Alto, 1990.

VASQUES, A.R. **Caracterização e aplicação de adsorvente para remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo.** Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

VALE, C. S. A.; DWECK, J.; CAST. ELLÓ, M. L.; VIANA, M. M.; IX congresso brasileiro de análise térmica e calorimetria. Estimativa da eficiência de queima de casca de arroz durante o processo de sua combustão industrial. São Paulo, 2014.

VALCARENGHI, Gustavo; RIBEIRO, Luiz Felipe Prata. **Adsorção de azul de metileno de solução aquosa com utilização de pó de serragem de mdf e madeirite e carvão ativado granular.** 2013. 48 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

VALENCIA, C. A. V. Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola. 2006. 116 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2007.

VIGANÔ, B.; GONTIJO, I. A.; DANTAS, S. C. Cinética e equilíbrio da adsorção do corante azul de metileno utilizando bagaço de cana e fibra de coco como adsorventes. **Congresso Brasileiro de Engenharia Química e Iniciação Científica**, Urbelândia-MG, 2019. 1-6.

WALKER, G.M.; WEATHERLEY, L.R. Adsorption of dyes from aqueous solution – the effect of adsorbent pores size distribution and dye aggregation. Chem. Eng. J., v. 83, p. 201-206, 2001

WEBER, W.J & SMITH, J.M. “Simulation and Desing Models for Adsorption Processes”, Environ Sci Technol, 1987, v.21, n.11, pp.1040-1050.

WU, Feng-Chin; TSENG, Ru-Ling; JUANG, Ruey-Shin. Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. Chemical Engineering Journal, v. 153, p. 1-8, 2009.

YANG, R.T. Adsorbents: fundamentals and applications. Canadá: John Wiley & Sons, 2003.

